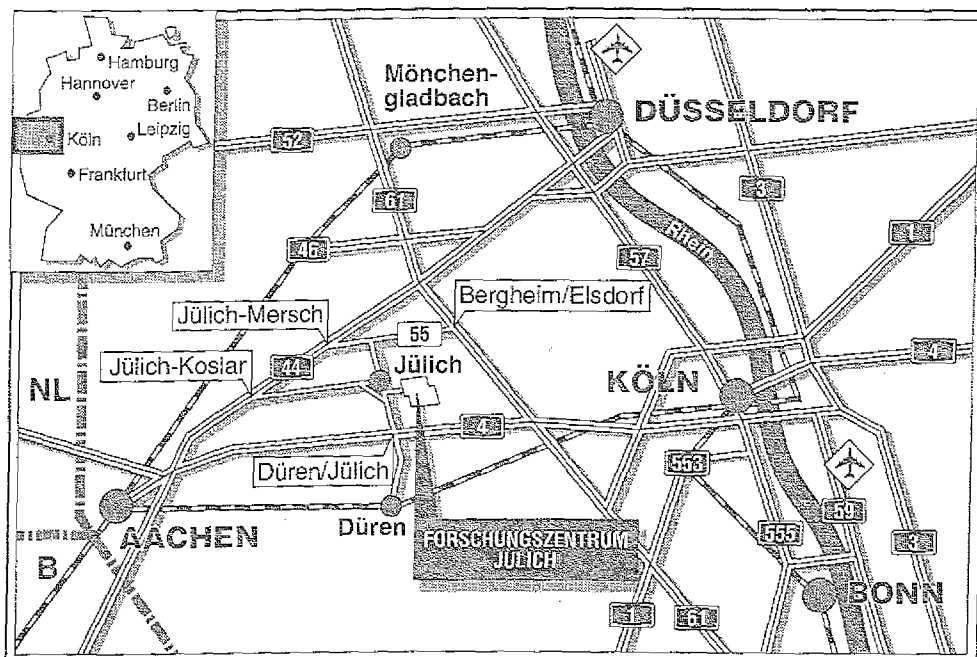


Institut für Festkörperforschung

**Quantendynamik mit Wellenpaketen
und Trajektorien**

Computersimulationen zum Tunnelprozeß

Jens Simon



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2676

ISSN 0366-0885

Institut für Festkörperforschung Jül-2676

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

The following information is provided for your reference:

1. The first section of the document contains a detailed description of the project objectives and goals.

2. The second section outlines the methodology used for data collection and analysis.

3. The third section presents the results of the study, including statistical data and charts.

4. The fourth section discusses the implications of the findings and provides recommendations for future research.

5. The fifth section contains a conclusion and a list of references.

**Quantendynamik mit Wellenpaketen
und Trajektorien**
Computersimulationen zum Tunnelprozeß

Jens Simon

To all rabbits and parrots

Vorwort

In einem Vorwort darf es erlaubt sein, mit Worten und Bildern zu spielen; darum dieses:

„Was haben ein Elektron und ein Basketball gemeinsam?“ ließe sich halb im Ernst halb im Scherz fragen. Eine mögliche Antwort wäre: „Beide können Gegenstand einer theoretischen Physik sein.“ Der Unterschied liegt darin, daß nicht beide mit *derselben* Theorie beschrieben werden: das Elektron als mikroskopisches Objekt kann adäquat nur durch die Quantenmechanik erfaßt werden, wohingegen der Basketball als makroskopisches Objekt zum Beschreibungsfeld der klassischen Mechanik gehört.

Ist das Beschreibungsfeld der klassischen Mechanik auf den makroskopischen Bereich beschränkt, so gilt analoges nicht für die Quantenmechanik. Im formalen Aufbau der Quantenmechanik ist die klassische Mechanik als Grenzfall ($\hbar \rightarrow 0$) enthalten. Aber auch wenn dies so ist, wird niemand die Idee realisieren wollen oder können, die Bewegung eines Basketballs mittels einer komplexen Wahrscheinlichkeitsamplitude, dem Werkzeug der Quantenmechanik, zu charakterisieren. Das Objekt oder besser: das Modell des Objekts der Beschreibung legt einen (pragmatisch) sinnvollen theoretischen Ansatz nahe (siehe: Ockham's razor).

Der Unterschied zwischen einem Elektron und einem Basketball läßt sich jedoch nicht einzig durch das Begriffspaar makroskopisch/mikroskopisch andeuten. In einem gewissen Sinne äquivalent dazu ist die Angabe einer charakteristischen Zeitgröße, die der jeweiligen Dynamik zugrunde liegt. Die typische Zeitdauer der Flugbahn eines Basketballs wird sich in Sekunden messen; ein Elektron im Wasserstoffatom besitzt (bei halbklassischer Beschreibung durch das Bohr-Modell) eine Umlaufzeit um das Proton von $\approx 1.5 \cdot 10^{-16}$ Sekunden¹.

Die Zuordnung einer beschreibungsrelevanten Theorie zu einem Objekt wird jedoch sofort problematisch, sobald das zur Frage erhobene System in seinen qualitativen Eigenschaften nicht mehr homogen ist, wenn also beispielsweise innerhalb des Gesamtsystems zwei deutlich verschiedene Zeitskalen der inneren Bewegung auftreten, oder wenn das Gesamtsystem aus Teilsystemen um Größenordnungen verschiedener, charakteristischer Massen besteht. Welche Theorie ist also etwa beschreibungsrelevant für die Dynamik eines Elektrons in einem Helium-Gas [Kali90]? Quantenmechanisch ist das Problem unlösbar, da die Dimension des Hamiltonoperators proportional zur involvierten (dynamischen) Teilchenzahl ist, und sich somit im hochdimensionalen Fall eine Wellenfunktion fast nicht einmal mehr abstrakt denken läßt.

Denkt man sich nun die Helium-Atome als 'mikroskopische Basketbälle', so sind wir im obigen Bild (aber nicht auf der gleichen Zeitskala!), wobei die Schwie-

¹Die Bahngeschwindigkeit des Elektrons beträgt dabei ca. 1% der Lichtgeschwindigkeit.

rigkeit jetzt ist, daß die 'Basketbälle' die Gegenwart des Elektrons spüren und umgekehrt: es liegt ein wechselwirkendes, dynamisches Gesamtsystem vor. Faßt man nun die 'Basketbälle' als Objekt einer klassischen Theorie und das Elektron als Objekt einer quantenmechanischen Theorie auf, so stellt sich die Frage: „Lassen sich klassische und Quantenmechanik verbinden?“ Zu dieser allgemeinen Frage versucht diese Arbeit einen kleinen, speziellen Beitrag zu liefern.

Die Verknüpfung einer klassischen Flugbahn (Trajektorie) mit einer quantenmechanischen Wellenfunktion wird in einem Zweiteilchenmodell untersucht (sozusagen ein 'Elektron' und ein 'Basketball'), da in diesem niederdimensionalen Fall auch eine quantenmechanische Beschreibung, d.h. eine exakte Lösung, des Gesamtsystems möglich ist. Das zweite liefert den Bewertungsmaßstab für das erste. Die speziellen Fragen an das Testmodell werden vorwiegend durch die Interpretation von Computersimulationen beantwortet, so daß die erzielten Ergebnisse empirisch sind. Für die *allgemeine* Frage nach der Verknüpfbarkeit von Trajektorien mit Wellenfunktionen ergeben sich somit hypothetische Antworten.

Ich danke Prof. G. Eilenberger für die Schirmherrschaft über diese Arbeit und für seine oft kritischen Fragen, die in mehrfacher Hinsicht Wirkung zeigten.

Betreut wurde meine Arbeit von Dr. John Harris, dem in Worten kaum zu danken ist. Die thematische Konzeption und eine Vielzahl von Ideen und Anregungen sind eng mit Ihm verknüpft. Ohne seine ständige Bereitschaft zu fachlicher Auseinandersetzung und ohne die nicht nachlassenden Richtungshinweise auf 'the bottom line', wäre diese Arbeit nicht geschrieben worden. Vor allem aber danke ich John Harris für seine freundschaftliche Art, die mir auch in 'blue moods' immer wieder Mut gemacht hat.

Karin und Niels haben gemeinsam mit mir, bzw. ich habe gemeinsam mit Ihnen, die Jülicher Zeit überstanden. Nun sind wir alle reif für den Morgensternen Raben Ralf: „Der Rabe Ralf ruft schaurig: 'Krah! / Das End ist da! Das End ist da!'“.

Mein Dank geht auch an das Forschungszentrum Jülich, das mich über die dreijährige Dauer dieser Arbeit finanziell als Doktorand gefördert hat.

Jens Simon
Jülich, im März 1992

Inhalt

Vorwort	II
1 Einleitung	1
2 Wellenpaket-Methoden	7
2.1 Split-Operator	9
2.2 Chebychev-Entwicklung	11
2.3 Imaginäre Zeitpropagation	13
3 Tunnel-Dynamik	16
3.1 Motivation des Tunnelteilchen-Oszillator-Modells	17
3.2 Beschreibung des Hamilton-Operators	19
3.2.1 Die analytische Form des Operators	19
3.2.2 Ungestörtes Tunneln im Doppelmuldenpotential	21
3.2.3 Das 'Renormalisierungs'-Potential	23
3.2.4 'Normal'-Koordinaten	25
3.3 Gestörtes Tunneln: numerisch exakte Ergebnisse	27
3.3.1 Lokalisierungsartige Effekte	28
3.3.2 Delokalisierungsartige Effekte	34
3.3.3 Zur 'adiabatischen Landkarte'	44
3.4 Überblick zur TOM-Dynamik	52
4 Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen	55
4.1 Zum a priori des Ansatzes	55
4.2 Deterministische QMD	58
4.3 Stochastische QMD	63
4.3.1 'Surface hopping' (J. C. Tully)	66
4.3.2 'Innerer Meßprozeß' (ARS-Dice)	77
4.4 Axiomatische Synopse	83
5 „Quantum Molecular Games“	87
5.1 Der Zeitschritt	89
5.2 Scheinbare Adiabatzität	95
5.3 Sprungwahrscheinlichkeiten	98

5.4	Delokalisierung & 'avoided-crossings'	99
5.5	Das 'cl'-System	110
5.5.1	„Gedämpfte Erwartung“	110
5.5.2	Gaußverteilte Anfangsbedingungen	113
5.5.3	Energietransfer	115
5.6	Das 'qm'-System	119
5.6.1	Barrieren- & Frequenzvariation	121
5.6.2	Kopplungsvariation	127
5.6.3	'Langzeitlimes'	134
6	Kritik der QMG & Fazit	138
	Anhang	144
A	Time-dependent-Hartree	144
B	Real-Space-Hopping	146
C	Wahrscheinlichkeitsdichten	150
	Abbildungsverzeichnis	159
	Literaturverzeichnis	161

11/11/2023

11/11/2023

Kapitel 1

Einleitung

„...und ein Narr wartet auf Antwort.“

H. Heine

Ist man mit Fragen der Art konfrontiert: „Wie vollzieht sich konkret die chemische Reaktion zwischen zwei Molekülen?“, „Was passiert beim Stoß eines Mikroteilchens an einer Festkörperoberfläche?“ oder allgemeiner „Läßt sich die innere Dynamik eines quantenmechanischen Systems verstehen?“, so bedeutet dies für die Beantwortung die Untersuchung des Zeitverhaltens derjenigen mathematischen Größe, die das vorliegende System zu jedem Zeitpunkt eindeutig charakterisiert. Verhielte sich das System klassisch, so wäre die den Systemzustand charakterisierende Größe ein Punkt im Phasenraum, welcher bei zeitlichen Zustandsänderungen des Systems eine Bahn (Trajektorie) in diesem Raum beschriebe. Ist das vorliegende System jedoch nur korrekt durch die Quantenmechanik abzubilden, so wird der Systemzustand nicht mehr durch einen solchen Phasenraumpunkt, sondern durch eine komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude Ψ (Wellenfunktion) mathematisch fixiert, und die obigen Fragen ließen sich beantworten, indem die Evolution der Wellenfunktion Ψ berechnet wird.

Sind die inneren und äußeren Wechselwirkungen des Systems bekannt, so ist diese Kenntnis im Sinne der Quantenmechanik gleichbedeutend damit, daß der das System beschreibende Hamiltonoperator H gegeben ist. Ist weiterhin für einen Anfangszeitpunkt eine Wellenfunktion definiert, so folgt ein zukünftiger Systemzustand aus der Wirkung des Zeitentwicklungsoperators (Propagator), welcher operator-funktional von H abhängig ist, auf den gegebenen Anfangszustand. Der Propagator transformiert also eine momentane, komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude in eine zukünftige, bzw. bei Zeitinversion in eine vergangene.

Eine Quantendynamik mit Wellenpaketen führt diese Transformation konkret mittels Computersimulationen durch, wobei der Begriff des 'Wellenpakets' implizit auch die spezielle Darstellung der Wellenfunktion im Orts- und Impulsraum

konnotiert, so daß eine Wellenpaketdynamik ein für die Anschauung direktes Pendant zu einer klassischen Trajektorie im Phasenraum darstellt. Befindet sich die formale Quantenmechanik auf einer hohen Abstraktionsebene, so wird sie durch die Wellenpaketdarstellung konkret, sofern Wahrscheinlichkeitsverteilungen sich derart attribuieren lassen.

Die Dimensionalität D des Wellenpakets, also die Anzahl der Variablen bzw. Freiheitsgrade, richtet sich nach der Anzahl der beteiligten Systemteilchen¹ N , der Dimensionalität d des ein Teilchen einbettenden Raumes, sowie dem Zeitparameter t : $D = dN + 1$. Das zeitabhängige Wellenpaket ist für die konkreten Rechnungen auf einem diskreten Gitter in diesem Raum zu repräsentieren, so daß sich bei einer mittleren Zahl von N_g Gitterpunkten pro Freiheitsgrad ein Punktgitter der Mächtigkeit $(N_g)^D$ ergibt; dies beschränkt die Möglichkeit zu Computersimulationen mit Wellenpaketen auf kleine Dimensionen D , da das Ausführen der Zeitentwicklung dementsprechend einen hohen Bedarf an effektiver Rechnerzeit und Speicherkapazität erfordert. Vielteilchensysteme sind also aufgrund dieser Beschränkungen nicht durch eine Wellenpaketdynamik, die alle Freiheitsgrade quantenmechanisch beschreibt, zu erfassen.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Frage, wie sie im Vorwort angedeutet wurde, bezieht sich auf Systeme, in welchen eine qualitative Unterscheidung der dynamischen Teilchen in 'möglicherweise klassisch beschreibbar' und 'zwingend quantenmechanisch zu beschreiben' von der Anschauung nahegelegt wird. Bezeichnet die Abkürzung 'QM' das rein quantenmechanisch beschriebene Gesamtsystem, so ist mit der genannten, qualitativen Unterscheidung eine Separation in ein quantenmechanisches Subsystem 'qm' und ein klassisches Subsystem 'cl' gemeint; erstes wird über eine zeitabhängige Wellenfunktion, zweites über klassische Trajektorien beschrieben. Sind beide Teilsysteme wechselwirkend aufeinander bezogen², so stellt sich das Problem, wie die Zeitentwicklung eines Quantenteilchens in einer dynamischen, klassischen Umwelt verfolgt werden kann.

In dieser allgemeinen Formulierung ist dieses Problem bis heute nicht gelöst. Es existieren jedoch theoretische Modellansätze, die unter dem Begriff 'Quantenmolekulardynamik' eine Verknüpfung von klassischen Trajektorien mit quantenmechanischen Wellenfunktionen versuchen. Dies spiegelt der auf den ersten Blick vielleicht absurd³ wirkende Titel dieser Arbeit wider.

Eine erste Vergleichsmöglichkeit zwischen einer Trajektorie $x_d(t)$ und einer Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ kann über den Erwartungswert des Ortsoperators erfolgen: $\langle x \rangle(t) = \langle \Psi | x | \Psi \rangle$. Die Bewegungsgleichungen für die quantenmechanischen

¹Ein Systemteilchen besitzt in der Modellvorstellung keine innere Struktur und ist entsprechend als punktförmiges Teilchen gedacht.

²Ein Beispiel einer formalen 'qm-cl'-Separation ist die Einführung von Relativ- und Schwerpunktkoordinaten in einem System, in dem nur die Relativkoordinaten das Potential bestimmen. Die Bewegung des Massenmittelpunktes, auffaßbar als klassische Größe, ist in diesem Fall *unabhängig* von der inneren Dynamik.

³Die Begriffe 'Quantendynamik' und 'Trajektorie' sind normalerweise nicht widerspruchsfrei *gemeinsam* zu verwenden.

Erwartungswerte ergeben sich dabei aus dem Ehrenfest-Theorem. Für den Fall, daß sich das x -Teilchen höchstens in einem Potential vom Grade 2 bewegt, fallen die Ehrenfestgleichungen mit den klassischen Hamiltongleichungen zusammen, und $\langle x \rangle(t)$ ist mit $x_{cl}(t)$ identisch⁴. D.h. beispielsweise, daß der Schwerpunkt eines beliebigen Wellenpakets in einem harmonischen Potential sich wie ein klassisches Pendel verhält. Für ein beliebiges Potential kann die Ersetzung der Ehrenfestgleichungen durch die Newtonsche Bewegungsgleichung eine gute Näherung darstellen, sofern das Wellenpaket Ψ in seiner Ausdehnung so beschränkt ist, daß es zu jeder Zeit nur ein Potential zweiten Grades 'spürt', d.h. eine Taylorentwicklung des Potentials um den momentanen Ortserwartungswert bis zur zweiten Ordnung keinen allzu großen Fehler macht. Damit ist eine relative Aussage getroffen, die sowohl die Form des Potentials als die Struktur des Wellenpakets miteinbezieht. Eben dies ist die formale Rechtfertigung der intuitiven Annahme, daß beispielsweise für den im Vorwort genannten Fall eines Elektrons in einem Helium-Gas, sich die Helium-Atome wie klassische Teilchen verhalten: aufgrund ihrer im Vergleich zum Elektron viel höheren Masse, werden die sie charakterisierenden Wellenpakete eine sehr kleine Ortsunschärfe besitzen, womit die Newton-Approximation der Ehrenfestgleichungen vernünftig und zweckmäßig erscheint.

Dieses Argument genügt jedoch nicht, um die Bewegungsgleichungen für das Gesamtsystem 'qm-cl' aufzustellen, da die explizite Form der wirkenden Kräfte vom 'cl'-Subsystem auf das 'qm'-Subsystem und umgekehrt sich hieraus nicht ergibt. Setzt man jedoch zusätzlich zu den geringen Unschärfen des 'cl'-Subsystems ein adiabatisches Verhalten des 'qm'-Subsystems voraus, so ist die auf das klassische Subsystem wirkende Kraft gerade der Erwartungswert des Gradienten der adiabatischen Energiefläche. Der Begriff der 'Adiabatizität' meint dabei folgendes: Vernachlässigt man die *Dynamik* des 'cl'-Subsystems, so wird durch die Konfiguration der klassischen Teilchen ein zeitunabhängiges Gesamtpotential für das Quantenteilchen definiert. Die Energieeigenfunktionen in diesem Gesamtpotential können als Darstellungsbasis des Wellenpakets verstanden werden. Läßt man nun eine Dynamik des 'cl'-Subsystems zu, so wird diese Energiebasis zeitabhängig. Gilt für das Wellenpaket, daß es bis auf einen Phasenfaktor stets mit ein und derselben Energieeigenfunktion identisch ist, so verhält sich das Quantensystem adiabatisch⁵. In diesem adiabatischen Limes folgt das Quantensystem unmittelbar jeden Bewegungen des klassischen Systems und jeder klassische Freiheitsgrad kann über *eine* Trajektorie beschrieben werden.

Man betritt weitgehend unerforschtes Gebiet, sobald man sich von diesem

⁴ $x_{cl}(t)$ ist dabei die Lösung der zum quantenmechanischen Hamiltonoperator korrespondierenden, klassischen Hamiltongleichung.

⁵Im Normalfall wird der adiabatische Limes eine lokale Grundzustandsdynamik kennzeichnen; für jede momentane Konfiguration der klassischen Teilchen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Quantensystems mit der derjenigen identisch, die die Energiegrundzustandsfunktion im Gesamtpotential mit den momentan fixierten, klassischen Koordinaten besitzt.

adiabatischen Limes entfernt. Nicht-adiabatisches Verhalten bedeutet dabei, daß die Wellenfunktion des Quantensystems sich in eine nicht-zeitkonstante Mischung von lokalen Energieeigenfunktionen entwickelt. An der Dynamik sind somit *mindestens zwei* adiabatische Energieflächen beteiligt und die Kraftbeziehung auf die klassischen Teilchen ist wieder eine unbekannte Größe, da die einfache Erwartungswertbildung wie im adiabatischen Fall nicht mehr ableitbar ist.

Die ersten Ideen zur Behandlung nicht-adiabatischer Dynamiken im Rahmen eines 'qm-cl'-Modells stammen von Tully und Preston aus dem Jahr 1971 [Tull71]. Der wesentliche Punkt ist dabei die axiomatische Einführung stochastischer Elemente: die Kraftwirkung auf die klassischen Teilchen soll zwar zu jeder Zeit durch *eine* Energiefläche gegeben sein, aber im Laufe der Zeitentwicklung kann diese Energiefläche und damit die wirkende Kraftfunktion gewechselt werden. Diese Wechsel (oder Sprünge) geschehen stochastisch nach Maßgabe der Gestalt der jeweiligen Wellenfunktion, so daß die Gesamtdynamik durch einen bedingten Zufallsprozeß gesteuert wird. Die Einführung eines derartigen Zufallsmechanismus hat zur Folge, daß nicht mehr ein einzelnes 'qm-cl'-System, sondern ein ganzes Ensemble identischer Systeme (aber nicht identischer Dynamiken) zu propagieren ist.

Die Einführung eines stochastischen Prinzips zur Beschreibung nicht-adiabatischer Dynamiken ist ein heuristischer Versuch: es ist keine mathematisch strenge Ableitung bekannt. Es sind mehr physikalisch intuitive Argumente, die den stochastischen Verfahren zugrunde liegen (wodurch ihr ästhetischer Reiz jedoch kaum geschmälert wird).

Die vorliegende Arbeit zielt auf diese stochastischen Verfahren. Zum einen wird ein modifiziertes Schema vorgeschlagen, welches eine direkte Anwendung einer Wellenpaketdynamik für das 'qm'-Subsystem gestattet und eine, im Gegensatz zu Tully, direktere Verknüpfung zwischen Trajektorie und Wellenpaket herstellt, indem die stochastische Wahl einer Kraftfunktion als eine Art 'innerer Meßprozeß' interpretiert wird: das Ergebnis dieses Meßprozesses führt zu einer 'Reduktion des Wellenpakets'.

An einem Zweiteilchen-Modellsystem wird kritisch untersucht, ob, und wenn ja, in welchen Grenzen die stochastischen Quantenmolekulardynamiken nicht-adiabatische Effekte abbilden können. (Die Beschränkung auf ein Zweiteilchensystem als Testfall ist dabei durch die Anwendbarkeit einer quantenmechanischen Wellenpaketdynamik gegeben.) Diese Arbeit ist somit primär methodisch orientiert, wodurch sich der folgende, logische Aufbau erklärt:

Kapitel 2 rezipiert zwei Verfahren einer Wellenpaket-Propagation: die Split-Operator Technik und die Chebychev-Entwicklung. Erstes ist methodisch ein Vielschrittverfahren. Auf einer feinen Diskretisierung der Zeitachse ergibt sich der Zustand zur Zeit $(i+1)$ durch Propagation des Zustands zur Zeit i , so daß das Verfahren prinzipiell rekursiv ist. Die Split-Operator-Methode approximiert nun den 1-Schritt-Propagator durch ein Produkt von Exponentialoperatoren, die jeweils

rein potentialartig bzw. rein impulsartig sind, so daß ein ständiger Darstellungswechsel, vom Orts- in den Impulsraum und umgekehrt, die Operatorwirkungen auf reine Multiplikationen beschränkt. Im Gegensatz dazu kann die Chebychev-Entwicklung auf einen Propagator mit beliebigem Zeitschritt angewendet werden, sofern der zugrunde liegende Hamiltonoperator zeitunabhängig ist. Bei diesem Verfahren erscheint der Zeitentwicklungsoperator als eine Summe über Produkte aus zeitabhängigen Besselfunktionen und komplexen Chebychev-Polynomen, die als Operatorfunktionen des Hamiltonoperators zu verstehen sind.

Diese approximativen Darstellungen des Systempropagators sind 'numerisch exakt' in dem Sinne, daß der Fehlerterm kontrolliert beeinflußt werden kann: bei der Split-Operator-Methode durch eine Verringerung des Zeitschritts, bei der Chebychev-Methode durch eine Erweiterung der Entwicklung zu höheren Chebychev-Polynomen. Für das erste Verfahren ergibt sich ein integraler Fehlerterm, der mit dem Quadrat des Zeitschritts geht; die Genauigkeit der Chebychev-Entwicklung ist aufgrund des Grenzverhaltens der Besselfunktionen exponentiell mit der Anzahl der Summanden der Entwicklung verknüpft, so daß sich diese bis hin zur Rechnergenauigkeit steigern läßt. Beide Verfahren gestatten die methodisch einfache Bestimmung von Energieeigenfunktionen des zugrundeliegenden Hamiltonoperators durch imaginäre Zeitpropagation. Alle Simulationen einer Quantendynamik innerhalb dieser Arbeit sind mit jeweils einer dieser beiden Methoden durchgeführt worden, wobei die Split-Operator-Technik aufgrund ihrer einfachen mathematischen Struktur sich als (pragmatisch) flexibler erwies, so daß ihr oft der Vorzug gegeben wurde.

Kapitel 3 stellt das Zweiteilchen-Modell vor, das als Testfall für die stochastischen Quanten-Molekular-Dynamiken benutzt wird. Es wird ein sich in einem Doppelmuldenpotential bewegendes Teilchen gewählt, welches an einen harmonischen Oszillator angekoppelt ist. Die Dynamik des Doppelmuldenteilchens ist durch einen Tunnelprozeß durch die definierte Potentialbarriere bestimmt, so daß seine Zustandsänderungen nur quantenmechanisch interpretierbar sind; der angekoppelte, harmonische Oszillator hingegen legt für gewisse Parameterbereiche die Anschauung eines klassischen Teilchens nahe. Dies wird den Ausgangspunkt für eine 'qm-cl'-Separation in den folgenden Kapiteln liefern. Um einerseits die 'Physik' in diesem System zu verstehen und um andererseits 'Referenzergebnisse' für die halbklassischen Methoden bereitzustellen, werden unter Variation der Systemparameter eine Vielzahl von 'numerisch exakten' Wellenpaketpropagationen in diesem System durchgeführt und interpretiert. Es ergeben sich sowohl lokalisierungs- als delokalisierungsartige Effekte für beide beteiligte Systemteilchen, die tendenziell mit adiabatischem bzw. nicht-adiabatischem Verhalten des Tunnelteilchens zusammenhängen, so daß ein breites Spektrum für 'Fragen' an die stochastischen Methoden geliefert wird.

Kapitel 4 führt dann zum zweiten Teil des im Titel dieser Arbeit genannten: zu Quantendynamiken mit Wellenpaketen und Trajektorien. Zunächst wird das 1-Trajektorienschema einer Quantenmolekulardynamik für den adia-

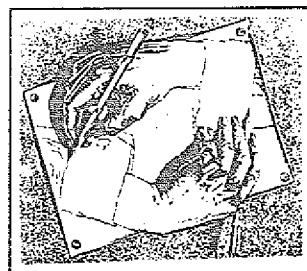
batischen Limes aus dem Born-Oppenheimer-Ansatz [Born27] und der Newton-Approximation der Ehrenfestgleichungen abgeleitet, bevor die Grundideen der stochastischen QMD für den nicht-adiabatischen Fall vorgestellt werden. Als erstes werden die Ansätze Tullys dargestellt, da sie den ersten Anstoß für alles weitere bedeuteten. Durch die Ideen Tullys angeregt, wird sodann ein modifiziertes Verfahren vorgeschlagen, welches zunächst aus der Frage entstanden ist, ob nicht eine methodische Vereinfachung (in Verbindung mit einer theoretischen Verallgemeinerung) erzielt werden kann, indem das Quantensystem statt in einer lokalen Energiebasis direkt als Wellenpaket im Ortsraum beschrieben wird. Weitere Veränderungen des Tullyschen Ansatzes ergaben sich fast zwangsläufig, von denen vor allem die Interpretation der Kopplung als Ergebnis eines 'inneren Meßprozesses' zu nennen ist. Um deutlich zu machen, daß die stochastischen Verfahren heuristische Versuche sind, werden sie als Quantum-Molecular-Games (QMG) bezeichnet. In diesem Sinne stellt Kapitel 4 also die 'Spielregeln' dieser Verfahren vor.

Nach diesem, die methodischen Ansätze theoretisch formulierenden Kapitel 4, werden in Kapitel 5 die stochastischen Verfahren in Computersimulationen auf das Zweiteilchen-Modell des dritten Kapitels angewendet. Es wird durch eine breite Wahl von Parameterkonstellationen versucht, eine möglichst aussagekräftige Menge an 'empirischem Material' zu erhalten, so daß sich gestützte Hypothesen über die allgemeine Frage nach der Anwendbarkeit (und nach den Grenzen der Anwendbarkeit) der QMG formulieren lassen. Es wird sich herausstellen, daß innerhalb des Tunnelteilchen-Oszillator-'Spielmodells' viele dynamische Prozesse quantitativ und teilweise auch qualitativ *nicht* durch die QMG reproduziert werden. Die empirischen Schlußfolgerungen und die aus ihnen gezogenen Hypothesen werden dies kritisch betonen, wodurch sich die Frage nach der Anwendbarkeit der QMG auf die Dynamik eines Quantenteilchens in einem klassischen Medium eines Ensembles von Teilchen neu stellt.

Da der Aufbau der Arbeit sich nach der Überlegung richtet: „Zuerst das sichere Ufer, dann der Sprung ins kalte Wasser“, kann die Lesereihenfolge auch selektiv geändert werden. Ist man lediglich am physikalischen Phänomen des Tunnelprozesses interessiert, so gibt darüber das Kapitel 3 - im Rahmen des Testmodells - Auskunft. Will man sich hingegen nur mit den theoretischen Ansätzen einer Quantendynamik mit Wellenpaketen und mit einer Quantendynamik mit Wellenpaketen *und* Trajektorien auseinandersetzen, so können die Kapitel 2 & 4 gelesen werden. Wer sich nur auf Beiträge zu den halbklassischen Methoden der QMD / QMG konzentrieren will, dem gibt Kapitel 4 eine Darstellung der theoretischen Ansätze und die Kapitel 3 & 5 im direkten Vergleich eine gewissen Menge an empirischen Ergebnissen für das ausgewählte 'Spielmodell'.

Kapitel 2

Wellenpaket-Methoden



M. C. Escher

Ein klassisches System kann - unter idealisierten Bedingungen - zu einem gewissen Zeitpunkt dadurch vollständig charakterisiert werden, daß für jedes beteiligte Systemteilchen sein Ort und Impuls angegeben ist. Bei bekannter Wechselwirkung zwischen den Teilchen ermöglichen die klassischen Bewegungsgleichungen *im Prinzip* sodann die Bestimmung jedes zukünftigen Systemzustandes. In diesem Sinn ist das *Objekt* einer klassischen Theorie die das Systemverhalten beschreibende Trajektorie im Phasenraum.

Analog dazu ist das *Objekt* einer quantenmechanischen Theorie eine zeitabhängige, komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude Ψ (=Wellenfunktion); ist ein System, d.h. ein Hamiltonoperator H , und ein momentaner Systemzustand durch eine Wellenfunktion Ψ_0 gegeben, so folgt das evolutionäre Systemverhalten aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung ($\hbar = 1$):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad (2.1)$$

Beide Theorien machen damit zuverlässige Aussagen über die Zeitentwicklung ihrer *Objekte*; in diesem (und nur in diesem) Sinne, sind beide Theorien deterministisch.

Will man nun die Dynamik eines Quantensystems auf mikrophysikalischer Zeitskala verfolgen, so bedeutet dies, die zeitabhängige Schrödingergleichung unter der Voraussetzung einer bekannten Startwellenfunktion zu lösen. Aus der

Kenntnis der zeitabhängigen Wellenfunktion lassen sich dann alle an das System stellbare Fragen beantworten. In diesem Kapitel werden zwei der existierenden Methoden zur direkten Propagation von Wellenfunktionen in der Ortsraumdarstellung (=Wellenpakete) vorgestellt. Allen Wellenpaket-Methoden liegt dabei eine Diskretisierung des Ortsraumes (und entsprechend: des Impulsraumes) zugrunde, so daß ein Wellenpaket auf diesen Gittern zu repräsentieren ist. Das Studieren von Wellenpaket-Dynamiken bedeutet somit das Durchführen von Computersimulationen. Da diese durch die verfügbaren Rechnerkapazitäten begrenzt sind, müssen die Verfahren maximal effizient sein, um sie praktisch anwenden zu können.

Die formale Lösung der Schrödingergleichung (2.1) lautet (mit T als Zeitordnungsoperator):

$$\Psi(t) = U(t, t_0) \Psi(t_0) = T \exp \left(-i \int_{t_0}^t dt' H(t') \right) \Psi(t_0) \quad (2.2)$$

Alle Wellenpaket-Methoden versuchen nun eine Näherungsdarstellung des quantenmechanischen Zeitentwicklungsoperators $U(t, t_0)$, wobei die Fehler dieser Approximationen kontrollierbar, d.h. methodisch bis auf einen beliebig kleinen Wert reduzierbar sein sollen. In diesem Sinne können die Wellenpaket-Methoden als numerisch exakte Verfahren bezeichnet werden.

Ist man an der konkreten zeitlichen Entwicklung eines Wellenpakets vom Startzeitpunkt t_0 bis zu einer Zeit t_∞ interessiert, so ist die Lösung der Schrödingergleichung auf einem in $[t_0, t_\infty]$ zu definierendem Zeitgitter gesucht. Liefert die Simulation nun das Wellenpaket auf diesem Zeitgitter, so kann die Dynamik des Systems direkt im Ortsraum verfolgt werden; in dieser Möglichkeit zur Visualisierung liegt ein nicht zu unterschätzender Aspekt der Methode: Anschauung und Interpretation können sich gegenseitig ergänzen.

Die beiden nun vorzustellenden Propagationsschemata sind das Split-Operator Verfahren und die Chebychev-Methode. Ersteres basiert konzeptionell auf einer Diskretisierung der Zeitachse und ist somit ein Vielschrittverfahren, da das momentane Wellenpaket iterativ aus dem jeweils vorhergehenden Zustand ermittelt wird.¹ Die Chebychev-Methode dagegen ist prinzipiell sowohl als Viel- wie als Einzschrittverfahren anwendbar, d.h. es besteht die Möglichkeit, direkt aus dem Anfangszustand $\Psi(t_0)$ den Endzustand $\Psi(t_\infty)$ zu ermitteln, ohne auf Zwischenzustände bezug zu nehmen.²

Jedes Propagationsverfahren beinhaltet zwangsläufig die Anwendung einer Operatorfunktion des Hamiltonoperators auf einen gegebenen Zustand; da Wel-

¹Ob die 'Beobachtungsmenge', d.h. die Menge an Zeitpunkten, an denen das Wellenpaket konkret in der Ortsraumdarstellung abgespeichert wird, dieser methodischen Diskretisierung der Zeitachse gleichgesetzt wird, oder ob die 'Beobachtungsmenge' ein gröber geteiltes Zeitgitter meint, hat Einfluß auf die benötigte Rechnerzeit; s.u.

²Beide Näherungsansätze sind zusammen mit weiteren ('second order differencing', Lanczos-Verfahren) in einer Arbeit von Leforestier et al. [Lef91] vergleichend gegenübergestellt.

lenfunktionen in der Ortsraumdarstellung benutzt werden, bedeuten Potentialterme reine Multiplikationen. In der Impulsraumdarstellung gilt eben dies für rein impulsartige Operatoren. Sowohl im Split-Operator-Verfahren wie in der Chebychev-Methode sind die wirkenden Operatorfunktionen so, daß dies ausgenutzt werden kann. Dazu wird das Wellenpaket durch zwischengeschaltete Fouriertransformationen sowohl in der Orts- wie in der Impulsraumdarstellung verwendet. Praktisch überhaupt möglich wird dies durch die Anwendung der diskreten, schnellen Fouriertransformation FFT [Cool65, Coch67, Brig74], die die Anzahl der Multiplikationen pro Fouriertransformation (bei N Gitterpunkten) von N^2 auf $N \ln(N)$ reduziert. Trotz dieses 'fast linearen' Verhaltens mit der Anzahl der Stützstellen können Wellenpaket-Methoden aber nur auf Quantensysteme geringer Dimension angewendet werden; die Möglichkeiten der Anwendung sind durch die Möglichkeiten der Computeranlagen gesetzt.

2.1 Split-Operator

Der Zeitentwicklungsoperator in seiner allgemeinen Form (2.2) geht für zeitunabhängige Systeme in eine einfache Exponentialdarstellung über:

$$U(t, t_0) = \exp(-i H (t - t_0)); \quad H \text{ zeitunabhängig} \quad (2.3)$$

Betrachtet man den Propagator lediglich auf einem kleinen Zeitintervall Δt , so ist die Exponentialform (2.3) auch für zeitabhängige Hamiltonoperatoren anwendbar, sofern der Zeitschritt nur hinreichend klein gegen die kleinste, charakteristische Zeitgröße im System gewählt ist. Eine Propagation um eine beliebige Zeit t wird dann durch das Hintereinanderschalten von Δt -Propagatoren $U_n(\Delta t, t_0)$ erzielt:

$$U(t, t_0) = \prod_{n=0}^{N-1} \underbrace{U((n+1)\Delta t + t_0, n\Delta t + t_0)}_{U_n(\Delta t, t_0)}; \quad N = \frac{t - t_0}{\Delta t} \in \mathbb{N} \quad (2.4)$$

Die Split-Operator (SPO) Methode bezieht sich auf die approximative Darstellung eines solchen, exponentiellen Δt -Propagators. Die Idee dabei ist, den Δt -Propagator in ein Produkt mehrerer Exponentialoperatoren zu zerlegen, die einzeln in Hintereinanderschaltung direkt auf die Wellenfunktion angewendet werden können. Der durch diese Faktorisierung entstandene Fehler soll dabei durch die Wahl des Zeitschritts kontrollierbar sein. Ein sinnvoller Versuch einer solchen approximativen Darstellung des Propagators ist dann gegeben, wenn sich der Hamiltonoperator H des Systems in eine Summe zweier Operatoren zerlegen läßt, wobei der eine rein potentialartig, der andere rein impulsartig ist, also etwa auf Systeme der Form $H = T + V$, mit T als kinetischem Energieoperator und V als Potentialoperator des Gesamtsystems. Die denkbar einfachste Zerlegung wäre:

$$e^{-i(T+V)\Delta t} = e^{-iT\Delta t} e^{-iV\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (2.5)$$

In diesem Fall wären alle Kommutatoren zwischen T und V unberücksichtigt, also auch bereits Kommutatoren 2. Ordnung, woraus der notierte Fehlerterm resultiert. Eine wesentliche Verbesserung läßt sich erzielen, wenn eine symmetrische Zerlegung angestrebt wird: eine solche ist zuerst von Fleck, Morris und Feit [Flec76] in Bezug auf Probleme der Elektrodynamik und später von Feit, Fleck und Steiger [Feit82] für den quantenmechanischen Zeitentwicklungsoperator aufgestellt worden (vgl. auch [Feit84]). Die symmetrische Zerlegung, die den Propagator der SPO-Methode definiert, lautet:

$$e^{-i(T+V)\Delta t} = e^{-iT\Delta t/2} e^{-iV\Delta t} e^{-iT\Delta t/2} + O(\Delta t^3) \quad (2.6)$$

Zunächst muß Rechenschaft über den Fehlerterm in (2.6) abgegeben werden. Dieser Fehlerterm ergibt sich direkt aus dem Baker-Hausdorff-Theorem (siehe etwa [Pec66]):

$$e^A e^B = e^C \quad (2.7)$$

mit $C = A + B + 1/2 [A, B] + 1/12 [[A, B], B] + 1/12 [[B, A], A] + \dots$

Wendet man dieses Theorem zweimal auf die rechte Seite in (2.6) an, so ergibt sich ein führender Fehlerterm, der mit der dritten Potenz des Zeitschritts geht:

$$\text{Fehler}_{SPO} = \frac{-i}{24} \Delta t^3 [[T, V], T + 2V] + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

Summiert über ein Propagationsintervall ergibt sich somit ein Fehler der Zeitentwicklung proportional zur Länge des Propagationsintervalls und proportional zum Quadrat des Zeitschritts $O(\Delta t^2)$, so daß eine Verkleinerung des Zeitschritts die Qualität der Approximation (2.6) verbessert.

Die Produktzerlegung des Δt -Propagators in der obigen Form (2.6) geht genau auf die oben zitierten Autoren zurück. Es sind jedoch auch mathematische Verallgemeinerungen zum Problem der 'Faktorisierbarkeit' von Exponentialoperatoren durchgeführt worden [Suz76, Suz77], die eine systematische Entwicklung eines Operators der Form $\exp(A + B)$ nach steigender Kommutatorordnung zwischen A und B gestatten, und eine Verallgemeinerung der Trotter-Formel $\lim_{n \rightarrow \infty} [\exp(A/n) \exp(B/n)]^n = \exp(A + B)$ [Trot59] darstellen. Konkrete Anwendungen auf den Fall des quantenmechanischen Propagators sind bei de Raedt [Rae83, Rae87] zu finden, wobei de Raedt ebenfalls von 'symmetrischen Zerlegungen' ausgeht, die jeweils eine Verbesserung der Approximation um eine Ordnung im Zeitschritt bedeuten (vgl. (2.5) vs. (2.6)). Aufgrund dieser Möglichkeit zur Verallgemeinerung des SPO-Ansatzes wird (2.6) häufig auch als eine Approximation zweiter Ordnung der Trotter-Formel bezeichnet, was aber lediglich eine nachträgliche Nomenklatur darstellt.

Die konkrete Anwendung des Propagators (2.6) auf einen gegebenen Zustand Ψ erfolgt nun durch zwischengeschaltete Fouriertransformationen F ($F^{-1} F = \hat{1}$):

$$F^{-1} \underbrace{(F e^{-iT\Delta t/2} F^{-1})}_{\text{diagonal}} F e^{-iV\Delta t} F^{-1} \underbrace{(F e^{-iT\Delta t/2} F^{-1})}_{\text{diagonal}} F \Psi \quad (2.9)$$

Dieser ständige Darstellungswechsel vom Orts- in den Impulsraum und umgekehrt bewirkt dabei, daß stets nur diagonale Operatoren, d.h. nur reine Multiplikationen auszuführen sind. Es sind somit also vier Fouriertransformationen pro Zeitschritt nötig, wenn Start- und Zielwellenfunktion im Ortsraum dargestellt sein sollen. Eine Hintereinanderschaltung der einzelnen Δt -Propagationen halbiert dabei die Anzahl der nötigen Fouriertransformationen, sofern die Wellenfunktion nicht nach jedem Zeitschritt in ihrer Ortsdarstellung abgefragt wird. Ist man nur an dem Wellenpaket nach einer Propagation um $N\Delta t$ interessiert, so beträgt die Anzahl der auszuführenden Fouriertransformationen dafür $2(N-1)+4 = 2(N+1)$. Die Vorzüge eines solchen Verfahrens für additive Hamiltonoperatoren (d.h. ohne Mischterme von Ort und Impuls) liegen auf der Hand: es liefert bei minimalem Programmieraufwand 'exakte' Ergebnisse, sofern der Zeitschritt hinreichend klein gewählt wird. Die Norm der Wellenfunktion bleibt dabei prinzipiell durch die Unitarität des SPO-Propagators streng erhalten³. Eine weitere Forderung an den Zeitschritt ergibt sich durch die für die Dynamik benötigte Bandbreite im Energieraum, da die Diskretisierungseinheit der Zeitachse ein Periodizitätsintervall im Energieraum festlegt; beide sind reziprok proportional zueinander (siehe: [Feit82]). Um aus der Autokorrelationsfunktion $\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$ das Energiespektrum des Wellenpakets zu ermitteln, ist ein maximaler Zeitschritt durch den maximalen Energieeigenwert (mit nicht verschwindendem Gewicht innerhalb der Dynamik) gegeben.

2.2 Chebychev-Entwicklung

Das im letzten Abschnitt vorgestellte Split-Operator Verfahren basiert auf der Approximation einer Δt -Propagation durch ein Produkt von Exponentialoperatoren, wobei der Zeitschritt Δt hinreichend klein zu wählen ist (siehe (2.8)), um eine vorher definierte Genauigkeitsschranke nicht zu überschreiten. Die SPO-Methode ist somit - bereits vom Ansatz her - ein Vielschrittverfahren. Für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren existiert alternativ zur SPO-Methode ein Einschrittverfahren der Propagation, das von Tal-Ezer und Kosloff [Tal84, Kos86] eingeführt wurde. Dieses Verfahren basiert auf der Entwicklung des 'globalen' Propagators $U(t, 0) = \exp(-iHt)$ nach komplexen Chebychev-Polynomen. Die Wahl von Chebychev-Polynomen gründet sich dabei auf ihre Eigenschaft, den kleinsten maximalen Fehler der Approximation relativ zu allen anderen Polynomentwicklungen zu besitzen (der Fehler ist über den Definitionsbereich gleichverteilt), so daß eine Chebychev-Entwicklung in diesem Sinne eine optimale Approximation

³Empirisch ist festzustellen, daß diese Unitarität des Propagators nicht für beliebig große Zeitschritte gegeben ist (unabhängig davon, daß dann der SPO-Propagator auch keine gute Approximation des Zeitentwicklungsoperators mehr darstellt); in allen Testsimulationen an analytisch lösbaren Potentialen (spezielle Doppelmulde; Morse-Potential) wurde eine kritische Zeitschrittgröße gefunden, bei der die Normverletzung der Wellenfunktion abrupt einsetzt; eine befriedigende Antwort auf dieses technische Problem ist mir nicht bekannt.

darstellt.

Die komplexen Chebychev-Polynome Φ_n sind über die reellen Chebychev-Polynome T_n wie folgt definiert [Tal84]:

$$\Phi_n(z) \stackrel{\text{def}}{=} i^n T_n(-iz); \quad \frac{z}{i} \in [-1, 1] \quad (2.10)$$

Sollen diese Polynome nun als Operatorfunktionen aufgefaßt werden, so muß der Definitionsbereich des Operators durch Translation und Streckung dem Definitionsbereich der komplexen Chebychev-Polynome angepaßt werden. Bei einer Abbildung der zeitabhängigen Schrödingergleichung auf ein diskretes, endliches Ortsraumgitter (und dementsprechendes Gitter im Impulsraum) ist dies stets möglich, da nun die Eigenwerte des Hamiltonoperators prinzipiell durch die Diskretisierung und die Endlichkeit der Räume beschränkt sind.

Ist für die Ortsraumkoordinate x des Systems ein Definitionsbereich der Länge L und Gitterpunkt Abstand Δx gegeben, so ist das Periodizitätsintervall im Impulsraum (Koordinate q) bereits durch die diskrete Fouriertransformation festgelegt: Die Länge des Intervalls beträgt $2\pi/\Delta x$ und der Gitterpunkt Abstand $\Delta q = 2\pi/L$. Auf dem Gitter existiert somit eine maximal mögliche Impulsgröße. Wählt man den Definitionsbereich im Fourierraum symmetrisch um den Nullpunkt, so ist die kinetische Energie T eines Vielteilchensystems (mit Massen m_i) auf einem derartigen Gitter nach oben beschränkt durch:

$$T_{max} = \sum_i \frac{\pi^2}{2m_i \Delta x_i^2} \quad (2.11)$$

Eine Abschätzung des maximalen Energiebereichs ΔE_g , der auf dem Gitter realisiert sein kann, ist damit gegeben durch:

$$\Delta E_g = \underbrace{T_{max} + V_{max}}_{=E_{max}} - \underbrace{V_{min}}_{=E_{min}} \quad (2.12)$$

Damit kann nun der Operator H 'normiert' werden, so daß alle seine auf dem Gitter möglichen Eigenwerte in $[-1, 1]$ liegen:

$$H_{norm} = \frac{2}{\Delta E_g} \left(H - I \left(\frac{\Delta E_g}{2} + E_{min} \right) \right) \quad (2.13)$$

Setzt man dies in den Zeitentwicklungsoperator ein, so ergibt sich

$$e^{-iHt} = e^{-i \left(\frac{\Delta E_g}{2} + E_{min} \right) t} e^{-iH_{norm} \frac{\Delta E_g}{2} t} \quad (2.14)$$

Der zweite Faktor in (2.14) wird nun nach komplexen Chebychev-Polynomen entwickelt:

$$\exp \left(-iH_{norm} \frac{\Delta E_g}{2} t \right) \approx \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E_g}{2} t \right) \Phi_n(-iH_{norm}) \quad (2.15)$$

Aus der Orthogonalitätsrelation der Chebychev-Polynome ergeben sich die Koeffizienten a_n dieser Entwicklung zu Besselfunktionen 1. Gattung J_n :

$$\begin{aligned} a_0(\tau) &= J_0(\tau) \\ a_n(\tau) &= 2 J_n(\tau); \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (2.16)$$

Interessant für die praktische Anwendung wird die so erzielte Chebychev-Entwicklung des globalen Propagators durch zwei Umstände. Erstens kann mit diesem Verfahren eine Genauigkeit der Propagation erzielt werden, die nur durch die auf dem jeweiligen Rechner verfügbare Genauigkeit beschränkt ist. Dies resultiert aus dem exponentiellen Abfall der Besselfunktion $J_n(\tau)$ wenn $n > \tau$; die Summation in (2.15) braucht daher nur bis zu einem Wert von N ausgeführt werden, der geringfügig größer als $\Delta E_g t/2$ ist. Eine Verbesserung der Genauigkeit ist somit nicht nur über eine Verkleinerung des Propagationsschritts t , sondern auch über eine Erhöhung der Entwicklungsordnung N gegeben. Zweitens gilt für die komplexen Chebychev-Polynome eine dem Reellen⁴ analoge Rekursionsbeziehung:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= I \\ \Phi_1(\Omega) &= \Omega \\ \Phi_{n+1}(\Omega) &= 2\Omega\Phi_n(\Omega) + \Phi_{n-1}(\Omega) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Anwendung dieser Rekursionsbeziehung ist der einzig praktikable Weg, die Propagation auszuführen, da nun die Operatorwirkung im sukzessiven Anwenden von $-iH_{norm}$ auf die Wellenfunktion des vorherigen Iterationsschrittes besteht, so daß hier wieder die schnelle Fouriertransformation angewendet werden kann. Anzumerken ist noch, daß, obwohl der Chebychev-Propagator im Gegensatz zum Split-Operator nicht unitär ist, die Normerhaltung der Wellenfunktion aufgrund der exponentiellen Genauigkeit des Verfahrens kein Problem darstellt.

2.3 Imaginäre Zeitpropagation

Neben der Propagation eines Systemzustandes zwischen zwei Zeitmarken gestatten die vorgestellten Wellenpaket-Dynamiken noch eine zweite Anwendung, nämlich die Ermittlung von Eigenwerten und Eigenvektoren eines gegebenen Hamiltonoperators H . Dies wird deutlich, wenn man sich die Wirkung des Operators $\exp(-H\tau)$, $\tau \in \mathbb{R}$, auf einen beliebigen Zustand Ψ betrachtet. Bildet $\{\chi_\nu\}$ die Menge der Eigenvektoren von H , so kann der Zustand Ψ in dieser Energiebasis

⁴Für die reellen Chebychev-Polynome gilt die Rekursion: $T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x)$; die Vorzeichenänderung in der komplexen Rekursionsformel rührt von den i -Potenzen her; siehe (2.10).

(gedanklich) dargestellt werden:

$$\Psi = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \chi_{\nu} \quad (2.18)$$

Bezeichnet $\{E_{\nu}\}$ die entsprechende Menge von Eigenwerten von H , so projiziert die Anwendung von $\exp(-H\tau)$ auf den Zustand Ψ im Limes großer Zeiten gerade die Grundzustandsfunktion χ_0 bis auf einen Normierungsfaktor heraus:

$$\begin{aligned} e^{-H\tau} \Psi &= \sum_{\nu=0} a_{\nu} e^{-H\tau} \chi_{\nu} = \sum_{\nu=0} a_{\nu} e^{-E_{\nu}\tau} \chi_{\nu} \\ &= e^{-E_0\tau} \left\{ a_0 \chi_0 + \sum_{\nu=1} a_{\nu} e^{(E_0-E_{\nu})\tau} \chi_{\nu} \right\} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ist der Grundzustand des Systems nicht entartet, d.h. $\forall \nu \geq 1 : E_{\nu} > E_0$, so verschwindet für $\tau \rightarrow \infty$ die Summe in der geschweiften Klammer von (2.19):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-H\tau} \Psi = e^{-E_0\tau} a_0 \chi_0 \quad (2.20)$$

Der Operator $\exp(-H\tau)$ geht aus dem Zeitentwicklungsoperator $\exp(-iHt)$ des Systems durch die formale Ersetzung $t \mapsto -i\tau$ hervor; daher wird das Verfahren als imaginäre Zeitpropagation bezeichnet.

Durch eine derartige Substitution in der Zeitvariablen erhält man sowohl für das SPO- wie das Chebychev-Verfahren zwei konkrete Möglichkeiten, den Operator $\exp(-H\tau)$ zu realisieren. Beim Chebychev-Verfahren setzt man dabei zunächst wieder die Definition der komplexen Chebychev-Polynome ein, wodurch sich die Summanden in (2.15) zu $J_n(\Delta E_g t/2) i^n T_n(-H_{norm})$ ergeben. Durch die Variablensubstitution erhält man sodann die modifizierten Besselfunktionen 1. Art I_n :

$$\begin{aligned} i^n J_n\left(\frac{\Delta E_g t}{2}\right) &\rightarrow i^n J_n\left(-\frac{\Delta E_g i\tau}{2}\right) \\ &= i^n (-1)^n J_n\left(\frac{\Delta E_g i\tau}{2}\right) = I_n\left(\frac{\Delta E_g \tau}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Für die Split-Operator Methode ist die Variablensubstitution direkt möglich.

Durch die imaginäre Zeitpropagation erhält man die Grundzustandswellenfunktion des Systems gewichtet mit dem entsprechenden Entwicklungskoeffizienten innerhalb der Wellenfunktion Ψ und gewichtet mit dem Exponentialfaktor $\exp(-E_0\tau)$. Um die Norm des so ermittelten Zustands für große Zeiten τ nicht gegen Null ($E_0 > 0$) bzw. ∞ ($E_0 < 0$) gehen zu lassen, ist die imaginäre Zeitpropagation als Vielschrittverfahren anzuwenden, wobei nach jedem Propagationsschritt $\Delta\tau$ eine Normierung der Wellenfunktion durchgeführt werden kann; indiziert man diese Wellenfunktionen nach den propagierten Zeitschritten $\Delta\tau$, so läßt sich das Schema iterativ schreiben:

$$\Psi_{n+1} = e^{(-H\Delta\tau)} \frac{\Psi_n}{\|\Psi_n\|}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.22)$$

Auf diese Weise erhält man die Grundzustandsenergie aus:

$$E_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{-\ln \|\Psi_n\|}{\Delta\tau} \quad (2.23)$$

Dieses Verfahren der imaginären Zeitpropagation läßt sich fortsetzen, um auch niedrige Anregungszustände des Systems zu ermitteln. Dazu ist lediglich als Startfunktion der zum ermittelten Grundzustand χ_0 orthogonale Anteil zu benutzen:

$$\tilde{\Psi} = \Psi - \langle \chi_0 | \Psi \rangle \chi_0 \quad (2.24)$$

Nun liefert die imaginäre Zeitpropagation den ersten Anregungszustand des Systems; wiederholt man danach die Orthogonalisierung und wendet $\exp(-H\tau)$ erneut an, erhält man den zweiten Anregungszustand usw. Da dieses Verfahren allerdings numerisch sehr empfindlich ist, wird man diese Iteration nicht beliebig fortsetzen können. Kleine Fehler in der Bestimmung des jeweils in der 'Testfunktion' enthaltenen, energetisch tiefsten Zustands pflanzen sich durch die Iteration fort; gelingt die Orthogonalisierung jedoch nicht vollständig, so wird die imaginäre Zeitpropagation wieder die vorherige Eigenfunktion ergeben (das Verfahren projiziert auf den energetisch kleinsten Zustand solange dieser ein nicht-verschwindendes Gewicht in der Testfunktion besitzt).

Der Vorteil der imaginären Zeitpropagation (zumindest für niedrige Eigenwert / Eigenvektor-Paare) im Gegensatz zu Basisentwicklungen mit Matrixdiagonalisierung liegt zum einen an der einfachen Handhabbarkeit des Verfahrens (bei der SPO-Methode braucht der Computercode überhaupt nicht geändert zu werden) und zum anderen an der Effizienz des Verfahrens, welche durch eine günstige Wahl der jeweiligen 'Testfunktion' beeinflußt werden kann. Dies wird für die Simulationen der stochastischen Quanten-Molekular-Dynamiken des Kapitels 5 zur Bestimmung des lokalen Grundzustandes ausgenutzt.

Kapitel 3

Tunnel-Dynamik

„Wie wir in diesen Tunnel geraten sind, weiß ich nicht [...] Nichts beweist, daß am Tunnel etwas nicht in Ordnung ist, außer natürlich, daß er nicht aufhört.“

F. Dürrenmatt: 'Der Tunnel'

Stellt man sich ein durch ein Wellenpaket beschriebenes, quantenmechanisches Teilchen in einer Potentiallandschaft mit mehr als einem relativen Potentialminimum vor, so wird dieses Teilchen, wenn es zu einer gewissen Zeit in einer der Potentialmulden lokalisierbar ist, einen Ortswechsel mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit i.A. auch vornehmen, wenn seine Energie im klassischen Sinne nicht ausreichte, die trennende Potentialbarriere zum nächsten Minimum zu überwinden: das Quantenteilchen tunnelt durch die Barriere. Ein solcher Prozeß ist damit, da ein Übergang von einem klassisch möglichen Bewegungsbereich in einen anderen über einen klassisch verbotenen Weg beschrieben wird, paradigmatisch für die 'Philosophie' der Quantenmechanik.

Der Begriff 'Tunneln' in seinem allgemeinsten Bedeutungsumfang bezeichnet das 'Durchdringen eines Potentialwalles'; wird jedoch spezifiziert in welcher Relation Anfangs- und Endzustand des Wellenpakets zueinander stehen, kann eine Begriffszerlegung sinnvoll sein. Oft wird unter 'Tunneln' im engeren Sinn der Übergang von einem metastabil gebundenen Zustand ins Kontinuum verstanden (Beispiel: α -Zerfall¹); der Übergang von einem gebundenen Zustand in einen anderen hingegen als 'Kohärenz' (Beispiel: 'inverse resonance of the ammonia molecule', siehe z.B. [Merz61]).²

Das betrachtete Beispielsystem dieses Kapitels ist ein sich in einem Doppelmuldenpotential bewegendes Teilchen (im weiteren stets als Tunnelteilchen be-

¹Die ersten Versuche zur Erklärung des α -Zerfalls eines instabilen Atomkerns mittels des quantenmechanischen Tunneleffekts stammen von G. Gamow aus dem Jahr 1928 [Gam28].

²Diese Begrifflichkeiten sind jedoch in der Literatur nicht eindeutig und man findet etwa auch die Umschreibungen 'tunneling', 'hopping' und 'coherence' für Prozesse in rein gebundenen Systemen[Raz88].

zeichnet), welches potentialartig an einen harmonischen Oszillator angekoppelt wird. Beide Teilchen werden über je eine 1-dimensionale Ortskoordinate beschrieben, so daß ein zweidimensionales Gesamtsystem vorliegt. Abbildung 3.1 gibt die Potentiale schematisch wieder.

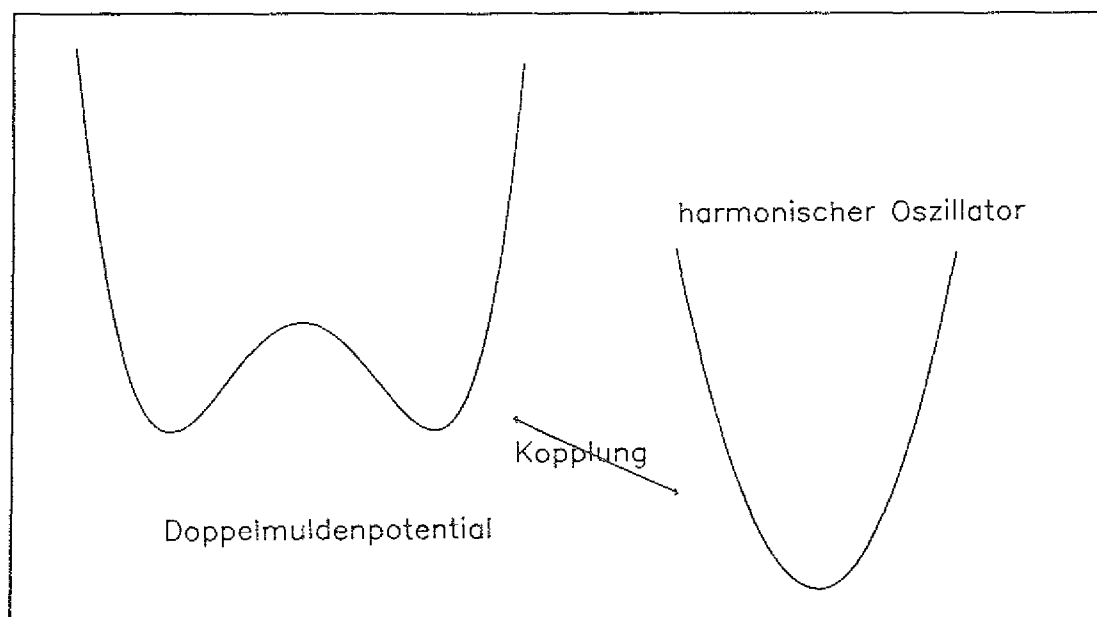


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von Tunnel- & Oszillatorpotential.

Nach der oben angesprochenen Begriffszerlegung müßte das in diesem Kapitel behandelte Modell 'Kohärenz-Oszillator-Modell' genannt werden; da jedoch keine Verwechslungen in dieser Arbeit möglich sind (Kontinuumszustände werden nicht behandelt) und da der 'Tunnel'-Begriff den sprachlichen Vorteil besitzt, auf einem Verbstamm zu beruhen, wird im folgenden stets von 'Tunneln' gesprochen werden.

3.1 Motivation des Tunnelteilchen-Oszillator-Modells

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit stellt sich das 'Tunnelteilchen-Oszillator-Modell' (TOM) methodisch sinnvoll insofern dar, da ein Modellsystem als Testfall für eine stochastische, quantenmolekulardynamische Propagation gesucht ist.

Die Überlegung ist die folgende: Gesucht wird ein Modellsystem, das einerseits so 'komplex' ist, daß es aussagekräftige Ergebnisse über die Propagationsschemata zuläßt, und das andererseits so 'einfach' ist, daß es durch eine 'numerisch exakte' Computersimulation beschrieben werden kann, um einen Bewertungsmaßstab für jedwede Approximation festzulegen. Da jede Varietät eines QMD-artigen Verfahrens eine Separation in zwei Teilsysteme 'qm' und 'cl' (siehe: Einleitung)

voraussetzt, muß ein gewähltes Testmodell mindestens einen spezifisch quantenmechanischen Aspekt besitzen, der klassisch nicht beschreibbar ist; andernfalls wäre die aus dem Modell zu ziehende Informationsmenge leer. Weiterhin wird verlangt, daß das quantenmechanische System einer anzunehmenden Wirklichkeit möglichst nahe kommt, also keine künstliche Vereinfachung darstellt, die u.U. wesentliche Phänomene ausklammert. Aus diesem Grund soll etwa nicht bereits im Ansatz ein 2-Niveau-System gewählt werden; vielmehr soll der einbettende Hilbertraum des 'qm'-Subsystems nicht dimensionsbeschränkt sein - dies schließt nicht den Spezialfall aus, daß eine konkrete Dynamik in gewissen Parameterbereichen sich möglicherweise auf eine 2-Niveau-Dynamik in guter Approximation reduzieren ließe. Die Idee, für das quantenmechanische System ein Teilchen zu wählen, welches sich in einem Doppelmuldenpotential bewegt, so daß die prinzipielle Bewegungscharakteristik ein Tunnelprozeß durch die definierte Potentialbarriere ist, erfüllt die Forderung nach einem spezifisch quantenmechanischen Effekt, für den es kein klassisches Analogon gibt. Eine einfache Realisierung hierfür ist, ein stets gebundenes Teilchen in einer 1-dimensionalen Bewegung zu studieren.

Dieses Tunnelteilchen soll nun als Teil eines übergeordneten Systems verstanden werden, wobei im Rahmen der Wellenpaket-Simulationen das dann vorliegende Gesamtsystem vollständig quantenmechanisch beschrieben wird (siehe Kap. 3.3); weiterhin soll jedoch im Rahmen der Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen (Kap. 4 & 5) die 'Umwelt' des Tunnelteilchens klassisch behandelt und dies mit den 'numerisch exakten' Propagationen verglichen werden. Die 'exakte' Quantenpropagation erfordert dabei eine kleine Dimension des Gesamtsystems und die quanten-klassische Propagation eine zumindest im Prinzip denkbare Beschreibbarkeit der 'Umwelt' über Trajektorien. Beispielsweise schließen beide Ansprüche zusammen die Untersuchung zweier miteinander verkoppelter Tunnelteilchen aus, wenn die betrachteten Systemenergien unterhalb der Barrierenhöhen liegen. Eine möglichst einfache Wahl für die vorliegende Situation legt einen 1-dimensionalen harmonischen Oszillator nahe. Dieser ist potentialartig mit dem 'qm'-Tunnelsystem zu verkoppeln. Ohne diese Kopplung lieferte eine Trajektorienbeschreibung des Oszillators exakte Ergebnisse für den Ortserwartungswert eines sich im harmonischen Potentials bewegendem Wellenpakets, da die Ehrenfest-Gleichungen in diesem Fall mit den klassischen Newton-Gleichungen formal identisch sind. Durch einen Kopplungsterm geht diese Eigenschaft der Ehrenfest-Gleichungen verloren, so daß einerseits die Wirkung des angekoppelten Tunnelteilchens auf eine klassische Trajektorienbeschreibung und andererseits die Wirkung des angekoppelten Oszillators auf den Tunnelprozeß untersucht werden kann.

Das System 'Tunnelteilchen + Oszillator' ist neben diesen methodischen Überlegungen auch aus anderen Gründen nicht uninteressant. Zur Beschreibung chemischer Reaktionsprozesse dient dieses System oft als einfaches Beschreibungsmodell: das Tunnelteilchen bildet die 'Reaktionskoordinate' ab (zwei mögliche Zustände) und der harmonische Oszillator bzw. die Menge von har-

monischen Oszillatoren das umgebende Reaktionsmedium (das 'Bad') (siehe z.B. [Mak87a, Mak87b], [Chr81] oder auch [Kot88]). Darüber hinaus bietet ein Doppelmuldenpotential eine allgemeine, vereinfachende Beschreibungsgrundlage für ein beliebiges System, daß zwischen zwei relativ stabilen Zuständen pendeln kann (siehe etwa [Cha86]); in diesem Sinne finden sich Tunnelteilchen-Oszillator-Modelle in vielen Feldern der Chemie und Physik wieder³ Von einer 'physikalischen Relevanz' dieses Modells wird aber im weiteren nicht gesprochen werden. Für diese Arbeit ist TOM ein 'Spielmodell', an dem die Möglichkeiten einer halbklassischen Beschreibung durch eine Quanten-Molekular-Dynamik getestet werden.

3.2 Beschreibung des Hamilton-Operators

3.2.1 Die analytische Form des Operators

Als analytische Form des Doppelmuldenpotentials (Abbildung 3.2) wurde gewählt (im folgenden beziehen sich x -ähnliche Koordinaten stets auf das 'qm'-Subsystem):

$$V_x = \frac{m_x \omega_0^2}{8} \left(a^2 - 2x^2 + \frac{x^4}{a^2} \right) \quad (3.1)$$

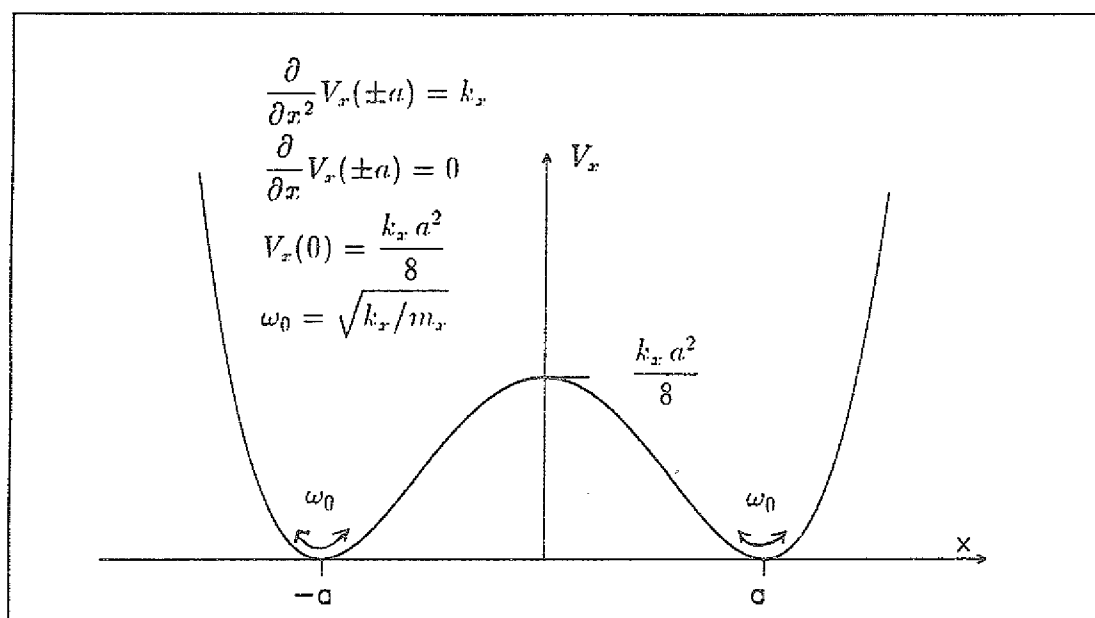


Abbildung 3.2: Symmetrisches Doppelmuldenpotential des 'qm'-Subsystems

³'System-Bad'-Modelle bilden auch den Ausgangspunkt zur mikrophysikalischen Beschreibung dissipativer Effekte; für ein 2-Niveau-System angekoppelt an ein 'harmonisches Bad' siehe [Legg87]; für einen 'System-Oszillator' gekoppelt an 'Bad-Oszillatoren' siehe [Ull66].

Um die Parameterbezeichnungen für das 'cl'-System einzuführen, gibt folgende Formel den Hamilton-Operator des Oszillators an (im folgenden beziehen sich y -artige Koordinaten stets auf die 'Umwelt' des Tunnelteilchens). In einer reinen Teilchenvorstellung entspricht y dabei der Relativkoordinate zweier harmonisch verbundener Einzelteilchen. Deren Schwerpunktsbewegung ist nicht mitaufgeführt.

$$H_y = -\frac{1}{2m_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m_y \omega_{osz}^2}{2} y^2 \quad (3.2)$$

Beide Teilsysteme werden nun über ein Kopplungspotential miteinander verbunden, das innerhalb des Modells in seiner funktionalen Form frei gewählt werden kann. Für die durchgeführten Computersimulationen wurde diese Kopplung bilinear in den Ortskoordinaten gesetzt und ein vom Kopplungsparameter abhängiges Zusatzpotential in x addiert ('Renormalisierungs'-Potential; über die Wirkung dieses Terms gibt das Unterkapitel 3.2.3 Auskunft).

$$V_c(x, y) = cxy + \frac{c^2}{2m_y \omega_{osz}^2} x^2 \quad (3.3)$$

Die Parameter in diesem so definierten Gesamtsystem (insgesamt sechs) sind somit die beiden Teilchenmassen m_x (Tunnelteilchen) und m_y (Oszillator), c als Kopplungsstärke, die Doppelmuldenparameter a (Ort der Minima) und ω_0 (Frequenz eines in diesen Minima schwingenden Teilchens bei harmonischer Approximation) sowie letztlich die Oszillatorfrequenz ω_{osz} . Diese Anzahl frei-wählbarer Parameter läßt sich auf drei reduzieren, indem durch einfache Variablentransformationen im Ort (x, y) und in der Zeit (t) dimensionslose Koordinaten zur Beschreibung des Systems eingeführt werden ($\hbar = 1$):

$$\begin{aligned} x &\mapsto \sqrt{m_x \omega_0} x \\ y &\mapsto \sqrt{m_y \omega_{osz}} y \\ t &\mapsto \omega_0 t \end{aligned} \quad (3.4)$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \omega_{rel} &= \frac{\omega_{osz}}{\omega_0} \\ D &= \frac{m_x \omega_0 a^2}{8} = \frac{V_0}{\omega_0} \\ \hat{c} &= \frac{c}{\sqrt{m_x m_y} \omega_0^{3/2} \sqrt{\omega_{osz}}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

ergibt sich die 3-parametrische, zeitabhängige Schrödingergleichung in dimensionslosen Koordinaten, die der Einfachheit halber wiederum mit x , y und t bezeichnet werden, zu:

$$i \frac{\partial \Psi(x, y, t)}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\omega_{rel}}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + D - \frac{1}{4} x^2 + \frac{1}{64D} x^4 \right.$$

$$\left. + \frac{\omega_{rel}}{2} y^2 + \hat{c} xy + \frac{\hat{c}^2}{2\omega_{rel}} x^2 \right) \Psi(x, y, t) \quad (3.6)$$

Man sieht, daß man zu diesem dimensionslosen Hamilton-Operator durch folgende Parametersetzungen formal gelangt:

$$m_x = 1 \quad \omega_0 = 1 \quad a = \sqrt{8D}$$

$$m_y = 1/\omega_{rel} \quad \omega_y = \omega_{rel} \quad c = \hat{c}$$

Energien werden also in Einheiten von ω_0 gemessen, die Zeit dazu reziprok in Einheiten $1/\omega_0$ und die Ortskoordinaten relativ zum $\sqrt{2}$ -fachen der 'minimalen Ortsunschärfen' in den Potentialminima: Approximiert man ein Potentialminimum parabolisch, so ist die 'minimale Ortsunschärfe' durch *das* Gaußpaket definiert, welches den Energieerwartungswert in dieser Approximation minimiert, d.h. durch die Grundzustandsfunktion des harmonischen Oszillators.

3.2.2 Ungestörtes Tunneln im Doppelmuldenpotential

Bei fehlender Kopplung ($\hat{c} = 0$) wird der Propagator des Gesamtsystems eine zur Zeit $t = 0$ definierte Produktstartfunktion in eine für alle Zeiten separierbare Wellenfunktion entwickeln:

$$\Psi(x, y, t = 0) = \Psi_x(0) \Psi_y(0)$$

$$\hat{c} = 0 \Rightarrow \quad \forall t: \quad \Psi(x, y, t) = \Psi_x(t) \Psi_y(t) \quad (3.7)$$

Folgt der Ortserwartungswert $\langle y \rangle$ des Wellenpakets $\Psi_y(t)$ stets einer über die Ehrenfestgleichungen wohldefinierten Trajektorie, die zeitperiodisch mit

$$t_{osz} = \frac{2\pi}{\omega_{osz}} \quad (3.8)$$

ist, so gilt dies nicht für den x -Ortserwartungswert, da die Ehrenfestgleichung aufgrund des x^4 -Terms (siehe (3.1)) keine geschlossene Differentialgleichung hierfür definiert.

$$m_x \langle \ddot{x} \rangle = -\langle \Psi_x | V'_x | \Psi_x \rangle = -\left(-m_x \omega_0^2 / 2 \langle x \rangle + \frac{m_x \omega_0^2}{2a^2} \langle \Psi_x | x^3 | \Psi_x \rangle \right) \quad (3.9)$$

Für die Dynamik innerhalb des Doppelmuldenpotentials ist jedoch eine charakteristische Zeitskala durch einen idealen, harmonischen Tunnelprozeß definiert, bei welchem sich die Startwellenfunktion gleichgewichtig linearkombiniert aus den beiden tiefsten Energieeigenfunktionen ϕ_0 und ϕ_1 ergibt:

$$\Psi_x(t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_0(x) \pm \phi_1(x))$$

$$\Rightarrow \quad \Psi_x(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_0 \exp^{-ie_0 t} \pm \phi_1 \exp^{-ie_1 t}) \quad (3.10)$$

$$\text{mit} \quad H_x \phi_\nu = e_\nu \phi_\nu; \quad \nu \in \mathbb{N}_0 \quad (3.11)$$

Diese Wellenfunktion $\Psi_x(t)$ pendelt nach Maßgabe der Tunnelzeit

$$t_{\text{tunnel}} = \frac{2\pi}{e_1 - e_0} \quad (3.12)$$

streng harmonisch (bis auf einen unmaßgeblichen Phasenfaktor) in der Zeit $t_{\text{tunnel}}/2$ zwischen den Zuständen $\phi_0 + \phi_1$ und $\phi_0 - \phi_1$ (Abbildung 3.3).

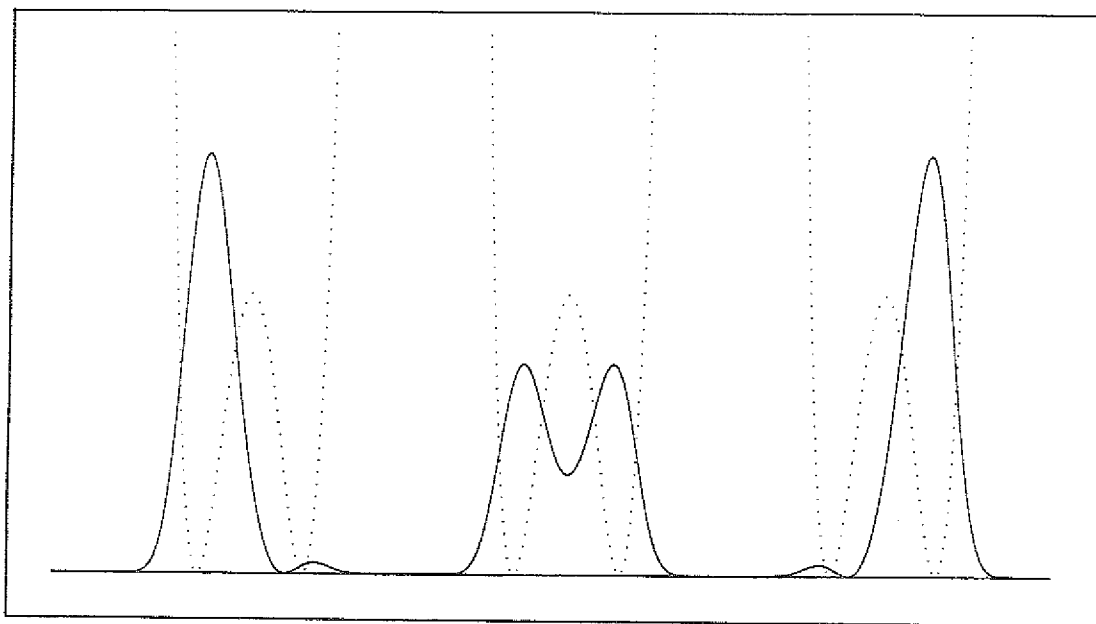


Abbildung 3.3: Idealer Tunnelprozeß: Momentaufnahmen von $|\Psi_x|^2(t)$ für $t = 0$, $t = t_{\text{tunnel}}/4$ und $t = t_{\text{tunnel}}/2$.

Die Energieaufspaltung der Niveaus $\nu = 0$ und $\nu = 1$ ist direkt verkoppelt mit einer 'Durchlässigkeit' der Barriere. Mit wachsender Barrierenhöhe nimmt diese Aufspaltung hin zu einer Entartung der Niveaus ab und die Tunnelwahrscheinlichkeit geht entsprechend asymptotisch gegen Null.

Die Semantik der Begriffsdefinition 'Tunnelzeit' in der obigen Form basiert auf der Vorstellung, daß die Energieaufspaltung der Niveaus klein gegenüber dem Abstand energetisch verschiedener Niveaus im Entartungsfall ist, d.h. daß die Niveaus im Doppelmuldenpotential paarweise mit relativ großem Energieabstand zum nächsten Niveaupaar auftreten. Bei sehr kleinen Barrierenhöhe ist diese Annahme nicht mehr erfüllt: im Grenzfall $D < e_1(e_0)$ existiert kein Tunnelprozeß mehr.

Abbildung 3.4 zeigt die Abhängigkeit der Energieniveaus $\nu = 0, 1, 2, 3$ von der Barrierenhöhe D .

Der Grenzwert der Entartungsenergien für die beiden tiefsten Niveaus entspricht approximativ der normierten Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators ($= 0.5$), den jede einzelne Potentialmulde in Näherung darstellt (genauer:

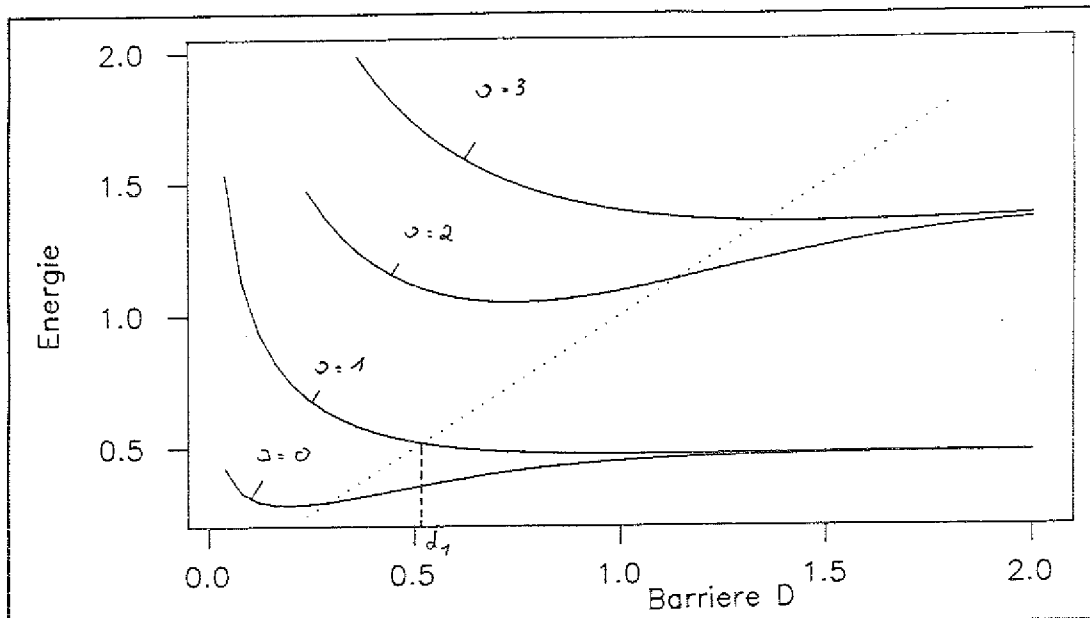


Abbildung 3.4: Energieniveaus im Doppelmuldenpotential als Funktion der Barrierenhöhe; gestrichelt: Barrierenhöhe D .

die Energie entspricht dem arithmetischen Mittelwert zweier identischer Oszillatoren bezüglich der beiden Potentialmulden). Für die höheren Energieniveaus gilt dieses Grenzwertverhalten zum harmonischen Oszillator weit weniger, da die parabolische Potentialnäherung nur in der Nähe der Minima anzuwenden ist; für die höheren Niveaus ist auch das Potentialverhalten in gewisser Entfernung von den Minima wesentlich, und dieses geht asymptotisch gegen $\sim x^4$.

Oberhalb einer gewissen Barrierenhöhe (d_1 in Abbildung 3.4) macht die obige Definition einer Tunnelzeit Sinn. Diese charakteristische Zeit bleibt maßgebend für die Bewegung der Wellenfunktion, wenn zwar nicht eine Linearkombination der tiefsten Eigenfunktionen, aber doch ein in einem der Minima lokalisierendes Wellenpaket als Startgröße gewählt wird: Der Überlapp einer solchen Funktion, z.B. eines Gaußpakets, mit ϕ_0 und ϕ_1 wird stets sehr groß sein.

Qualitativ gilt das hier Gesagte für beliebige Doppelmuldenpotentiale. Einen Überblick zu einer Vielzahl von Potentialformen mit Näherungsansätzen für deren Lösung geben Razavy und Pimpale [Raz88]. Eine ausführliche Beschreibung eines stückweise parabolischen Potentials, das bis auf das Auftreten transzendenter Gleichungen analytisch lösbar ist, findet sich bei Merzbacher [Merz61].

3.2.3 Das 'Renormalisierungs'-Potential

Der im Kopplungspotential Gleichung (3.3) bzw. (3.6) definierte Zusatzterm $\sim x^2$ wurde in einer Arbeit von Caldeira und Leggett [Cald83] eingeführt, in welcher sie der Frage nachgehen, wie sich Dissipation auf den quantenmechanischen Tun-

nelprozeß (im engeren Sinne, s.o.) auswirkt. Für den speziellen Fall, daß die 'Umwelt' des Tunnelteilchens aus harmonischen Oszillatoren besteht, die bilinear an dieses angekoppelt sind, hat dieser 'Renormalisierungs'-Term die in Gleichung (3.3) angegebene Form.⁴

Die Wirkung dieses Terms wird deutlich, wenn man sich die Potentialstruktur näher betrachtet. Durch dieses zusätzliche Potential bleiben die x -Koordinaten und der Potentialwert in den Minima unabhängig von der Kopplung, so daß

$$(x_{\min}, y_{\min}) = \left(\pm\sqrt{8D}, \mp\frac{\hat{c}}{\omega_{\text{rel}}} \sqrt{8D} \right) \quad (3.13)$$

$$\forall \hat{c}: \quad V(x_{\min}, y_{\min}) = 0 \quad (3.14)$$

Mit wachsender Kopplung $\hat{c}$ werden die Minima also innerhalb der x - y -Ebene parallel zur y -Achse verschoben (Abbildung 3.5), wobei die effektive Barrierenhöhe $D_{\text{eff}} = V(0, 0) - V(x_{\min}, y_{\min})$ unverändert bleibt.

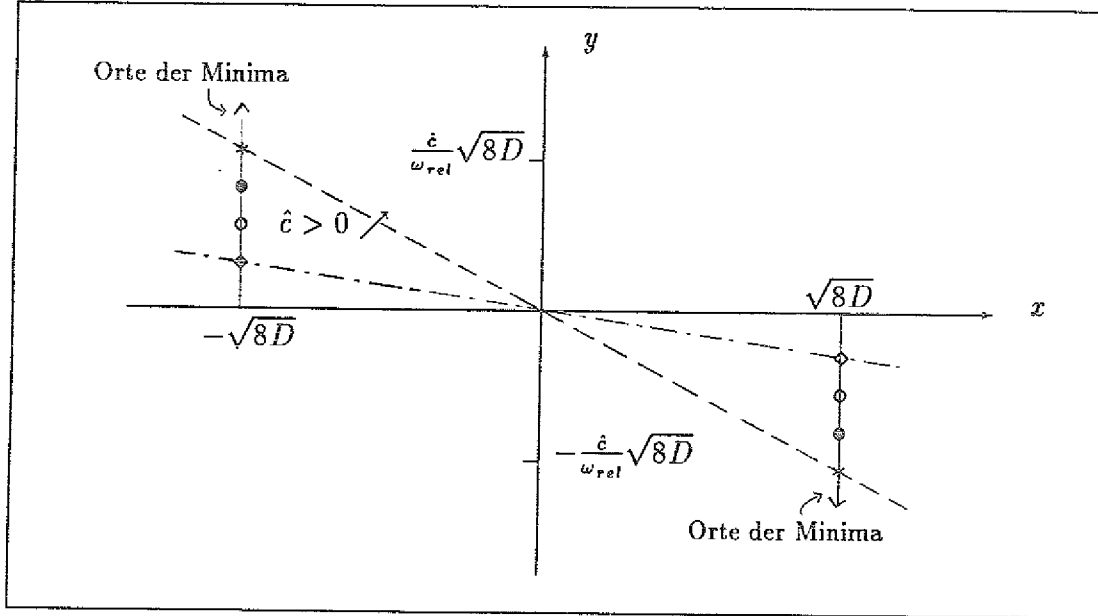


Abbildung 3.5: Orte der Potentialminima in Abhängigkeit von der Kopplung $\hat{c}$.

Definierte man das Gesamtpotential ohne diesen Renormalisierungs-Term, so lägen die x -Werte der Minima bei $\pm\sqrt{(1/2 + \hat{c}^2/\omega_{\text{rel}}) 16D}$ und die Potentialwerte in diesen Minima würden um den Betrag $4D(\hat{c}^2/\omega_{\text{rel}})(1 + \hat{c}^2/\omega_{\text{rel}})$ vermindert, so daß das System seine potentielle Energie durch die Kopplung absenken könnte. Dieser Effekt wird durch das Renormalisierungs-Potential gerade verhindert. Formal erhält man die analytische Form des Zusatzpotentials ($\stackrel{\text{def}}{=} V_+$), indem man

⁴Bei einer etwas allgemeineren Kopplung der Art $F(x)y$ wäre der Renormalisierungs-Term $\sim F(x)^2$.

das (nicht-renormierte) Gesamtpotential bei festgehaltener y -Koordinate y_{min} als Funktion von x notiert; es ergibt sich dann die Form eines effektiven Potentials: $V_x - V_+$. Aufgrund dieser Konstruktion, die im Rahmen einer Quantenmolekulardynamik typisch ist, wird dieses Potential auch 'adiabatisches Potential' genannt (siehe: Kap. 4).

Eine andere Sichtweise zum Renormalisierungs-Potential ergibt sich, wenn man formal die x -Koordinate als Parameter betrachtet: dann liegt ein 'displaced harmonic oscillator' vor, dessen Energieeigenwerte neben der konstanten Verschiebung um V_x um den Wert V_+ abgesenkt werden. Diese Energieabsenkung wird durch das Zusatzpotential also gerade kompensiert.

Die Wirkung des kopplungsabhängigen Zusatzpotentials in x , die man als Energie-Renormalisierung [Cald83] bezeichnen könnte, liegt darin, daß die typischen Frequenzen und dementsprechend die typischen Zeitskalen im System - im Sinne einer adiabatischen Näherung - nicht durch die Kopplung beeinflußt werden. Aus pragmatischer Sicht bedeutet dies, daß gewisse Eigenschaften des Systems bei Parametervariation erhalten bleiben und somit mögliche Interpretationsansätze zur Systemdynamik erleichtert werden können.

3.2.4 'Normal'-Koordinaten

Abbildung 3.5 zeigt, daß ein wesentlicher Effekt der Kopplung in einer Verschiebung der Potentialminima besteht; lokalisiert man zur Zeit $t = 0$ ein 2-dimensionales Wellenpaket in einem dieser Minima, so ist bei gewissen Parameterkonstellationen anzunehmen, daß die Hauptbewegungsrichtung im System durch einen Tunnelprozeß bestimmt ist, der auf einer Koordinatenlinie verläuft, die diese beiden Minima verbindet⁵. Es kann sich daher u.U. als sinnvoll erweisen, diese $\hat{c}$ -abhängige Drehung durch eine Koordinatentransformation aufzufangen, so daß stets eine Koordinatenachse mit der 'Tunnelachse' zusammenfällt. Dadurch sollten dann auch alle Produktansätze der Wellenfunktion einen weiteren Gültigkeitsbereich erhalten, da ein Teil der Korrelation zwischen x und y dann bereits durch die Transformation gegeben ist. (Für die Time-dependent-Hartree-Näherung (siehe Anhang A) wäre dies sogar die einzige Korrelation.)

Die Koordinaten-Transformation geschieht in vier Schritten: Zunächst wird der kinetische Energie-Operator auf den Laplace-Operator abgebildet, da dieser drehinvariant ist; die Transformationsmatrix hierfür ist einfach (die Masse des Oszillatorteilchens in der 3-parametrischen Darstellung der Gleichung (3.6) beträgt

⁵Dieser Pfad auf der Potentialenergiefläche führt direkt über die Tunnelbarriere bei $(x, y) = (0, 0)$ und hat die Eigenschaft, daß die überbrückten Potentialenergiedifferenzen auf ihm minimal sind. Dieser Pfad ist somit ein Beispiel für einen 'reaction path' oder 'minimum energy path', wie er für chemische Reaktionen oft eingeführt wird, um die Dimensionalität des Problems zu verringern [Mar66, Mill80, Hal90].

$1/\omega_{rel})$:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\omega_{rel}} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Die Minima des Gesamtpotentials liegen in diesen massengewichteten Koordinaten bei (siehe Gleichung (3.13)):

$$(\pm\sqrt{8D}, \mp c_\omega \sqrt{8D}) \quad \text{mit } c_\omega = \frac{\hat{c}}{\omega_{rel}^{3/2}} \quad (3.16)$$

Dann wird die eigentliche Drehung des Koordinatensystems ausgeführt mittels der orthonormalen Transformation

$$T_2 = \frac{1}{\sqrt{1+c_\omega^2}} \begin{pmatrix} 1 & -c_\omega \\ c_\omega & 1 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Drittes kann der Laplace-Operator mit T_1^{-1} wieder rücktransformiert werden; Nach diesen drei Transformationen liegen die Minima des Potentials bei $(\pm\sqrt{1+c_\omega^2}\sqrt{8D}, 0)$. Bezüglich der Kopplung $\hat{c}$ bzw. c_ω sind diese Minima in ihrer ersten Koordinate unbeschränkt, wodurch der notwendige Definitionsbereich sich mit $\hat{c}$ bzw. c_ω vergrößern würde. Dies kann durch einen einfachen Streckungsfaktor $1/\sqrt{1+c_\omega^2} = T_4$ als vierter Teiltransformation kompensiert werden, so daß die Potentialminima kopplungsunabhängig werden und bei $(\pm\sqrt{8D}, 0)$, also den Orten der Minima im kopplungsfreien Fall, liegen. Die Transformationsmatrix T aller vier Einzelschritte zusammen lautet:

$$T = T_4 T_1^{-1} T_2 T_1 = \frac{1}{1+c_\omega^2} \begin{pmatrix} 1 & -c_\omega/\sqrt{\omega_{rel}} \\ c_\omega\sqrt{\omega_{rel}} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$$T^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & c_\omega/\sqrt{\omega_{rel}} \\ -c_\omega\sqrt{\omega_{rel}} & 1 \end{pmatrix}$$

In diesen neuen Koordinaten $(\tilde{x}, \tilde{y})$ ergibt sich der Hamiltonoperator des Gesamtsystems zu:

$$H(\tilde{x}, \tilde{y}) = -\frac{1}{2\tilde{m}_x} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{1}{2\tilde{m}_y} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} + V_x \left(\tilde{x} + \frac{c_\omega}{\sqrt{\omega_{rel}}} \tilde{y} \right) + \frac{\omega_{rel}}{2} (1+c_\omega^2) \tilde{y}^2$$

mit

$$\tilde{m}_x = \sqrt{1+c_\omega^2} \quad (3.19)$$

$$\tilde{m}_y = \frac{\sqrt{1+c_\omega^2}}{\omega_{rel}}$$

$$c_\omega = \frac{\hat{c}}{\omega_{rel}^{3/2}}$$

Diese Darstellung des Hamilton-Operators wird ein Erklärungsmuster für die in Kapitel 3.3.1 untersuchte Systemdynamik bieten.

3.3 Gestörtes Tunneln: numerisch exakte Ergebnisse

Untersucht wird die Dynamik von Wellenpaketen verschiedener Startkonfiguration bei dem durch Gleichung (3.6) definierten Hamiltonoperator. Die Barrierenhöhe D legt dabei über die Definition der Gleichung (3.12) die Tunnelzeit t_{tunnel} als charakteristische Zeitgröße für das Tunnelteilchen fest. Relativ hierzu ist die (dimensionslose) Oszillatorfrequenz ω_{rel} zu wählen. Im Hinblick auf die Wellenpaket-Trajektorien-Beschreibungen in Kapitel 4 ist dabei besonders der Bereich $\omega_{\text{rel}} < \omega_{\text{tun}}$ interessant. Im anderen Fall ($\omega_{\text{rel}} > \omega_{\text{tun}}$) wird der Anschauungsbereich eines relativ zum Quantenteilchen langsam schwingenden, klassischen Teilchens verlassen.

Als grundlegende Fragestellungen an die Dynamik eines Wellenpakets werden im folgenden betrachtet: „Wie ändert sich das Tunnelverhalten durch die Ankopplung an einen zweiten Freiheitsgrad?“ und „Wie beeinflusst das Tunnelteilchen die harmonische Bewegung des Oszillators?“. Diese Fragestellungen beziehen sich damit vorwiegend auf die Relevanz der Systemparameter ω_{rel} und $\hat{c}$ bei vorher gewählter Barrierenhöhe D . Für das Startwellenpaket $\Psi(x, y, t = 0) = \Psi_0$ werden drei prinzipiell andersartige Konfigurationen gewählt. Im ersten Fall wird ein ruhendes, 2-dimensionales, gaußsches Wellenpaket betrachtet, das sich zur Zeit $t = 0$ in einem der beiden Potentialminima befindet. Da die y -Koordinate dieser Minima eine Funktion von $\hat{c}/\omega_{\text{rel}}$ ist (Abbildung 3.5), bedeutet dies, daß sich bei Parameteränderungen auch das Startwellenpaket ändert. Im zweiten Fall wird ein von der Kopplung unabhängiges (oder über das Renormalisierungs-Potential schwach abhängiges) Wellenpaket benutzt: Ψ_0 soll dabei als Produkt gebildet sein aus der räumlich nicht translatierten Oszillator-Grundzustandsfunktion und der gleichgewichtigen Linearkombination der beiden tiefsten Doppelmulden-Eigenfunktionen. Im dritten Fall schließlich befindet sich das Tunnelteilchen zur Startzeit im lokalen Grundzustand Φ_0^{BO} , welcher durch den Ortserwartungswert des in y definierten Gaußpakets determiniert ist. (Zur Definition des lokalen Grundzustands siehe Kapitel 4.2 Gleichung (4.5).)

$$\begin{aligned} I: \quad \Psi(x, y, t = 0) &= \text{Gauß}_x(< x > = x_{\min}) \text{Gauß}_y(< y > = y_{\min}) \\ II: \quad \Psi(x, y, t = 0) &= 1/\sqrt{2}(\phi_0 \pm \phi_1) \text{Gauß}_y(< y > = 0) \\ III: \quad \Psi(x, y, t = 0) &= \Phi_0^{BO}(x) \text{Gauß}_y(< y > = y_0) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die Ortsunschärfen aller verwendeten Gaußpakete sind dabei minimal in dem Sinne gewählt, daß sie der Unschärfe der harmonischen Grundzustandswellenfunktion (also der Nullpunktsschwingung) bei lokaler, harmonischer Potentialapproximation entsprechen (siehe: Kapitel 3.2.1), d.h. innerhalb der Beschreibung in dimensionslosen Koordinaten gilt für alle obigen Fälle:

$$\Delta_x(t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \Delta_y(t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3.21)$$

3.3.1 Lokalisierungsartige Effekte

Die Ausgangsposition für die hier vorzustellenden Simulationen ist die unter Fall I in Gleichung (3.20) genannte Startkonfiguration. Schematisch zeigt dies Abbildung 3.6.

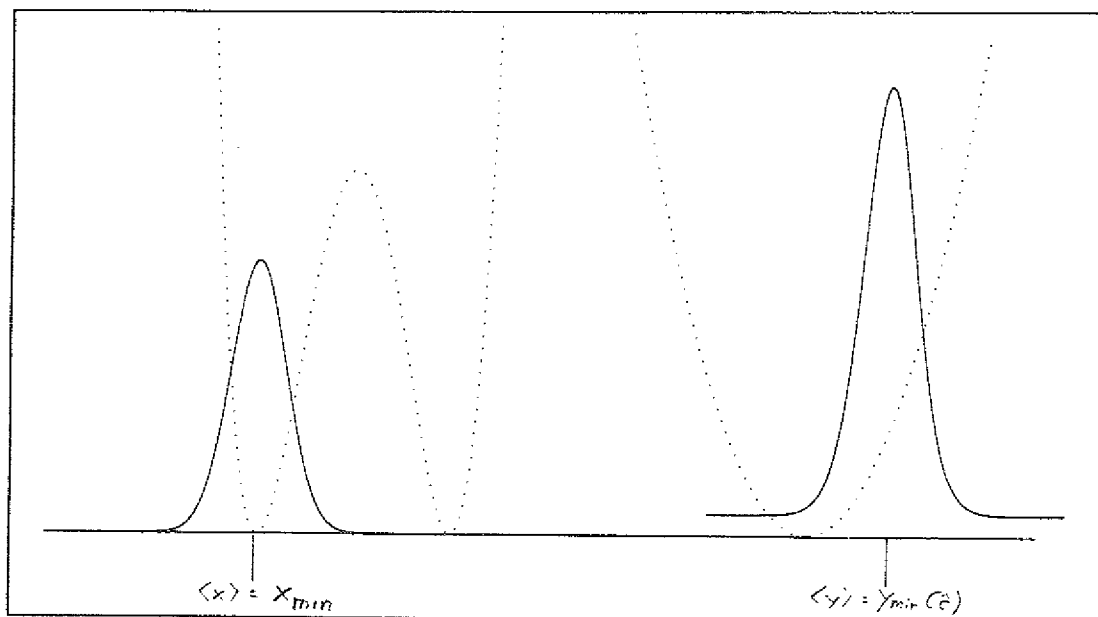


Abbildung 3.6: Startkonfigurationen bezgl. Fall I; das Gesamtwellenpaket ist das Produkt der beiden abgebildeten 'Teilpakete'. Das Startwellenpaket ist in einem Minimum des 2-dimensionalen Gesamtpotentials bei (x_{min}, y_{min}) lokalisiert (siehe Glg. (3.26)).

Für diese Simulationen wird eine Barrierenhöhe von

$$D = 0.75 \quad (3.22)$$

gewählt, womit sich eine Tunnelfrequenz gemäß Abbildung 3.4 von

$$\omega_{tun} \approx 0.07 \quad (3.23)$$

ergibt. Derselbe Wert wird für die Oszillatorfrequenz angesetzt:

$$\omega_{rel} = \omega_{tun} \quad (3.24)$$

Variiert wird nun der Kopplungsparameter $\hat{c}$ mit

$$\hat{c} \in \{.005, .0075, .01, .02, .04, .06, .08, .1\} \quad (3.25)$$

woraus sich für die y -Koordinate des linken Potentialminimums ergibt:

$$y_{min} \in \{.175, .262, .35, .7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5\} \quad (3.26)$$

Abbildung 3.7 zeigt als Ergebniss der Simulation zum einen das Zeitverhalten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm,left}(t)$ des Tunnelteilchens in der linken Potentialmulde

$$W_{qm,left}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^0 dx |\Psi(x, y, t)|^2 \quad (3.27)$$

und zum anderen den Ortserwartungswert sowie die dazugehörige Ortsunschärfe für den Oszillator bei Variation der Kopplung.

Definiert man als Tunnelzeit das vierfache der Zeit, bei der $W_{qm,left}$ zum erstenmal vom Startwert (≈ 1) auf 0.5 abgefallen ist, so ist aus Abbildung 3.7 (oben) qualitativ abzulesen, daß die Tunnelzeit mit steigender Kopplung monoton wächst und sehr rasch in 'makroskopische Größenordnungen' gerät. (Im Falle fehlender Kopplung entspräche das Propagationszeitintervall ca. 10 Tunnelperioden t_{tunnel} .) Für den Erwartungswert und die Ortsunschärfe des x -Operators (nicht in die Abbildung 3.7 aufgenommen) gilt dabei, daß analog zu $W_{qm,left}$ mit steigender Kopplung die Oszillationsamplituden abnehmen; für den größten Kopplungswert $\hat{c} = 0.1$ gilt, daß im gesamten Zeitintervall der Ortserwartungswert innerhalb des Intervalls $(-2.2, -1.5)$ liegt und die Ortsunschärfe mit sehr geringer Steigung vom Startwert zunimmt. (Daß die Ortsunschärfe auch am Ende der Propagation relativ klein ist, kann indirekt aus $W_{qm,left} \approx 1$ gefolgert werden; bei einer relativ großen Ortsunschärfe besäße das Wellenpaket auch eine deutliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im rechten Halbraum.)

Zugleich mit der beobachteten Quasilokalisierung des x -Teilchens werden die Nulldurchgänge des Oszillators unterdrückt; es erfolgen für die großen Kopplungsparameter nur noch kleine Oszillationen in der Nähe des y -Startwertes (Abbildung 3.7 (Mitte)). Allerdings nehmen hier die Ortunscharfen Δ_y im Zeitmittel mit wachsender Kopplung zu (Abbildung 3.7 (unten)); vergleicht man jedoch für $\hat{c} = 0.1$ die entsprechende Unschärfe mit dem y -Erwartungswert, so gilt für das Zeitintervall der Propagation $\Delta_y < \langle y \rangle$, so daß auch das y -Teilchen einen überwiegenden Anteil seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Halbraum ($y > 0$) besitzt. D.h., daß das gesamte 2-dimensionale Wellenpaket in toto in einer kleinen Umgebung der anfänglichen Startposition (= 'Potentialminimum links oben', siehe Abbildung 3.5) verbleibt und die Bewegung im wesentlichen 'einfriert'.

Die Wahl eines im Potentialminimum zentrierten Gaußpakets als Startfunktion hat dabei zur Folge, daß die jeweilige Gesamtenergie des Systems nahe der Nullpunktsenergie liegt und kleiner als die Barrierenhöhe D ist.

$$E_{ges} \in \{.551, .551, .551, .552, .556, .563, .573, .587\} < 0.75 = D \quad (3.28)$$

Diese Gesamtenergie rührt dabei gänzlich aus den Unschärfen des Startpakets her, da der klassische Anteil der Gesamtenergie verschwindet:

$$t = 0: \quad H(\langle x \rangle, \langle y \rangle, \langle p_x \rangle, \langle p_y \rangle) = 0 \quad (3.29)$$

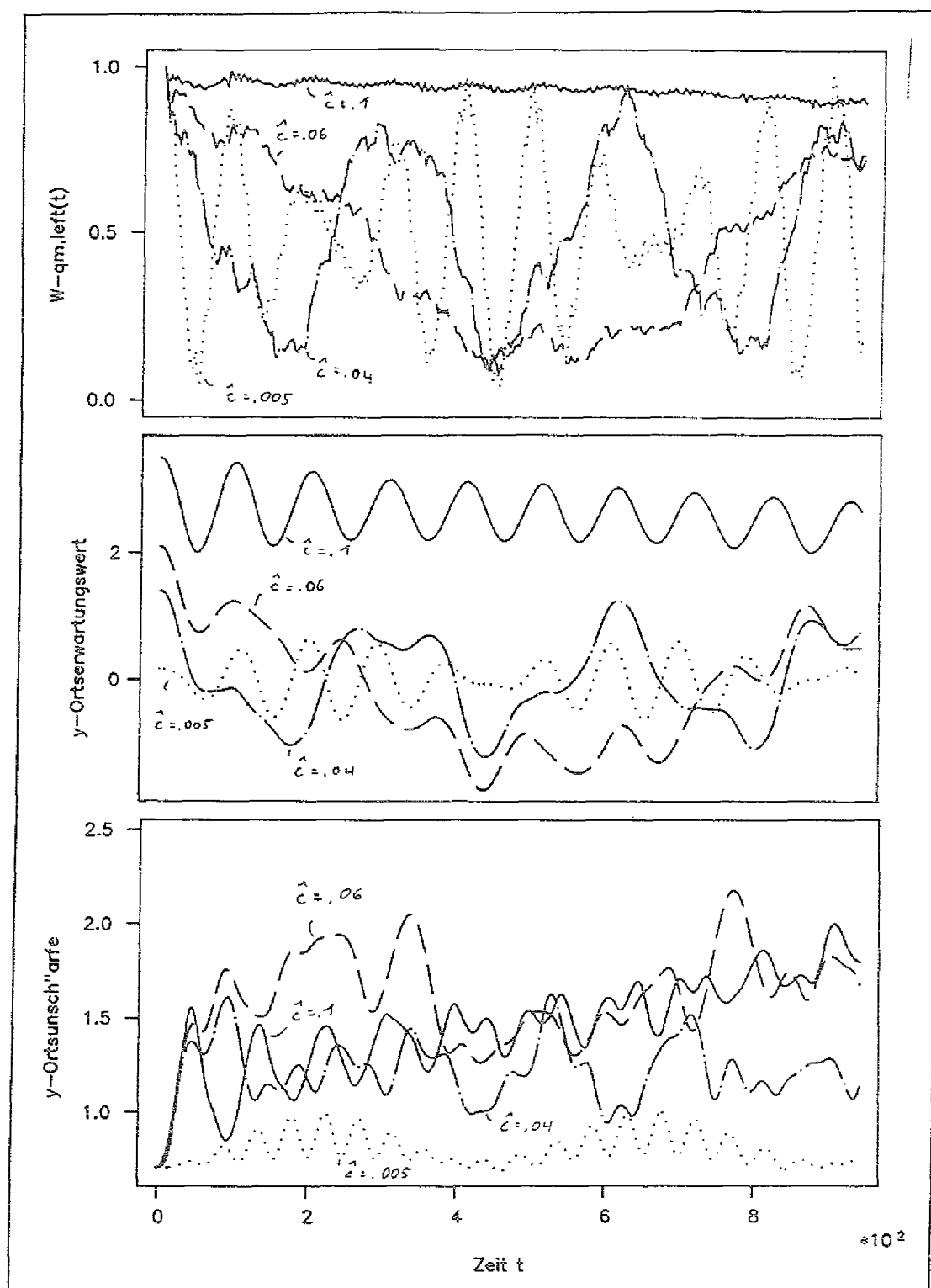


Abbildung 3.7: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens im linken Halbraum (oben), sowie Ortserwartungswert (Mitte) und Streuung (unten) der Oszillatorkoordinate für vier Kopplungswerte = 0.005, 0.04, 0.06, 0.1

Sucht man das Minimum von E_{ges} als $E_{ges}(\Delta_x, \Delta_y)$,

$$E_{ges} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\Delta_x^2} + \left(-\frac{1}{4}\Delta_x^2 + \frac{1}{64D} (6x_{min}^2\Delta_x^2 + 3\Delta_x^4) \right) \quad (3.30)$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\hat{c}^2}{\omega_{rel}} \Delta_x^2 + \frac{\omega_{rel}}{2} \frac{1}{4\Delta_y^2} + \frac{\omega_{rel}}{2} \Delta_y^2$$

so ergibt sich $\Delta_y|_{min} = 1/\sqrt{2}$ und mit der Vernachlässigung von $3/(64D)\Delta_x^4$ gegen $1/2\Delta_x^2$

$$\Delta_x|_{min} \approx \sqrt[4]{\frac{1}{4(1 + \hat{c}^2/\omega_{rel})}}$$

Im gewählten $\hat{c}$ -Bereich liegt die Wahl von $\Delta_x = 1/\sqrt{2}$ also nah am energetischen Minimum.

Diese geringe Gesamtenergie hat dabei zur Folge, daß sich das Gesamtpaket im wesentlichen nur auf der Verbindungsachse zwischen den beiden Potentialminima (dem 'reaction path', siehe Kapitel 3.2.4) bewegen kann und etwa Bewegungen vom Startpunkt parallel zu einer der Koordinatenachsen energetisch unmöglich sind.

Die Tatsache, daß mit steigender Kopplungsstärke auch die Tunnelwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit abnimmt, kann qualitativ durch die Vorstellung eines effektiven Tunnelteilchens verstanden werden, dessen Masse kopplungsabhängig wird, so daß nicht mehr nur das 'leichte' Tunnelteilchen ($\hat{c} = 0$), sondern vielmehr ein aus beiden Teilsystemen komponiertes, 'effektives' Teilchen tunnelt. Diese Vorstellung spiegelt sich in den in Kapitel 3.2.4 eingeführten 'Normalkoordinaten' wider; vernachlässigt man das Kopplungspotential in diesen 'Normalkoordinaten', so ergibt sich ein Tunnelprozeß in einem parametergleichen Doppelmuldenpotential zum $\hat{c} = 0$ Fall aber mit einer Teilchenmasse von:

$$\begin{aligned} \text{6-parametrisch} \quad \tilde{m}_x &= m_x \left(1 + \hat{c}^2 \frac{m_y}{m_x} \frac{1}{k_y^2} \right) \\ \text{3-parametrisch} \quad \tilde{m}_x &= \left(1 + \hat{c}^2 \frac{1}{\omega_{rel}^3} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Abhängigkeit der Energieaufspaltung der beiden tiefsten Energieniveaus im Doppelmuldenpotential kann durch eine quasiklassische Behandlung (Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode, WKB) abgeschätzt werden (siehe z.B. [Lan66]), wobei sich für diese Energieaufspaltung ΔE ergibt:

$$\Delta E \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \exp^{-const. \sqrt{m}} \quad (3.32)$$

Da ΔE reziprok mit der Tunnelzeit verknüpft ist, kann aus den Computersimulationen und der beobachteten Tunnelzeit dieser formal eine Energiedifferenz

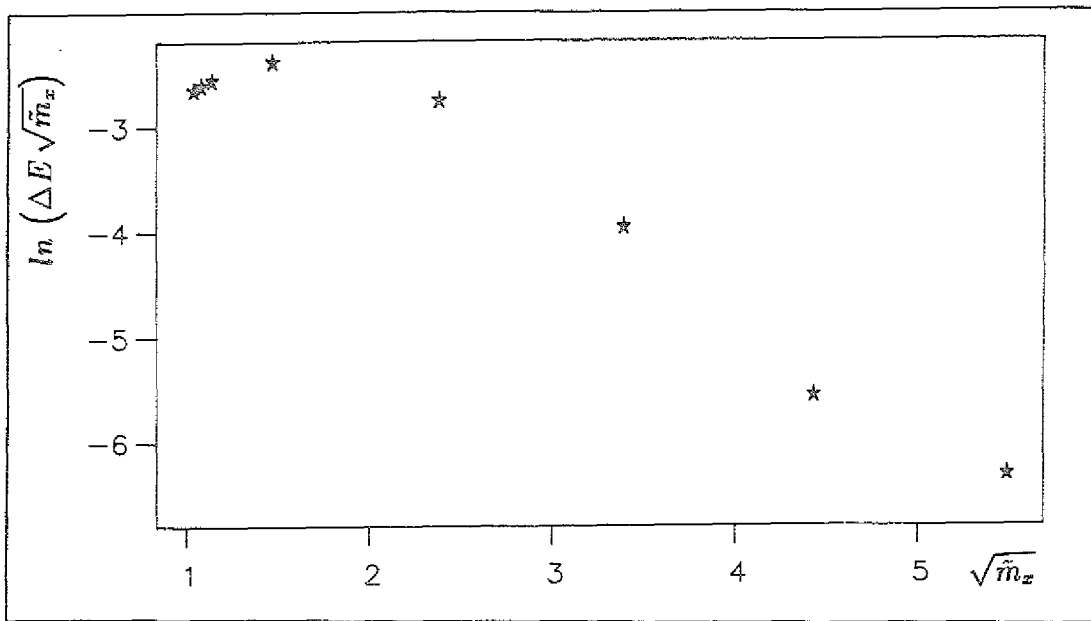


Abbildung 3.8: Zusammenhang der Energieaufspaltung (indirektes Simulationsergebnis) mit der Tunnelmasse $\tilde{m}_x$ aus Gleichung 3.31); die acht Ergebnispunkte für die acht verschiedenen $\hat{c}$ -Werte sind mit * markiert; die gestrichelte Gerade ist eine versuchte Approximation.

zugeordnet werden. (Für die großen Kopplungsparameter wird die Tunnelzeit sehr grob geschätzt, da das Propagationszeitintervall hier relativ klein ist.) Trägt man nun $\ln(\Delta E \sqrt{\tilde{m}_x})$ gegen $\sqrt{\tilde{m}_x}$ auf, so ergibt sich Abbildung 3.8.

Eingedenk der groben Abschätzung für die Tunnelzeiten der großen Kopplungsparameter kann für die letzten fünf der acht Ergebnispunkte von einem annähernd linearen Funktionszusammenhang gesprochen werden, so daß die WKB-Formel (3.32) und der aus ihr folgende Interpretationsversuch zur Quasilokalisierung qualitativ bestätigt werden. Für die Datenpunkte bei kleinen Kopplungsparametern (d.h. $\tilde{m}_x \approx 1$) ist der Anstieg in der 'Kurve' $\ln(\Delta E \sqrt{\tilde{m}_x})$ nicht auf ein Anwachsen der Energiedifferenz ΔE , sondern auf den Zuwachs von $\tilde{m}_x$ zurückzuführen; in diesem Bereich wächst die kopplungsabhängige Masse stärker als die Energiedifferenz abnimmt.⁶ Für kleine Kopplungen ist auch nicht zu erwarten, daß sich eine WKB-typische Linearität in dieser Funktion zeigt, da der WKB-Ansatz als exakten Limes den Entartungsfall besitzt: von diesem ist man bei kleinen Kopplungen weit entfernt.

Insgesamt zeigt sich die Unterdrückung des Tunnelprozesses als Folge einer

⁶Da als Startfunktion ein Gaußpaket gewählt wurde, ist die zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens in einer der Potentialmulden auch im kopplungsfreien Fall keine streng harmonische Funktion; die Definition einer Tunnelzeit ist darum auch bei $\hat{c} = 0$ mit einem gewissen Fehler behaftet - auch dieser wirkt sich in der Abbildung 3.8 für kleine Kopplungswerte aus.

mit der Kopplung wachsenden, effektiven Tunnelmasse, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit stark herabgesetzt wird. Im Einteilchenbild liegt somit eine Entartung der Energieniveaus vor. Dieser Effekt ist dabei in keinsten Weise auf die willkürliche Wahl der Oszillatorfrequenz von $\omega_{rel} \approx \omega_{tun}$ zurückzuführen; eine andere Wahl von ω_{rel} verschiebt den beobachteten Effekt lediglich im $\hat{c}$ -Parameterraum.

Läßt man allerdings bei festgehaltenem Kopplungsparameter $\hat{c}$ die Oszillatorfrequenz ins Unendliche wachsen, so nähert sich das Tunnelteilchen-Oszillator-System dem kopplungsfreien Fall. Dies wird sofort aus der Darstellung des Hamiltonoperators (3.19) in 'Normal'-Koordinaten deutlich. Da der in dieser Gleichung auftretende Kopplungsparameter $c_\omega = \hat{c}/\omega_{rel}^{3/2}$ im Limes $\omega_{rel} \rightarrow \infty$ gegen Null geht, gilt somit:

$$\lim_{\omega_{rel} \rightarrow \infty} H(\tilde{x}, \tilde{y}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\omega_{rel}}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} + V_x(\tilde{x}) + \frac{\omega_{rel}}{2} \tilde{y}^2 \quad (3.33)$$

Tunnelteilchen und Oszillator sind in diesem Limes entkoppelt. (Die Transformationsmatrix T aus Kapitel 3.2.4 wird zur Einheitsmatrix.) Diese Entkopplung der Teilsysteme ist anschaulich plausibel, da bei hoher Oszillatorfrequenz das Tunnelteilchen effektiv nur das zeitgemittelte Kopplungspotential spürt; das Zeitmittel über ein beliebig Vielfaches einer harmonischen Oszillatorschwingung ist aber Null.

Dies hat eine Konsequenz für die mögliche Frage, inwieweit die Ankopplung eines harmonischen Oszillators an ein Tunnelteilchen eine Verallgemeinerung der Situation 'Tunnelteilchen im äußeren Feld' darstellt. (Derartige Systeme sind von physikalischem Interesse beispielsweise bei der Betrachtung des Transfers von Wasserstoff in Molekülen bzw. Festkörpern oder bei makroskopischen Quantenkohärenzphänomenen.) Die dynamischen Effekte, die mit der Einführung einer klassischen, äußeren Kraft bei Ankopplung an ein Tunnelteilchen erzeugt werden, können allerdings qualitativ von denjenigen des Tunnelteilchen-Oszillator-Modells abweichen. So finden Grossmann et al. [Gro91] (unter wohldefinierten Parameterkonstellationen) eine Unterdrückung des Tunneleffektes in einem Doppelmuldensystem in einem periodischen, monochromatischen, äußeren Potentialfeld, das linear an die Tunnelkoordinate x angekoppelt ist⁷ $\sim x \sin \omega t$. Als ein Beispiel für eine derartige Tunnelunterdrückung geben Grossmann et al einen Parameterfall an, in welchem die Frequenz des äußeren Feldes ca. 50-mal größer als die Tunnelfrequenz im ungestörten Tunnelsystem ist. In einem Beobachtungszeitfenster von 20 ungestörten Tunnelperioden ($\approx 10^3$ Oszillationen des äußeren

⁷Am gleichen System finden Lin und Ballentine [Lin90] den genau gegenteiligen Effekt dazu: eine *Steigerung* der Tunnelrate durch Ankopplung an ein äußeres harmonisches Feld. Ihre methodische Behandlung des Systems geht von einer Phasenraumdarstellung des Wellenpakets aus - der Husimi Verteilung. Zu Phasenraumdarstellungen der Quantenmechanik siehe etwa die Übersichtsartikel [Hill84, Tak89]).

Feldes) verfolgen sie die Dynamik eines zur Startzeit $t = 0$ in einer der Potentialmulden lokalisierten Gaußpakets. Als Ergebnis der Simulation⁸ stellen sie fest, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens in der anfangs gewählten Potentialmulde während der gesamten Propagationszeit nie unter 98% fällt, und somit das Tunnelteilchen in dieser Potentialmulde durch das äußere Feld lokalisiert ist. („This surprising effect is achieved by tuning the driving force to a suitable chosen frequency in the vicinity of an exact crossing of those two Floquet states that correspond to the ground-state doublet of the unperturbed double well.“[Gro91])

Dieser Effekt, der durch die Methodik einer Floquet-Dynamik anschaulich schwer zu interpretieren ist, ist innerhalb des quantenmechanischen Tunnelteilchen-Oszillator-Modells aufgrund der verschwindenden, effektiven Kopplung bei hohen Oszillatorfrequenzen nicht enthalten, so daß die beobachtete Tunnelunterdrückung bei Grossmann et al als halbklassischer Effekt ohne quantenmechanisches Pendant zu bezeichnen ist.

3.3.2 Delokalisierungsartige Effekte

Anders als bei dem in Kapitel 3.3.1 untersuchten Fall wird nun ein Startwellenpaket definiert, das von der gewählten Kopplungsstärke $\hat{c}$ nur über den Renormalisierungs-Term (und d.h. schwach) abhängt. $\Psi(x, y, t = 0)$ ist in diesem Fall (II, siehe Gleichung (3.20)) als Produkt gebildet aus der Oszillator-Grundzustandsfunktion und der Differenz der beiden tiefsten Eigenfunktionen des Doppelmuldenpotentials (mit Renormalisierungs-Potential)

Im Limes einer gegen Null strebenden Kopplungsstärke liegt damit ein ruhender Oszillator und ein ungestörter, idealer Tunnelprozeß vor. Bei anwachsender Kopplung wird der Oszillator aus dieser Ruhelage herausgetrieben werden, und es ist zu erwarten, daß die Amplitude seiner Auslenkung (bzgl. des Ortserwartungswertes) monoton mit der Kopplungsstärke wächst. In diesem Sinne kann durch die gewählte Anfangsbedingung das Tunnelteilchen als ‘treibende Kraft’ im System verstanden werden. (der umgekehrte Fall wird im nächsten Paragraphen behandelt.)⁹

⁸Methodisch verfolgen Grossmann et al das quantenmechanische Wellenpaket jedoch nicht im Ortsraum, sondern verwenden - durch die periodische Kraftfunktion nahegelegt - eine Darstellung der Wellenfunktion in der Floquet-Basis [Shir65, Bar77, Cas89]. Die ‘Beobachtung’ der Wellenfunktion erfolgt entsprechend ‘stroboskopisch’ mit der Frequenz der äußeren Kraft: der Zeitentwicklungsoperator U für die Propagation über eine Oszillatorperiode erzeugt dabei eine diskrete, rekursive Abbildung. Die Eigenzustände dieses Operators bilden die Floquet-Basis. Die Unterdrückung des Tunnelprozesses korreliert mit einer Entartung der Floquet-Eigenwerte (Quasienergien) bei gewissen Amplituden- und Frequenzwerten.

⁹Wählte man als Startwellenpaket das Produkt beider Grundzustandsfunktionen, so würde aufgrund der bilinearen Kopplung - unabhängig vom Wert $\hat{c}$ - der Wellenpaketschwerpunkt $((x), (y))$ stets bei $(0,0)$ bleiben.

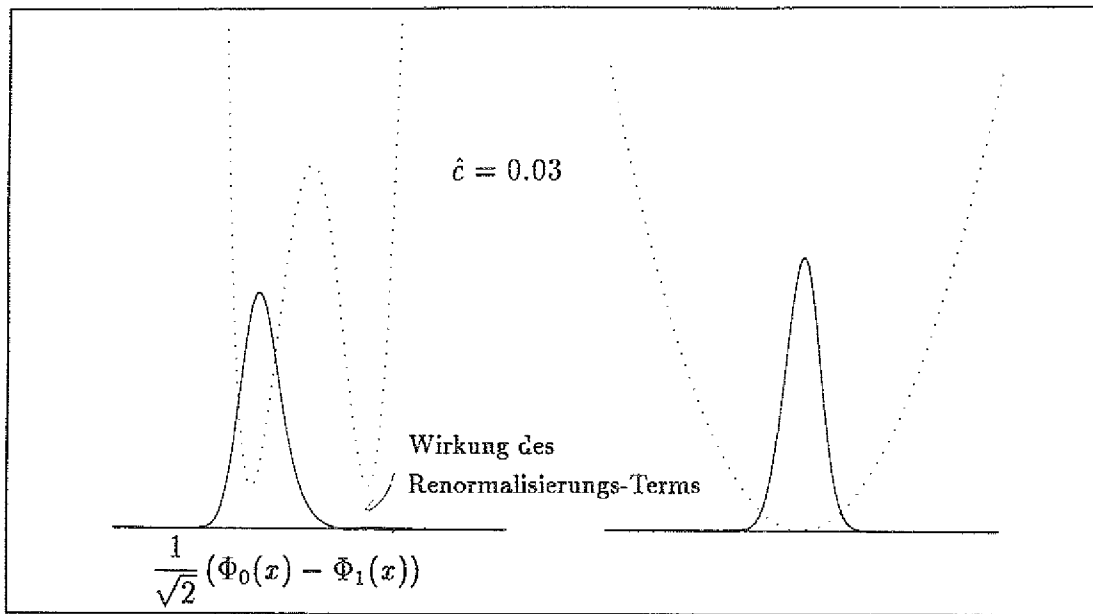


Abbildung 3.9: Startkonfiguration im Fall II 3.20; die Startwellenfunktion ist das Produkt der beiden abgebildeten Wellenfunktionen

Die gewählten Parameter für die Simulationsläufe sind:

$$D = 0.75 \quad \omega_{rel} = 0.03 \quad y_0 = 0$$

$$\hat{c} \in \{0.005, 0.01, 0.015, 0.02, \dots, 0.065, 0.07\}$$

Die y -Koordinate des 2-dimensionalen Potentialminimums variiert dementsprechend zwischen $1/6 \sqrt{8D}$ für $\hat{c} = 0.005$ und $7/3 \sqrt{8D}$ für $\hat{c} = 0.07$, so daß das Wellenpaket sich unter $\hat{c}$ -Variation immer weiter von diesem Minimum entfernt und somit die Gesamtenergie des Systems wächst. Die beiden Abbildungen 3.10 a) und b) zeigen die Resultate (für einige, ausgewählte $\hat{c}$ -Werte) für den Ortserwartungswert $\langle x \rangle(t)$, die Ortsunschärfe $\Delta_x(t)$ und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens im linken Halbraum $W_{qm,left}(t)$.

Beide Abbildungen zeigen, daß die bei kleiner Kopplungsstärke noch zu beobachtende Periodizität des Tunnelprozesses sich zunehmend auflöst und alle drei betrachteten Größen bei großer Kopplung nach kurzer Propagationszeit nahezu gegen eine Konstante laufen; der Ortserwartungswert geht dabei gegen einen Wert, der geringfügig unter Null liegt, $\Delta_x(t)$ geht gegen einen 'Maximalwert', der $\max\{\Delta_x(t) | \hat{c} = 0\}$ entspricht und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit strebt gegen einen Wert etwas größer als 0.5.

Diese Resultate zusammen lassen zwar die allgemeine Schlußfolgerung einer Delokalisierung des Wellenpakets in x -Richtung zu, zeigen aber nicht an, in welcher Form diese Delokalisierung im Einzelnen erscheint: das Wellenpaket könnte homogen über einen großen x -Bereich ausgedehnt sein oder aber sich in mehrere

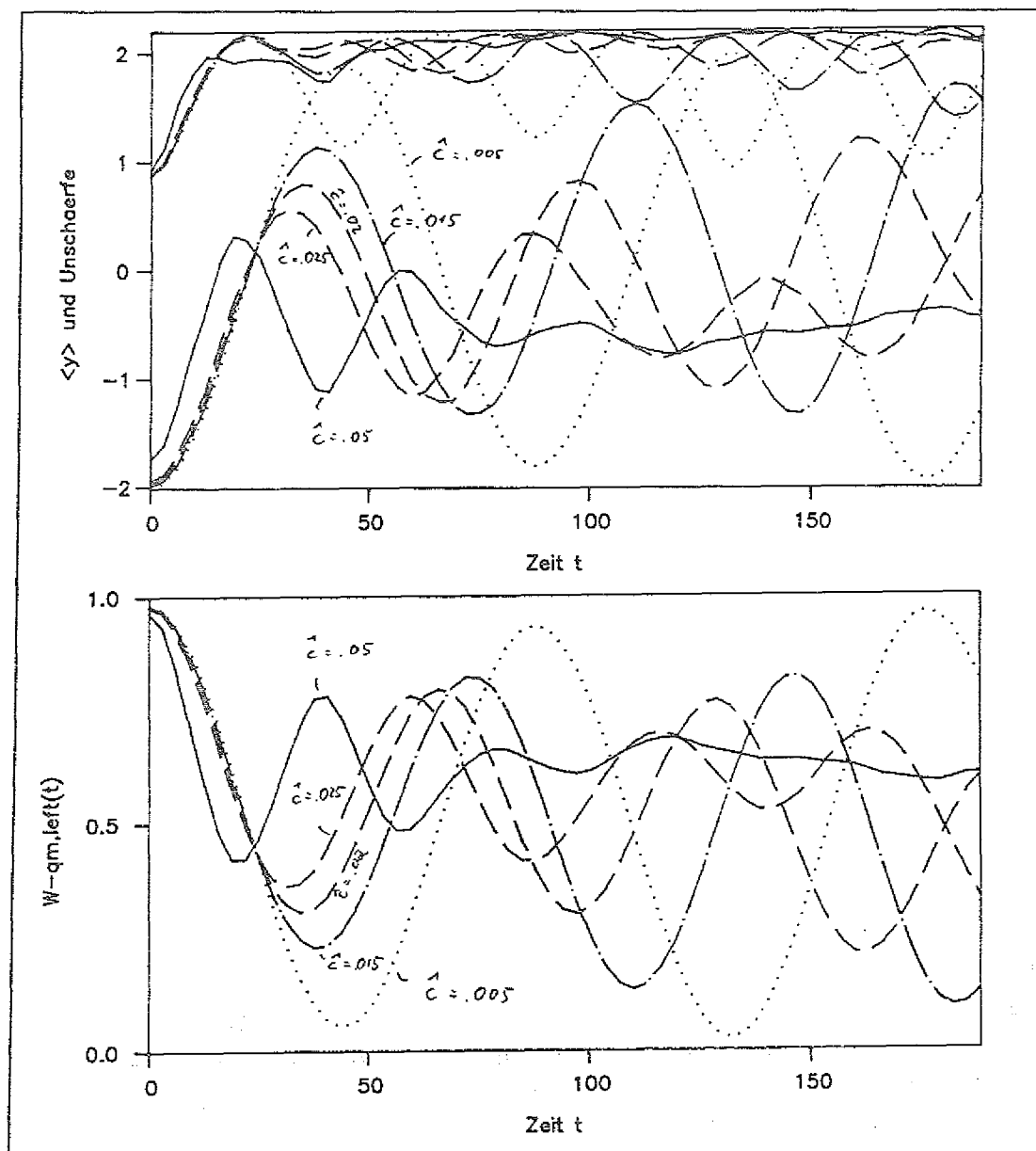


Abbildung 3.10: Ortserwartungswert und -unschärfe des Tunnelteilchens (oben) sowie Aufenthaltswahrscheinlichkeit im linken Halbraum (unten) für die Kopplungsparameter $\hat{c} = 0.005, 0.015, 0.02, 0.025, 0.05$

'Teilpakete' zerlegt haben. Aufschluß geben eine Folge von Momentaufnahmen des 2-dimensionalen Wellenpakets in seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_t|^2$; beispielhaft ist hier die Dynamik für $\hat{c} = 0.052$ herausgegriffen (Abbildung 3.11)¹⁰

In x -Richtung liegt dementsprechend eine Zweiteilung des Wellenpakets vor, wobei die Maxima in $\rho_{qm}(x, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dy |\Psi(x, y, t)|^2$ offensichtlich mit den Potentialminima korrelieren, d.h. $\rho_{qm}(x, t)$ geht nach kurzer Zeit in eine um $x = 0$ nahezu symmetrische Verteilung über, die sich nur noch schwach zeitlich ändert.

In y -Richtung hingegen ist ein fortschreitender Teilungsprozeß des Wellenpakets zu beobachten, da sich in $\rho_d(y, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, y, t)|^2$ eine Vielzahl kleinerer Maxima bildet, so daß hier eher die Tendenz zu einer homogenen Wahrscheinlichkeitsverteilung besteht.

Betrachtet man das Höhenlinienbild des Gesamtpotentials für die entsprechenden Parameterwerte (Abbildung 3.12), so ist zu erkennen, daß sich das Wellenpaket nach einem ersten Tunneldurchgang durch die Barriere klassisch in dem Sinn verhält, daß es den klassisch-energetisch erlaubten Bewegungsbereich nicht mehr verläßt.

Die Erklärung für dieses Phänomen der Wellenpaket-Zersplitterung findet man, wenn man sich das Eigenwert- und Eigenvektorverhalten des Hamiltonoperators in Abhängigkeit von $\hat{c}$ näher anschaut. Abbildung 3.13 zeigt die tiefsten 30 Eigenwerte (= 2d-Niveaus) in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter.

In dieser Darstellung ist deutlich ein Gebiet zu erkennen, in dem sich die Energieniveaus zu kreuzen scheinen (level-crossings) oder sich zumindest sehr nahe kommen (avoided crossings), an das sich ein Gebiet paarweiser Entartung für große $\hat{c}$ anschließt. Durch das gewählte Frequenzverhältnis $2 < \omega_{tun}/\omega_{rel} < 3$ ist folgende Struktur der Eigenwerte für $\hat{c} = 0$ gegeben: Die drei tiefsten Eigenfunktionen entsprechen dem Produkt aus dem Doppelmulden-Grundzustand und den Oszillatoreigenfunktionen $n = 0, 1, 2$. Die vierte Eigenfunktion hingegen ist aus dem ersten Anregungszustand der Doppelmulde und der Oszillatorfunktion $n = 0$ gebildet. Da weiterhin der zweite Anregungszustand der Doppelmulde erst in einem großen energetischen Abstand folgt,

$$\frac{e_{tun}^{\nu=2} - e_{tun}^{\nu=0}}{\omega_{rel}} \approx 21.2 \quad (3.34)$$

gilt für die Reihenfolge der Eigenfunktionen im Gesamtpotential (ν : Doppelmulden-Quantenzahl, n : Oszillator-Quantenzahl):

¹⁰Die relative Größe von $|\Psi_t|^2$ ist in dieser 'Grau-Abbildung' nur schwer auszumachen; aber vielleicht ist die Bemerkung hilfreich, daß jede Momentaufnahme der Dichte in ihrer Struktur annähernd angesehen werden kann als eine Kombination 'einfacher Hügel' ('Zuckerhutlandschaft').

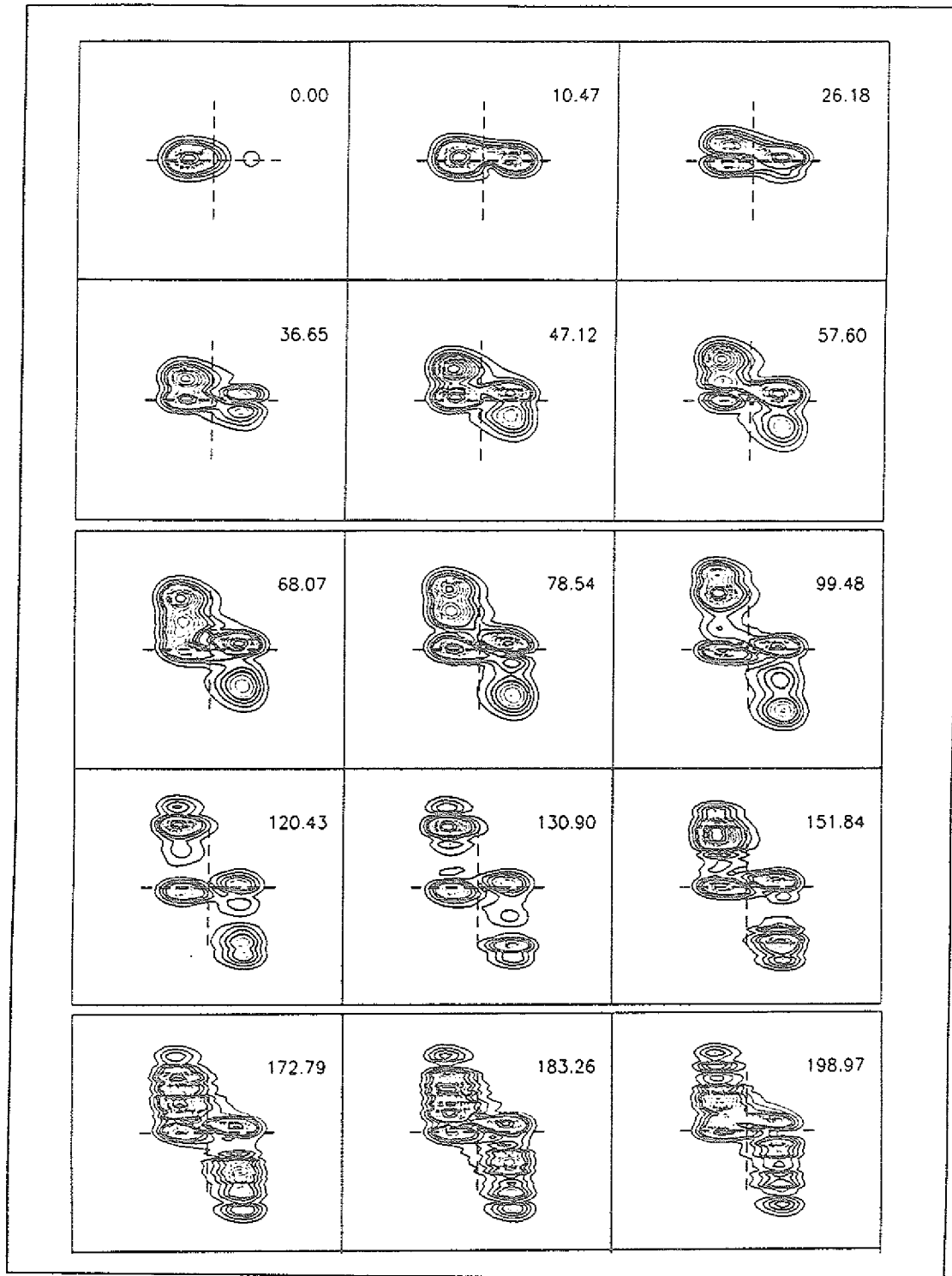


Abbildung 3.11: Momentaufnahmen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des 2-dimensionalen Wellenpakets für $\hat{c} = 0.052$; horizontal = x-Achse (Tunnelteilchen), vertikal = y-Achse (Oszillator); die Zahlen in jedem Bild geben die momentane Zeit an (vgl. $T_{osz} = 209.4$).

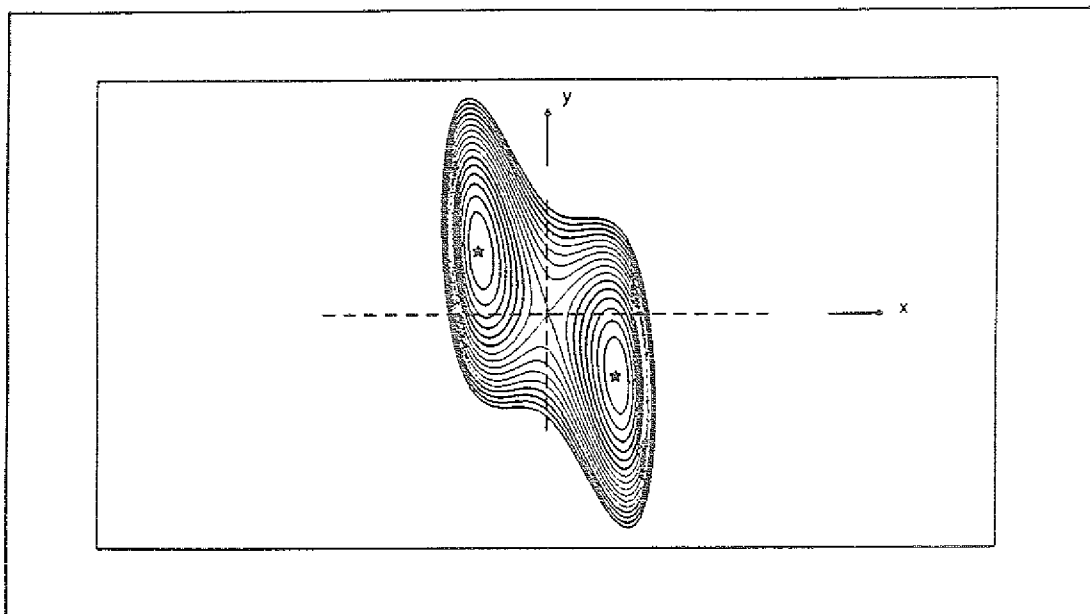


Abbildung 3.12: Höhenlinienbild des Gesamtpotentials für $\hat{c} = 0.052$, $D = 0.75$, $\omega_{rel} = 0.03$; die * geben die Orte der Potentialminima (Wert = 0) an. Die horizontale Achse ist die Tunnelkoordinate, die vertikale Achse die Oszillatorkoordinate; die Abbildung ist 'gestaucht' im Verhältnis 2:1; dies deuten die strichlierten Achsen an.

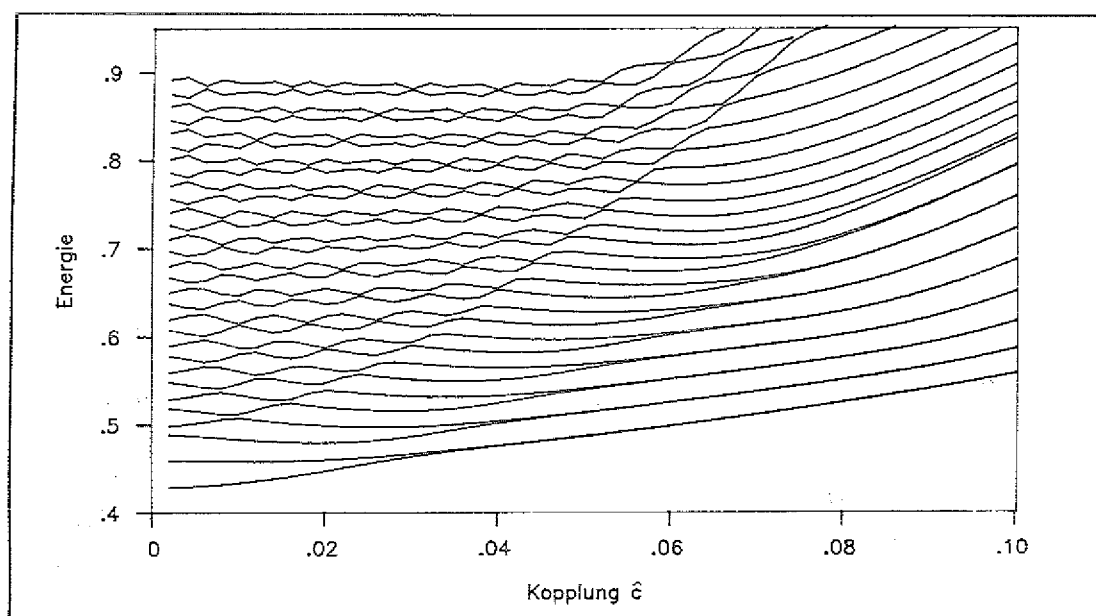


Abbildung 3.13: Eigenwerte für TOM ($D = .75$, $\omega_{rel} = 0.03$) als Funktion der Kopplung.

	$n =$											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ...
$\nu = 0$	1	2	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21 ...
1	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26 ...
2	40	43	46	...								

Abbildung 3.14 gibt die ersten sechs Eigenfunktionen bei $\hat{c} = 0$ in einem Höhenlinienbild wieder.

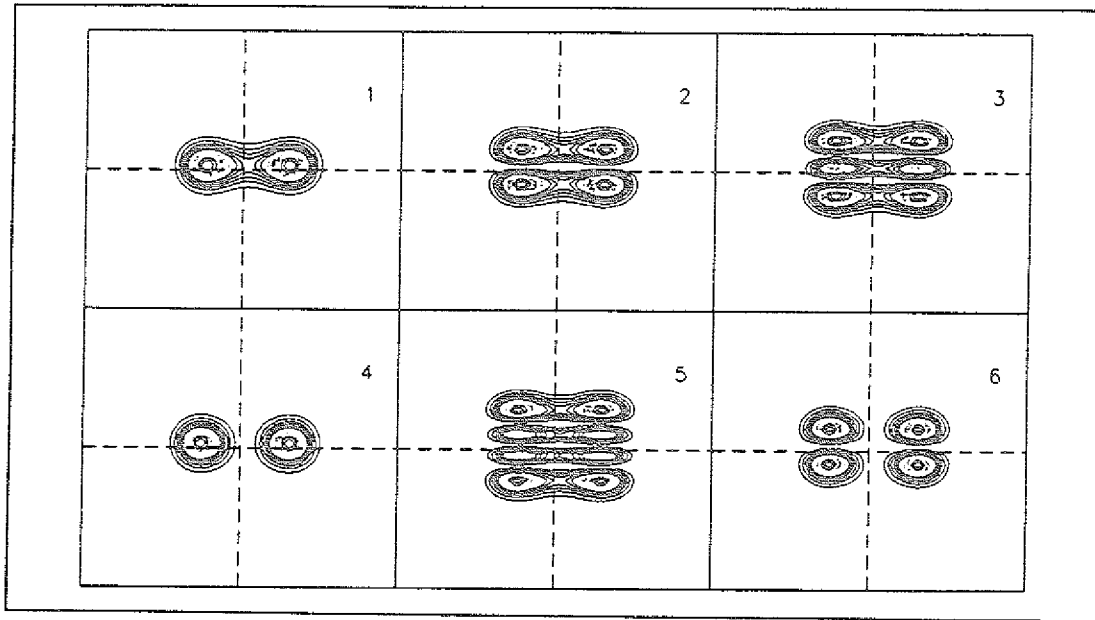


Abbildung 3.14: Erste sechs Eigenfunktionen für $\hat{c} = 0$ als Höhenliniendarstellung. $D = .75$, $\omega_{rel} = 0.03$

Das gewählte Startwellenpaket ist damit eine gleichgewichtige Linearkombination aus den Eigenfunktionen 1 und 4.

Ein auffallendes Charakteristikum des Energieniveauverhaltens in Abbildung 3.13 ist die 'Zweiteilung' der Energie-Kopplungs-Ebene in zwei Gebiete. Getrennt werden diese durch eine parabolische 'Grenzlinie', die bei $\hat{c} = 0$ bei dem Energieniveau $(\nu, n) = (1, 0)$ startet. Alle höheren Energieniveaus mit $(\nu = 0, n \geq 3)$ durchdringen diese 'Grenzlinie' in der typischen Form eines 'avoided crossing', wohingegen die Niveaus mit $(\nu = 1, n \geq 1)$ selbst wiederum parabolisch ansteigende 'Sub-Grenzlinien' ausbilden. Abbildung 3.15 zeigt beispielhaft das 'avoided crossing' der 2d-Energieniveaus 4 ($\hat{c} = 0: (1, 0)$) und 5 ($\hat{c} = 0: (0, 3)$). (Diese Abbildung ist eine Detailaufnahme der Abbildung 3.13.)¹¹ Unterhalb des 'avoided crossing'-Gebiets liegt das Gebiet paarweiser Entartung. Beides zusammen

¹¹Verfolgt man die Entwicklung der Eigenfunktion auf einem Energiezweig, so ist in der Nähe des 'Kreuzungspunktes' eine sehr abrupte Änderung in der Form der Wellenfunktion festzustellen. Dagegen ist die Struktur der Wellenfunktion 'formerhaltend', wenn man sie auf sich kreuzenden Linien verfolgt. Dies ist durch die kleinen Höhenlinienbilder der Eigenfunktionen

genommen heißt dies, daß unterhalb der parabolischen Grenzlinie nur solche Energieniveaus anzutreffen sind, die für $\hat{c} = 0$ die Doppelmuldenquantenzahl $\nu = 0$ besaßen. Die beiden Doppelmuldenquantenzahlen $\nu = 0$ und $\nu = 1$ teilen somit alle Eigenfunktionen in zwei Symmetrieklassen, wobei ein 'avoided crossing' für zwei Eigenfunktionen verschiedener Klassen und eine Entartung für je zwei Eigenfunktionen derselben Symmetrieklasse auftritt.

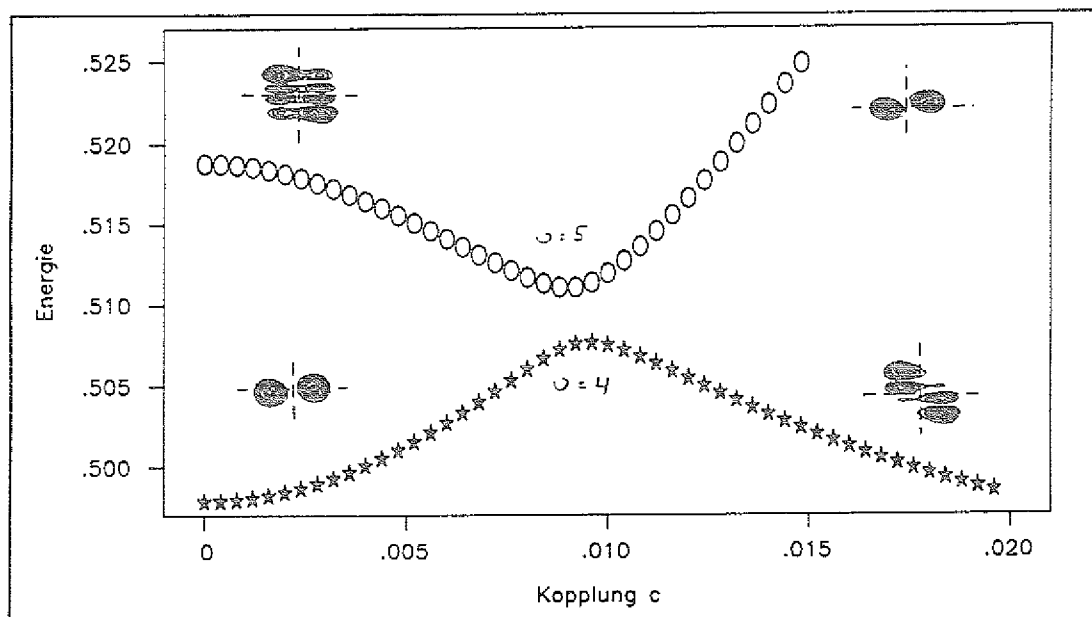


Abbildung 3.15: Detailaufnahme der Abbildung 3.13: 'avoided crossing' der Energieniveaus 4 und 5 als 'Umnummerierungsproblem', siehe Text.

Im Gegensatz zum $(1,0)$ -Niveau mit seinem parabolischen Verlauf steigt das $(0,0)$ -Niveau hingegen nur schwach an und entartet asymptotisch mit dem $(0,1)$ -Niveau. Dieses Verhalten läßt sich durch störungstheoretische Überlegungen interpretieren. Betrachtet man das Renormalisierungspotential $V_+ = \hat{c}^2/(2\omega_{rel})x^2$ als Teil des Tunnelsystems, so zeigen die Eigenwerte in dieser $\hat{c}$ -abhängigen Doppelmulde in erster Näherung eine quadratische Abhängigkeit vom Kopplungsparameter. Dies ist das Verhalten des Energieniveaus $(1,0)$ in Abbildung 3.13. Für die Energieniveaus $(0,0)$ und $(0,1)$ hingegen wird diese parabolische Abhängigkeit vom Kopplungsparameter durch die bilineare Kopplung $\hat{c}xy$ stark gestört. Dies zeigt eine Störungsrechnung zweiter Ordnung (die erste Ordnung ist Null aufgrund der Bilinearität). Für ein Energieniveau $(0, n^*)$ lautet der energetische

in den Ecken der Abbildung 3.15 angedeutet. Das 'avoided crossing' ist insofern nur ein 'Umnummerierungsproblem' der Eigenwerte. In diesem Sinn wird im weiteren der Sprachgebrauch eines 'Durchdringens' verwendet.

Störungsterm:

$$\sum_{(\nu, n) \neq (0, n^*)} \frac{|\langle \nu n | \hat{c} x y | 0 n^* \rangle|^2}{(e_0(\hat{c}) + \omega_{rel}(n^* + 1/2)) - (e_1(\hat{c}) + \omega_{rel}(n + 1/2))} \quad (3.35)$$

Da die Doppelmuldenquantenzahl ν auf die Menge $\{0, 1\}$ beschränkt gedacht werden kann, schrumpft die Summenbildung im Fall $n^* = 0$ auf einen und im Fall $n^* = 1$ auf zwei Summanden zusammen. Da die Energiedifferenz $e_1(\hat{c}) - e_0(\hat{c})$ größer als ω_{rel} ist, sind die Energiekorrekturen in jedem Fall negativ. Für $n^* = 1$ ist diese Energieabsenkung (bei der gewählten Barrierenhöhe) etwa viermal so groß wie diejenige für $n^* = 0$ und liegt in der Größenordnung des parabolischen Zuwachses aufgrund des Renormalisierungsterms, so daß sich beide 'Störungen' kompensieren. Dies ist in Abbildung 3.13 zu erkennen: für kleine $\hat{c}$ ist das Energieniveau $(0,1)$ nahezu konstant. Nimmt man diese störungstheoretischen Überlegungen mit dem 'avoided crossing'-Phänomen zusammen, so ist damit die prinzipielle Struktur der Abbildung 3.13 erklärt.

Die Struktur der 'avoided crossings' führt nun dazu, daß das Energieniveau 4 für $\hat{c} = 0$ alle höheren Energieniveaus mit verschiedener Doppelmuldenquantenzahl (d.h. $\nu = 0$) durchdringt; bei dem Kopplungswert $\hat{c} = 0.052$ etwa (siehe Abbildung 3.13) ist es das 19. Energieniveau geworden. Zwar sind die für $\hat{c} = 0$ definierten Quantenzahlen ν und n für $\hat{c} \neq 0$ nicht mehr wohldefiniert, aber es kann die Frage nach dem Gewichtsanteil der jeweiligen $\hat{c} = 0$ Eigenfunktion innerhalb einer beliebigen, anderen Wellenfunktion gestellt werden.

Sei $\Psi_k(x, y; \hat{c})$ die k -te Eigenfunktion des Systems bei Kopplung $\hat{c}$; Ψ_k kann dann wie folgt repräsentiert werden:

$$\Psi_k(x, y; \hat{c}) = \sum_{\nu} \sum_n g_{\nu n}^{(k)} \phi_{\nu}(x) u_n(y) \quad (3.36)$$

$$\text{mit } H_x \phi_{\nu} = e_{\nu} \phi_{\nu}$$

$$H_y u_n = \omega_{rel}(n + 1/2) u_n$$

$$(\text{bei } \hat{c} = 0 \text{ gilt : } \forall k \exists \nu^* \exists n^* : |g_{\nu^* n^*}^{(k)}| = 1)$$

Das Gewicht $g_{\nu^*}^{(k)}$ der ν^* -ten Doppelmulden-Eigenfunktion in Ψ_k kann definiert werden als:¹²

$$g_{\nu^*}^{(k)} = \| \langle \phi_{\nu^*} | \Psi_k \rangle_x \|_y \quad (3.37)$$

und analog

$$g_{n^*}^{(k)} = \| \langle u_{n^*} | \Psi_k \rangle_y \|_x \quad (3.38)$$

Es gilt dann:

$$\sum_{\nu^*} g_{\nu^*}^{(k)2} = 1 \quad \sum_{n^*} g_{n^*}^{(k)2} = 1 \quad (3.39)$$

¹²Die Indizierung mit x bzw. y soll andeuten, über welche Koordinate das jeweilige Skalarprodukt ausgeführt wird.

Nachstehende Tabelle gibt die Gewichte $g_0^{(k)}$ und $g_1^{(k)}$ für den Fall $\hat{c} = 0.052$ an (Doppelmuldenbasis mit Renormalisierungs-Term).¹³

k=	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$g_0^{(k)}$	.54	.54	.55	.55	.58	.57	.65	.58	.68	.58	.62	.57
$g_1^{(k)}$	.42	.42	.41	.41	.38	.39	.31	.38	.29	.37	.33	.38
k=	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$g_0^{(k)}$	.58	.55	.55	.53	.53	.48	.21	.51	.52	.45	.30	.50
$g_1^{(k)}$	.37	.39	.39	.41	.40	.46	.78	.42	.41	.48	.68	.43

Die 19. Eigenfunktion erweist sich somit als erste Eigenfunktion, für die das Gewicht der ersten Doppelmuldeneigenfunktion dominant ist, was auf ihren 'Ursprung' bei $\hat{c} = 0$ verweist. Die Zerteilung des Wellenpakets in x -Richtung und die vielfache Zersplitterung in y -Richtung haben in der Tatsache eben dieses 'Durchdringens' der Wellenfunktion ihre Ursache: Der Überlapp des Startwellenpakets $\sim ((0,0) - (1,0))$ mit jener Eigenfunktion, die sich aus dem $(1,0)$ -Zustand bei $\hat{c}$ -Variation entwickelt, bleibt sehr groß, wobei die Energiedifferenz zum Grundzustand anwächst. Für $\hat{c} = 0.052$ zeigt sich beispielsweise das in Abbildung 3.16 wiedergegebene Energiespektrum des Startwellenpakets. In die Dynamik sind dementsprechend nur eine kleine Zahl von 2d-Eigenfunktionen involviert.

Der konkrete Ablauf kann nun so verstanden werden: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(x, y, t)|^2$ ergibt sich in der Energiebasis zu:

$$|\Psi(x, y, t)|^2 = \sum_{k,n} c_k c_n^* \Psi_k \Psi_n^* e^{i(E_n - E_k)t} \quad (3.40)$$

Da die größten Energiedifferenzen (und damit kleinsten Zeitskalen) innerhalb des relevanten Spektrums relativ zu E_{19} gegeben sind, sind für die Dynamik nahe $t = 0$ zunächst solche Summanden in (3.40) wesentlich, in denen die Eigenfunktion Ψ_{19} (dominantes Gewicht $g_1^{(k)}$) mit einer Eigenfunktion mit einem dominanten Gewicht $g_0^{(k)}$ verbunden ist. Durch diese Summanden wird der Tunnelprozeß gesteuert, der allerdings nicht vollständig verläuft, da die Gewichte nicht gleichverteilt sind: das Wellenpaket teilt sich in zwei Anteile symmetrisch zur Potentialbarriere. An der nächst größeren Zeitskala sind die tiefen Energieniveaus beteiligt, die zu Eigenfunktionen (dominantes Gewicht $g_0^{(k)}$) korrespondieren, in denen durch eine Vielzahl von Oszillatoranregungen eine Zersplitterung des Pakets in y -Richtung erfolgt, wodurch sich die Höhenlinienbilder der Abbildung 3.11 qualitativ erklären. Die jetzt nur noch minimal auftretenden zeitlichen

¹³Ob als Darstellungsbasis die Doppelmulden-Eigenfunktionen mit oder ohne Renormalisierungs-Potential benutzt werden, ändert die absoluten Gewichtsahlen nur leicht. Qualitativ ist keine Änderung damit verbunden.

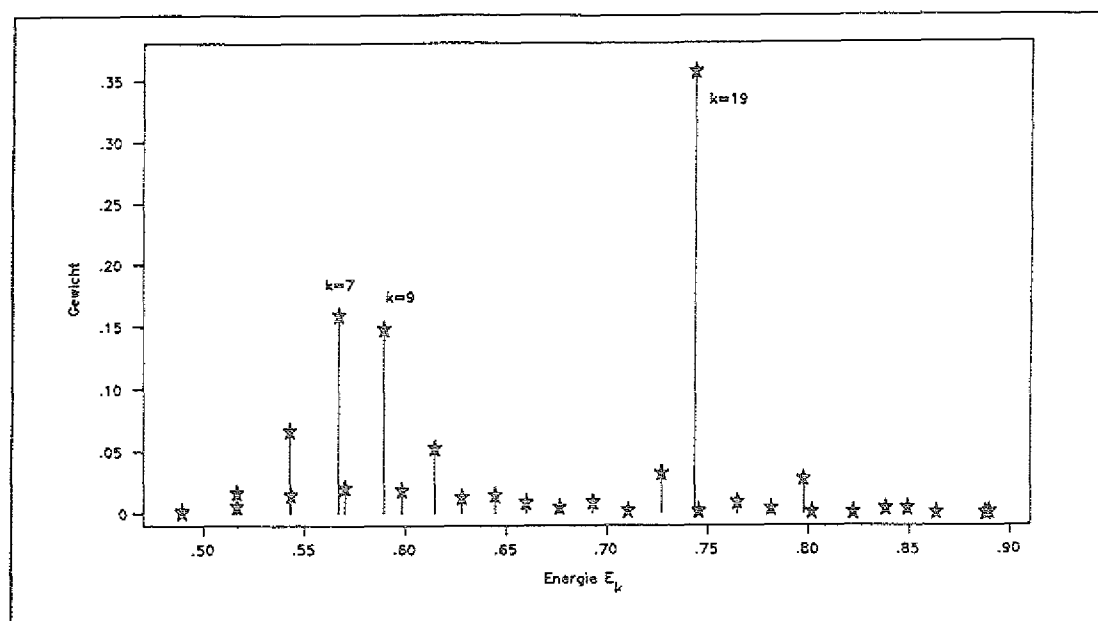


Abbildung 3.16: Gewichtsspektrum des Startwellenpakets bei $\hat{c} = 0.052$

Änderungen an der Form dieses delokalisierten Pakets, vorwiegend die Zweiteilung in x -Richtung, entspringt dem in Kapitel 3.3.1 untersuchten Effekt einer Unterdrückung der Tunnelwahrscheinlichkeit aufgrund der Kopplung, nur das jetzt dasselbe Argument nicht für das Gesamtpaket, sondern seine 'Einzelteile' angewandt wird.

3.3.3 Zur 'adiabatischen Landkarte'

Im Hinblick auf die in Kapitel 4 & 5 am gleichen Beispielsystem behandelten stochastischen Quanten-Molekular-Dynamiken, die einen Versuch zur Beschreibung nicht-adiabatischer Effekte darstellen, sollen an dieser Stelle auch solche Startkonfigurationen des Wellenpakets betrachtet werden, in denen nicht wie in Kapitel 3.3.2 das Tunnelteilchen, sondern vielmehr der anfänglich ausgelenkte Oszillator die 'treibende Kraft' im System darstellt. In diesem Fall soll also davon ausgegangen werden, daß der Oszillator zur Zeit $t = 0$ einen Ortserwartungswert ungleich Null besitzt und sich das Tunnelteilchen relativ dazu im lokalen Grundzustand (zur formalen Definition siehe Kap. 4) befindet. Das effektive Potential, auf das sich die Bezeichnung 'lokaler Grundzustand' bezieht, ist definiert durch (siehe auch Kapitel 3.2.3: 'adiabatisches Potential')

$$V_{eff}(t = 0) = V(x, \langle y \rangle (t = 0)) \quad (3.41)$$

Die Ausgangsposition für das Startwellenpaket ist graphisch in Abbildung 3.17 skizziert.

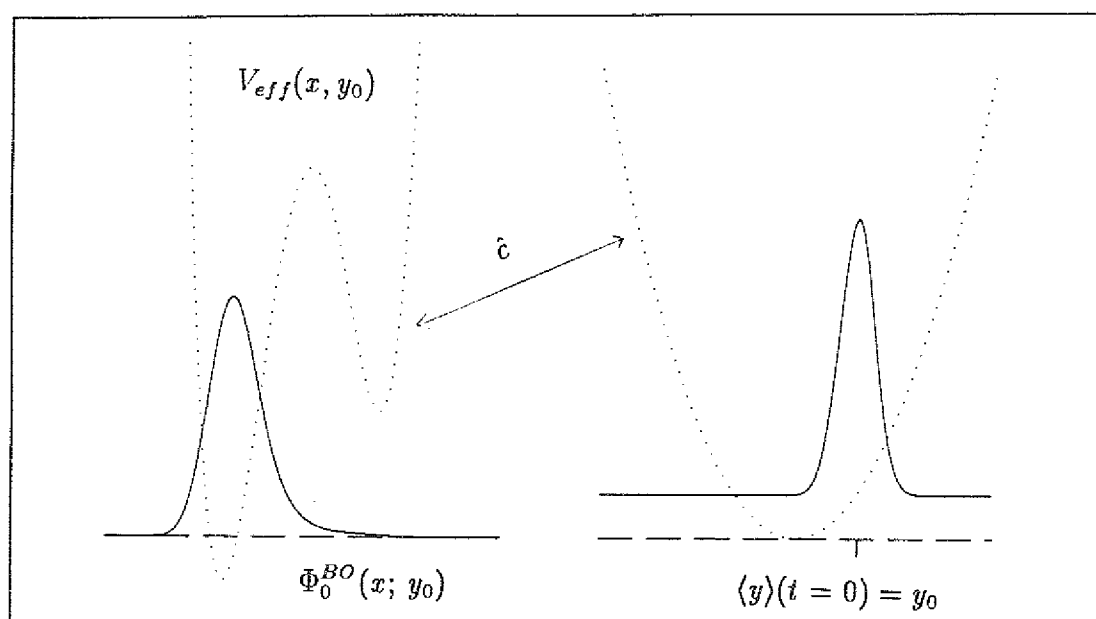


Abbildung 3.17: Startkonfiguration des Wellenpakets im Fall III (Gleichung 3.20); das Wellenpaket des Tunnelteilchens entspricht dem relativ zu $\langle y \rangle(t=0)$ definierten, lokalen Grundzustand.

Die Frage nach einem adiabatischen bzw. nicht-adiabatischen Verhalten wird in diesen numerisch exakten Rechnungen durch folgendes Vorgehen quantifiziert: Zu jedem Zeitpunkt der Propagation ist durch die Wellenfunktion $\Psi_t = \Psi(x, y, t)$ auch der Ortserwartungswert $\langle y \rangle(t)$ des Oszillators definiert. Dieser 'lokale' (logisch korrekter: temporäre) Wert definiert ein effektives Born-Oppenheimer-Potential gemäß Gleichung (3.41). Die Eigenzustände des Tunnelteilchens $\Phi_\nu^{(BO)}(x; \langle y \rangle(t))$ in diesem Potential sind zu berechnen und der Überlapp b_ν dieser Funktionen mit dem momentanen Wellenpaket zu ermitteln:

$$b_\nu = \| \langle \Phi_\nu^{(BO)} | \Psi_t \rangle_x \|_y^2 \quad (3.42)$$

Bei der gewählten Startfunktion gilt also: $b_0(t=0) = 1$.

Es wird nun untersucht, in welcher Weise die Systemdynamik in Abhängigkeit von den Parametern ω_{rel} und $\hat{c}$ die zeitliche Entwicklung der Born-Oppenheimer-Koeffizienten (Gewichte) b_ν beeinflusst. Im allgemeinsten Sinn kann 'adiabatisches Verhalten' dabei als Nicht-Zeitabhängigkeit dieser BO-Gewichte definiert werden; der Ausgangspunkt 'lokaler Grundzustand' ist insofern ein Spezialfall, d.h. nicht zwingend für die Untersuchung adiabatischen Verhaltens, aber ein physikalisch plausibler.

Innerhalb des durch ω_{rel} und $\hat{c}$ aufgespannten Parameterraums werden nun drei 'Schnitte' gelegt, auf denen die Systemdynamik studiert werden soll: Für drei verschiedene Werte ω_{rel} (.03, .05, .07) wird die Kopplung zwischen $\hat{c} = .005$ und $\hat{c} = .07$ variiert. Der Ortserwartungswert des harmonischen Oszillators zur Zeit

$t = 0$ wird dabei identisch auf $\langle y \rangle(t = 0) = \sqrt{8D} = x_{\min}$ gesetzt. (D ist wieder als $D = .75$ gewählt.) Da die Minima des Gesamtpotentials linear mit $\hat{c}$ wachsen, ändert sich bei $\hat{c}$ -Variation die Lage des Oszillators relativ zu diesen Minima: Für $\hat{c} < \omega_{rel}$ liegt der Oszillator-Ortserwartungswert 'oberhalb', für $\hat{c} > \omega_{rel}$ 'unterhalb' dieser Minima. Die folgende Seite zeigt beispielhaft für die Frequenzwerte $\omega_{rel} = 0.03$ und $\omega_{rel} = 0.07$ das Ergebnis dieser Simulationsläufe für den Oszillatorerwartungswert $\langle y \rangle(t)$ sowie den Zeitverlauf des BO-Grundzustandgewichts $b_0(t)$ für einige der verwendeten Kopplungsparameter (Abbildung 3.18). Die Propagationszeit ist dabei jeweils das doppelte der charakteristischen Oszillatorzeit; aufgetragen sind die Ergebnisse über der 'normierten' Zeit t/T_{osz} .

Diesen Dynamiken ist gemeinsam, daß oberhalb der Parameterdiagonalen $\hat{c} = \omega_{rel}$ (also $y_0 = y_{\min}$) keine Nulldurchgänge des Oszillators mehr stattfinden und die Bewegung des Tunnelteilchens mit steigender Kopplung zunehmend adiabatisch verläuft. Das Tunnelteilchen führt in diesen Parameterbereichen nur noch kleine Schwingungen in *einer* Potentialmulde aus: das Tunneln ist durch die Kopplung unterdrückt. Dies entspricht qualitativ dem in Kapitel 3.3.1 behandelten Fall. Unterhalb der Parameterdiagonalen liegt demgegenüber ein Gebiet nicht-adiabatischen Verhaltens vor. Benutzt man als Charakterisierung der Nicht-Adiabatizität die Schwankung¹⁴ $V(b_0)$ des lokalen Grundzustandgewichts sowie das Maximum ($\stackrel{\text{def}}{=} \max_0$) von $(1 - b_0)$ innerhalb der Propagationszeit, so ergeben sich für die drei Frequenzwerte ω_{rel} und die verwendeten 14 Kopplungsparameter die in der folgenden Tabelle festgehaltenen Werte.

¹⁴Die Schwankung einer Funktion $f(x)$ mißt die absolute Variation der Funktionswerte bezüglich einer Diskretisierung des Definitionsbereichs: $V(f) = \sum_{n=1}^N |f(x_n) - f(x_{n-1})|$. Existiert der Grenzwert für alle möglichen Zerlegungen des Definitionsbereichs, so wird f von beschränkter Variation genannt.

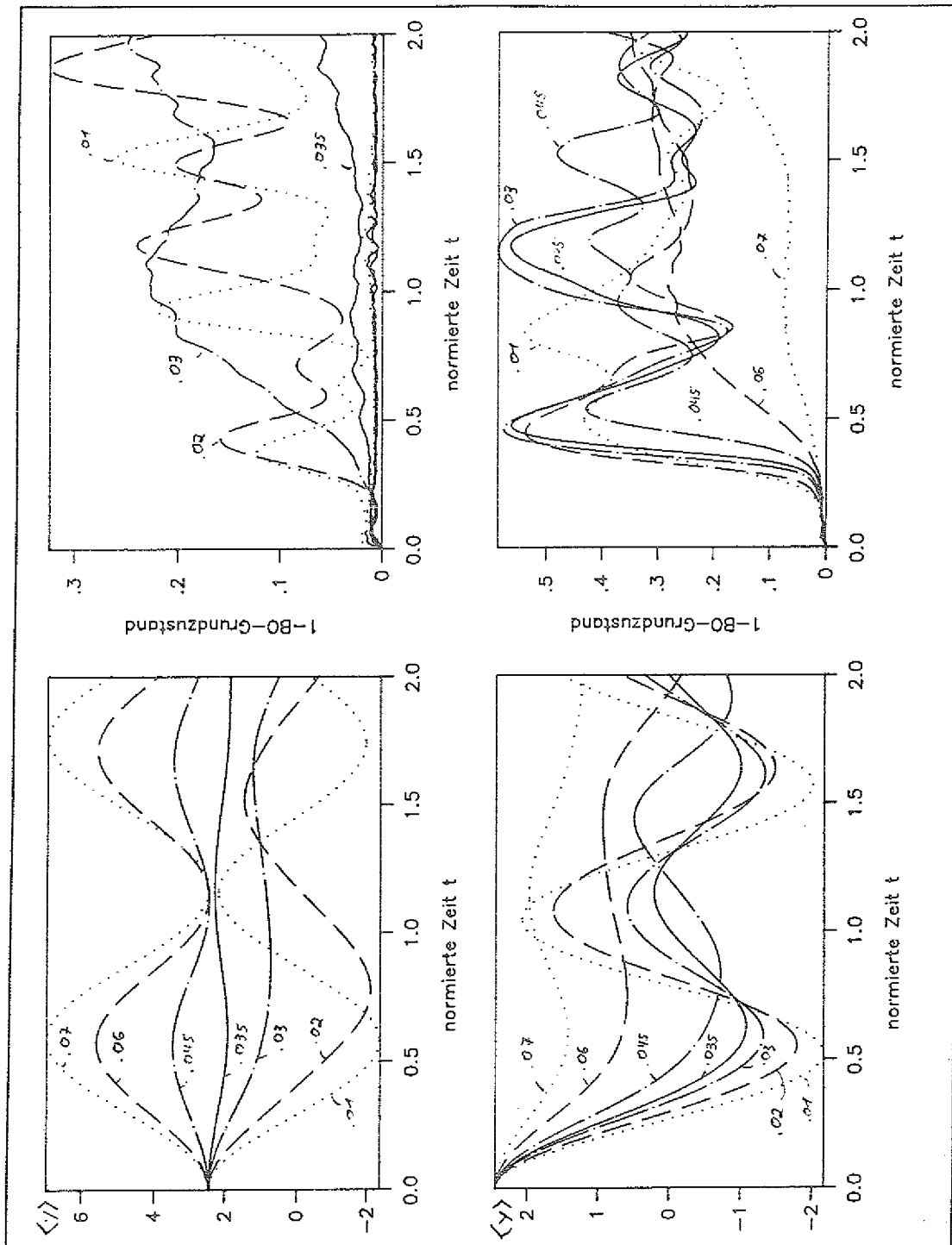


Abbildung 3.18: y -Ortserwartungswert und Gewicht des lokalen Grundzustands bei zwei Oszillatorfrequenzen: $\omega_{rel} = 0.03$ (oben), $\omega_{rel} = 0.07$ (unten), für jeweils eine Kopplungsparameter in $[0.1, 0.7]$

$\hat{c}$	$\omega_{rel} = 0.07$		$\omega_{rel} = 0.05$		$\omega_{rel} = 0.03$	
	max_0	$V(b_0)$	max_0	$V(b_0)$	max_0	$V(b_0)$
.005	0.73	1.01	0.24	0.68	0.089	0.55
.010	0.54	1.23	0.27	0.88	0.259	1.13
.015	0.50	1.37	0.42	1.59	0.255	1.09
.020	0.54	1.39	0.57	1.80	0.324	1.19
.025	0.57	1.70	0.54	2.11	0.277	0.51
.030	0.59	1.93	0.49	1.53	0.249	0.44
.035	0.57	1.96	0.40	1.00	0.064	0.17
.040	0.51	1.67	0.39	0.66	0.013	0.13
.045	0.48	1.41	0.31	0.48	0.012	0.11
.050	0.45	0.95	0.22	0.28	0.013	0.11
.055	0.40	0.61	0.07	0.14	0.015	0.12
.060	0.35	0.46	0.02	0.12	0.017	0.15
.065	0.28	0.35	0.01	0.11	0.018	0.17
.070	0.18	0.26	0.01	0.14	0.022	0.20

Der wesentliche Effekt liegt damit in einer 'Adiabatizität durch Kopplung', was die kleinen Maximalwerte und kleinen Schwankungswerte für $\omega_{rel} = 0.05$ und $\omega_{rel} = 0.03$ bei den hohen Kopplungsparametern zeigen. Für den Frequenzwert $\omega_{rel} = 0.07$ liegt gerade der höchste der verwendeten $\hat{c}$ -Werte auf der Parameterdiagonalen, so daß hier erst bei noch höheren Kopplungswerten der Effekt deutlich wird. Bei dem kleinen Frequenzwert $\omega_{rel} = 0.03$ beginnen jenseits der Parameterdiagonalen die Gewichtswerte nach Durchlaufen eines Minimums wieder anzusteigen. Dies hängt damit zusammen, daß die Schwingungsamplitude des Oszillators - auch wenn er in einem Halbraum lokalisiert bleibt - wieder stark anwächst: die Schwingungen finden bei großen y -Werten statt (siehe den Wertebereich der Ortserwartungswerte in Abbildung 3.18); dies führt auch zu Schwingungen des Tunnelteilchens in seiner Potentialmulde, so daß auch der Gewichtsanteil des lokalen Grundzustands nicht mehr zwangsläufig zeitkonstant ist.

Verknüpft mit dem Anwachsen der Nicht-Adiabatizität für den Bereich *unterhalb* der Parameterdiagonalen ist ein Anwachsen der Ortsunschärfe des Oszillators: gerade bei nicht-adiabatischem Verhalten wächst diese Unschärfe stark an. Im Bereich oberhalb der Parameterdiagonalen werden die Maximalwerte in der Unschärfezeitfunktion $\Delta_y(t)$ wieder geringer, was mit dem zunehmenden, adiabatischem Verhalten korreliert. Ein absoluter Vergleich der Unschärfen zwischen den einzelnen Parameterkonstellationen ist allerdings nur schwer möglich, da die Unschärfe auch durch die 'Geometrie' beeinflusst ist: die Lage des Oszillatorstartwertes y_0 relativ zu den 2d-Potentialminima ändert sich gemäß des Verhältnisses $\hat{c}/\omega_{rel}$. Wählt man dagegen als 'Beobachtungsschnitt' in der $\omega_{rel} - \hat{c}$ -Ebene einen vom Ursprung ausgehenden Strahl, so bleibt das Potentialminimum auf dieser Linie unverändert. Simulationen sind für die Beziehung $\hat{c} = 1/3 \omega_{rel}$ bei gleichen Startbedingungen für das Wellenpaket ausgeführt worden. Abbildung 3.19

zeigt einige Zeitverläufe (über zwölf Oszillatorperioden) des Ortserwartungswertes (oben) und die dazugehörigen Ortsunschärfen (unten).

Die Oszillatorschwingung zeigt hier einen Dämpfungseffekt, der mit einem Unschärfezuwachs des Wellenpakets einhergeht. (Die Dämpfung gilt auch für den Impulserwartungswert.) Dieser Dämpfungseffekt nimmt mit wachsender Oszillatorfrequenz zu; genauer: die Zeitskala, auf der die Dämpfung einsetzt, wird (gemessen bezüglich der auf die Oszillatorperiode normierten Zeit) kürzer. Gleichzeitig wächst auch die Ortsunschärfe des Tunnelteilchens, das sich wie in Kapitel 3.3.2 mit wachsender Kopplung (und wachsender Oszillatorfrequenz) im Zeitverlauf in zwei Teilpakete zerlegt.

Bildet man die Einhüllende von $|\langle y \rangle(t)|$ approximativ auf eine Gaußkurve ab $\sim \exp -t^2/\tau^2$, so läßt sich eine normierte Abklingzeit

$$\tau_{norm} = \tau/T_{osz} \quad (3.43)$$

als Funktion der Oszillatorfrequenz berechnen. (Vergleiche dazu: Kap. 5.5.1) Das Abklingen der Erwartungswertamplitude des Oszillators ist dabei nicht nur korreliert mit einem Anwachsen der Ortsunschärfe im zeitlichen Mittel (etwa: $1/T_{osz} \int_t^{t+T_{osz}} dt \Delta_y(t)$). Neben diesem bereits in Kapitel 3.3.2 beschriebenen, delokalisierungsartigem Effekt, nimmt mit zunehmender Delokalisierung auch der Grad an Nicht-Adiabatizität zu. Dies verdeutlichen die Zahlenangaben der folgenden Tabelle, die einen groben Schätzwert für die reziproke Abklingzeit $1/\tau_{norm}$, die Schwankung $V(b_0)$ und den Maximalwert max_0 von $1 - b_0(t)$ in Abhängigkeit von der Oszillatorfrequenz angeben.

ω_{rel}	$1/\tau_{norm}$	max_0	$V(b_0)$
0.010	.010 ± .004	.014	0.630
0.020	.051 ± .005	.091	2.289
0.025	.076 ± .008	.178	3.961
0.027	.091 ± .013	.218	5.171
0.029	.12 ± .03	.346	6.292
0.030	.20 ± .04	.445	7.233
0.031	.29 ± .06	.527	7.784
0.033	.28 ± .07	.583	8.888
0.035	.25 ± .10	.534	9.653
0.045	.32 ± .09	.572	10.424

Diese Verbindung der Unschärfedynamik des Oszillators mit einem nicht-adiabatischen Verhalten wird sich auf die halbklassischen Methoden auswirken - dies ist Gegenstand des Kapitels 5 und wird dort näher untersucht (siehe besonders Kap. 5.5). An dieser Stelle sollte zunächst nur auf diese Korrelation innerhalb TOM's hingewiesen werden.

Eine Erklärung für diese mit zunehmender Kopplung auftretende, gedämpfte Schwingung des Oszillators (bezüglich der Erwartungswerte von Ort und Impuls)

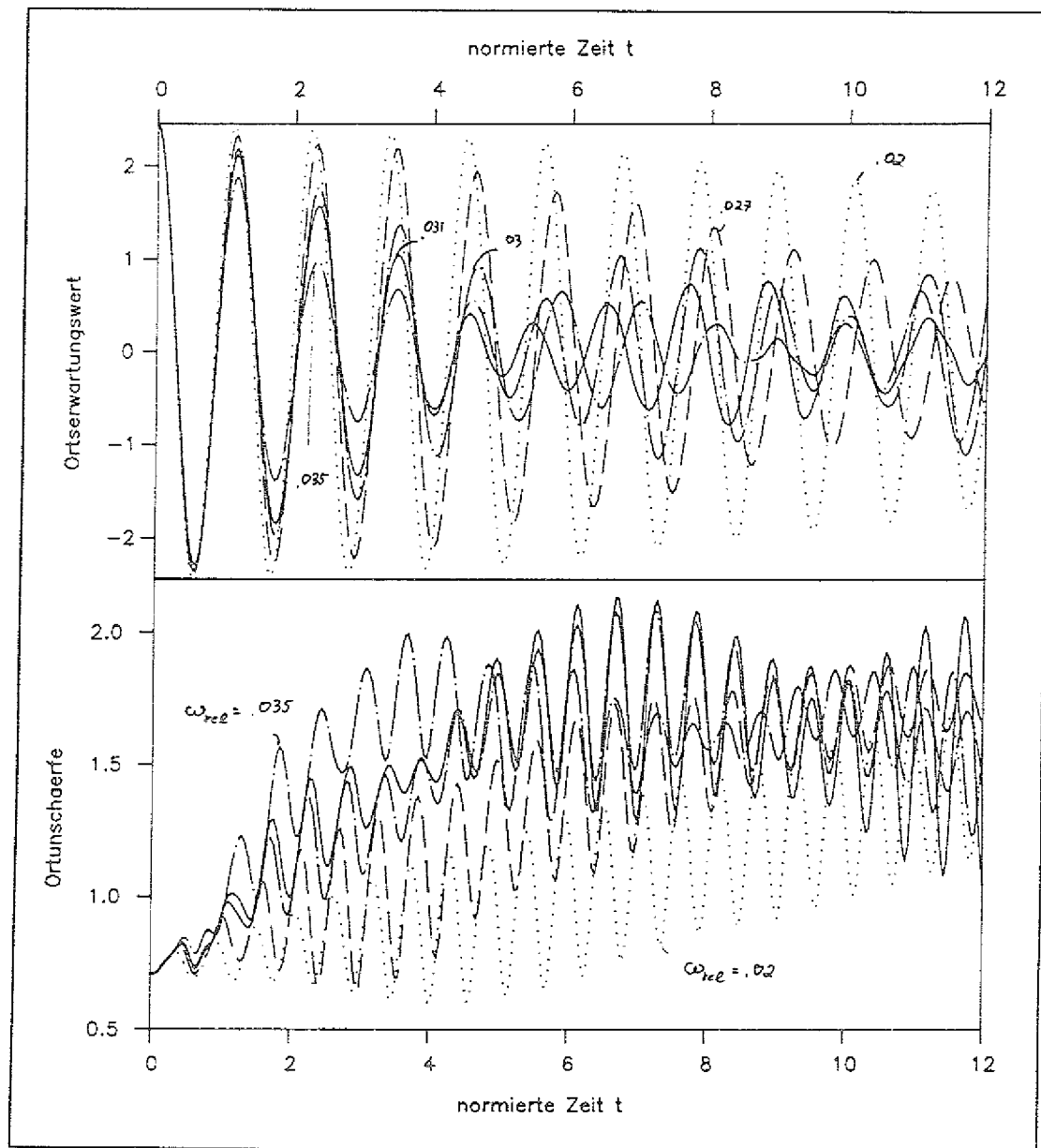


Abbildung 3.19: Oszillator-Ortservartungswert (oben) und Ortsunschärfe für einige Parameterpaare auf der '1/3-Diagonalen' im $\omega_{rel} - \hat{c}$ -Parameterraum.

ergibt sich aus einer näheren Betrachtung des für die jeweilige Dynamik relevanten Eigenwertspektrums¹⁵. Ohne Kopplung, d.h. $\hat{c} = 0$, ist jeder Energieeigenwert des Gesamtsystems Element der Menge

$$\{e_\nu + \omega_{rel}(n + 1/2) \mid \nu, n \in \mathbb{N}_0, H_x \phi_\nu = e_\nu \phi_\nu\} \quad (3.44)$$

Für jede Quantenzahl ν des Tunnelsystems ist somit eine äquidistante Verteilung gemäß ω_{rel} gegeben. Ein Wellenpaket, definiert als Produkt aus einer Tunneleigenfunktion und einer beliebigen Linearkombination aus Oszillatorfunktionen, würde dabei stets zu einer streng harmonischen Bewegung für den Ortserwartungswert führen, da nur *eine* Energiedifferenz, nämlich ω_{rel} , innerhalb der Skalarproduktbildung für $\langle y \rangle$ erschiene. Diese Eigenschaft geht durch die Kopplung verloren.

Betrachtet man die in Kapitel 3.3.2 definierten Gewichte $g_\nu^{(k)}$ (Gleichung 3.37) der ν -ten Doppelmuldeneigenfunktion in der k -ten Gesamtsystemeigenfunktion, so lassen sich die Systemeigenfunktionen zu Klassen zusammenfassen gemäß des Kriteriums, daß für alle Systemeigenfunktionen innerhalb einer Klasse gelten soll, daß sie von *einer* Quantenzahl ν^* des x -Systems dominiert sind, d.h. daß für jedes Element ℓ der Klasse gilt, daß $g_{\nu^*}^\ell$ den größten Gewichtsanteil trägt. Formal sind die Klassen, bezeichnet mit K_{ν^*} , also wie folgt definiert:

$$\Psi_k \in K_{\nu^*} \Leftrightarrow g_{\nu^*}^{(k)} = \max \{g_\nu^{(k)} \mid \nu \in \mathbb{N}_0\} \quad (3.45)$$

In einem gewissen Sinn ist dies eine Verallgemeinerung der durch Gleichung (3.44) für jede Quantenzahl ν des Tunnelsystems bei ausgeschalteter Kopplung definierten Klassen; d.h. bei $\hat{c} = 0$ gilt für die Energieeigenwerte innerhalb jeder Klasse K_{ν^*} die oben genannte äquidistante Verteilung gemäß ω_{rel} .

Wird nun die Kopplung eingeschaltet, so bleiben diese Klassen wohldefiniert, aber die Eigenwerte innerhalb einer Klasse werden nicht mehr äquidistant verteilt sein, so daß die Differenzen der Eigenwerte nächster Nachbarn ein diskretes Spektrum um ω_{rel} herum bilden werden. Die Breite dieser Verteilung ist verantwortlich für die beobachtete gedämpfte Schwingung des Oszillators. Abbildung 3.20 gibt beispielhaft für zwei Parameterfälle auf der 1/3-Diagonalen ($\omega_{rel} = 0.02$ & $\omega_{rel} = 0.04$) das relevante Energiespektrum an. Die vertikalen Linien greifen dabei diejenigen Energieeigenwerte heraus, die zur Gruppe K_0 gehören. (Für die Dynamik auf der 1/3-Diagonalen im $\hat{c} - \omega_{rel}$ -Parameterraum ist dabei vor allem die Klasse K_0 qualitativ entscheidend, da der lokale Grundzustand aufgrund des gewählten Anfangswellenpakets auch bei eingeschalteter Kopplung einen hohen Gewichtsanteil trägt.) Notiert sind die Eigenwertdifferenzen nächster Klassennachbarn (Niveau n - Niveau ℓ) in K_0 dividiert durch die entsprechende Oszillatorfrequenz. Mit wachsender Oszillatorfrequenz nimmt die relative Breite dieser Energieabstandsverteilung zu: dies äußert sich im beobachteten Effekt zunehmender Dämpfung.

¹⁵'Relevantes Eigenwertspektrum' meint dabei diejenigen Energieeigenwerte bzw. Energieeigenfunktionen, die innerhalb des Wellenpakets mit nicht vernachlässigbarem Gewicht auftreten.

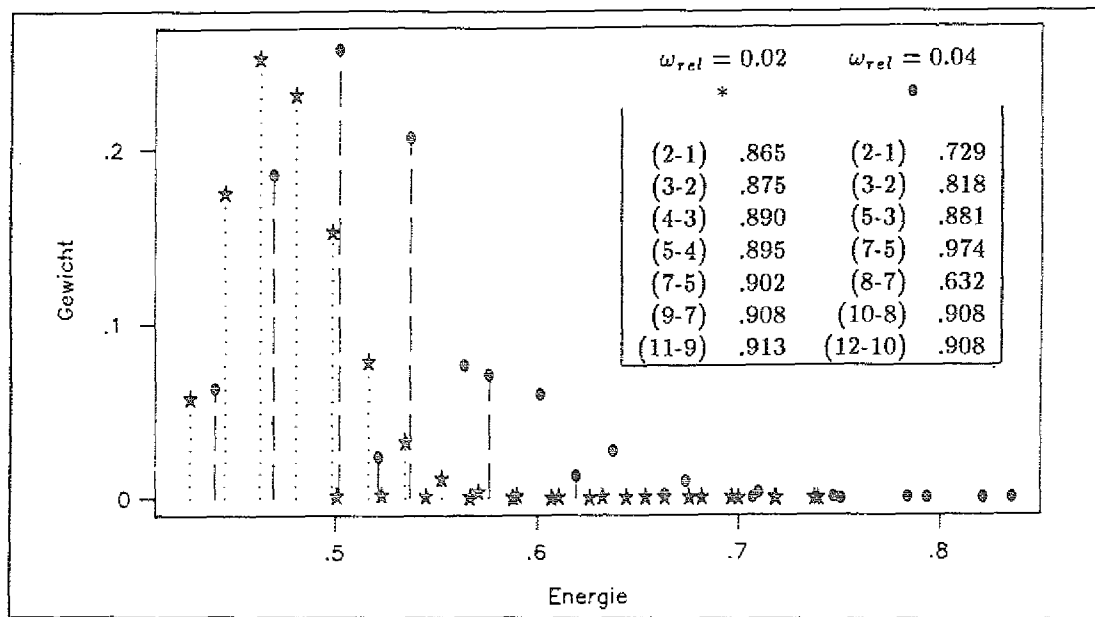


Abbildung 3.20: Relevantes Eigenwertspektrum für die Parameter $D = .75$, $\omega_{rel} = 0.04$ (●) & 0.02 (*), $\hat{c} = \omega_{rel}/3$; die Gewichtung ergibt sich aus dem Startwellenpaket (siehe Abbildung 3.17) mit $\langle y \rangle (t=0) = x_{min}$

3.4 Überblick zur TOM-Dynamik

Die durchgeführten Computersimulationen für TOM zeigen, daß in diesem 'einfachen System' eine Vielzahl dynamischer Effekte enthalten sind, deren spezifische Interpretationen 'nicht auf der Hand liegen'.

Die Dynamik zweier gegeneinander schwingender Gaußpakete ergibt eine Unterdrückung des Tunnelprozesses mit wachsender Kopplung, verbunden mit einer starken Beschränkung der Oszillatorkoordinate, so daß auch diese keine Nulldurchgänge mehr aufweist. In diesen Fällen - der Schwerpunkt des Gesamtwellenpakets wird zur Zeit $t = 0$ in einem der beiden Potentialminima gewählt - verbleibt das 2-dimensionale Gesamtpaket im wesentlichen in einer kleinen Umgebung eines der beiden Minima im Gesamtpotential. Die Bewegung des Gesamtwellenpakets 'friert' quasi - bis auf kleine Schwingungen - ein. Die Erklärung für diesen Effekt konnte durch ein 1-Teilchen-Bild im Rahmen einer WKB-Abschätzung verstanden werden: Durch die Kopplung 'entsteht' ein effektives Teilchen, dessen Tunnelrate durch eine mit der Kopplung anwachsende, effektive Masse gegen Null geht. Aufgrund der Energieerhaltung kann dabei der harmonische Oszillator keine Schwingungen 'mit Nulldurchgängen' (d.h. $\langle y \rangle = 0$) unter Fixierung der Tunnelkoordinate ausführen. Energetisch möglich wäre einzig eine Bewegung auf der 'Tunnelachse', die aber durch die erhöhte, effektive Masse des Tunnelteilchens beliebig unwahrscheinlich wird. Die Dynamik in diesen Parameterfällen ist somit 'lokalisierungsartig'.

Wird dagegen zur Zeit $t = 0$ ein Wellenpaket definiert, welches mit seinem Schwerpunkt weit von beiden Potentialminima entfernt ist, so ergeben sich 'delokalisierungsartige' Effekte; das Wellenpaket verteilt sich auf beide Potentialminima, wobei dies für das Tunnelteilchen im wesentlichen eine 'Zweiteilung' und für den Oszillator eine starke 'Zersplitterung' der Wahrscheinlichkeitsdichte bedeutet. Dieses asymmetrische Verhalten ist dabei durch die Potentialform bedingt, die 'schwach ansteigend' bezüglich der Oszillatorkoordinate und 'stark ansteigend' bezüglich der Tunnelkoordinate ist. Dieser 'delokalisierungsartige Effekt' setzt auf einer kleinen Zeitskala ein; für größere Zeiten füllt das Wellenpaket dann die räumlich getrennten, 'klassisch erlaubten' Bereiche im Ortsraum aus (und analog im Impulsraum). Die Interpretation dieses Phänomens gelang über die Darstellung der Dynamik in der Energieeigenwertbasis. Wird für das Tunnelteilchen zur Startzeit $t = 0$ als Wellenpaket eine Linearkombination der beiden tiefsten Eigenfunktionen der Doppelmulde und für den Oszillator die harmonische Grundzustandsfunktion gewählt, so bedeutet dies für die Darstellung des Gesamtpakets in der Energiebasis bezüglich eines großen Kopplungsparameters $\hat{c}$, daß die Gewichtsverteilung dieses Wellenpakets auf diese 2d-Eigenfunktionen zwei deutlich separierte Gruppen bildet. Der Energieabstand dieser Gruppen wächst mit dem Kopplungsparameter $\hat{c}$. Sortiert man die 2d-Eigenfunktionen nach dem Merkmal, wie groß in ihnen der Gewichtsanteil der ungestörten Doppelmuldeneigenfunktionen ist, so erkennt man, daß sich durch die Kopplung eine Vielzahl von Oszillatoreigenfunktionen zwischen die beiden tiefsten, ungestörten Doppelmuldenniveaus 'schiebt'. Dieser Effekt wird durch ein 'avoided crossing' der kopplungsabhängigen 2d-Energieniveaus erklärt. Die Zeitskalen, die mit den beiden Gruppen von beteiligten Energieveaus innerhalb des Gewichtsspektrums verbunden sind (innerhalb der Gruppen und zwischen den Gruppen) erklärt die Zeitskalen, auf denen die Delokalisierung für die beiden Koordinatenrichtungen im Gesamtsystem verläuft: der große Energieabstand zwischen den Gruppen bewirkt die rasche 'Zweiteilung' des Wellenpakets in x -Richtung, die kleinen Energiedifferenzen innerhalb jeder Gruppe die langsame 'Zersplitterung' in y -Richtung. Dieser Prozeß ist irreversibel bezüglich einer 'mittleren Zeitskala', da durch die hohe Kopplungsstärke der Tunnelprozeß für die Teilpakete (wenn sie sich erst in der Nähe der 2d-Potentialminima befinden) aus obigen Gründen unterdrückt ist.

Dies sind die beiden dominanten Effekte innerhalb TOM's, die abschließend noch unter dem Blickwinkel der Born-Oppenheimer-Basis betrachtet wurden, da dies im Hinblick auf die Quantenmolekulardynamiken von Bedeutung ist. Die Unterdrückung des Tunnelprozesses kann aus dieser Sicht als eine 'Adiabatizität durch Kopplung' beschrieben werden, da ein 'Einfrieren des Wellenpakets' gleichzeitig bedeutet, daß sich seine Darstellung in der Born-Oppenheimer-Basis nicht mehr ändert. Speziell: Das Tunnelteilchen befindet sich stets im lokalen Grundzustand. Für den zweiten Effekt der 'Delokalisierung' hingegen wächst der Grad der Nicht-Adiabatizität mit wachsender Unschärfe des Oszillators. Dies wird sich auf die halbklassischen Methoden der Quantenmolekulardynamik auswirken.

Wenn eine Nicht-Adiabatizität innerhalb TOM's über weite Parameterbereiche mit einem starken Unschärfezuwachs besonders auch des harmonischen Oszillators verbunden ist, so negiert diese Dynamik im Prinzip die Anschauung des Oszillators als 'klassisches Teilchen'; diese Anschauung liegt aber allen Quantenmolekulardynamiken zugrunde. Die stochastischen Verfahren, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, versuchen zwar eine Beschreibung des Oszillators über ein *Ensemble* von Trajektorien, aus denen sich anschließend eine Wahrscheinlichkeitsverteilung komponieren läßt, so daß als Resultat der Methode *kein* klassisches Teilchen mehr vorliegen wird, aber jedes *einzelne* Ensembleelement setzt eben die Beschreibbarkeit des Oszillators mittels *einer* Trajektorie voraus. Inwieweit die 'Zersplitterung' der Wahrscheinlichkeitsdichte des Oszillators durch die Quantenmolekulardynamiken abgebildet werden kann, wird Kapitel 5 u.a. demonstrieren.

Kapitel 4

Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen

"The illusion of control. That A could do B. But that was false. Completely. No one can *do*. Things only happen, A and B are unreal, are names for parts that ought to be inseparable."

Th. Pynchon: 'Gravity's Rainbow'

4.1 Zum a priori des Ansatzes

Ist man an der inneren Dynamik eines Mehr- oder Vielteilchenquantensystems interessiert, so erhält man im Prinzip alle nur denkbaren Informationen durch Quadraturen aus dem zeitabhängigen Wellenpaket des Gesamtsystems, welches durch den Propagator des Systems und eine vorgegebene Startwellenfunktion determiniert ist. Dies ist jedoch nur prinzipiell richtig. Die Wellenpaket-Methoden (siehe Kapitel 2) sind konkret nur anwendbar auf Systeme mit einer kleinen Zahl von Freiheitsgraden, da die verfügbaren Computerkapazitäten hier Grenzen setzen. Das Studium konkreter Systemdynamiken setzt daher in praktisch allen Fällen zu treffende Näherungsansätze voraus.

Besteht das betrachtete System (gedanklich) aus zwei Teilsystemen, die sich - zunächst unverkoppelt gedacht - auf verschiedenen Zeitskalen bewegen, so kann als nullte Näherung die Bewegung des 'schnellen' Teilsystems im Gesamtpotential unter der Annahme betrachtet werden, daß die räumliche Konfiguration der Teilchen des 'langsamen' Teilsystems zeitlich unveränderbar ist. Dies ist etwa ein übliches Verfahren bei der Untersuchung molekularer Eigenwertspektren, bei dem die Kernkoordinaten zunächst fixiert werden. Die Bewegungen der 'langsamen' Teilchen (der Atomkerne) kann dann beispielsweise störungstheoretisch eingearbeitet werden.

Dieses Verfahren wird die reale Systemdynamik umso besser approximieren, je weiter die typischen Zeitskalen der beiden Teilsysteme voneinander entfernt sind,

bzw. je größer das Verhältnis der beteiligten Teilchenmassen vom 'langsamen' zum 'schnellen' Teilsystem ausfällt. Im Grenzfall, daß dieses Massenverhältnis gegen ∞ strebt, wird die durchgeführte Näherung exakte Ergebnisse liefern.

Je weiter man von diesem Grenzfall entfernt ist, wird es nötig werden, auch die Teilchenbewegungen des 'schweren' Teilsystems simultan zu denen des 'leichten' Teilsystems zu erfassen, so daß alle Freiheitsgrade des Gesamtsystems dynamisch zu beschreiben sind. Alle Formulierungen einer Quanten-Molekular-Dynamik (QMD) zielen in eben diese Richtung. Die grundlegende Annahme dabei lautet, daß aufgrund der qualitativen Unterscheidung zweier Teilsysteme ('qm'=schnelles Teilsystem; 'cl'=langames Teilsystem) in Bezug auf die typischen Zeitskalen ihrer Einzelbewegungen, eine klassische Beschreibung der Freiheitsgrade des 'langsamen' Teilsystems gerechtfertigt ist. Die Bewegung dieser 'langsamen' Teilchen wird also nicht über die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Wellenfunktion, sondern über Trajektorien charakterisiert.

Die mathematischen Elemente einer QMD sind somit ein quantenmechanisches Wellenpaket, das dem 'qm'-Subsystem zugeordnet ist, sowie eine Anzahl von Trajektorien für das 'cl'-Subsystem entsprechend der in diesem Subsystem involvierten Teilchenzahl.

Das Wellenpaket und die klassischen Trajektorien sind dabei wechselwirkend aufeinander bezogen, so daß alle Teilchenbewegungen simultan zu entwickeln sind. D.h., daß nicht bloß ein über die klassischen Trajektorien zeitabhängiges Potential für das 'qm'-System vordefiniert ist: die Wellenpaketdynamik ist an die klassisch beschriebenen Freiheitsgrade rückgekoppelt und umgekehrt.

Bildete die logische Differenzierung des Gesamtsystems in zwei zeitskalenverschiedene Teilsysteme den Ausgangspunkt einer QMD-Beschreibung, so sind durch das Einführen klassischer Bahnen weitere Annahmen implizit gesetzt. (Sicherlich wird es etwa keinen Sinn machen, klassische Beschreibungsgrößen für ein Tunnelteilchen einzuführen (siehe Kapitel 3.1)). Durch eine klassische Trajektorie ist das Teilchen zu jedem Zeitpunkt exakt im Phasenraum lokalisierbar, d.h. es gibt keine Unschärfe in den Observablen. Implizit ist damit im QMD-Ansatz die Annahme enthalten, daß bei voll quantenmechanischer Beschreibung des Gesamtsystems auch die durch Projektion auf die Teilräume zu ermittelnden Unschärfen verschiedene Größenordnung besitzen. Definiert man zur Zeit $t = 0$ als Startpaket ein Produkt aus gaußschen Wellenpaketen minimaler Unschärfen (siehe Kapitel 3.2.1), so sind die Größenverhältnisse von Orts- und Impulsunschärfen durch die Massen der beteiligten Teilchen und die zweite Ableitung des Potentials ($\stackrel{\text{def}}{=} k_x$) am Ortserwartungswert des jeweiligen Gaußpakets bestimmt:

$$\Delta_{\text{min,Gauss}} \sim 1/\sqrt[4]{m k_x} \quad (4.1)$$

Über die zeitliche Entwicklung von Orts- und Impulsunschärfe ist damit jedoch keine Aussage getroffen. Eine QMD kann somit ihren Bezug zur 'quantenmechanischen Wirklichkeit' im Laufe einer Zeitentwicklung verlieren, wenn bei-

spielsweise die Ortsunschärfen im (voll quantenmechanisch beschriebenen) Gesamtsystem sich nicht mehr in zwei deutlich verschiedene Gruppen separieren lassen. Auch wenn die 'Bahnvorhersage' der QMD für das 'cl'-Subsystem als Widerspiegelung der quantenmechanischen Erwartungswerte verstanden wird, und somit der Begriff einer Unschärfe scheinbar keine Rolle spielt, wird die Korrespondenz zwischen einer rein quantenmechanischen Beschreibung zum Wellenpaket-Trajektorien-Ansatz durch die Unschärfe beeinflusst, da daß 'qm'-Subsystem durch seine Kopplung an das 'cl'-Subsystem auf die konkreten 'cl'-Koordinaten Bezug nimmt. Stellt man sich beispielsweise ein Quantenteilchen vor, das durch ein freies Teilchen beeinflusst wird (das freie Teilchen sei als nicht-beeinflußt durch das Quantenteilchen gedacht), so wird die QMD-Vorhersage einer geradlinig gleichförmigen Bewegung für das 'cl'-Teilchen zwar zum quantenmechanischen Erwartungswert für alle Zeiten korrespondieren, die Dynamik des Quantenteilchens in der QMD jedoch wird im Laufe der Zeit immer weniger mit der wirklichen Dynamik zu tun haben, da das QMD-Quantenteilchen stets ein lokalisiertes 'cl'-Teilchen und kein zerfließendes Wellenpaket spürt.

Verbunden mit der angesprochenen Unschärfeproblematik ist die Frage nach der energetischen Relation zwischen dem voll quantenmechanisch beschriebenen System (kurz: QM-System) und dem Wellenpaket-Trajektorien-Ansatz (kurz: qm-cl-System). Stellt man sich ein gegebenes Wellenpaket des QM-Systems vor, so existiert keine 'Übersetzung' in ein qm-cl-System, die sowohl alle Erwartungswerte von Ort und Impuls sowie die Gesamtenergie des Systems unverändert läßt. Die Gesamtenergie innerhalb des QM-Systems als Erwartungswert des Hamiltonoperators läßt sich symbolisch schreiben als:

$$E_{QM} = \langle H('qm', 'cl') \rangle \quad (4.2)$$

Die Gesamtenergie innerhalb des qm-cl-Systems hingegen lautet:

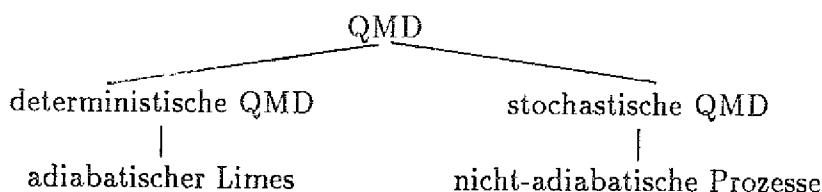
$$E_{qm-cl} = \langle H('qm', \langle 'cl' \rangle) \rangle \quad (4.3)$$

In dieser Größe sind daher alle Energieanteile aufgrund der Unschärfe der Koordinaten und Impulse innerhalb 'cl' nicht erfaßt. Verlangt man für die Startsituation also eine Entsprechung der Anfangsbedingungen der Trajektorien zu den quantenmechanischen Erwartungswerten, so ist eine Differenz in der Gesamtenergie zwangsläufig. (Für ein Gaußpaket ist die Differenz zwischen dem Erwartungswert der Energie und der 'klassischen Energie' bzgl. der Erwartungswerte gerade minimal bei der 'minimalen Unschärfe'; siehe Kapitel 3.2.1). Diese Differenz in der Gesamtenergie ist dabei indirekter Ausdruck eines 'Unwissens', das mit der Wellenpaket-Trajektorien-Beschreibung verbunden ist: es sind nicht genügend Informationen vorhanden, um die exakte Gesamtenergie zu ermitteln.

Unabhängig von jeder speziellen Formulierung einer QMD ist also festzuhalten, daß eine Wellenpaket-Trajektorien-Beschreibung zum einen eine Separation eines Systems in zwei Teilsysteme voraussetzt und zum anderen für eines der

so erhaltenen Teilsysteme eine klassische Übersetzung durchgeführt wird. Eingedenk der Tatsachen, daß für zwei in Wechselwirkung stehende Teilsysteme im Prinzip keine Wellenfunktion für *ein* Teilsystem definiert werden kann (vielmehr nur eine reduzierte Dichtematrix) und daß es im quantenmechanischen Sinn keine wohldefinierten Bahnen im Phasenraum für ein Teilchen gibt, wird im folgenden stets versucht, die Grenzen der Anwendbarkeit von Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen zu benennen.

Im folgenden werden Ansätze für Quanten-Molekular-Dynamiken vorgestellt, die unterschiedliche Zielsetzungen verfolgen: für adiabatische Systemdynamiken (Begriffsdefinition s.u.) wird das Schema einer deterministischen QMD im folgenden Unterkapitel 4.2 rezipiert. Nicht-adiabatische Dynamiken verlangen darüber hinausgehende Ansätze. Dazu werden (bedingt) stochastische Elemente in die Methode eingeführt; dies ist Gegenstand des Unterkapitels 4.3.



4.2 Deterministische QMD

Der Beschreibungshorizont einer deterministischen Quanten-Molekular-Dynamik (det-QMD) ist der adiabatische Limes. D.h., daß sich das Quantensubsystem instantan den räumlichen Konfigurationsänderungen der 'klassischen Teilchen' anzupassen vermag. Zumeist wird dabei der Begriff einer adiabatischen Dynamik synonym für ein Quantensystem im lokalen Grundzustand verwendet. Um diese Begriffe zu präzisieren und um die Grundlage für eine Ableitung des det-QMD Gleichungssystems bereitzustellen, muß zunächst auf die Born-Oppenheimer-Näherung [Born27] eingegangen werden.

Ist ein Gesamtsystem aus zwei Teilchen der Massen m_x und m_y gegeben, so erhält man den Born-Oppenheimer-Hamiltonoperator (BO-Operator) aus dem vollständigen Hamiltonian formal durch den Limes eines unendlichen Massenverhältnisses: $m_y/m_x \rightarrow \infty$, so daß der kinetische Energieoperator T_y des y -Teilchens vernachlässigt werden kann.

$$H_{BO} = T_x + V_x(x) + V_y(y) + V_c(x, y) = H - T_y \quad (4.4)$$

V_x und V_y sind dabei die Potentialterme der beiden Einzelteilchen und V_c das sie verbindende Kopplungspotential.

Der BO-Operator beschreibt somit das effektive System des x -Teilchens bei festgehaltenen y -Koordinaten. Die Born-Oppenheimer-Zustände sind die Eigenzustände dieses Operators, die parametrisch von y abhängen.

$$H_{BO}(x; y) \Phi_\nu^{BO}(x; y) = \epsilon_\nu(y) \Phi_\nu^{BO}(x; y) \quad (4.5)$$

wobei der Potentialterm V_y in H_{BO} dabei lediglich eine konstante Translation aller Eigenwerte bewirkt.

Eine 'adiabatische Dynamik' ist nun so definiert, daß sich das x -Teilchen innerhalb des durch H (4.4) definierten Gesamtsystems stets in ein und demselben BO-Eigenzustand befindet. Wenn $\Psi(x, y, t)$ die die Systemdynamik beschreibende Wellenfunktion darstellt, so gilt für eine adiabatische Dynamik:

$$\exists \nu \forall t : \Psi(x, y, t) = \Phi_\nu^{BO}(x; y) \chi(y, t) \quad (4.6)$$

Die Projektion dieser Wellenfunktion auf den x -Teilraum ist somit eine zeitunabhängige Größe. Die Zeitabhängigkeit rührt allein vom Anteil $\chi(y, t)$ her, also der Dynamik des y -Teilchens. Zu beachten ist hierbei, daß mit $\Phi_\nu^{BO}(x; y)$ eine 2-dimensionale Wahrscheinlichkeitsamplitude definiert ist, so daß die Kenntnis dieser Größe das Lösen der Eigenwertgleichung (4.5) für den gesamten y -Definitionsbereich voraussetzt.

Setzt man nun (4.6) in die zeitabhängige Schrödingergleichung $i\dot{\Psi} = H\Psi$ des Gesamtsystems ein und projiziert auf den BO-Zustand Φ_ν^{BO} , so ergibt sich¹

$$\begin{aligned} i\dot{\chi} &= \langle \Phi_\nu^{BO} | H_{BO} + T_y | \Phi_\nu^{BO} \chi \rangle_x \\ &= (T_y + \varepsilon_\nu(y)) \chi(y, t) - \frac{1}{2m_y} \langle \Phi_\nu^{BO} | \Delta_y \Phi_\nu^{BO} \rangle_x \chi(y, t) \\ &\quad - \frac{1}{2m_y} 2 \langle \Phi_\nu^{BO} | \nabla_y \Phi_\nu^{BO} \rangle_x \nabla_y \chi(y, t) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Der letzte Term in (4.7) ist aufgrund der Normbedingung

$$\forall \nu \forall y : \|\Phi_\nu^{BO}(x, y)\|_x^2 = 1 \quad (4.8)$$

rein imaginär, so daß er bei geeigneter Phasenwahl der BO-Zustände auf Null abgebildet werden kann. Der vorletzte Term der Gleichung (4.7) wird unter der Voraussetzung vernachlässigt, daß das Massenverhältnis $(m_x/m_y)^{1/4}$ viel kleiner als Eins ist [Born27]. Das effektive Potential des y -Teilchens ist somit nichts anderes als die Eigenwertfunktion $\varepsilon_\nu(y)$.

Die soweit definierte adiabatische Dynamik ist also durch eine Separation des Gesamtsystems in der Form (4.6) gekennzeichnet. Dies ist der erste Schritt hin zu einer QMD-Beschreibung. Weiterhin ist für letzteres jedoch nötig, die dynamische Gleichung (4.7) des y -Teilchens in eine klassische Bewegungsgleichung zu übersetzen. Hierzu kann als erstes die Bewegungsgleichung für den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle y \rangle = \langle \chi | y | \chi \rangle$ über das Ehrenfest-Theorem (siehe z.B. [Schi68, Blo63]) aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} m_y \frac{\partial^2 \langle y \rangle}{\partial t^2} &= -\langle \chi | \nabla_y \varepsilon_\nu(y) | \chi \rangle_y \\ &= -\langle \chi | \nabla_y \langle \Phi_\nu^{BO} | H_{BO}(x; y) | \Phi_\nu^{BO} \rangle_x | \chi \rangle_y \end{aligned} \quad (4.9)$$

¹Der Index am Skalarprodukt gibt an, über welche Koordinate zu integrieren ist.

Für die Auswertung des inneren Skalarprodukts kann das Hellmann-Feynman-Theorem [Feyn39] herangezogen werden, so daß die Gradientenbildung ∇_y lediglich auf den Operator H_{BO} anzuwenden ist:

$$\begin{aligned} m_y \frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle y \rangle &= -\langle \chi | \langle \Phi_\nu^{BO} | \nabla_y H_{BO}(x; y) | \Phi_\nu^{BO} \rangle_x | \chi \rangle_y \\ &= -\langle \chi | \langle \Phi_\nu^{BO} | \nabla_y (V_y(y) + V_c(x, y)) | \Phi_\nu^{BO} \rangle_x | \chi \rangle_y \\ &= -\langle \chi | \nabla_y V_y | \chi \rangle_y - \langle \chi | \langle \Phi_\nu^{BO} | \nabla_y V_c(x, y) | \Phi_\nu^{BO} \rangle_x | \chi \rangle_y \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ausgehend von der adiabatischen Dynamik enthält die Ableitung bis zu diesem Punkt lediglich die Born-Oppenheimer-Näherung. Um eine 'klassische Gleichung' für $\langle y \rangle$ zu erhalten, ist jetzt eine weitere Näherung notwendig: Für die y -Koordinate wird der Erwartungswert von Potentialen ersetzt durch eben diese Potentiale am Ort der Erwartungswerte: dies kann als Newton-Approximation bezeichnet werden:

$$\left\langle \frac{\partial V(\cdot)}{\partial \cdot} \right\rangle \approx \frac{\partial V(\langle \cdot \rangle)}{\partial \langle \cdot \rangle} \quad (4.11)$$

Diese Näherung ist hinreichend gut, wenn die Wellenfunktion χ zu jeder Zeit t im wesentlichen nur ein Potential vom Grad 2 spürt. Im Allgemeinen wird dies umso eher erfüllt sein, je kleiner die Ortsunschärfe des Wellenpakets χ ist: dies ist konsistent mit der Vorstellung eines sich klassisch verhaltenden Teilchens. (Stellt das Potential V ein Polynom zweiten Grades dar, so ist (4.11) keine Näherung, sondern eine Identität: die Bewegung eines Wellenpaketschwerpunktes in einem solchen Potential stimmt dann exakt mit der klassischen Bewegung eines Massenpunktes in diesem Potential überein.) Mit dieser Argumentation erhält man eine klassische Gleichung für den y -Erwartungswert:

$$m_y \frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle y \rangle = -\nabla_{(y)} V_y(\langle y \rangle) - \left\langle \Phi_\nu^{BO}(x; \langle y \rangle) \left| \nabla_{(y)} V_c(x, \langle y \rangle) \right| \Phi_\nu^{BO}(x; \langle y \rangle) \right\rangle \quad (4.12)$$

Mit $\langle y \rangle$ ist so eine klassische Trajektorie definiert, die an das Quantensystem des x -Teilchens über einen Potentialerwartungswert angekoppelt ist. Zu beachten ist hierbei, daß dieser Erwartungswert mit dem BO-Eigenzustand $\Phi_\nu^{BO}(x; \langle y \rangle(t))$ gebildet ist, also einer 1-dimensionalen Wahrscheinlichkeitsamplitude, die über $\langle y \rangle$ implizit zeitabhängig ist. Auch für das Quantenteilchen wird somit die Vorstellung eines Einzelteilchens mathematisch wiedergegeben (im Gegensatz zur 2-dimensionalen Wahrscheinlichkeitsamplitude in (4.6)).

Somit ist eine Ableitung einer deterministischen Quanten-Molekular-Dynamik erbracht, die die Dynamik eines Wellenpakets Φ mit einer klassischen Trajektorie y_d verbindet. Das Gleichungssystem einer det-QMD² für ein Zweiteilchensystem

²Eine Anwendung der deterministischen QMD auf ein Elektronentransportproblem findet man z.B. bei [Sell87].

lautet damit ($H_{BO} = T_x + V$):

$$\begin{aligned} i\dot{\Phi}(x, t; y_{cl}) &= H_{BO}(x; y_{cl}) \Phi(x, t; y_{cl}) \\ m_y \ddot{y}_{cl} &= -\langle \Phi | \nabla_{y_{cl}} V(x; y_{cl}) | \Phi \rangle_x \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die Ableitung dieses Gleichungssystems basierte zwar auf der Annahme einer adiabatischen Systemdynamik. Das Gleichungssystem (4.13) jedoch definiert darüber hinaus eine Dynamik für jedes Zweiteilchensystem, das durch qm-cl-Separation gegeben ist. D.h., daß unabhängig von dem Wissen, ob im konkreten Fall eine adiabatische Dynamik vorliegt, die deterministische QMD eine spezifische Dynamik generiert. Ob der 'Gültigkeitsbereich Adiabaticität' verlassen wird, ist darum notwendigerweise im Laufe der Propagation zu überprüfen.

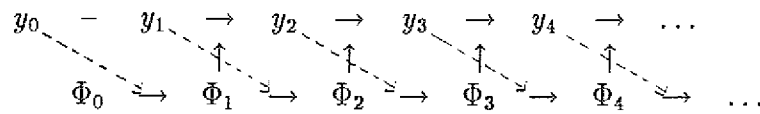
Das konkrete Vorgehen einer Computersimulation gestaltet sich demnach wie folgt: Die Anfangsbedingungen für das System sind in Form einer Startwellenfunktion $\Phi(x, 0)$ und den Startwerten von Ort und Impuls ($y_{cl}(0), m_y \dot{y}_{cl}(0)$) für die klassischen Freiheitsgrade gegeben. Auf einem hinreichend feingeteilten Zeitgitter (maßgebend ist die kleinste im System auftretende, charakteristische Zeitgröße; diese wird durch das Quantensystem festgelegt) wird das Gleichungssystem (4.13) im Prinzip selbstkonsistent gelöst. Ist der Zeitschritt dt_{qm} jedoch genügend klein, so können die klassischen Koordinaten innerhalb eines Zeitschrittintervalls als konstant betrachtet werden. Auf diese Weise definiert $y_{cl}(0)$ den quantenmechanischen Propagator für den ersten Zeitschritt, so daß sich $\Phi(x, dt_{qm})$ ergibt. Da der Zeitschritt dt_{qm} der Propagation klein relativ zur typischen Zeitskala des Quantensystems und diese Zeitskala wiederum klein gegen die typische Zeitskala des klassischen Systems ist, wird der Zeitschritt dt_{qm} viel kleiner als ein für die diskrete Entwicklung der klassischen Bewegungsgleichungen nötiger Zeitschritt dt_{cl} sein.

$$dt_{qm} \ll dt_{cl} \quad (4.14)$$

D.h., y_{cl} könnte auf einem viel größerem Zeitintervall als dt_{qm} als quasi konstant betrachtet werden. Wird jedoch für das gesamte Gleichungssystem der Propagationsschritt dt_{qm} verwendet, so kann aus diesem Grund ein sehr einfaches Diskretisierungsschema der klassischen Bewegungsgleichungen benutzt werden. So etwa der Verlet-Algorithmus [Verl67].

$$\begin{aligned} \ddot{y} &= F(y) \\ \mapsto y(t_{i+1}) &= -y(t_{i-1}) + 2y(t_i) + dt^2 F(y(t_i)) \\ \text{mit } t_{i+1} - t_i &= dt; t_0 = 0; i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.15)$$

Somit ergibt sich aus der Kenntnis von $\Phi(x, dt_{qm})$ die klassische Koordinate $y_{cl}(2dt_{qm})$. (Durch die Verwendung des Verlet-Algorithmus ist die klassische Trajektorie also stets um einen Zeitschritt im voraus definiert; dies ist ein typischer Effekt eines 1-Schritt-Algorithmus bei der Lösung von Differentialgleichungen zweiten Grades.)



Um nun festzustellen, ob die durch das Gleichungssystem (4.13) generierte Dynamik die Forderung nach Adiabaticität der Wellenfunktion Φ erfüllt, muß die reelle Zeitpropagation auf einem gröber als dt_{qm} geteilten Zeitgitter (etwa dt_d) unterbrochen und der Überlapp der momentanen Wellenfunktion $\Phi(x, t)$ mit den lokalen BO-Zuständen ermittelt werden. War für die Startwellenfunktion $\Phi(x, 0)$ der lokale Grundzustand relativ zu $y_d(0)$ gewählt, so genügt es den Überlapp

$$\left| \langle \Phi_0^{BO}(x; y_d(t)) | \Phi(x, t) \rangle \right|^2 \quad (4.16)$$

als Adiabaticitätskriterium heranzuziehen. Bei adiabatischer Grundzustandsdynamik ist diese Größe stets 1.

Dieser lokale Grundzustand $\Phi_0^{BO}(x; y_d(t))$ kann dabei durch imaginäre Zeitpropagation ermittelt werden, wobei der Propagator

$$\exp(-H_{BO}(x; y_d(t)) \tilde{t}) \quad (4.17)$$

dabei am sinnvollsten auf $\Phi_0^{BO}(x; y_d(t - dt_d))$, also den zuletzt ermittelten Grundzustand, anzuwenden ist, da dann die Anzahl der Propagationsschritte bis zur Konvergenz der imaginären Zeitpropagation auf den neuen lokalen Grundzustand sehr klein sein wird.

Es ist an dieser Stelle zu betonen, daß das Adiabaticitätskriterium der hier vorgestellten Art keine direkten Rückschlüsse auf die tatsächliche Dynamik im voll quantenmechanischen System (mit Wellenfunktion $\Psi(x, y, t)$) zuläßt. Die Adiabaticität wird innerhalb der deterministischen QMD ja relativ zur von der Methode generierten Trajektorie $y_d(t)$ bestimmt; nur wenn diese Trajektorie mit dem quantenmechanischen Erwartungswert $\langle \Psi(x, y, t) | y | \Psi(x, y, t) \rangle$ übereinstimmt, was aber im Allgemeinen nicht bekannt ist, kann dieser Rückschluß gezogen werden. Insofern ist die methodeninhärente Überprüfung der Adiabaticität nur ein notwendiges aber kein hinreichendes Kriterium für eine Übereinstimmung mit der exakten Dynamik. Der Grund hierfür liegt in den notwendigen Näherungen (BO-Näherung, Newton-Approximation), die zu den det-QMD-Gleichungen führten. Es mag so also der Fall eintreten, daß die det-QMD eine adiabatische Dynamik erzeugt, wodurch *scheinbar* ihre Aussagekraft bestätigt wird, daß jedoch das durch die det-QMD abgebildete Quantensystem eine andere Dynamik zeigt. In Kapitel 5 wird ein solcher Fall exemplarisch vorgeführt werden.

Abschließend ist noch zu vermerken, daß durch die deterministische QMD, unabhängig von der Adiabaticität der Wellenfunktion Φ relativ zu y_d , die Ge-

samtenergie des Systems streng erhalten bleibt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} E_{\text{ges}} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle \Phi | H_{BO} | \Phi \rangle + \frac{1}{2} m_y \dot{y}_{cl}^2 \right) \\
 &= \underbrace{\langle \dot{\Phi} | H_{BO} | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_{BO} | \dot{\Phi} \rangle}_{=0} + \langle \Phi | \dot{V}_{BO} | \Phi \rangle + m_y \ddot{y}_{cl} \dot{y}_{cl} \\
 &= \langle \Phi | \dot{V}_{BO} | \Phi \rangle - \dot{y}_{cl} (\langle \Phi | \nabla_{y_{cl}} V_{BO} | \Phi \rangle) \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die Behauptung von Webster et al. [Web91a], daß eben diese Energieerhaltung aufgrund der nicht-Anwendbarkeit des Hellman-Feynman-Theorems [Feyn39] im nicht-adiabatischen Fall nicht gilt, ist falsch. Da die Parameterabhängigkeit des Hamiltonoperators hier eine über y vermittelte Zeitabhängigkeit ist, gilt das Hellman-Feynman-Theorem auch für eine beliebige Mischung von Eigenzuständen, da Φ unabhängig von seiner Adiabaticität die zeitabhängige Schrödingergleichung in (4.13) erfüllt und $\Phi(x, t)$ mit $y_{cl}(t)$ ein selbstkonsistentes Paar gemäß (4.13) darstellt. Einzig diese Selbstkonsistenz ist der entscheidende Punkt; so läßt sich das det-QMD-Gleichungssystem auch ohne den Adiabatenansatz (4.6) ableiten: ein Produktansatz der Wellenfunktion nach der time-dependent-Hartree Methode genügt. (Zu 'time-dependent-Hartree' siehe Anhang A.)

4.3 Stochastische QMD

Der 1-Trajektorien-Ansatz pro klassischem Freiheitsgrad, der charakterisierend für die deterministische Quanten-Molekular-Dynamik ist, hat den Anspruch, adiabatische Dynamiken des Quantensubsystems zu erfassen. Durch den die Dynamik kennzeichnenden lokalen Eigenzustand (meist: lokaler Grundzustand) wird gleichzeitig eine potentielle Energiefläche im Raum der klassischen Koordinaten definiert:³

$$\langle \Phi_{\nu}^{BO} | V(x, y) | \Phi_{\nu}^{BO} \rangle_x \tag{4.19}$$

Bei einer adiabatischen Dynamik ist einzig diese Energiefläche bestimmend für die klassischen Trajektorien: die auf die Trajektorie wirkende Kraft ist gerade der Gradient dieser Fläche.

Entwickelt sich das Quantensystem jedoch in eine nicht-zeitkonstante Mischung von lokalen Eigenzuständen, so sind entsprechend viele Energieflächen für die Dynamik wesentlich. Die Dynamik verläuft dann nicht-adiabatisch. Dies ist primär ein Effekt der Kopplung an die klassischen Freiheitsgrade. Im Grenzfall verschwindender Kopplung ist die Dynamik trivialerweise adiabatisch (die Konfiguration der klassischen Teilchen geht dann - bis auf einen zeitabhängigen Phasenfaktor - gar nicht in die Dynamik des Quantenteilchens ein).

³Der Index 'cl' an der klassischen Koordinate y wird innerhalb dieses gesamten Abschnitts nicht mehr verwendet; Verwechslungen mit dem quantenmechanischen Ortsoperator sollten aber nicht auftreten.

Die Behauptung ist nun, daß eine Beschreibung nicht-adiabatischer Effekte von einer 1-Trajektorien-QMD nicht geleistet werden kann. Dies ist zu begründen.

Das 1-Trajektorien-Schema der det-QMD (4.13) lieferte bei nicht-adiabatischer Dynamik einen Kraftterm auf die Trajektorie, welcher sich als gewichtetes Mittel über alle Energieflächen plus Nichtdiagonalterme darstellte; bei zwei beteiligten BO-Niveaus $\nu = 0, \nu = 1$ etwa:

$$\begin{aligned} & \langle c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 | \nabla_y V(x, y) | c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 \rangle \\ = & |c_0|^2 \langle \Phi_0 | \nabla_y V | \Phi_0 \rangle + |c_1|^2 \langle \Phi_1 | \nabla_y V | \Phi_1 \rangle + 2 \operatorname{Re} \{ c_0^* c_1 \langle \Phi_0 | \nabla_y V | \Phi_1 \rangle \} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Von vornherein ist dabei nicht einzusehen, warum eine solche Beschreibung die 'Wirklichkeit' nicht widerspiegeln sollte. Die Argumentation, die den 1-Trajektorien-Ansatz zu Fall bringt, greift dabei weit zurück: auf die Interpretation der quantenmechanischen Wellenfunktion. Die Quantenmechanik macht keine Aussagen über den Zustand eines Systems zu einer beliebigen Zeit, sondern vielmehr Aussagen über *mögliche* Zustände, die dieses System annehmen kann. Über die das System beschreibende, zeitabhängige Wellenfunktion Ψ_t erhält man Wahrscheinlichkeitsaussagen darüber, welchen Wert eine beliebige Observable bei Messung annehmen kann. Durch die Messung erfolgt eine 'Reduktion des Wellenpakets' auf den zu dem gemessenen Wert korrespondierenden Eigenzustand der Observablen. Erst jetzt ist eine Aussage der Art: „Das System *ist* in dem Zustand ...“ erlaubt.

Durch eine wie auch immer geartete Quanten-Molekular-Dynamik, die klassische Beschreibungsgrößen einführt, werden derartige Reduktionen des Wellenpakets quasi im Ansatz vorweggenommen, so daß das Ergebnis einer deterministischen QMD keine Beschreibung von *Möglichkeiten*, sondern von *Ist-Zuständen* liefert.

Stellt man sich also beispielsweise ein System vor, das in seiner Zeitentwicklung in zwei asymptotische Kanäle laufen kann, so wird die Gesamtwellenfunktion eben dies widerspiegeln und zwei Wahrscheinlichkeitswerte, die sich zu eins addieren, für die Kanäle ergeben. Eine 1-Trajektorien-QMD hingegen wird als Ergebnis ein gewichtetes Mittel beider asymptotischen Zustände liefern, was jedem der beiden möglichen Meßergebnisse widerspricht. Ein Beispiel hierfür wäre etwa ein Stoß zweier Moleküle A und B (z.B. Na und Cl), bei welchem mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit w ein Elektronenaustausch stattfinden könnte. Ließe man Γ Molekülpaare einen derartigen Stoßprozeß ausführen, so ergäbe die Messung für $w\Gamma$ der Systeme eine Ionisation. Die Trajektorien der Schwerpunktsbewegungen der Einzelmoleküle wären bei Ionisation aufgrund der Coulombwechselwirkung vom neutralen Fall (Wahrscheinlichkeit $1 - w$) verschieden. Eine wie auch immer geartete 1-Trajektorienbeschreibung lieferte das wahrscheinlichkeitsgewichtete Mittel (gemäß w) beider Möglichkeiten und beschrieb also eine unphysikalische Situation, die *mit Sicherheit nie* vorläge.

Für nicht-adiabatische Prozesse, d.h. solche Prozesse, die nicht der (im

gewissen Sinn deterministischen) Beziehung (4.6) genügen, muß daher der 1-Trajektorien-Ansatz aufgegeben werden.

Der Punkt ist also, daß eine einzige Trajektorie nur für Dynamiken Sinn macht, die durch *eine* Energiefläche bestimmt sind. Bei mehreren, relevanten Energieflächen (d.h. nicht-adiabatischen Situationen) wird die quantenmechanische Wellenfunktion Gewichtsanteile in all den den Energieflächen zugeordneten Zuständen besitzen. Geht man ein solches Problem zunächst rein quantenmechanisch an, so kann man die Gesamtwellenfunktion in einer Verallgemeinerung der Gleichung (4.6) exakt in der Born-Oppenheimer-Basis (2-dimensionale Wahrscheinlichkeitsamplituden!) repräsentieren:

$$\Psi(x, y, t) = \sum_{\nu} \chi_{\nu}(y, t) \Phi_{\nu}^{BO}(x, y) \quad (4.21)$$

Setzt man dies in die zeitabhängige Schrödingergleichung des Systems ($H = H_x + H_y + V_c$) ein (vergleiche Gleichung (4.7)), so erhält man gekoppelte Differentialgleichungen für die 'Koeffizienten' χ_{ν} ('coupled channels'):

$$i\dot{\chi}_{\nu} = (T_y + \varepsilon_{\nu}(y)) \chi_{\nu}(y, t) + \sum_n \left\langle \Phi_{\nu}^{BO} \left| -\frac{1}{2m_y} (2\nabla_y \chi_n \nabla_y \Phi_n^{BO} + \chi_n \Delta_y \Phi_n^{BO}) \right. \right\rangle \quad (4.22)$$

mit $\sum_{\nu} \|\chi_{\nu}\|^2 = 1$

Das y -Teilsystem ist damit durch die Funktionenschar $\{\chi_{\nu}(y, t)\}$ gekennzeichnet. Wendete man an dieser Stelle die Born-Oppenheimer-Näherung an, d.h. vernachlässigte man die Kopplungsterme in (4.22), so würde gelten: $\forall t: \|\chi_{\nu}\|(t) = \|\chi_{\nu}\|(0)$ und die anfangs gewählte 'Mischung' von BO-Zuständen in (4.21) wäre zeitkonstant, womit sich eine adiabatische Dynamik (im verallgemeinerten Sinne) ergäbe. Nicht-verschwindende Kopplungsterme in (4.22) dagegen führen zu nicht-adiabatischen Dynamiken.

Quantenmechanische Approximationen könnten nun z.B. darin bestehen, den Funktionenraum der χ_{ν} einzuschränken. In diese Richtung gehen etwa die Ansätze Hellers (siehe z.B. [Hell75, Hell81]) durch die Beschränkung auf gaußsche Wellenpakete; die gekoppelten Differentialgleichungen für die Funktionen χ_{ν} gehen dann über in Bestimmungsgleichungen für die 'freien Parameter' innerhalb der Gaußpakete.

Quanten-Molekular-Dynamiken hingegen, setzten an dieser Stelle halbklassische Approximationen ein. Für einen Beschreibungswechsel des y -Systems von quantenmechanischen Wellenfunktionen zu Trajektorien, müßten dann mehrere Überlegungen angestellt werden. Grob skizziert könnte dies so aussehen: Zunächst wären *mindestens* so viele Trajektorien zu unterscheiden wie BO-Zustände, d.h. Energieflächen, an der Entwicklung (4.21) beteiligt sind. Eine Definitionsmöglichkeit wäre:

$$\|\chi_{\nu}\| \neq 0 : y_{\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\|\chi_{\nu}\|^2} \langle \chi_{\nu} | y | \chi_{\nu} \rangle \quad (4.23)$$

Mit dieser Definition wären Trajektorien mit unterschiedlicher statistischer Gewichtung erzeugt, so daß als 'sinntragende Einheit' die Paare $(y_\nu, \|\chi_\nu\|^2)$ erschienen. Diese Trajektorien-Gewichtungs-Paare allein wären aber nur für die Situationen verschwindender nicht-adiabatischer Kopplung ausreichend - im Bild der Energieflächen bedeutet dies, daß diese während der gesamten Propagationszeit durch große energetische Abstände gekennzeichnet sind. In allen dynamischen Situationen hingegen, in denen die Zustandsgewichte $\|\chi_\nu\|$ nicht zeitkonstant sind, werden in jedem Zeitpunkt der Propagation auch die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Trajektorien auf die Energieflächen geändert. Ein denkbare Szenario einer Simulation könnte dann so aussehen: Man startet mit einer Trajektorie auf einer der 'besetzbaren' Energieflächen. Nach einem Zeitschritt Δt der Propagation mögen sich für M_t BO-Niveaus die Gewichtsanteile verändert haben: in diesem Moment 'zerfällt' die Starttrajektorie in M_t Teiltrajektorien. Jede dieser Teiltrajektorien kann sodann wiederum für sich betrachtet werden. Nach N Propagationsschritten wird sich somit die eine Starttrajektorie in $(\bar{M}_t)^N$ Subtrajektorien verzweigt haben, die jeweils ein spezifisches, statistisches Gewicht tragen. Der Effekt der Nicht-Adiabatizität bestünde in diesem halbklassischen Ansatz somit in einem exponentiellen Trajektorienwachstum ('branching'), welches i.A. nicht mehr handhabbar sein wird⁴. Ein halbklassischer Ansatz für nicht-adiabatische Dynamiken muß diesen Effekt der Trajektorienverzweigungen berücksichtigen. Eine Möglichkeit, eine exponentiell anwachsende Trajektorienmenge zu vermeiden, besteht in der Einführung eines stochastischen Prinzips, welches zu jedem Zeitpunkt *eine* gewisse Trajektorie nach Maßgabe einer bedingten Wahrscheinlichkeit aussondert⁵. Die stochastischen Ansätzen, von denen im weiteren die Rede sein wird, sollten vor allem für solche Systeme, in denen *nicht* nur eine kleine Anzahl von 'Verzweigungspunkten' auftritt, praktikable Simulationsverfahren im Rahmen der halbklassischen Näherung darstellen.

4.3.1 'Surface hopping' (J. C. Tully)

In diesem Abschnitt werden die Ideen von J. C. Tully und R. K. Preston [Tull71, Pres71] und J. C. Tully [Tull90] für eine *dynamische* Beschreibung nicht-adiabatischer Prozesse vorgestellt. Der frühere Ansatz wird hier nur in seinem wesentlichen Gehalt skizziert, ohne auf die konkreten Details der Ausführung näher als hinweisend einzugehen. Der neuere Ansatz hingegen wird ausführlicher dargestellt, um einen Einblick in die konkrete Funktionsweise der Methode

⁴Selbst wenn eine Trajektorienverzweigung nicht zu jedem Zeitpunkt der Dynamik, sondern beispielsweise nur an ausgezeichneten Punkten im Raum der Energieflächen (z.B. bei 'avoided crossings') zugelassen wird, geht die Mächtigkeit des zu betrachtenden Trajektorienensembles exponentiell mit der Anzahl der 'Kreuzungspunkte'. (Zur halbklassischen Behandlung des 'potential-curve-crossing-problems' siehe die Arbeiten [Thor71, Delo72].)

⁵Diese Vorgehensweise ist vergleichbar einer Berechnung hochdimensionaler Integrale mittels Monte Carlo Methoden.

zu erhalten: einiges des so Vorgestellten wird sich dann auch in dem von uns vorgeschlagenen Schemata (Kapitel 4.3.2 & 4.3.3) wiederfinden.

In den beiden Arbeiten des Jahres 1971 entwickeln Tully und Preston am konkreten Fall der chemischen Reaktion von H^+ mit D_2 (bzw. H^+ mit H_2) ihren Ansatz der 'trajectory surface hopping'-Methode. Ihr Augenmerk liegt dabei auf einer Behandlung der klassischen Freiheitsgrade (Kerne) für den Fall, daß das Quantensystem (Elektronen) nicht-adiabatische Effekte zeigt, also nicht für alle Zeiten durch ein und denselben BO-Eigenzustand charakterisiert werden kann.

Nimmt man an, daß die Dynamik des Quantensystems durch zwei BO-Eigenzustände Φ_0^{BO} und Φ_1^{BO} charakterisierbar ist,

$$\Phi(x, t) = c_0(t)\Phi_0^{BO}(x; y(t)) + c_1(t)\Phi_1^{BO}(x; y(t)) \quad (4.24)$$

so definiert zunächst jeder dieser Einzelzustände eine potentielle Energiefläche der Form (4.19). Die Frage ist nun, ob ein effektives Potential existiert, in dem sich die klassischen Teilchen bewegen.

Der eine Grenzfall ist das adiabatische Verhalten, bei dem sich das klassische System nur auf einer Energiefläche, etwa der des Zustands Φ_0^{BO} , bewegt. Der andere Grenzfall ist der, daß sich beide Energieflächen bei gewissen räumlichen Konfigurationen des klassischen Systems so nahe kommen, daß das Quantensystem sehr rasch vom Eigenzustand Φ_0^{BO} in den anderen Zustand Φ_1^{BO} überwechselt (diabatischer Grenzfall [Smit69]). Für das klassische System bedeutete dies einen raschen Wechsel von einer Energiefläche zur anderen. Ein effektives Potential, das beide Grenzfälle umfaßt, wäre etwa

$$V_{eff}(y) = |c_0|^2 \langle \Phi_0^{BO} | V | \Phi_0^{BO} \rangle_x + |c_1|^2 \langle \Phi_1^{BO} | V | \Phi_1^{BO} \rangle_x \quad (4.25)$$

Für den allgemeinen Fall jedoch, der sich nicht auf einen dieser Grenzfälle reduziert, kann die Benutzung eines solchen effektiven Potentials, also der 1-Trajektorien-Näherung, wie oben angemerkt, nicht beschreibungsrelevant sein.

Ausgehend von der Intuition, daß die Bewegung des klassischen Systems zu jeder Zeit nur auf *einer* Energiefläche und keinem gewichteten Mittel verläuft („intuition requires that motion take place on one surface or the other“ [Tull71]), schlagen Tully und Preston ihr Modell des 'trajectory surface hopping' vor: die Bewegung des klassischen Systems bleibt solange auf *einer* Energiefläche beschränkt, bis das System ein Gebiet starker, nicht-adiabatischer Wechselwirkung (etwa ein 'avoided surface crossing') erreicht. In diesem Fall wird eine Übergangswahrscheinlichkeit $P(y, \dot{y})$ von einer Energiefläche zur anderen bestimmt. (Tully und Preston setzen für ihr Modell voraus, daß derartige Sprünge nur an endlich vielen Punkten möglich sind; nämlich dann, wenn die Trajektorie eine vorher definierte Bedingung der Form $S(y) = 0$ erfüllt). Wechselt eine Trajektorie nach Maßgabe von $P(y, \dot{y})$ nun die Energiefläche, so ist unter der Bedingung der Gesamtenergieerhaltung des Systems eine Geschwindigkeitskorrektur für das klassische System entsprechend der 'übersprungenen' Energiedifferenz der beiden Energieflächen nötig.

Der wesentliche Punkt dieses grob skizzierten Schemas ist die Verzweigung der Trajektorie aufgrund der Sprünge. Jedem dieser möglichen 'Zweige' muß daher ein Gewicht zugeordnet werden, das sich multiplikativ aus den Übergangswahrscheinlichkeiten aller in ihm enthaltenen Verzweigungspunkte zusammensetzt. Zwei konkrete Vorgehensweisen, dieses 'branching' zu realisieren, sind das „ants“- und das „anteater“-Modell. Im ersten Fall propagiert man ein ganzes Ensemble klassischer Systeme. Vor dem ersten möglichen Sprung verfolgen alle Ensembleelemente (=ants) dieselbe Trajektorie. Am ersten Verzweigungspunkt teilt sich das Ensemble, gemäß der Sprungwahrscheinlichkeit $P(y, \dot{y})$ in zwei Trajektorienscharen. Jede dieser Trajektorienscharen bewegt sich nun unabhängig von der anderen auf 'ihrer' Energiefläche, bis ein weiterer Sprungpunkt im Konfigurationsraum erreicht ist, an dem sich die Verzweigung fortsetzt. Nach Durchlaufen von n Sprungpunkten hat sich das gestartete Trajektorienensemble (bei zwei möglichen Energieflächen) sodann in 2^n Möglichkeiten (=branches) verzweigt. Aus diesem Grund ist das „ants“-Modell realistisch nur anwendbar, wenn die Zahl der Sprungpunkte im zu verfolgenden Propagationsintervall klein ist.

Als komplementär dazu kann das „anteater“-Verfahren angesehen werden. Hierbei wird zunächst nur eine Trajektorie betrachtet. An jedem Sprungpunkt wird eine Zufallszahl ξ generiert. Ein Wechsel der Energiefläche für die Trajektorie findet dabei statt, wenn $\xi < P(y, \dot{y})$ gilt. Auf diese Weise erhält man durch die Propagation eine nicht-verzweigte Trajektorie mit einem statistischen Gewicht gleich Eins. Durch die Propagation einer Vielzahl solcher „anteater“-Trajektorien können sodann statistische Aussagen über die Verzweigungen erfolgen. (In den konkreten Simulationen verwenden Tully und Preston eine Mischung beider Verfahren: für die mit hohem statistischen Gewicht auftretenden Zweige das „ants“-Verfahren, für die übrigen das „anteater“-Verfahren; siehe Anmerkung 30 in [Tull71].)

Aus der Beschreibung des 'trajectory surface hopping'-Modells, wie es zur damaligen Zeit von Tully und Preston vorgeschlagen wurde, wird ersichtlich, daß sich die dahinterliegende Fragestellung *vorwiegend* auf die klassischen Freiheitsgrade bezieht. Das angekoppelte quantenmechanische System liefert nur die wesentlichen Bestimmungsgrößen für die klassische Bewegungsgleichungen, nämlich die potentiellen Energieflächen, sowie die Lage ($S(y) = 0$) und Größe ($P(y, \dot{y})$) der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die potentiellen Energieflächen ergeben sich dabei im Prinzip aus der Kenntnis der BO-Eigenzustände. Da diese i.A. jedoch nicht bekannt sind, sind Näherungsverfahren anzuwenden. Und so bedienen sich Tully und Preston auch der sogenannten „diatomics-in-molecules“-Methode, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, um diese Energieflächen zu bestimmen.

Die Verzweigungswahrscheinlichkeiten $P_i(y, \dot{y})$ sind nichts anderes als die Gewichte $|c_i|^2$ (siehe (4.25)) der lokalen Eigenzustände innerhalb des quantenmechanischen Wellenpakets. (Bei lediglich zwei Niveaus existiert nur *eine* unabhängige Wahrscheinlichkeitsgröße; darum wurde oben keine Indizierung der Größe P vor-

genommen.) Im Prinzip muß also die zeitabhängige Schrödingergleichung simultan zu jeder Trajektorie gelöst werden; Tully und Preston umgehen dies, indem sie für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten die Landau-Zener-Stueckelberg Näherung [Lan32, Zen32, Stue32] verwenden. Auf diese Weise sind damit die klassischen Bewegungsgleichungen 'für sich' lösbar, da alle Bestimmungsgrößen vorher determiniert sind.

Diese Einschränkungen sind in dem erweiterten Ansatz von Tully [Tull90] teilweise aufgegeben; dieser wird jetzt im Detail vorgeführt.

Auch die nun vorzustellende Formulierung einer nicht-adiabatischen Dynamik⁶ gründet sich auf die Idee eines Energieflächenwechsels für die Einzeltrajektorie, so daß ebenso wie beim „ants“- und „anteater“-Modell ein Ensemble von klassischen Systemen zu betrachten ist. Der neu eingearbeitete Aspekt ist jedoch das simultane Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung des Quantensystems relativ zu jedem Ensembleelement, so daß eine Rückkopplung beider Teilsysteme aufeinander gegeben ist. Die möglichen Energieflächenwechsel werden nun nicht mehr durch eine a priori Einschränkung auf gewisse Schnittpunkte der Trajektorien mit einer Hyperfläche festgelegt (siehe: $S(y) = 0$); vielmehr wird die prinzipielle Möglichkeit zu einem Sprung zu jedem Zeitpunkt der Propagation eingeräumt. Die konkrete Erscheinung des Wellenpakets in der entwickelnden Energiebasis setzt dabei die Bedingung der Möglichkeiten.

Der erste Schritt ist somit eine Darstellung des quantenmechanischen Wellenpakets in einer lokalen Basis. Als lokale Basis kann direkt die Eigenwertbasis des BO-Operators H_{BO} oder eine beliebige Linearkombination (z.B. diabatisch, siehe [Smit69]) gewählt werden. Im folgenden wird angenommen, daß die BO-Basis vorliegt. Die Darstellung (für das Ensembleelement ℓ) im Falle eines Zweiteilchensystems lautet somit:

$$\Phi_\ell(x, t; y_\ell(t)) = \sum_{\nu=0}^I c_\nu^\ell(t) \Phi_\nu^{BO}(x; y_\ell(t)) \quad (4.26)$$

Der Ansatz des 'trajectory surface hopping' ist, wie oben dargestellt, der, daß zu jedem Zeitpunkt t der Einzeltrajektorie ℓ genau eine Energiefläche zugeordnet ist. Die Quantenzahl des entsprechenden Basiszustandes wird mit $\nu_\ell(t)$ bezeichnet. Das gekoppelte QMD Gleichungspaar für das Ensembleelement ℓ erscheint somit in der Form:

$$\begin{aligned} i\dot{\Phi}_\ell(x, t; y_\ell(t)) &= H_{BO}(x; y_\ell(t)) \Phi_\ell(x, t; y_\ell(t)) & [Q] \\ m_y \ddot{y}_\ell(t) &= -\nabla_{y_\ell} V_y(y_\ell) - \langle \Phi_{\nu_\ell(t)} | \nabla_{y_\ell} V_c | \Phi_{\nu_\ell(t)} \rangle_x & [K] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Durch die Basisentwicklung geht dabei die zeitabhängige Schrödingergleichung

⁶Es soll durch diese sprachliche Wendung bewußt angedeutet werden, daß durch die Methode eine Dynamik erst erzeugt wird; d.h. der Zusammenhang mit der 'wirklichen' Dynamik des abgebildeten Quantensystems nicht exakt faßbar ist.

[Q] in (4.27) in ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung über:

$$i \frac{\partial}{\partial t} c_k^t(t) = c_k^t \varepsilon_k(y_t(t)) - i \sum_{j=0}^I c_j^t(t) \dot{y}_t(t) d_{kj}(y_t(t)) \quad (4.28)$$

$$\text{mit } d_{kj}(y_t(t)) = \left\langle \Phi_k^{BO}(x; y_t(t)) \left| \frac{\partial}{\partial y_t} \right| \Phi_j^{BO}(x; y_t(t)) \right\rangle_x \quad (4.29)$$

Die Berechnung der $d_{kj}(y)$ ergibt sich aus Störungsrechnung 1.Ordnung, welche in diesem Fall ein exaktes Resultat liefert:

$$\begin{aligned} V(x, y + \delta y) &= V(x, y) + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \delta y^2 + \dots \\ \Phi_j^{BO}(y + \delta y) &= \Phi_j^{BO} + \sum_{i \neq j} \frac{\left\langle \Phi_i^{BO} \left| \frac{\partial V}{\partial y} \delta y \right| \Phi_j^{BO} \right\rangle}{\varepsilon_j(y) - \varepsilon_i(y)} \Phi_i^{BO} + O(\delta y^2) \\ k \neq a \Rightarrow \lim_{\delta y \rightarrow 0} \left\langle \Phi_k^{BO} \left| \frac{\Phi_j^{BO}(y + \delta y) - \Phi_j^{BO}}{\delta y} \right| \right\rangle &= \left\langle \Phi_k^{BO} \left| \frac{\partial \Phi_j^{BO}}{\partial y} \right| \right\rangle \\ &= \frac{\left\langle \Phi_k^{BO} \left| \frac{\partial V}{\partial y} \right| \Phi_j^{BO} \right\rangle}{\varepsilon_j(y) - \varepsilon_k(y)} = d_{kj}(y) \end{aligned}$$

Eine Normierung der Wellenfunktion Φ_j ist nicht nötig, da sich durch das Skalarprodukt alle Φ_j -Terme wegheben und alle übrigen Korrekturen im Differenzenquotienten von der Ordnung $O(\delta y)$ sind und so durch den Limes $\delta y \rightarrow 0$ auf Null abgebildet werden.

Gemäß des 'trajectory surface hopping'-Ansatzes wird in der Trajektorien-gleichung [K] in (4.27) der Erwartungswert des Kopplungspotentials mit dem BO-Zustand $\nu_\ell(t)$ gebildet, d.h. die ℓ -te klassische Trajektorie 'nimmt an', daß sich das Quantensystem zur Zeit t im Eigenzustand $\nu_\ell(t)$ befindet. Im Sinne einer Diskretisierung der Zeitachse in Propagationsintervalle Δt wird somit ein Quantenzahl-Zeitvektor $\vec{\nu}_\ell \in \mathbb{N}_0$ für jedes Ensemble-Element definiert, der für jeden Beobachtungszeitpunkt den zufallsgewählten BO-Zustand notiert.

Heuristisch wird also eine Art 'fiktiver' Wellenfunktion $\tilde{\Phi}$ angenommen, die zwischen den möglichen Basiszuständen springt; diese 'fiktive' Wellenfunktion koppelt an das klassische System. Entwickelt man diese 'fiktive' Wellenfunktion formal in der BO-Basis mit Entwicklungskoeffizienten $\tilde{c}_\nu$, so gilt für das 'trajectory surface hopping':

$$\forall \ell \forall t \exists \nu_\ell : |\tilde{c}_{\nu_\ell}(t)|^2 = 1 \quad (4.30)$$

Adiabatisches Verhalten erschiene in dieser Notation als:

$$\exists \nu \forall \ell \forall t : |\tilde{c}_\nu(t)|^2 = 1 \quad (4.31)$$

Welcher Zustand ν_ℓ zur Zeit t angenommen, also welche 'fiktive' Wellenfunktion gewählt wird, entscheidet ein Zufallsprozeß, der sich an den Besetzungswahrscheinlichkeiten $a_{kk} = |c_k|^2$ der Einzelniveaus innerhalb des simultan zum

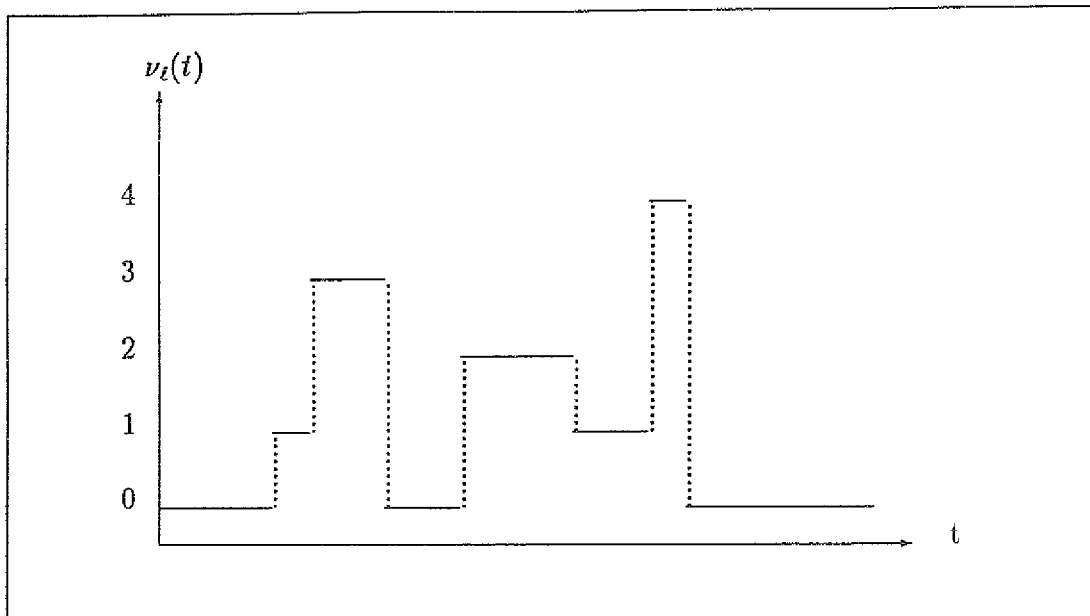


Abbildung 4.1: Schema eines Quantenzahl-Zeitvektors für eine Trajektorie innerhalb des 'trajectory surface hopping' Verfahrens.

klassischen Ensembleelement ℓ ermittelten Wellenpakets Φ_ℓ orientiert. Das zufallsgesteuerte Auswahlverfahren für den momentanen BO-Zustand, bzw. den Wechsel von einem vorliegenden Niveau k auf ein Niveau j , basiert auf drei Forderungen:

1. Für eine gegebene Wellenfunktion Φ mit Besetzungswahrscheinlichkeiten $\{a_{kk}\}$ auf den lokalen Niveaus muß der Zufallsprozeß, der ein Niveau auswählt, derart sein, daß im Ensemblemittel die Besetzungswahrscheinlichkeiten reproduziert werden.
2. Die Anzahl der Sprünge zwischen den lokalen Niveaus innerhalb des Ensembles sollen unter der Bedingung, daß 1.) erfüllt ist, minimiert werden. (fewest switches algorithm)
3. Die Gesamtenergie wird kontrolliert konstant gehalten.

Entspricht Punkt 1 einer Konsistenzforderung, so hat 2 zur Folge, daß Sprünge überhaupt nur stattfinden, wenn sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten ändern: $(\dot{a}_{kk}) \neq 0$, d.h. in Gebieten mit starker oder zumindest vorhandener Wechselwirkung. Ohne diese Forderung, also bei stets erlaubten Sprüngen, bewegte sich die Trajektorie für alle Zeiten effektiv auf einem gewichteten Mittel zwischen allen relevanten Energieniveaus, was nach Tully einer mean-field-approximation entspräche [Tull90, Spa91]. Es ist also entscheidend, daß sich die Sprungwahrscheinlichkeiten auf die Änderung und nicht auf die absolute Größe der Besetzungszahlen beziehen. Wäre letzteres der Fall, so fänden Sprünge auch außer-

halb starker Kopplungsgebiete statt, d.h. in solchen Gebieten, in denen sich die Besetzungszahlen kaum ändern. Dies wiederum hätte zur Folge, daß die mittlere Verweildauer einer Trajektorie auf einer Energiefläche proportional zu deren Besetzungszahl wird. Bestünde das Quantensystem beispielsweise aus einer gleichgewichtigen Linearkombination zweier lokaler Eigenzustände, so würde die Trajektorie im Mittel nach jedem Zeitschritt die Energiefläche wechseln: das Ergebnis wäre, daß die Trajektorie das arithmetische Mittel beider Energieflächen als effektives Potential spürt. Ensembleergebnis und Einzelergebnis wären dann identisch, und man hätte nur auf komplizierte Weise das Ergebnis einer det-QMD reproduziert (vgl. die Argumentation am Ende von Kapitel 4.2).

Punkt 3 schließlich bedeutet, daß nach jedem erfolgten Wechsel der Energiefläche eine Geschwindigkeitskorrektur der klassischen Teilchen nötig ist, da jeder Sprung ohne Änderung der klassischen Ortsvektoren erfolgt und da sich weiterhin die BO-Energieflächen nicht schneiden. Wird ein möglicher Sprung von k nach j betrachtet und ist $j < k$, so gewinnt das 'cl' System zusätzliche kinetische Energie und der Sprung kann stattfinden; ist jedoch $j > k$, so kann der Sprung nur dann erfolgen, wenn die kinetische Energie des klassischen Teilchens groß genug ist, um diese Energiedifferenz zu überbrücken, andernfalls wird der Übergang als „verboten“ definiert. Die kontrollierte Gesamtenergie bezieht sich damit auf die Anteile der klassischen Teilchen und der „fiktiven“ Wellenfunktion, die per Zufallsprozeß ausgewählt wurde:

$$\begin{aligned} E_k &= \langle \Phi_k^{BO} | H_{BO} | \Phi_k^{BO} \rangle + \frac{1}{2} m_y \dot{y}_{\text{vorher}}^2 \\ &\parallel \\ E_j &= \langle \Phi_j^{BO} | H_{BO} | \Phi_j^{BO} \rangle + \frac{1}{2} m_y \dot{y}_{\text{nachher}}^2 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die propagierte Wellenfunktion Φ_ℓ pro Ensemble-Element ist also als reine „Hilfsgröße“ zu verstehen.

Um nun konkret auszuformulieren, wie die Übergangswahrscheinlichkeiten zu ermitteln sind, und um den 'fewest switches algorithm' zu erläutern, ist zunächst (4.28) in einer Dichtematrix-Schreibweise darzustellen (der Index ℓ zur Kennzeichnung des Ensembleelements wird unterdrückt):

$$a_{kj} := c_k^* c_j \quad (4.33)$$

Mit den folgenden Eigenschaften der Kopplungsmatrix der Gleichung (4.29) (antihermitesch)

$$d_{kj}^* = -d_{jk} \Rightarrow \operatorname{Re}\{d_{kk}\} = 0 \quad (4.34)$$

geht das Gleichungssystem (4.28) über in

$$i\dot{a}_{kj} = a_{kj}(\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i \sum_n \dot{y}(a_{nj} d_{nk} - a_{kn} d_{jn}) \quad (4.35)$$

und somit für die Diagonalelemente (Besetzungswahrscheinlichkeiten)

$$\dot{a}_{kk} = \dot{y} \sum_{n \neq k} 2 \operatorname{Re}\{a_{nk} d_{nk}\} = \dot{y} \sum_{n \neq k} 2 \operatorname{Re}\{-a_{kn}^* d_{kn}^*\} \quad (4.36)$$

$$= \dot{y} \sum_{n \neq k} 2 \operatorname{Re}\{-a_{kn} d_{kn}\} \stackrel{\text{def}}{=} \dot{y} \sum_{n \neq k} b_{kn} \quad (4.37)$$

Die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des k -ten Niveaus ($\dot{a}_{kk}$) ergibt sich aus der Summe der Änderungen zwischen eben diesem Niveau und allen übrigen (b_{kn}). Somit liegen alle mathematischen Größen bereit, um das 'Auswahlverfahren' des 'fewest switches algorithm' für den momentanen BO-Zustand aufzustellen.

Am Beispiel des 2-Niveau-Systems wird die Wahrscheinlichkeitsprozedur sofort verständlich. Mit der Interpretation von $a_{kk}(t)$ als dem Bruchteil einer Schar von Trajektorien, die zur Zeit t durch den Zustand k gegeben sind, verteilt sich das Ensemble von $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ Trajektorien zu jeder Zeit auf die beiden Niveaus 1 und 2 gemäß des Verhältnisses der Besetzungszahlen. Betrachtet werden die Zustände zur Zeit t und zur Zeit $t + \Delta t$

$$\begin{array}{ll} \text{Zustand 2} & \text{---} \quad \Gamma_2 = a_{22} \Gamma \quad \tilde{\Gamma}_2 = \tilde{a}_{22} \Gamma \\ & \text{o.B.d.A. } a_{11} > \tilde{a}_{11} \\ \text{Zustand 1} & \text{---} \quad \underbrace{\Gamma_1 = a_{11} \Gamma}_t \quad \underbrace{\tilde{\Gamma}_1 = \tilde{a}_{11} \Gamma}_{t+\Delta t} \end{array}$$

Die maximale Anzahl der effektiven Trajektorien-Übergänge beträgt Γ ; die minimale Anzahl erhält man aus der Netto-Übergangsrate; in diesem Fall also: kein Übergang von 2 nach 1 und $(a_{11} - \tilde{a}_{11})\Gamma$ Übergänge von 1 nach 2; die Wahrscheinlichkeit für eine Trajektorie, von Zustand 1 auf Zustand 2 zu springen, ist somit

$$\frac{(a_{11} - \tilde{a}_{11}) \Gamma}{a_{11} \Gamma} = \frac{(a_{11} - \tilde{a}_{11})}{a_{11}}$$

Da $(a_{11} - \tilde{a}_{11}) = (\tilde{a}_{22} - a_{22})$ aus der Normerhaltung folgt, gilt approximativ für die Übergangswahrscheinlichkeit (im 2-Niveau-System ist $\dot{a}_{22} = b_{21}$)

$$\frac{(a_{11} - \tilde{a}_{11})}{a_{11}} = \frac{(\tilde{a}_{22} - a_{22})}{a_{11}} \approx \frac{\dot{a}_{22} \Delta t}{a_{11}} = \frac{\Delta t b_{21}}{a_{11}} \quad (4.38)$$

Eine Zufallszahl $0 \leq \xi \leq 1$ entscheidet nun darüber, ob eine betrachtete Trajektorie einen Übergang in ein anderes Niveau durchführt; wenn

$$\xi < \Delta t b_{21}/a_{11} \quad (4.39)$$

findet der Übergang vom momentanen Niveau 1 in das andere Niveau statt, andernfalls verbleibt die Trajektorie in ihrem Zustand. (Wählte man in (4.39) die umgekehrte Ungleichung, so fände in Gebieten ohne Wechselwirkung ein Sprung

nach jedem Zeitschritt der Propagation mit Sicherheit statt; dies führte effektiv zu einer 1-Trajektorien Beschreibung, s.o.)

Wird der Zeitschritt Δt im Limes gegen Null betrachtet, so ist offensichtlich, daß bei einer genügend großen Zahl von Trajektorien sich diese auf die Einzelniveaus entsprechend deren Besetzungszahlen verteilen. Forderung 1 (s.o.) ist damit erfüllt. (Dies ist eine Aussage über die prinzipielle Wirkung des stochastischen Verfahrens und keine über die Ensembledynamik. Innerhalb der Ensembledynamik gibt es für jede Trajektorie eine Hilfswellenfunktion Φ , deren Besetzungszahlen in die Sprungstatistik eingehen.) Weiterhin heißt dies, daß unterhalb einer gewissen Schranke für den Zeitschritt (die Zeitskala auf der die $a_{ij}(t)$ hinreichend gut linear approximierbar sind), das stochastische Verfahren nicht von diesem abhängt.

Für ein Mehrniveau-System müssen Übergangswahrscheinlichkeiten vom momentanen Niveau k zu allen übrigen definiert werden. Tully wählt, offensichtlich in Verallgemeinerung des 2-Niveau-Ergebnisses, folgende Größe (Index $+$: nur positiver Anteil; d.h. Multiplikation mit entsprechender Stufenfunktion.):

$$g_{kj} = \left(\frac{\Delta t b_{jk}}{a_{kk}} \right)_+ \quad (4.40)$$

Ob diese Größe, die auch nicht die strenge mathematische Bedeutung einer Wahrscheinlichkeit besitzt, sich mit dem Kriterium „minimaler Sprungzahl“ verträgt, wird von Tully nicht gezeigt. Nimmt man jedoch eben dieses Kriterium ernst und übersetzt es in eine mathematische Darstellung, ergibt sich eine andere Form der Wahrscheinlichkeitsgrößen.

Für die Herleitung zunächst ein einfaches Zahlen(bei-)spiel eines 4-Niveau-Systems:

$$\begin{array}{rcccl}
 N_4 & \text{---} \frac{7}{\text{---}} \text{---} & \xrightarrow{-3} & \text{---} \frac{4}{\text{---}} \text{---} & 4 \text{ fix} \\
 N_3 & \text{---} \frac{5}{\text{---}} \text{---} & \xrightarrow{-1} & \text{---} \frac{4}{\text{---}} \text{---} & 4 \text{ fix} \\
 N_2 & \text{---} \frac{2}{\text{---}} \text{---} & \xrightarrow{+3} & \text{---} \frac{5}{\text{---}} \text{---} & 2 \text{ fix} \\
 N_1 & \text{---} \frac{6}{\text{---}} \text{---} & \xrightarrow{+1} & \text{---} \frac{7}{\text{---}} \text{---} & 6 \text{ fix} \\
 & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_t & \sum = 4 - 4 = 0 & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{t+\Delta t} & \sum = 16 \text{ fix} \rightarrow 4 \text{ Sprünge}
 \end{array}$$

Die Platzwechsel innerhalb des Niveau-Systems bilden ein „Nullsummenspiel“, was die Normerhaltung der Wellenfunktion widerspiegelt.

Für eine betrachtete Trajektorie auf dem Niveau N_k sind zwei Fragen zu beantworten: Besitzt die Trajektorie überhaupt die Möglichkeit zu einem Sprung (gemäß des „fewest switches“ Kriterium)? Und wenn ja: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sprung zu einem beliebigen Niveau N_j erfolgt?

Über die erste Frage entscheidet die Größe a_{kk} ; nur wenn diese negativ ist, sich also die Besetzungswahrscheinlichkeit im nächsten Zeitschritt verringern wird, ist

ein Sprung möglich. (Im Zahlenbeispiel also nur für die Niveaus N_3 und N_4). Die Wahrscheinlichkeit zu einem Sprung ist dann direkt proportional zu $\dot{a}_{kk}$:

$$\begin{aligned}\dot{a}_{kk} > 0 &\Rightarrow \text{mit Sicherheit kein Sprung} \\ \dot{a}_{kk} < 0 &\Rightarrow \text{Möglichkeit zum Sprung, mit} \\ w_k &= \frac{|a_{kk}(t + \Delta t) - a_{kk}(t)|}{a_{kk}(t)} = 1 - \frac{a_{kk}(t + \Delta t)}{a_{kk}(t)} \\ &= \frac{\Delta t}{a_{kk}} \sum_{l \neq k} b_{lk} = -\frac{\Delta t}{a_{kk}} \sum_{l \neq k} b_{kl} = -\frac{\Delta t}{a_{kk}} \dot{a}_{kk}\end{aligned}$$

Weiterhin kann ein Sprung nur zu Niveaus erfolgen, deren Besetzungszahl sich innerhalb Δt erhöht, für die also gilt: $\dot{a}_{jj} > 0$; die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung auf das Niveau N_j ist dann das Verhältnis der „freien Plätze“ innerhalb N_j zur Gesamtzahl *aller* freien Plätze:

$$\dot{a}_{jj} > 0 \Rightarrow w_j = \frac{a_{jj}(t + \Delta t) - a_{jj}(t)}{\sum_{l|\dot{a}_{ll} > 0} (a_{ll}(t + \Delta t) - a_{ll}(t))} \quad (4.41)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Element des Niveaus N_k auf das Niveau N_j springt ($w_{k \sim j}$), ergibt sich damit in kompakter Schreibweise zu: (Index $\pm$: nur pos./neg. Anteil benutzen, sonst Null setzen.)

$$\begin{aligned}w_{k \sim j} &= w_k \cdot w_j = \frac{|\{a_{kk}(t + \Delta t) - a_{kk}(t)\}_-|}{a_{kk}(t)} \cdot \frac{\{a_{jj}(t + \Delta t) - a_{jj}(t)\}_+}{\sum_{l|\dot{a}_{ll} > 0} \{a_{ll}(t + \Delta t) - a_{ll}(t)\}_+} \\ \text{mit } 0 \leq w_{k \sim j} \leq 1 \quad &\text{und} \quad \sum_j w_{k \sim j} = w_k\end{aligned} \quad (4.42)$$

Formuliert in differentiellen Größen

$$\begin{aligned}w_{k \sim j} &= \frac{\Delta t}{a_{kk}(t)} \left(-\{\dot{a}_{kk}(t)\}_- \frac{\dot{a}_{jj}(t)_+}{\sum_{l|\dot{a}_{ll} > 0} \dot{a}_{ll}(t)_+} \right) \\ &= \frac{\Delta t}{a_{kk}(t)} \left(-\left(\sum_{\nu \neq k} b_{k\nu} \right)_- \cdot \frac{(\sum_{\nu \neq j} b_{j\nu})_+}{\sum_{l|\dot{a}_{ll} > 0} (\sum_{\nu \neq l} b_{l\nu})_+} \right) \quad [w]\end{aligned}$$

Für den speziellen Fall des 2-Niveau-Systems ergibt sich:

$$w_{1 \sim 2} = \frac{\Delta t}{a_{11}} \left(- (b_{12})_- \frac{(b_{21})_+}{(b_{12})_+ + (b_{21})_+} \right) \quad \text{mit } b_{12} = -b_{21}$$

$$1. \text{ Fall: } b_{12} > 0 \iff \dot{a}_{11} > 0 \Rightarrow w_{1 \sim 2} = 0$$

$$2. \text{ Fall: } b_{12} < 0 \iff \dot{a}_{11} < 0 \Rightarrow w_{1 \sim 2} = -\frac{\Delta t}{a_{11}} b_{12} = \frac{\Delta t}{a_{11}} b_{21}$$

Also genau das Ergebnis, das Tully in seiner Arbeit angibt. (Tully benutzt als numerische Beispiele auch nur 2-Niveau-Systeme.)

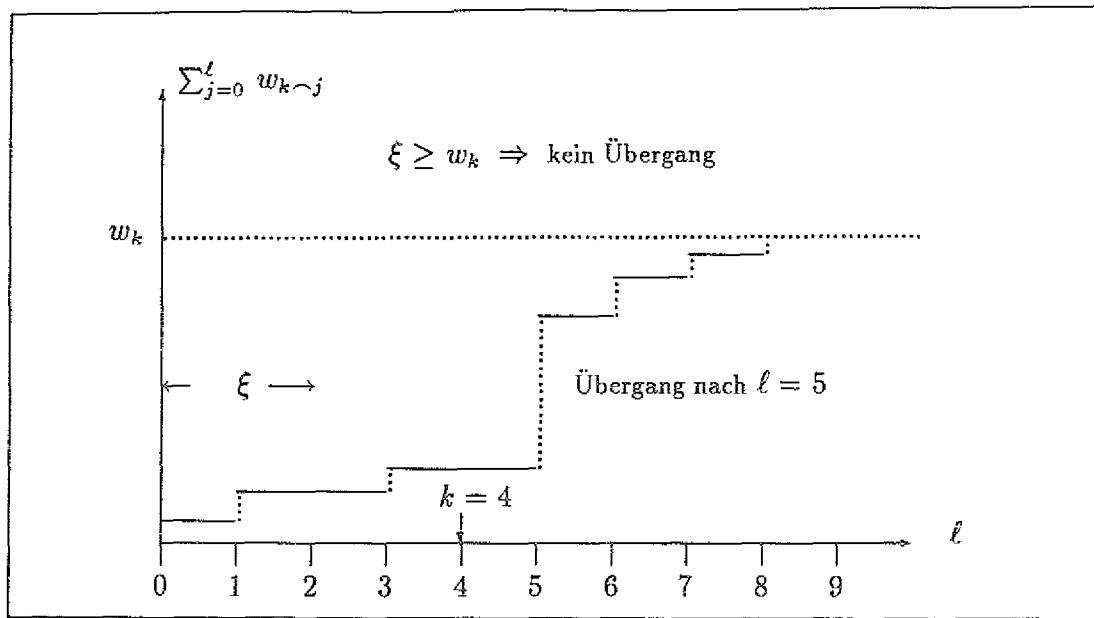


Abbildung 4.2: Darstellung der Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprungprozeß zu einem Zeitpunkt t .

Werden nun die $w_{k \sim j}$ (als Intervalle gedacht) beliebig auf $[0, 1]$ verteilt, so findet ein Sprung von k nach j statt, wenn die Zufallszahl ξ in das Intervall $[w_{k \sim j}]$ fällt. Bei einer systematischen Anordnung ergibt sich also das Bild einer Treppenfunktion (Abbildung 4.2).

Rechentechnisch bedeutet die Gleichung (4.43) *keinen* größeren Zeitaufwand als die Berechnung der entsprechenden Größen bei Tully, da die $\dot{a}_{\ell\ell}$ durch das DGL-System bei jedem Zeitschritt bekannt sind, so daß die Zeilensummen der $b_{k\ell}$ -Matrix nicht erneut ausgeführt werden müssen.

Als Ergebnis des hier vorgestellten Schemas liegt nach Durchführen der Ensemble-Rechnung folgende Menge vor:

$$\{\Phi_{\ell}(x, t, y_{\ell}(t)), y_{\ell}(t), \dot{y}_{\ell}(t), \nu_{\ell}(t) | \ell = 1, \dots, \Gamma\} \quad (4.43)$$

Die Schlüsse, die sich aus dieser Ergebnismenge ziehen lassen, sind qualitativ für das 'cl'- und das 'qm'-System verschieden: die Menge an Trajektorien bildet eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die in Zusammenhang zu einer quantenmechanischen Beschreibung des 'cl'-Systems gebracht werden kann (siehe Kap. 5). Aussagen über das 'qm'-Subsystem hingegen erscheinen viel problematischer, da die 'Hilfswellenfunktionen' $\tilde{\Phi}_{\ell}$ innerhalb des 'surface hopping'-Schemas energetisch von den Trajektorien *entkoppelt* waren. Eine gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichte aus diesen Wellenfunktionen zu bilden, kann zwar formal geschehen, aber ein Bezug zur Trajektorienverteilung ist - krass formuliert - nicht gegeben. Konsistent mit dem Verfahren ist eher, die Menge an Quantenzahl-Zeitvektoren $\{\nu_{\ell}(t)\}$ als Abbild des zum Trajektorienensemble zugeordneten Quantensystems zu ver-

stehen. Zusammen mit den Einzeltrajektorien kann jeder dieser Quantenzahlvektoren - durch Generieren der entsprechenden BO-Zustände - in eine zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte verwandelt werden. Über diese ließe sich mitteln. Im Gegensatz hierzu wird das von uns vorgeschlagene Schema 'ARS-Dice' (nächstes Unterkapitel) eine konsistentere Behandlung des 'qm'-Systems versuchen.

Das soweit rezipierte, stochastische QMD-Verfahren Tullys ist ein essentiell basisabhängiges Modell; in jedem Zeitschritt der Propagation ist eine Darstellung der quantenmechanischen Wellenfunktion im Energieraum nötig. Da der stochastische Prozeß bedingt ist durch den Zeitverlauf der 'Besetzungszahlen' der Wellenfunktion in eben der gewählten Basis, wird i.A. eine Änderung der Basisfunktionen auch die Ensemble-Dynamik verändern. Die Resultate des Tully-Verfahrens sind damit abhängig von der gewählten 'Zerlegung des Energieraums', so daß ein wesentlicher Aspekt der Methode in einer - dem jeweils vorliegenden Problem - maximal angepaßten Basiswahl besteht („at a practical level quantum mechanics often seem to degenerate to the question of what is a good basis set“ [Mak87a]). Weiterhin wird es mit zunehmender Systemdimension immer aufwendiger wenn nicht gar unmöglich werden, die Born-Oppenheimer-Zustände zu ermitteln. Dies gilt vor allem wenn hohe Anregungsniveaus in die Dynamik involviert sind. Hat man etwa die Fragestellung im Auge, wie sich ein Quantensystem (z.B. ein Elektron) in einer klassischen, ungeordneten, sich dynamisch verhaltenden Umgebung (z.B. ein He-Gas oder ein Wasserbad) verhält, ist eine basisabhängige Durchführung des Tully-Schemas mit einer Vielzahl von Schwierigkeiten verbunden. (Space und Coker [Spa91] berechnen in ihrer Arbeit über die Dynamik eines Elektrons in He die BO-Zustände auf einem Zeitgitter, das dem klassischen System angepaßt ist. Für das Potential des Quantensystems, benutzen sie eine lineare Approximation zwischen zwei zeitlich benachbarten Konfigurationen der He-Flüssigkeit.) Insofern bezieht sich das Anliegen Tullys wohl auch vorwiegend auf molekulare Systeme und deren Reaktionskinetiken.

Im nächsten Abschnitt wird nun ein Ansatz für eine nicht-adiabatische Dynamik vorgeschlagen, der im Prinzip die Behandlung eines Quantensystems kleiner Dimension in einer beliebig großen, klassischen Umwelt gestattet. D.h., daß die Propagation des quantenmechanischen Wellenpakets nicht im Energieraum, sondern direkt im Ortsraum durchgeführt wird, wobei dies mit den Methoden aus Kapitel 2 geschieht. Außerdem sollen die Fragestellungen an das Gesamtsystem sich nicht nur auf das klassische Teilsystem beziehen; dies verlangt, die bei Tully eher 'stiefmütterliche' Behandlung des Quantensystems aufzugeben. Dies wird zum Begriff des 'inneren Meßprozesses' führen.

4.3.2 'Innerer Meßprozeß' (ARS-Dice)

Zwei Punkte innerhalb des Tullyschen 'surface hopping'-Schemas sind es, die die Motivation speisen, sich Gedanken über eine neue Formulierung nicht-adiabatischer Dynamiken zu machen. Zum einen ist dies die bereits ange-

sprochene Basisabhängigkeit (etwa: Born-Oppenheimer-Basis), die das Verfahren stark einschränkt. So ist das Ziel einer Neuformulierung, ein QMD-Verfahren zu erfinden, das sich der Dynamik der quantenmechanischen Wellenfunktion im Ortsraum (=Wellenpaket-Dynamik) anstelle einer Dynamik im Energieraum bedient. Zum anderen ist dies die nicht-selbstkonsistente Beschreibung des Quantensystems relativ zum klassischen System. Damit ist gemeint, daß innerhalb des Tullyschen QMD-Verfahrens einerseits die simultan zum klassischen System propagierte Wellenfunktion $\Phi(x, t)$ und andererseits die Wellenfunktion, die das klassische System 'spürt' (= 'fiktive' Wellenfunktion $\tilde{\Phi}(x, t)$), erscheint. Die Wellenfunktion $\Phi(x, t)$ spielt nur die Rolle einer Hilfsgröße zur Ermittlung der Sprungwahrscheinlichkeiten zwischen den möglichen 'fiktiven' Wellenfunktionen. (Am deutlichsten wird dieser 'Hilfscharakter' bei der Energieerhaltung des Gesamtsystems, die zwischen dem klassischen Subsystem und $\tilde{\Phi}$ gefordert wird.) $\Phi(x, t)$ hängt somit nur indirekt über die Trajektorie $y(t)$ von der momentan wirkenden 'fiktiven' Wellenfunktion ab. Die Frage ist nun, wie trotz eines stochastischen Prozesses, der die Kraftwirkung auf das klassische System festlegt, das Quantensystem konsistent zur klassischen Dynamik zu behandeln ist; d.h., daß ein Ansatz gesucht ist, der für jedes Ensembleelement zu jeder Zeit t sowohl Orte und Impulse des klassischen Systems festlegt, als auch eine dazu eindeutige Wellenfunktion erzeugt, so daß beide Systemgrößen zusammen das Gesamtsystem (auch bezüglich der Energieerhaltung) beschreiben.

Die Idee ist nun, den stochastischen Prozeß, der bei Tully zur Auswahl der momentanen Energiefläche führte, als eine Art von Meßprozeß aufzufassen, den das klassische Subsystem am Quantensubsystem durchführt. Das Ergebnis dieser Messung legt sodann die Kraftwirkung auf das klassische System fest und zwar solange bis ein neues Meßergebnis erzielt wird. Der Begriff der 'Messung' legt dabei nahe, daß nicht nur die Kraftwirkung auf das klassische System, sondern auch das Quantensystem selbst berührt wird. Die Messung bedeutet dabei für das Quantensystem eine Reduktion des Wellenpakets auf die zum Meßergebnis der Observablen korrespondierende Eigenfunktion. Wird also etwa wieder die 'lokale Quantenzahl' gemessen, so geht bei Messung der Quantenzahl μ das Wellenpaket instantan in den Eigenzustand Φ_μ über. Mit diesem Ansatz, der eine Art 'inneren Meßprozeß' bedeutet, fallen also das simultan ermittelte Wellenpaket und die 'fiktive' Wellenfunktion (s.o.) in eins zusammen. Bei dieser Vorgehensweise gilt nicht mehr die Beziehung (4.30), da sich die gemessene Wellenfunktion ja in der Zeit von ihrem Startwert fortentwickeln wird⁷. Das von uns vorgeschlagene Schema verknüpft somit die zwei unterschiedlichen Möglichkeiten, mit denen eine Zustandsänderung einer Wellenfunktion innerhalb der Quantenmechanik erfolgen kann (vgl. [Ever52]): zum einen die diskontinuierliche Zustandsänderung durch 'Messung' (das 'cl'-System als klassischer Beobachter), zum anderen die

⁷Bezogen auf das Tully-Verfahren ließe sich also sagen, daß innerhalb des 'surface-hopping'-Schemas das klassische Subsystem nach jedem Zeitschritt der Propagation eine Messung der 'lokalen Quantenzahl' ohne Reduktion des Wellenpakets durchführt.

zeitkontinuierliche Änderung des Zustandes gemäß der zeitabhängigen Schrödingergleichung des 'qm'-Systems zwischen zwei Meßprozessen.

Damit ist kurz skizziert, was die wesentlichen Elemente der neu zu formulierenden nicht-adiabatischen Dynamik sein sollen: erstens eine Wellenpaket-Dynamik des Quantensystems und zweitens die selbstkonsistente Beschreibung des Quantensystems relativ zum klassischen System durch die Interpretation der (bedingt) stochastischen Kopplung als 'inneren Meßprozeß'. Ein drittes, pragmatisches Merkmal tritt zu diesen noch hinzu: das Verfahren soll so einfach wie möglich in dem Sinne sein, daß es auch auf größere Systeme (s.o.) im Prinzip anwendbar ist.

Das nun vorzustellende Verfahren ist auf den Namen 'ARS-Dice' getauft: Diese Bezeichnung verweist zum einen auf den stochastischen Charakter der Methode (dice) und zum anderen auf die Verwendung einer Ortsraumdynamik (Approximate Real Space). Das stochastische Element, das auch dieser Methode zugrunde liegt, läßt sich nicht aus ersten Prinzipien deduzieren (wie bereits in 4.3.1 angemerkt). Die Methode muß daher primär als ein *heuristischer Versuch* (ebenso wie das Tully-Verfahren) verstanden werden. Die stochastischen Quanten-Molekular-Dynamiken könnten so (um eine kurze Bezeichnung zu erhalten) mit QMG (=Quantum-Molecular-Games) abgekürzt werden. In diesem Sinn sollen nun die vollständigen 'Spielregeln' von ARS-Dice vorgestellt werden.

Der Ansatz geht von der Zielsetzung aus, daß die stochastische Methode im Grenzfall einer adiabatischen Dynamik in die deterministische Methode des Gleichungssystems (4.13) übergehen soll. Weiterhin wird angenommen, daß dieser Grenzfall einer adiabatischen Dynamik stets eine adiabatische Grundzustandsdynamik meint. (Dies wird in vielen realistischen Situationen auch der Fall sein.) Adiabatisches Verhalten meint dabei also stets, daß sich das System in seinem lokalen Grundzustand befindet.

Zunächst wird als Ausgangspunkt von ARS-Dice angenommen, daß sich das Quantensystem relativ zur Konfiguration des angekoppelten, klassischen Systems im lokalen Grundzustand befindet⁸. Zu Beginn wird das Gesamtsystem im Sinne einer deterministischen QMD zeitentwickelt, also mit dem Erwartungswert des Potentials als Kopplungsterm $\langle \Phi_t | \nabla_y V_c | \Phi_t \rangle$ (mean-field-Beschreibung). Um nun festzustellen, ob sich das Quantensystem Φ_t vom durch die momentane klassische Konfiguration bestimmten, lokalen Grundzustand Φ_0^t entfernt, ist neben der reellen eine imaginäre Zeitpropagation durchzuführen, die aus einer beliebigen Testfunktion den Grundzustand des verwendeten Hamiltonoperators aussondert. Mit der Abkürzung $H_n = H(x, y(n \Delta t))$ für den 'wirksamen' (nicht-zeitabhängigen) Hamiltonoperator innerhalb des Propagationsintervalls $[n \Delta t, (n+1) \Delta t]$

⁸Diese Beschränkung ist aber nicht wesentlich. In Kapitel 5.6 wird als Startwellenpaket für das 'qm'-System eine Mischung von BO-Zuständen verwendet werden.

verläuft die Propagation zunächst schematisch wie folgt:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \Phi_0 & \xrightarrow{\exp(-iH_0\Delta t)} & \Phi_{\Delta t} & \xrightarrow{\exp(-iH_1\Delta t)} & \Phi_{2\Delta t} & \xrightarrow{\exp(-iH_2\Delta t)} & \Phi_{3\Delta t} \dots \\
 & & \downarrow & & & & \\
 & & \exp(-H_1\bar{t}) & & & & \\
 & & \downarrow & & & & \\
 & & \Phi_0^{\Delta t} & \xrightarrow{\exp(-H_2\bar{t})} & \Phi_0^{2\Delta t} & \xrightarrow{\exp(-H_3\bar{t})} & \Phi_0^{3\Delta t} \dots
 \end{array}$$

Das Wissen über das Quantensystem innerhalb der Zeitentwicklung erlaubt somit eine Zerlegung des Wellenpakets in einen Grundzustandsanteil plus einen dazu 'orthogonalen Rest' (= 'Anregungszustand'):

$$\begin{aligned}
 \Phi_t &= c_0(t)\Phi_0^t + c_{0\perp}(t)\Phi_{0\perp}^t \\
 \text{mit } \|\Phi_0^t\| &= \|\Phi_{0\perp}^t\| = 1 \quad \langle \Phi_0^t | \Phi_{0\perp}^t \rangle = 0 \\
 c_0(t) &= \langle \Phi_0^t | \Phi_t \rangle; \quad c_{0\perp}(t) = \sqrt{1 - |c_0(t)|^2}
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

Der stochastische Prozeß wird nun so definiert, daß zu jedem Zeitpunkt der diskreten Zeitpropagation die Möglichkeit eingeräumt wird, daß das Quantensystem von seinem momentanen Zustand Φ_t entweder in den lokalen Grundzustand Φ_0^t oder in den 'Anregungszustand' $\Phi_{0\perp}^t$ springt. Das klassische System ist dabei stets über den Erwartungswert des Potentials an diese Wahl angekoppelt; anders ausgedrückt: das klassische System nimmt eine 'Messung' am Quantensystem nach den Eigenschaften '0' bzw. '0 $\perp$ ' vor, wobei je nach 'Meßergebnis' (drei Möglichkeiten) das Quantensystem entweder in seinem momentanen Mischzustand verbleibt oder auf eine der beiden 'Zerlegungsfunktionen' reduziert⁹ wird ($\Phi_t \mapsto \Phi_0^t$ oder $\Phi_t \mapsto \Phi_{0\perp}^t$). Nach einem erfolgten 'Quantensprung' wird das Gesamtsystem wieder nach der deterministischen QMD propagiert bis ein neuer Sprung erfolgt. Auf diese Weise liegt zwischen zwei Sprüngen stets eine selbstkonsistente Beziehung zwischen klassischem und quantenmechanischem System vor und die Gesamtenergie ist zwischen zwei Sprüngen methodisch streng erhalten. Soll jedoch die Gesamtenergie auch über den gesamten Propagationszeitraum erhalten bleiben, muß bei einem Sprung eine Geschwindigkeitskorrektur am klassischen System vorgenommen werden. Diese Energieübertragung kann (bei einem Sprung auf $\Phi_{0\perp}^t$) eventuell nicht geleistet werden, sofern die kinetische Energie des klassischen Systems kleiner als die nötige Energiedifferenz ist. Im Tully-Schema fände ein solcher Sprung dann nicht statt (verbotener Übergang). Innerhalb ARS-Dice kann das Auftreten solcher verbotenen Übergänge dadurch vermieden werden, daß ein 'Sprung so weit wie möglich' in solchen Fällen zugelassen wird: d.h. das Quantensystem springt von einem Mischzustand in einen anderen, wobei der neue Mischzustand dadurch charakterisiert ist, daß er einen - nach Maßgabe der

⁹In den Computersimulationen ist diese Reduktion stets so ausgeführt worden, daß die 'gemessene Wellenfunktion' die Phase der Wellenfunktion Φ_t besitzt; formal heißt dies, daß in (4.44) gilt: $c_0(t), c_{0\perp}(t) \in \mathbb{R}$

vorhandenen kinetischen Energie des klassischen Systems - maximal möglichen Gewichtsanteil am 'Anregungszustand' $\Phi_{0\perp}^t$ enthält¹⁰. In einem Zweiteilchensystem legt dabei die Forderung nach Erhaltung der Gesamtenergie in jedem Fall nur den Betrag der Geschwindigkeit des klassischen Teilchens fest. Im weiteren wird davon ausgegangen, daß der Richtungsvektor der Geschwindigkeit beim Sprung unverändert bleibt. (Besteht das klassische System aus mehreren Teilchen so bedarf es weiterer Annahmen, auf welche Richtung im Ortsraum sich die Geschwindigkeitskorrektur bezieht, siehe etwa [Tull71]; auch ist dann festzulegen, ob alle klassischen Teilchen einen Energiebeitrag liefern sollen, oder nur einige ausgezeichnete, etwa die dem Quantensystem am nächsten benachbarten (siehe [Spa91]).)

Bis auf eine 'Spielregel' ist ARS-Dice somit vollständig erklärt. Offen ist noch, welche Bestimmungsgröße für den Sprungprozeß verantwortlich sein soll. Eine Möglichkeit wäre, Sprungwahrscheinlichkeiten analog zu denen Tullys einzuführen (siehe Gleichung (4.43)). Dies bedeutete, daß - neben der Möglichkeit, daß kein Sprung erfolgt - zu jedem Zeitpunkt der Propagation für das System entweder nur ein Sprung auf das Anregungsniveau (Wahrscheinlichkeit $w_{\uparrow}$) oder nur ein Sprung auf den Grundzustand (Wahrscheinlichkeit $w_{\downarrow}$) möglich wäre, je nach Vorgabe des Vorzeichens der Ableitung $\partial/\partial t |c_0(t)|^2$: gemäß des 'fewest switches' Kriterium kann ein Sprung nur auf solche Niveaus erfolgen, deren Besetzungswahrscheinlichkeit gerade zunimmt.

$$\begin{aligned} \text{entweder} \quad w_{\uparrow} &= \frac{|c_0(t_{i-1})|^2 - |c_0(t_i)|^2}{|c_0(t_{i-1})|^2} \wedge w_{\downarrow} = 0 \\ \text{oder} \quad w_{\downarrow} &= \frac{|c_0(t_i)|^2 - |c_0(t_{i-1})|^2}{|c_{0\perp}(t_{i-1})|^2} \wedge w_{\uparrow} = 0 \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die dann vorliegende Situation der Sprungwahrscheinlichkeit 'betont' somit jeweils den Zustand, der momentan den größten Gewichtsanteil innerhalb der Wellenfunktion trägt (vergleiche die Abbildung 5.6 in Kap. 5.3). Die Wirkung dieser so definierten Sprungwahrscheinlichkeiten ist jedoch verschieden, je nachdem, ob man sie innerhalb des Tullyschen 'surface-hopping'-Schemas oder innerhalb 'ARS-Dice' verwendet. Da Tully sich stets auf die 'fiktive Wellenfunktion' $\tilde{\Phi}(x, t)$ bezieht, die stets mit einer Basisfunktion identisch ist, ist innerhalb eines 2-Niveau-Schemas stets nur ein Sprung auf das gerade nicht besetzte Niveau möglich; innerhalb 'ARS-Dice' sind im Prinzip zu jeder Zeit beide Niveaus mit gewissen Wahrscheinlichkeiten besetzt, so daß auch Sprünge/Meßprozesse in beide Richtungen zugelassen werden könnten. Waren diese Sprungwahrscheinlichkeiten bei Tully unter dem Postulat der 'fewest switches' ableitbar, so können sie für 'ARS-Dice' nicht in derselben Weise begründet werden, da die Argumentation

¹⁰Diese 'Sprünge so weit wie möglich' sind vor allem im Hinblick auf die Parametersituationen innerhalb TOM's eingeführt, bei denen der Energieabstand der Born-Oppenheimer-Energieniveaus relativ groß im Verhältnis zur klassischen, kinetischen Energie ist.

Tullys sich unter anderem darauf stützt, daß zwischen zwei Sprüngen ein wohldefinierter Basiszustand die Kraftvermittlung auf das klassische System bewirkt; in ARS-Dice ist dies aber der Zustand, den eine det-QMD ermittelt, also i.A. ein Mischzustand aus Grund- und Anregungszustand.

Weiterhin ist bisher nicht spezifiziert worden, in welchen 'qualitativen Grenzfällen' einer Nicht-Adiabatizität die stochastischen Methoden sinnvoll anwendbar sein sollen. Will man dies zunächst bewußt offen lassen, also etwa auch die Möglichkeit einer Beschreibung 'schwacher Nicht-Adiabatizität' nicht von vornherein ausschließen, so *scheinen* die obigen Wahrscheinlichkeitsgrößen für diesen Grenzfall nicht geeignet: besitzt das Quantensystem etwa einen sehr großen, zeitunabhängigen Gewichtsanteil am lokalen Grundzustand (etwa stets größer 90%), so werden Sprünge/Meßprozesse auf diesen lokalen Grundzustand mindestens 9-mal wahrscheinlicher sein, als Sprünge/Meßprozesse auf den 'Anregungszustand', so daß die stochastische Methode aufgrund der definierten Sprungwahrscheinlichkeiten quasi eine lokale Grundzustandsdynamik generieren wird.

Eine Alternative zu den Tullyschen Wahrscheinlichkeitsgrößen ist, zu jedem Zeitpunkt der Propagation sowohl Sprünge auf den Grundzustand als auch auf den Anregungszustand zu ermöglichen. Die Wahrscheinlichkeit, daß *überhaupt* ein Sprung stattfindet, kann direkt durch die absolute Änderung des Grundzustandgewichts vorgegeben werden.

$$W = |\Delta_0| = \left| |c_0(t_i)|^2 - |c_0(t_{i-1})|^2 \right| = \left| |c_{0\perp}(t_i)|^2 - |c_{0\perp}(t_{i-1})|^2 \right| = |\Delta_{0\perp}| \quad (4.46)$$

Eine unterschiedliche Gewichtung für die Teilwahrscheinlichkeiten $w_{\downarrow}$ und $w_{\uparrow}$

$$W = w_{\downarrow} + w_{\uparrow} \quad (4.47)$$

erhält man etwa durch die Bedingung (vergleiche Kap. 5.3):

$$\frac{w_{\downarrow}}{w_{\uparrow}} = \frac{|c_{0\perp}|^2}{|c_0|^2} \quad (4.48)$$

Die Sprungprozedur würde so durch eine Zufallszahl $0 < \xi < 1$ gesteuert, mit:

$$\begin{aligned} \xi > W &\Rightarrow \text{kein Sprung} \\ w_{\downarrow} < \xi \leq W &\Rightarrow \text{Sprung nach '0 } \perp \text{' } \\ 0 < \xi \leq w_{\downarrow} &\Rightarrow \text{Sprung nach '0' } \end{aligned} \quad (4.49)$$

In Kapitel 5.3 werden mehrere Möglichkeiten vorgestellt, Sprungwahrscheinlichkeiten zu definieren. In den Computersimulationen werden diese Möglichkeiten vergleichend benutzt. Es wird sich herausstellen, daß die stochastischen Verfahren unerwartet unsensibel gegen die spezifischen Wahrscheinlichkeitsgrößen sind (vgl. Kap. 5.4). Ein wichtiges Merkmal aller denkbaren Wahrscheinlichkeitsgrößen ist, daß sie proportional zur *Änderung des Grundzustandgewichts* sein müssen; dies sichert, daß im Grenzfall einer adiabatischen Dynamik die stochastische Methode in die deterministische Methode übergeht.

4.4 Axiomatische Synopse

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick zu der Methode der Quanten-Molekular-Dynamik gegeben werden. Die einzelnen, im folgenden aufgeführten Punkte sollen Antwort geben auf die Frage: „Was sind die allgemeinen Merkmale einer deterministischen bzw. stochastischen QMD?“ und zum anderen eine Gegenüberstellung der in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 vorgestellten, stochastischen QMD erleichtern.

Die Beschreibung eines gegebenen Systems durch einen Wellenpaket-Trajektorien Ansatz, also durch eine Teilung in zwei qualitativ verschiedene Subsysteme, kann nur unter der Voraussetzung gelingen, daß sich beide Systeme in einem Merkmal (etwa: Teilchenmasse) derart unterscheiden, daß die Bewegung der beiden Teilsysteme auf weit entfernt liegenden Zeitskalen erfolgt. Dies ist eine Eigenschaft, die für eine Unterscheidung gemäß „quantenmechanisch beschreibbar“ vs. „klassisch beschreibbar“ logisch zwingend ist. Es ist jedoch zu beachten, daß hier ein relatives Merkmal genannt ist.

Jede Formulierung einer Quanten-Molekular-Dynamik, ob deterministisch oder stochastisch, geht von diesem Standpunkt aus. Die konstanten Grundelemente aller QMD Verfahren lassen sich so beschreiben:

- I) Ein gegebenes System 'QM' wird in zwei Teilsysteme 'qm' und 'cl' zerlegt. Subsystem 'qm' wird quantenmechanisch beschrieben, d.h. über eine Wellenfunktionsdarstellung; Subsystem 'cl' hingegen wird eine gewisse Anzahl von Trajektorien entsprechend der involvierten Teilchenzahl in 'cl' zugeordnet.
- II) Der Anfangszustand des Gesamtsystems wird charakterisiert durch eine Wellenfunktion $\Phi_{t=0}$ für das Subsystem 'qm' und die Anfangswerte von Ort und Impuls der klassischen Teilchen innerhalb 'cl'.
- III) Das quantenmechanische Teilsystem verhält sich so, als ob das Subsystem 'cl' durch eine Produktwellenfunktion von δ -Distributionen gegeben ist, d.h. die Ortserwartungswerte der „klassischen Teilchen“ sind scharf.

Ist die Dynamik des Gesamtsystems derart, daß sich das quantenmechanische Teilsystem stets in ein und demselben lokalen Energie-Eigenzustand (meist: Grundzustand) relativ zur räumlichen Konfiguration der „klassischen Teilchen“ befindet, so wird das Verhalten des Quantensystems als adiabatisch bezeichnet. Für die Beschreibung derartiger Prozesse ist lediglich eine Trajektorie pro klassischem Teilchen nötig; dies ist der Ansatz eines deterministischen QMD-Verfahrens, für das nur eine weitere Charakterisierung zusätzlich zu den drei Grundelementen I)-III) gegeben werden muß:

- det) Auf die klassischen Teilchen wirkt eine Kraft, die sich aus dem Erwartungswert des Gradienten des Gesamtpotentials ergibt.

Eine solche deterministische QMD Formulierung versagt jedoch für nicht-adiabatische Prozesse, d.h. solche, bei denen die Wellenfunktion kein strenger, lokaler Eigenzustand im Laufe der Zeitentwicklung bleibt. Um solche Systemdynamiken im Rahmen eines QMD Schemas zu beschreiben, muß der 1-Trajektorien-Ansatz, d.h. Punkt det), aufgegeben werden. Die Idee ist nun, anstelle einer durch ein wohldefiniertes Gleichungssystem gegebenen Trajektorie, eine Schar von Trajektorien einzuführen, deren jeweilige Dynamik durch einen Zufallsprozeß bestimmt wird. Dies führt zu einer stochastischen oder besser: bedingt stochastischen QMD-artigen Theorie. Charakterisiert man einen solchen stochastischen Ansatz allgemein, so sind drei wesentliche Punkte zu nennen:

- sto1) Das durch die QMD Separation (Axiom I) definierte System wird Γ -fach ($\Gamma \in \mathbb{N}$) identisch reproduziert, so daß ein Ensemble von Γ Systemen vorliegt.
- sto2) Die Dynamik jedes Ensemble-Elementes wird unabhängig von den übrigen simuliert. Über die momentane Kopplung der beiden Teilsysteme 'qm' und 'cl' entscheidet ein bedingter Zufallsprozeß.
- sto3) Über das Ensemble-Ergebniss wird gleichgewichtig gemittelt.

Die Art und Weise, in der diese Axiome (besonders sto2) konkretisiert werden, wird die generierte Dynamik beeinflussen. Die beiden Formulierungen einer stochastischen QMD: 'trajectory surface hopping' und 'Innerer Meßprozeß ('ARS-Dice')' werden nun in ihren Eigenschaften ('Spielregeln') vergleichend gegenübergestellt.

'Trajectory surface hopping'

Die Wellenfunktion Φ_i des Quantensystems 'qm' wird in einer lokalen Basis (etwa der Born-Oppenheimer-Basis) dargestellt. Die Dynamik von 'qm' ist somit eine Dynamik der Entwicklungskoeffizienten in der gegebenen Basis.

'ARS-Dice'

Die Darstellung der Wellenfunktion Φ_i des Quantensystems 'qm' ist im Prinzip beliebig. Speziell für die konkrete Propagation des Wellenpakets mittels des Split-Operator-Schemas ist Φ_i im Ortsraum zu repräsentieren. (Wellenpaketdynamik im engeren Sinn.)

Durch einen (bedingten) Zufallsprozeß wird zu jedem Zeitpunkt der Propagation eine der Basisfunktionen ($\stackrel{\text{def}}{=}$ 'fiktive' Wellenfunktion) ausgewählt ('hopping'). Die Wellenfunktion Φ_t bleibt davon unberührt.

Die Kraftwirkung auf 'cl' wird von der gewählten Basisfunktion vermittelt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten des 'hopping' ergeben sich aus der Forderung minimaler Sprungzahl ('fewest switches'). So können nur Sprünge auf Niveaus stattfinden, deren Besetzungszahlen in Φ_t sich momentan erhöhen.

Im Limes eines gegen Null strebenden Zeitschritts der Propagation ist der Zufallsprozeß vom Zeitschritt unabhängig.

Bei einem Sprung wird die Gesamtenergie (bezüglich des 'cl'-Systems und der momentan die Kopplung bewirkenden, 'fiktiven' Wellenfunktion) durch eine Geschwindigkeitskorrektur der klassischen Teilchen konstant gehalten.

Durch eine Art 'inneren Meßprozeß' von 'cl' an 'qm' besteht zu jedem Zeitpunkt der Propagation die Möglichkeit zur Reduktion des Wellenpakets Φ_t auf den lokalen Grundzustand Φ_0^t oder den 'orthogonalen Rest' (=Anregungszustand) $\Phi_{0\perp}^t$.

$$\Phi_t = c_0 \Phi_0^t + c_1 \Phi_{0\perp}^t$$

Die Kraftwirkung auf 'cl' wird durch das Wellenpaket des 'qm'-Systems vermittelt.

Die Wahrscheinlichkeit zur Reduktion des Wellenpakets Φ_t ist proportional der absoluten Änderung des Grundzustandgewichts innerhalb eines Zeitschritts.

Im Limes eines gegen Null strebenden Zeitschritts der Propagation ist der Zufallsprozeß vom Zeitschritt unabhängig.

Bei einem Sprung wird die Gesamtenergie (bezüglich des 'cl'-Systems und dem momentanen Wellenpaket des 'qm'-Systems) durch eine Geschwindigkeitskorrektur der klassischen Teilchen konstant gehalten.

Aus Energieerhaltungsgründen können Sprünge auf höhere Niveaus 'verboten' sein.

Ist die kinetische Energie der klassischen Teilchen zu gering, um eine Reduktion des Wellenpakets auf das Anregungsniveau $\Phi_{0\perp}^t$ zu ermöglichen, so wird zugelassen, daß 'qm' vom momentanen Mischzustand in einen höher energetischen Mischzustand übergeht.

Bei adiabatischem Verhalten des 'qm'-Systems geht die Methode in die deterministische QMD über: es finden keine Sprünge mehr statt.

Bei adiabatischem Verhalten des 'qm'-Systems geht die Methode in die deterministische QMD über: es findet keine Reduktion des Wellenpakets mehr statt.

Eine weitere Variante einer stochastischen QMD, die hier nur kurz erwähnt werden soll, ist von Webster, Rossky und Friesner [Web91a] aufgestellt worden. Sie verbinden die halb-klassische Theorie von Pechukas [Pec69a, Pec69b] mit dem Tullyschen 'surface hopping'-Ansatz. Pechukas hat dabei seine Theorie in der Absicht aufgestellt, halb-klassische Streuprobleme zu beschreiben, wobei sich das Quantensystem von einem inneren Eigenzustand α zur Zeit $t = -\infty$ in einen anderen inneren Eigenzustand β zur Zeit $t = \infty$ entwickelt. Die Kopplung an die klassischen Freiheitsgrade wird durch eine halb-klassische Approximation des Feynmanschen Pfadintegralausdrucks für den 'reduzierten Propagator' $\langle \alpha | U | \beta \rangle$ erzielt. Wichtig dabei ist, daß Anfangs- und Endzustand des Quantensystems Eigenzustände desselben darstellen. Indem Webster et al. auf einem definierten Zeitgitter der Propagation durch das 'surface hopping'-Prinzip jeweils stochastisch einen lokalen Eigenzustand des Quantensystems auswählen, haben sie sozusagen asymptotische Zustände im Sinne von Pechukas jeweils am Anfang und Ende eines Zeitintervalls definiert, so daß sie die Propagation des Gesamtsystems zwischen zwei Zeitpunkten t_i und t_{i+1} mittels der Pechukas-Technik ausführen können. Der Zeitschritt $t_{i+1} - t_i$ erscheint dabei allerdings als frei wählbarer Parameter, der dem jeweils vorliegenden Problem anzupassen ist.

Kapitel 5

„Quantum Molecular Games“

„Play it again, Sam !“
aus: 'Casablanca'

Die Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen des vorhergehenden Kapitels stellen zum einen gewisse Versuche einer Approximation für eine (i.A. nicht durchführbare) rein quantenmechanische Propagation dar. Der Ansatzpunkt der Approximation ist dabei die logische und formale Separation des in seiner Zeitentwicklung zu betrachtenden Systems in zwei qualitativ verschiedene Subsysteme ('qm' und 'cl'). Die Schritte zur Formulierung der QMD-Modelle waren teilweise formal-mathematisch faßbar (siehe: det-QMD, Kap. 4.2), teilweise physikalisch plausibel bzw. intuitiv nahegelegt (siehe: 'hopping'-Prinzip, Kap. 4.3.1; 'innerer Meßprozeß', Kap. 4.3.2) und teilweise heuristische adhoc-Annahmen (siehe: 'Sprünge so weit wie möglich', Kap. 4.3.2). Dies zusammen genommen sind die 'Grenzen der Wirklichkeitsbeschreibung' der QMD-Modelle nur in gewissen Grenzfällen, wie dem adiabatischen Limes, a priori eindeutig, im Allgemeinen jedoch höchstens mutmaßlich anzugeben, oder, wenn in aller logischen Strenge formuliert: die Relationen der QMD-Modelle zu einer quantenmechanischen Beschreibung eines betrachteten Gesamtsystems sind, allein auf der Grundlage der Modellformulierungen, i.A. unbekannt.

In diesem Sinne bedeuten die Wellenpaket-Trajektorien-Verknüpfungen zum anderen die Definition von jeweils spezifischen, dynamischen Schemata, deren Dynamiken prinzipiell durch eine übergeordnete Theorie, wie die Quantenmechanik, nicht vorhersagbar sind. Dies bezieht sich vor allem auf die stochastischen QMD-Formulierungen, deren Anliegen es ist, nicht-adiabatische Dynamiken zu erfassen. Die verschiedenen QMD-Modelle werden somit verschiedene Systemdynamiken *generieren*, deren Aussagekraft ohne weiteres, empirisches Wissen, unbestimmt ist. Aus diesem Grund habe ich speziell die stochastischen Verfahren als „Quantum Molecular Games“ (QMG) bezeichnet.

In diesem Kapitel werden empirische Fakten in Form von Computersimulationen und den Versuchen zu ihrer Bewertung gesammelt. Das Testmodell, auf welches die QMG-Verfahren angewendet werden, ist das Tunnelteilchen-Oszillator-Modell (TOM), das in Kapitel 3 untersucht wurde. (Das Interesse liegt dabei auf den nicht-adiabatischen Prozessen, bei denen eine deterministische QMD-Beschreibung versagen muß.) Somit ist der Bewertungsmaßstab für die „Quantum Molecular Games“ durch numerisch exakte Simulationen gegeben. Das Ziel ist also, durch den direkten Vergleich der verschiedenen Dynamiken am Testmodell, zu empirisch gestützten Hypothesen über die Anwendbarkeit, d.h. den erzielbaren Informationsgewinn, der QMG zu gelangen.

Für das Tunnelteilchen-Oszillator-Modell (TOM) eine Zerlegung in ein quantenmechanisches ('qm') und ein klassisches ('cl') Subsystem durchzuführen, ist eindeutig: höchstens die Oszillatordynamik kann über klassische Trajektorien beschrieben werden. Das Gleichungspaar der deterministischen QMD (4.13) für dieses Testmodell hat folgende Gestalt¹ (H_x = Tunnelsystem):

$$\begin{aligned} i\dot{\Phi}(x, t; y) &= (H_x + \hat{c}xy) \Phi(x, t; y) \\ \ddot{y} &= -\omega_{rel}^2 y - \hat{c}\omega_{rel} \langle \Phi | x | \Phi \rangle_x \end{aligned} \quad (5.1)$$

Das Oszillatorpotential, das formal im Born-Oppenheimer-Operator erscheint, führt dabei lediglich zu einem zeitabhängigen Phasenfaktor für die 'qm'-Dynamik, so daß dieser Potentialterm o.B.d.A. für die 'qm'-Dynamik unbeachtet bleiben kann (siehe etwa: Anhang A). An diesem System werden für unterschiedlichste Parameterkonstellationen die Wirkungsweisen der QMG untersucht. Als 'Referenzdynamiken' werden dabei sowohl quantenmechanische (numerisch exakte) Wellenpaketdynamiken durchgeführt, als auch jeweils die entsprechende det-QMD zum Vergleich herangezogen.

Als Systemzustand zur Zeit $t = 0$ wird für die QMD stets ein ruhender Oszillator mit einer Auslenkung y_0 und ein Wellenpaket für das 'qm'-Subsystem (Tunnelteilchen), das sich relativ zu y_0 im lokalen Grundzustand oder in einer gleichgewichtigen Mischung von Grund- und erstem Anregungszustand befindet, gewählt. Als quantenmechanisches Analogon zum Oszillator wird für die numerisch exakten Simulationen ein Gaußpaket $G(y, t = 0)$ definiert, mit:

$$\begin{aligned} \langle G | y | G \rangle &= y_0 \\ \langle G | p_y | G \rangle &= 0 \\ \sqrt{\langle G | (y - y_0)^2 | G \rangle} &= \Delta_y(t = 0) = \sqrt{1/2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Die so gewählte Unschärfe ist gerade die Unschärfe, die der quantenmechanische Grundzustand im Oszillatorpotential besitzt; $G(y, t = 0)$ ist somit dieser um y_0 translatierte Grundzustand. Unter allen möglichen Gaußpaketen mit den

¹Es werden die in Kap. 3.2.1 eingeführten, dimensionslosen Variablen verwendet; auch die Parameterbezeichnungen und -bedeutungen finden sich a.a.O.

obigen Orts- und Impulserwartungswerten führt diese Ortsunschärfe zur kleinsten Energiedifferenz zwischen der rein quantenmechanischen Beschreibung und dem halbklassischen Ansatz. Diese Energiedifferenz in der Gesamtenergie beträgt $\omega_{rel}/2$, also gerade die Nullpunktsenergie des Oszillators.

Die ersten beiden der folgenden Unterkapitel beschäftigen sich zunächst mit der deterministischen QMD, indem auf die Wahl des Zeitschritts zur Durchführung der simultanen Propagation von 'qm'- und 'cl'-System und sodann auf den Effekt des 'scheinbar adiabatischen' Limes, den die deterministische QMD u.U. erzeugt, eingegangen wird. Im Anschluß daran werden in 5.3 mehrere Möglichkeiten zur Wahl der Sprungwahrscheinlichkeiten für die QMG vorgestellt. Nach diesen Vorbereitungen folgen in den anschließenden Kapiteln die konkreten TOM-Simulationen mittels der stochastischen Verfahren. Nach der Vorstellung zweier exemplarischer Simulationsfälle in 5.4, die sich vor allem in bezug auf die nicht-adiabatische Kopplung unterscheiden, betrachten die beiden folgenden Kapitel 5.5 und 5.6 die Subsysteme 'cl' und 'qm' im einzelnen. Eine Kritik der QMG anhand des empirischen Materials ist in der Zusammenfassung des Kapitels 6 enthalten.

Die stets vorherrschende Fragestellung zielt dabei auf die 'Vorhersagekraft' der QMG und ist dementsprechend vorwiegend *methodisch*. Die Interpretation der innerhalb TOM's auftretenden, physikalischen Effekte wird mit Kapitel 3 als erbracht angesehen. Diese Einschränkung ist insofern wichtig, da die QMG für eine Vielzahl von Systemparameterkonstellationen und Anfangsbedingungen getestet werden sollen. Nicht jede dieser Parameterwahlen wird in Kapitel 3 im speziellen untersucht worden sein, so daß Kapitel 3 vor allem das 'qualitative Interpretationsmuster' bereitstellt. Es wird im folgenden also nicht jedes Ergebnis der Wellenpaket-Referenzdynamik (erneut) quantitativ interpretiert, da dies die auf die QMG zielende Fragestellung verschleiern würde.

Für den Vergleich der QMG-Simulationen mit der numerisch exakten Wellenpaketdynamik werden zwei verschiedene Darstellungsprinipien verwendet. Zum einen werden direkte Vergleiche der Dynamik für *einen* festgelegten Parametersatz gezogen: dies sind dann sozusagen 'Punktvergleiche' auf dem definierten Zeitgitter der Propagation. Zum anderen werden Mengen von Parametersätzen und die Abhängigkeit gewisser physikalischer Systemeigenschaften von dieser Parametervariation betrachtet: dies sind dann 'Punktvergleiche' auf einem definierten Parametergitter.

Der Versuch einer kritischen Bewertung der QMG aus diesem empirischen Material heraus, faßt die Simulationsergebnisse abschließend zusammen.

5.1 Der Zeitschritt

Mit dem deterministischen QMD Gleichungspaar (5.1) ist prinzipiell ein Selbstkonsistenzproblem gestellt, so daß im Allgemeinen ein iterativer Algorithmus zur

Lösung führt (mathematische Kontraktionseigenschaften der Operatoren vorausgesetzt). Startpunkt des Algorithmus ist eine beliebige, erste Vorhersage beispielsweise für die Trajektorie $y(t)$ auf einem gewissen Zeitintervall; mit dieser Vorhersage wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für das Quantensystem gelöst. Diese Lösung wiederum definiert eine neue zeitabhängige Kraftfunktion auf das klassische System, so daß sich eine neue Trajektorie ergibt. Diese Trajektorie führt zu einem neuen Wellenpaketverlauf usw. Die Konvergenz dieses Verfahrens wird dabei im Prinzip durch die Kontraktionseigenschaften des Operators gewährleistet.

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 angesprochen, kann das det-QMD Gleichungspaar aber auch auf einem feingeteilten Zeitgitter simultan gelöst werden. Der hierfür maximal zulässige Zeitschritt muß dabei viel kleiner als die kleinste im System auftretende, charakteristische Zeitgröße sein, damit die indirekte Approximation der zeitabhängigen Observablen durch Treppenfunktionen gerechtfertigt ist. Eine zweite Maßgabe an den Zeitschritt stellen numerische Instabilitäten dar, wie sie charakteristisch und spezifisch für den jeweils verwendeten Lösungsalgorithmus sind (etwa: SPO-Propagation für 'qm', Verlet für 'cl'). Drittens ist die Zeitschrittwahl auch vom zeitlichen Beobachtungsfenster der Gesamtpropagation abhängig, da der integrale Fehler der Diskretisierung der Länge des Propagationsintervalls proportional sein wird.

Zur konkreten Wahl des Zeitschritts Δt_{prop} für die TOM-Simulationen werden beispielhaft zwei Parameterfälle betrachtet:

1. Fall: $D = .75$ $\omega_{rel} = .05$ $\hat{c} = \omega_{rel}/3$ $y_0 = \sqrt{8D}$
2. Fall: $D = .75$ $\omega_{rel} = .07$ $\hat{c} = .04$ $y_0 = \sqrt{8D}$

Als Maßstab der Konvergenz wird zum einen der Zeitverlauf der Trajektorie $y(t)$ und zum anderen die Erhaltung der Gesamtenergie benutzt. Abbildung 5.1 gibt für den ersten Parameterfall die erhaltenen Trajektorienverläufe für Zeitschrittgrößen $T_{osz}/(250\Delta t_{prop}) \in \{1, 2, 3, 4, 5\}$ bei einer Propagationszeit von $10 T_{osz}$ an.

Der optische Eindruck dieser Trajektorien zeigt (bezogen auf das Propagationsintervall), daß sich für die drei kleineren Zeitschritte $n = 3 - 5$ kaum Unterschiede im Zeitverlauf ergeben, so daß von einer Konvergenz ab einem Zeitschritt von $T_{osz}/\Delta t_{prop} \geq 750$ gesprochen werden kann. Dieser Eindruck kann bestätigt werden, wenn die mittlere, integrale Abweichung der Gesamtenergie pro Oszillatorperiode für unterschiedliche Zeitschritte berechnet wird (die Gesamtenergie des Systems liegt zur Zeit $t = 0$ bei $E_{ges} = .5212$).

$$I_E(\Delta t_{prop}) = \frac{1}{10} \int_{t=0}^{10 T_{osz}} dt |E_{ges}(t; \Delta t_{prop}) - E_{ges}(t=0)| \quad (5.3)$$

$\delta t_{prop} = T_{osz}/(n \cdot 250)$	$n = 3$	$n = 6$	$n = 9$	$n = 12$	$n = 15$
$I_E(\delta t_{prop})$	.255	.128	.0859	.0646	.0517
$\max E_{ges}(t) - E_{ges}(0) $	$.486 \cdot 10^{-2}$	$.244 \cdot 10^{-2}$	$.163 \cdot 10^{-2}$	$.123 \cdot 10^{-2}$	$.987 \cdot 10^{-3}$

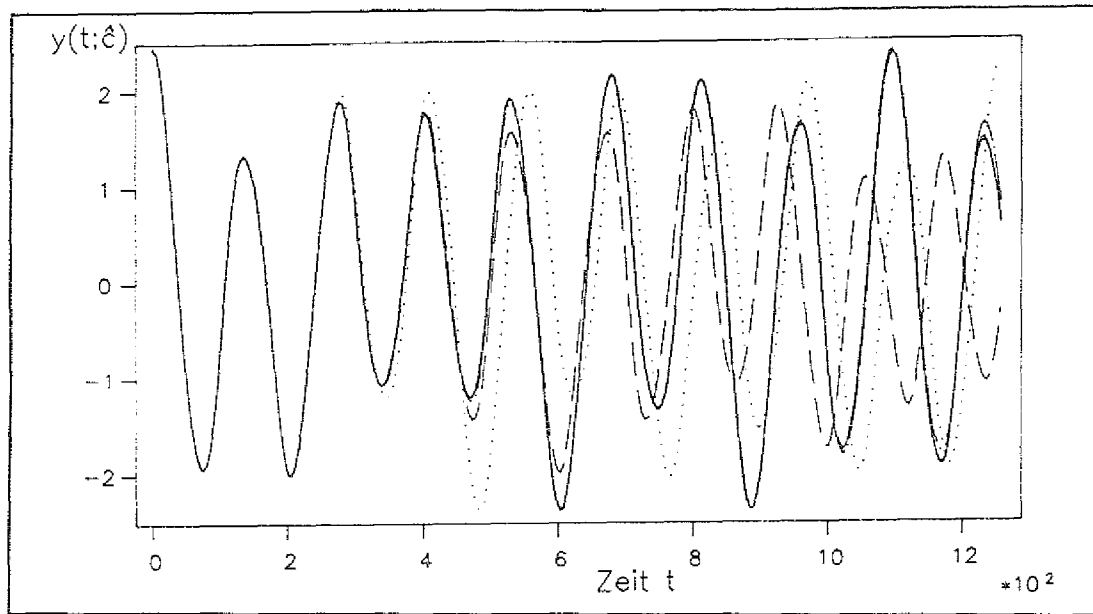


Abbildung 5.1: Trajektorienverläufe der det-QMD über 10 Oszillatorperioden für den ersten Parameterfall und fünf Zeitschrittgrößen; $n = 1$ (punktiert), $n = 2$ (gestrichelt), $n = 3$ (strichpunktiert; fast deckungsgleich mit $n = 4, 5$), $n = 4, 5$ (durchgezogene Linien, optisch deckungsgleich).

Es zeigt sich, daß die Größe $I_E(\delta t_{prop})$ annähernd linear vom Zeitschritt abhängt. Dies ist direkte Folge der Verwendung des Verlet-Algorithmus als eines Verfahrens 1. Ordnung zur Lösung der klassischen Bewegungsgleichung, d.h. der Fehlerterm in der Gesamtenergie geht ursächlich auf den klassischen Anteil an der Energie zurück. War im ersten Parameterfall der Trajektorienverlauf sehr 'einfach' in dem Sinne, daß, wie anhand von Abbildung 5.1 leicht zu sehen ist, nur wenige Frequenzen neben der 'Grundfrequenz' $\approx \omega_{rel}$ (bei Darstellung im Fourierraum) für die Bewegung verantwortlich sind, so ist im zweiten Parameterfall hingegen die Kopplung so stark, daß $y(t)$ kaum noch Ähnlichkeit mit einer harmonischen Bewegung aufweist. Die Abbildungen 5.2 a) und b) geben die Trajektorienverläufe für zwei Gruppen von Zeitschritten an:

$$a) \quad \frac{T_{osz}}{25\Delta t_{prop}} \in \{20, 40, 60, 80, 100\}$$

$$b) \quad \frac{T_{osz}}{25\Delta t_{prop}} \in \{200, 400, 600, 800, 1000\}$$

Das zu beobachtende Verhalten ist qualitativ von dem Parameterfall 1 verschieden: der Konvergenzbereich der Trajektorien wächst zwar mit kleiner werdendem Zeitschritt, aber betrachtet für die gesamte Propagationszeit ist auch mit dem kleinsten der gewählten Zeitschritte keine Sicherheit in der Trajektorienendynamik zu erzielen; kleine Änderungen im Zeitschritt ändern für große Zeiten

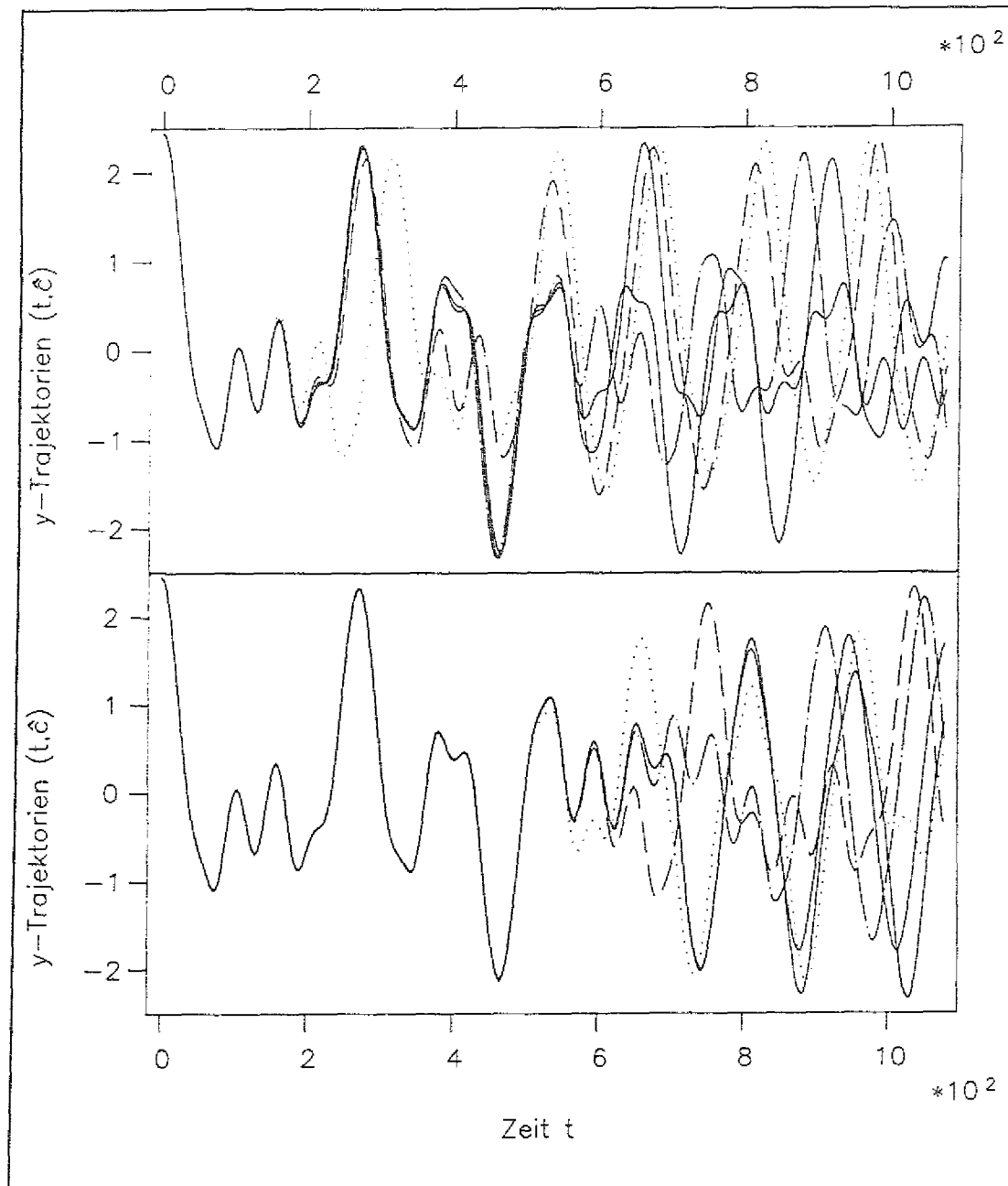


Abbildung 5.2: Trajektorienverläufe für zwei Gruppen von Zeitschritten im zweiten Parameterfall; oben: $n = 20, 40, 60, 80, 100$, unten: $n = 200, 400, 600, 800, 1000$. Strichlierungsart analog zu Abb. 5.1

den Trajektorienwert dramatisch. Dies deutet auf eine Fehlersensibilität hin, die exponentiell vom Zeitschritt abhängt. Diese Sensibilität bezieht sich weiterhin auch auf den verwendeten Algorithmus, mit dem die klassische Differentialgleichung gelöst wird. Auch für die kleinsten der verwendeten Zeitschritte liefern etwa das Runge-Kutta-Verfahren, der Verlet-Algorithmus und punktweise analytische Lösungen der Differentialgleichung² keine identischen Trajektorien über den gesamten Propagationszeitraum von $12T_{osz}$. Berechnet man hingegen wiederum wie oben die integrale Abweichung der Gesamtenergie des Systems als Funktion des Zeitschritts, so zeigt sich, daß in bezug auf die Energieerhaltung sehr wohl eine Konvergenz des Verfahrens über den gesamten Propagationszeitraum zu erzielen ist, auch wenn das Fehlerverhalten nicht mehr in einfachem, linearem Zusammenhang mit dem Zeitschritt steht.

$\delta t_{prop} = T_{osz} / (n \cdot 250)$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$	$n = 10$
$I_E(\delta t_{prop})$	.1318	.0519	.0458	.0168	.0137
$\delta t_{prop} = T_{osz} / (n \cdot 250)$	$n = 20$	$n = 40$	$n = 60$	$n = 80$	$n = 100$
$I_E(\delta t_{prop})$	.0060	.0072	.0058	.0022	.0019

Aus der Energieerhaltung des Verfahrens kann also u.U. nicht auf eine 'gute' Vorhersage der dazugehörigen Trajektorie geschlossen werden. (Bei den üblichen Anwendungen der det-QMD dient aber zumeist die Erhaltung der Gesamtenergie als Kriterium für die Konvergenz der Methode.)

Die höchst empfindliche Abhängigkeit des Trajektorienverlaufs vom gewählten Zeitschritt bedeutet eine Unvorhersagbarkeit des Systemzustandes für große Zeiten, so daß die Oszillatordynamik als irregulär erscheint. Durch einen wie klein auch immer definierten Zeitschritt erhält man einen Fehlerterm in der Berechnung des Systemzustandes zum folgenden Zeitpunkt, so daß der Vergleich zweier Trajektorien, die mittels eines leicht unterschiedlichen Zeitschritts berechnet wurden, in einem gewissen Sinne auch den Vergleich zwischen zwei anfänglich benachbarten Bahnen umschließt. Zeigen solche benachbarte Bahnen eine exponentielle Divergenz, so verhält sich das System chaotisch. Die Vermutung, daß ein chaotisches Systemverhalten vorliegt, ist zu überprüfen. Dafür wird bei einem festgehaltenen Zeitschritt für die Propagation ein Ensemble von Systemen betrachtet, die sich geringfügig in ihren Anfangswerten unterscheiden. Die Variation in den Anfangsbedingungen soll sich auf die Startauslenkung des Oszillators beziehen; da das zugeordnete Quantensystem weiterhin im lokalen Grundzustand angenommen wird, variiert auch dieser relativ zur Variationsbreite der klassischen Ortskoordinate. Bezeichnet $y^{(i)}(t=0)$ den Startwert der i -ten klassischen Trajektorie ($i = 1, \dots, \Gamma$), so mögen sich diese Startwerte für das Gesamtensemble auf ein Intervall der Länge $\delta_0 \ll 1$ verteilen:

$$\forall i: \quad y^{(i)}(t=0) \in [y_0 - \delta_0/2, y_0 + \delta_0/2]$$

²Unter der Annahme, daß die Kopplungskraft höchstens linear von t zwischen zwei Zeitschritten abhängt, läßt sich die Lösung der Differentialgleichung leicht angeben.

Es wird nun die Zeitentwicklung dieses Intervalls betrachtet, wobei auf eine maximal mögliche Intervalllänge δ_{sup} normiert werden kann. Dieses maximal mögliche Intervall kann aus der Gesamtenergie nach oben abgeschätzt werden (die Gesamtenergie variiert nur unwesentlich zwischen den verschiedenen Systemen, wenn δ_0 hinreichend klein gewählt ist). Somit gilt: $\delta_{sup} = 2\sqrt{2E_{ges}/\omega_{rel}}$. Die Gesamtenergie des Systems im zweiten Parameterfall liegt bei $E_{ges} = .5088$, so daß sich δ_{sup} zu 7.626 ergibt. Mit $\tilde{\delta}_t$ wird jetzt das normierte, kleinste einbettende Intervall bezeichnet, in das alle Trajektorien des Ensembles zur Zeit t fallen:

$$\tilde{\delta}_t = \frac{1}{\delta_{sup}} \left(\max \{y^{(i)}(t) | i = 1, \dots, \Gamma\} - \min \{y^{(i)}(t) | i = 1, \dots, \Gamma\} \right)$$

Der negative Logarithmus zur Basis 2 dieser Größe stellt ein Informationsmaß für die temporäre Ensemblekonfiguration dar. Abbildung (5.3) zeigt den Verlauf dieser Informationsgröße über der auf die Oszillatorperiode normierten Zeit für beide behandelten Parameterfälle.

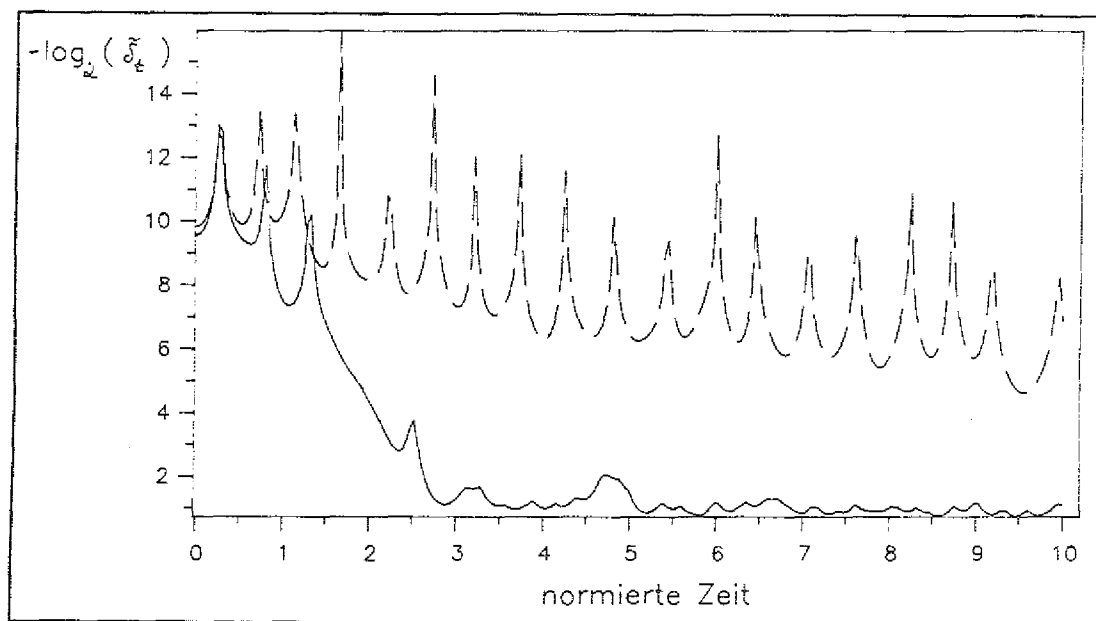


Abbildung 5.3: Informationsverlust der Trajektorienvorhersage für die beiden Parameterfälle dieses Kapitels. Fall 1: gestrichelt, Fall 2: durchgezogene Linie.

Der Unterschied in der Informationsverlustrate ist deutlich: zeigt der erste Parameterfall nur einen leichten Abfall der Kurve mit starken Oszillationen der Frequenz $\omega_{rel}/2$ (Frequenz der Nulldurchgänge), so ergibt sich für den zweiten Parameterfall in dieser logarithmischen Darstellung ein annähernd linearer Abfall bis auf einen nahe bei Null liegenden Wert (dieser wird nur darum nicht exakt Null, da δ_{sup} zu groß gewählt wurde). Es liegt somit für den zweiten Parameterfall ein exponentieller Informationsverlust ($\sim 3 \text{ bit}/T_{osz}$)³ und entsprechend ein chaotisches

³Diese Größe entspricht damit einem Lyapunov-Exponenten der Dynamik. Zur Bestimmung

Systemverhalten vor. Für die in diesen Parameterbereichen liegenden Simulationen des Folgenden ist also der Zeitschritt der Propagation, dieser Erkenntnis gemäß, besonders klein zu wählen, um nicht zu falschen Schlußfolgerungen im Langzeitvergleich von QMG und Wellenpaketdynamik zu gelangen.

5.2 Scheinbare Adiabaticität

Die Ableitung der deterministischen Quanten-Molekular-Dynamik (Kap. 4.2) basiert auf der Annahme, daß sich das quantenmechanische Subsystem adiabatisch und das klassische Subsystem konsistent zur klassischen Vorstellung in dem Sinne verhält, daß die nötigen Näherungen innerhalb der Ehrenfestgleichungen (Newton-Approximation) erfüllt bleiben. Sofern der klassische Ansatz gerechtfertigt ist, korrespondiert somit im Falle der Adiabaticität die deterministische QMD zur Wellenpaketdynamik im QM-System. Dies erlaubt allerdings keinen Umkehrschluß: aus einem adiabatischen Verhalten der det-QMD kann nicht zwingend auf ein adiabatisches Verhalten im QM-System rückgeschlossen werden.

Innerhalb des Tunnelteilchen-Oszillator-Modells lassen sich leicht Parametersituationen finden, in denen ein solcher Umkehrschuß versagt. Typisch für derartige Situationen ist, daß die Kopplungsstärke $\hat{c}$ nicht viel kleiner als die Oszillatorfrequenz ω_{rel} gewählt wird. Das Verhältnis dieser beiden Größen ist es, welches die Kopplung der Wellenfunktion Φ an die klassische Trajektorie innerhalb der det-QMD bestimmt, da die Ehrenfestgleichung (siehe: (5.1)) wie folgt lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t^2} y = -\omega_{rel}^2 \left[y + \frac{\hat{c}}{\omega_{rel}} \langle \Phi(x, t) | x | \Phi(x, t) \rangle \right] \quad (5.4)$$

Um den Effekt der 'scheinbaren' Adiabaticität an einem Beispiel vorzustellen, ist folgende Simulationsreihe durchgeführt worden:

$$D = .75 \quad \omega_{rel} = .035 \quad \hat{c} \in \{.005, .01, .015, .02, .025, .03, .035\}$$

$$y_0 = \frac{\hat{c}}{\omega_{rel}} \sqrt{8D} = y_{min}$$

$$\Phi(x, t = 0) = \Phi_0^{BO}(x; y_0)$$

Die Ergebnisse für die klassischen Trajektorien $y(t)$ aus der det-QMD zeigt Abbildung 5.4.

Für die hohen Kopplungswerte führt der Oszillator nur noch kleine Schwingungen in der Nähe seines Startwertes (=y-Komponente des lokalen Minimums im zweidimensionalen Gesamtpotential) aus. Verbunden mit dieser Unterdrückung der Oszillator-Nulldurchgänge ist ein adiabatisches Verhalten der Wellenfunktion Φ , die für die hohen Kopplungswerte den lokalen Grundzustand

der Lyapunov-Exponenten aus 'experimentellen' Zeitreihen siehe die Arbeit von Wolf et al. [Wolf85].

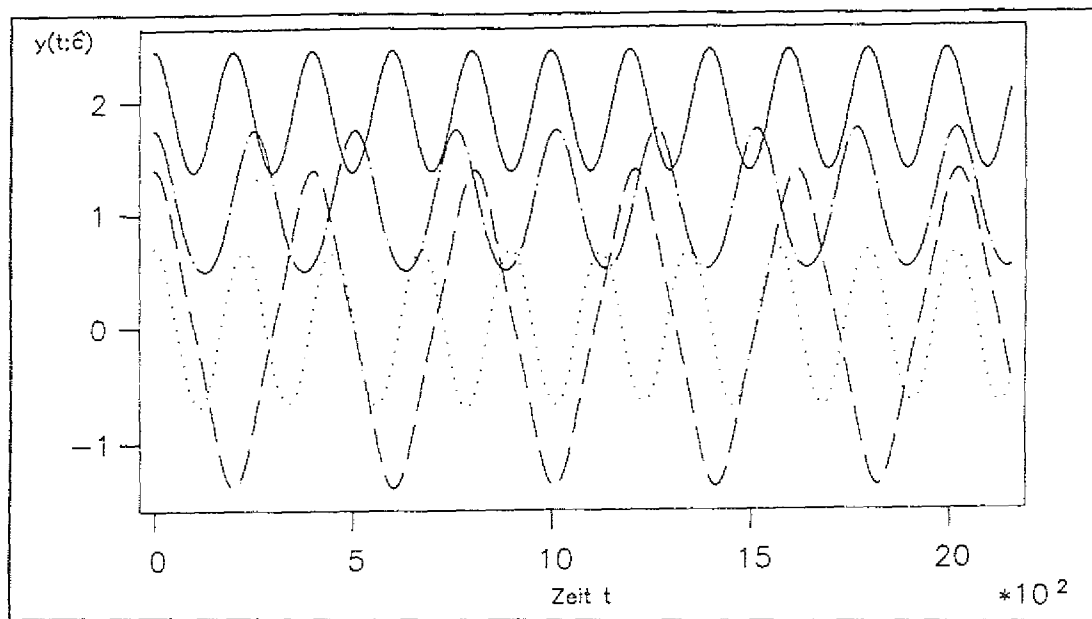


Abbildung 5.4: Trajektorienverläufe der det-QMD für $\omega_{rel} = .035$ und $\hat{c}=0.01$ (punktiert), 0.02 (gestrichelt), 0.025 (strichpunktiert), 0.035 (durchgezogene Linie).

praktisch nicht verläßt, wie die folgende Tabelle zeigt, die die Maximalwerte $max_0 = \max \{1 - |c_0|^2 \mid t = 0, t_\infty\}$ für alle Kopplungsparameter enthält.

$\hat{c}$	.005	.01	.015	.02	.025	.03	.035
max_0	.00430	.0201	.0241	.0197	.00476	.00106	.00025

Dieser lokalisierungsartige Effekt innerhalb der deterministischen QMD tritt für die quantenmechanische Wellenpaketdynamik für diesen Bereich der Kopplungsparameter nicht auf. Mit Anwachsen der Kopplung $\hat{c}$ wächst auch der maximale Anteil der BO-Anregungszustände innerhalb des Wellenpakets: für $\hat{c} = .035$ beträgt dieser Anteil (zu vergleichen mit obigem max_0 -Wert) ca. 33%. Der Zeitverlauf des Ortserwartungswertes ist eine sehr langsame Schwingung um den Nullpunkt (eine Schwingung in ca. $14 T_{osz}$), die mit einer Schwingung höherer Frequenz ($\approx 2/3 \omega_{rel}$) moduliert ist. D.h., im QM-System nähert sich die Dynamik viel langsamer einem lokalisierungsartigen Verhalten an. (Dieser Effekt ist vergleichbar mit den Simulationen aus Kapitel 3.3.1 - dort wurde allerdings ein Gaußpaket und nicht der BO-Grundzustand als Startfunktion gewählt.) Die Vorhersage der deterministischen QMD macht somit einen quantitativen Fehler, indem eine Adiabaticität und Lokalisierung bei zu kleinen Kopplungsparametern erzeugt wird.

Die Erklärung für das Auftreten eines solchen 'scheinbar' adiabatischen Limes der deterministischen QMD für große Kopplungswerte liegt in der Struktur der Kopplungsfunktion $\langle \Phi | x | \Phi \rangle$ begründet. Für den vorliegenden BO-Operator ergibt

sich für den lokalen Grundzustand der in Abbildung 5.5 dargestellte Ortserwartungswert, gewichtet mit $\hat{c}/\omega_{rel}$, als Funktion des 'Parameters' y ($\omega_{rel} = .035$, $\hat{c} = .035$). Mit in die Abbildung eingezeichnet ist die Funktion $f(y) = -y$ (punktiert), da der Schnittpunkt dieser Gegendiagonalen mit der Kopplungsfunktion K_0 den y -Wert besitzt, bei welchem der Oszillator momentan kräftefrei ist (siehe Gleichung (5.4)), sowie die Differenz $(K_0 - f)(y)$ (gestrichelt), die der Gesamtkraft auf den Oszillator proportional ist.

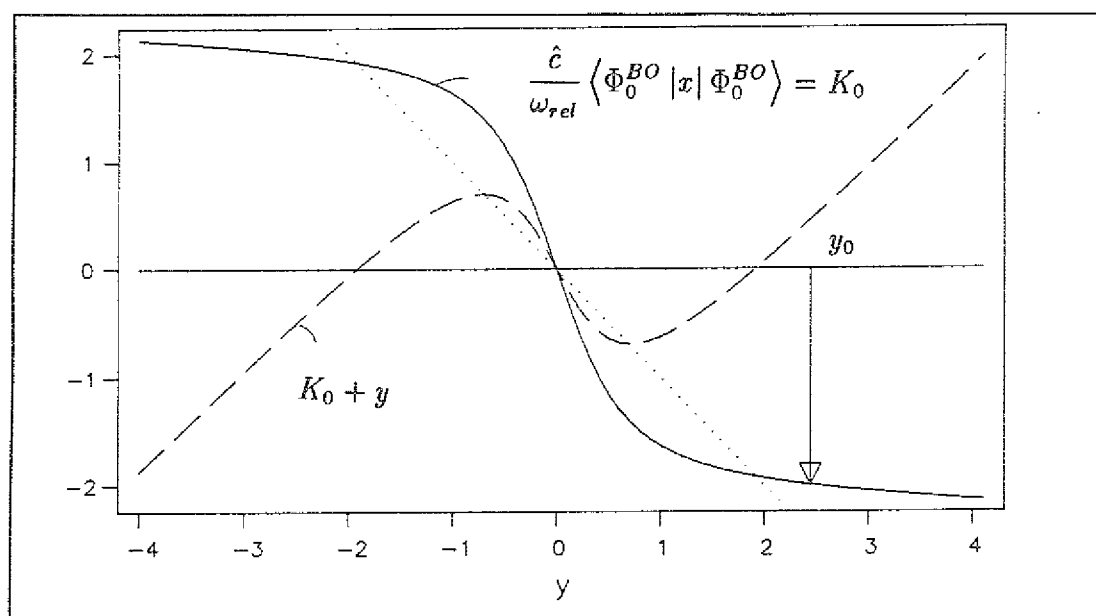


Abbildung 5.5: BO-Kraftfunktion im Fall des 'scheinbar adiabatischen' Limes; $\omega_{rel} = 0.035$, $\hat{c} = 0.035$; der Pfeil deutet die Startauslenkung y_0 an.

Diese Kraftfunktion besitzt in dem vorliegenden Parameterfall drei Nulldurchgänge. Angesichts des Startwertes y_0 ist der 'rechte' dieser Punkte von Bedeutung: da die Kraftfunktion in der Nähe ihrer Nulldurchgänge gut linear approximiert werden kann und der Startwert der Trajektorie in diesen linearen Bereich fällt, pendelt der Oszillator annähernd harmonisch mit kleinen Auslenkungen um diesen kräftefreien Punkt. Da die absoluten y -Schwankungen relativ klein sind, hat dies zur Folge, daß das angekoppelte Quantensystem nur noch einen schwach zeitabhängigen Kopplungsterm spürt, so daß es in seinem anfänglich gewählten, lokalen Grundzustand verbleibt.

Wesentlich für den Effekt der 'scheinbaren' Adiabaticität der hier vorgestellten Art ist somit das Auftreten eines kräftefreien Punktes im y -Raum, der nicht mit dem Nullpunkt identisch ist. Dies wiederum hängt stark von der Kopplung $\hat{c}$ (die BO-Zustände sind Funktionen von $\hat{c}y$) bzw. dem Verhältnis $\hat{c}/\omega_{rel}$ ab. Sobald die betragsmäßig größte Ableitung innerhalb $K_0(y)$ (= Steigung bei $y = 0$) größer als 1 wird, existieren neben dem Nullpunkt zwei weitere kräftefreie Punkte (symmetrisch um Null). Dies allerdings ist nur oberhalb eines gewissen Grenz-

wertes der Kopplung relativ zu ω_{rel} zu erreichen, so daß die Trajektorienverläufe der Abbildung (5.4) damit qualitativ interpretiert sind.

Dieser 'scheinbar adiabatische' Limes der det-QMD hat direkt zur Folge, daß auch die stochastischen Versuche der QMG in diesen Situationen nicht greifen, da die Sprungwahrscheinlichkeiten innerhalb der QMG (siehe Kap. 5.3 & Kap. 4.2.3) bedingt sind durch den Zeitverlauf der angekoppelten Wellenfunktion; verbleibt diese streng im lokalen Grundzustand, finden keine Sprungprozesse mehr statt. Dies ist eine Konsequenz aus der Forderung, daß bei adiabatischer Dynamik die stochastische Methode in die deterministische einmünden soll. Die adiabatische Dynamik, die hier berücksichtigt wird, ist aber diejenige, die eben die deterministische QMD liefert und nicht die, welche das quantenmechanische Gesamtsystem QM zeigt, so daß im Falle der 'scheinbaren Adiabaticität' auch die stochastische Methode diesen Effekt nicht überwinden kann.

5.3 Sprungwahrscheinlichkeiten

Der zentrale Punkt der stochastischen Quanten-Molekular-Dynamiken ist der die Kopplung des quantenmechanischen an das klassische System bestimmende Auswahlprozeß. Dieser Auswahlprozeß, im Sinne des 'surface hopping' oder des 'inneren Meßprozesses', wird dabei durch in jedem Zeitschritt neu festzulegende Wahrscheinlichkeitsgrößen charakterisiert. Es ist zu vermuten, daß das Ensembleergebnis von diesen (bedingten) Wahrscheinlichkeiten abhängen wird. Da bisher kein unumstößliches Prinzip existiert, welches die Wahl dieser Wahrscheinlichkeiten eindeutig festlegte, werden an dieser Stelle mehrere Möglichkeiten einer solchen Wahl vorgeschlagen, die bei den dann folgenden Simulationen getestet werden.

Die wichtigste Forderung, die an den stochastischen Prozeß gestellt ist, ist der Übergang in die deterministische QMD im adiabatischen Grenzfall, d.h. das Aufhören jedweder 'Sprünge', so daß ein einzelnes Ensembleelement bereits das Ergebnis des Ensemblemittels bedeutet. Beschränkt man sich darauf, unter dem adiabatischen Grenzfall eine lokale Grundzustandsdynamik zu verstehen⁴, so bezeichnet der Überlapp der lokalen Grundzustandsfunktion mit der momentanen Wellenfunktion des Quantensystems ein Maß der Adiabaticität. Ist der Betrag dieses Maßes zeitlich konstant, so heißt dies, daß sich der Gewichtsanteil $|c_0(t)|^2$ des lokalen Grundzustands innerhalb der Wellenfunktion nicht ändert. Vernachlässigt man mögliche Gewichtsveränderungen innerhalb der lokalen Anregungszustände (wie es der 2-Niveau-Ansatz von ARS-Dice tut), so beziehen sich die stochastischen Verfahren einzig auf diese Größe $|c_0(t)|^2$. Damit nun der stochastische Prozeß im adiabatischen Limes endet, müssen die Sprungwahrscheinlichkeiten $w(t)$ nicht nur den momentanen Wert $|c_0(t)|^2$, sondern zumindest auch

⁴Logisch bedeutet eine Verallgemeinerung im Sinne von (4.31) keine Schwierigkeit; jedoch wird die praktische Realisierung eines stochastischen Algorithmus dann wesentlich aufwendiger.

seine unmittelbare Vergangenheit miteinbeziehen; wird der stochastische Prozeß auf einem Zeitraster mit Δt als Punktabstand gewählt, so kann $w(t)$ proportional zur lokalen Änderung von $|c_0(t)|^2$ gewählt werden:

$$w(t) \sim \left| |c_0(t)|^2 - |c_0(t - \Delta t)|^2 \right| = |\Delta_0(t)| \quad (5.5)$$

Dies ist die wesentlichste an den Auswahlprozeß zu stellende Bedingung. Jede weitere Spezifikation der Wahrscheinlichkeitsgrößen verlangte weitergehende Annahmen. Vom rein mathematischen Standpunkt betreffen diese Annahmen die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsgrößen vom momentanen Wert der Besetzungswahrscheinlichkeit $|c_0(t)|^2$, sowie vom Vorzeichen seiner zeitlichen (diskreten) Ableitung. Fünf der denkbar einfachsten Möglichkeiten, aus dem gegebenen mathematischen Material Wahrscheinlichkeitsgrößen zu komponieren, sind auf der folgenden Seite tabellarisch zusammengestellt (Varianten A-D). Bei den Varianten A-C ist die Wahrscheinlichkeit, daß zu einer beliebigen Zeit t überhaupt ein Sprung / ein Meßprozeß stattfindet, durch die absolute Gewichtsänderung während des letzten Zeitschritts definiert, für die Varianten D & E ist dies eine relative Gewichtsänderung.⁵ Die Graphiken der linken Spalte geben dabei skizzenhaft die Sprungwirkung durch den stochastischen Prozeß an. Die Strichstärke der eingezeichneten Pfeile symbolisiert die Wahrscheinlichkeitsgrößen des jeweiligen Sprungs. Aufgetragen in den Diagrammen ist dabei die Größe $1 - |c_0(t)|^2$ über der Zeit, wobei jeweils drei Abschnitte solcher Funktionsverläufe eingetragen sind. Die Wahrscheinlichkeitsgrößen der Variante D entsprechen dabei dem Tullyschen Ansatz für den 2-Niveau-Fall.

Anhand der Skizzen werden bereits Tendenzen deutlich: die Varianten A und D bevorzugen Sprünge auf Niveaus, die momentan einen hohen Gewichtsanteil innerhalb der Wellenfunktion besitzen, so daß für Dynamiken nah am adiabatischen Limes das System in den Adiabatenzustand 'zurückgetrieben' wird; die Varianten B und E hingegen rufen genau den gegenteiligen Effekt hervor, indem Sprünge auf Zustände mit kleinem Gewichtsanteil die Majorität bilden. Im folgenden Kapitel werden alle fünf Varianten auf zwei exemplarische Dynamiken TOM's angewendet.

5.4 Delokalisierung & 'avoided-crossings'

In der Art und Weise, in der die stochastischen QMD konzipiert sind, werden sie im wesentlichen durch das Zeitverhalten der Gewichtsgröße $|c_0(t)|^2$ bestimmt, also durch den Anteil des lokalen BO-Grundzustandes innerhalb der QMD-Wellenfunktion. Ist diese Größe im adiabatischem bzw. 'scheinbar adiabatischem'

⁵Die Quotientenbildung mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten zur Zeit $t - \Delta t$ für Variante D ist dabei formal nötig, um sicherzustellen, daß $w_1 \leq 1$ bzw. $w_1 \leq 1$; bildete man den Quotienten mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten zur Zeit t , dann könnte sich eine Division durch Null ergeben.

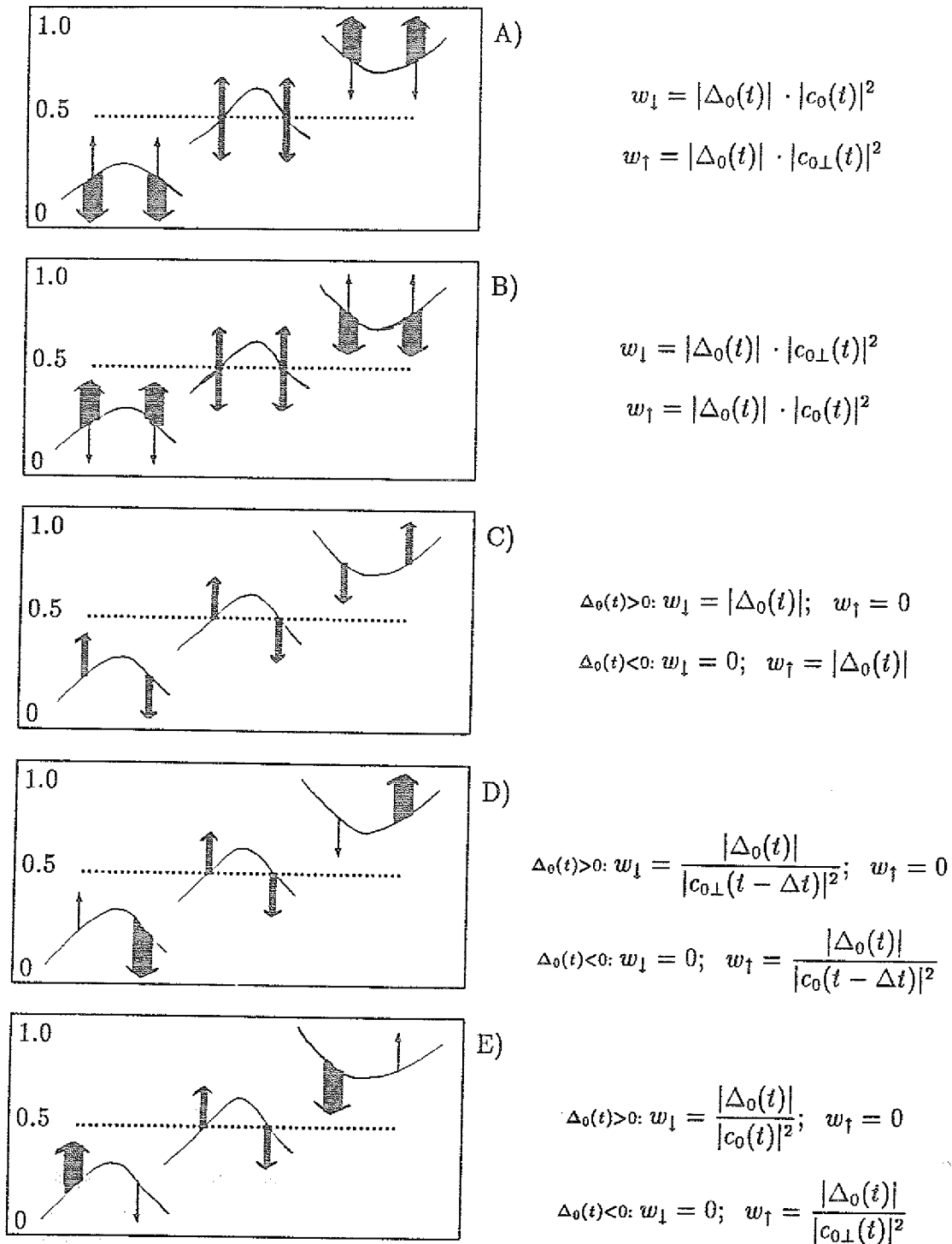


Abbildung 5.6: Fünf mögliche Sprungszzenarien der stochastischen QMD.

Limes konstant, finden keine Sprung- bzw. Meßprozesse mehr statt. Um eine qualitative Vorstellung zu erhalten, welche Systemeigenschaften das Zeitverhalten der lokalen Gewichtsgrößen beeinflussen, ist die zeitabhängige Schrödingergleichung für das Quantenteilchen in ein Differentialgleichungssystem der Gewichtsfunktionen durch eine Basiszerlegung des Wellenpakets zu überführen; dies ist die Vorgehensweise wie man sie üblicherweise in den Lehrbüchern (z.B. [Schi68], S. 289ff.) zum Thema der Adiabaticität findet und wie sie auch von Tully als Ausgangspunkt für sein 'surface-hopping'-Schema verwendet wird. Betrachtet man im Rückblick auf Kapitel 4.3.1 diese Ableitung (die zunächst von einer gegebenen Trajektorie, also einem gegebenen, zeitabhängigen Kopplungspotential ausgeht) erneut (siehe Glg. (4.28, 4.29)), so zeigt sich, daß innerhalb der BO-Basis Terme der Struktur

$$k \neq j: \quad \left\langle \Phi_k^{BO} \left| \frac{\partial \Phi_j^{BO}}{\partial t} \right. \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi_k^{BO} \left| \frac{\partial V_c}{\partial y} \right| \Phi_j^{BO} \right\rangle}{\varepsilon_j(y(t)) - \varepsilon_k(y(t))} \dot{y}(t) \quad (5.6)$$

eine (nicht-adiabatische) Kopplung zwischen den Entwicklungskoeffizienten bewirken. Es läßt sich aus dieser Beziehung qualitativ abschätzen, wie die Wahl von System- und Anfangsparametern innerhalb TOM's, die nicht-adiabatische Kopplung beeinflußt. Neben dem Kopplungsparameter $\hat{c}$ (bzw. allgemeiner: dem Kopplungspotential V_c) ist dies die Geschwindigkeit des klassischen Teilchens $\dot{y}(t)$, sowie der Niveauabstand der BO-Niveaus: $|\omega_{kj}| = |\varepsilon_j - \varepsilon_k|$. Nimmt man als Abschätzung der maximalen Geschwindigkeit den kopplungsfreien Fall, was für das 'cl'-System eine einfache, harmonische Schwingung bedeutet, so ist die Geschwindigkeit maximal beim Nulldurchgang des Oszillators und direkt der Startauslenkung y_0 sowie der Oszillatorfrequenz ω_{rel} proportional (Anfangsimpuls des Oszillators als Null vorausgesetzt). Je kleiner die Oszillatorfrequenz, je größer also die charakteristische Zeitskala des 'cl'-Systems, umso mehr verringert sich die nicht-adiabatische Kopplung, was exakt dem Ansatzpunkt einer 'qm-cl'-Separation entspricht.

Weiterhin ist der Nenner in (5.6) entscheidend: die nicht-adiabatische Kopplung wächst mit verringertem Niveauabstand $|\omega_{kj}|$. Dieser wiederum ist im betrachteten Modell eine Funktion des Kopplungsparameters $\hat{c}$ (und $\hat{c}^2/\omega_{rel}$ über den Renormalisierungs-Term V_+), dem momentanen Wert der klassischen Koordinate, sowie der Barrierenhöhe D . Beachtete man zunächst den Renormalisierungs-Term (siehe Kap. 3.2.3) nicht, so ergäben sich innerhalb der Störungsrechnung 1. Ordnung (aufgrund der bilinearen Kopplung) keine veränderten Energieniveaus zum ungekoppelten System, so daß in dieser Abschätzung einzig die Barrierenhöhe D den Niveauabstand variiert. Die Abhängigkeit der Energieniveaus im Tunnelsystem von der Barrierenhöhe D (dargestellt in Abbildung (3.4)), zeigt eine paarweise Entartung bei großen D . Für große Barrierenhöhen sollte dementsprechend auch die nicht-adiabatische Kopplung anwachsen, da auch zusätzlich eine Vergrößerung von D das Verhältnis $\omega_{tun}/\omega_{rel}$ verringert (die Tunnelzeit nimmt zu).

Die stochastischen QMD werden jetzt auf zwei exemplarische Fälle nicht-adiabatischer Kopplung angewendet: im ersten Fall wird die Kopplung stark und relativ lokal begrenzt, im zweiten Fall dagegen vergleichsweise schwach und räumlich ausgedehnt sein. Diese Begriffe sind zunächst vage; die ihnen beigelegte Bedeutung wird anhand der konkreten Darstellungen des Folgenden deutlich werden.

Wie qualitativ angedeutet, wird sich eine starke nicht-adiabatische Kopplung beispielsweise durch eine relativ große Barrierenhöhe D in Verbindung mit einer weiten Anfangsauslenkung des Oszillators ergeben. Als Parametersituation wird dazu gewählt:

$$D = 1.0; \quad \omega_{rel} = 0.05; \quad \hat{c} = 0.02$$

$$y_0 = 3.5; \quad \dot{y}_0 = 0.; \quad \Psi_0 = \Phi_0^{BO}(x; y_0)$$

Bei diesen gewählten Parametern ergibt sich damit die Tunnelfrequenz des Quantenteilchens (bei Vernachlässigung der Kopplung) zu (vgl. Abbildung 3.4): $\omega_{tun} = 0.024$ und die Minima im 2-dimensionalen Gesamtpotential liegen bei $(\sqrt{8D}, \pm \hat{c}/\omega_{rel}\sqrt{8d}) = (2.828, \pm 1.131)$, so daß die Startauslenkung des Oszillators ungefähr das dreifache der y -Komponente des Potentialminimums beträgt. Die Gesamtenergie liegt bei

$$E_{ges, 'QM'} = E_{ges, 'qm-cl'} + \frac{\omega_{rel}}{2} = .6194 + .025 \quad (5.7)$$

und die Energie der tiefsten BO-Eigenzustände bei

$$\varepsilon_0(y_0) = .313 \quad \varepsilon_1(y_0) = .655 \quad (5.8)$$

Verfolgt man für die gewählten Systemparameter die Abhängigkeit der BO-Energieniveaus als Funktion der y -Koordinate, so findet man den minimalen Energieabstand bei $y = 0$, mit

$$\varepsilon_0(y = 0) = .476 \quad \varepsilon_1(y = 0) = .502 \quad (5.9)$$

Die klassische Anfangsenergie des Oszillators liegt dazu im Vergleich bei .306, so daß die kinetische Energie des Oszillators beim Nulldurchgang ein Vielfaches über dem BO-Niveauabstand liegt.

Die behauptete, starke Nicht-Adiabazität wird durch das Zeitverhalten des BO-Grundzustandgewichtes belegt: Abbildung 5.7 gibt die Größe $1 - |c_0(t)|^2$ für die QM-Wellenpaketdynamik und die deterministische QMD als Funktion der auf die Oszillatorperiode normierten Zeit (die Propagation des Gesamtsystems erfolgt über $10 T_{osz}(\hat{c} = 0)$).

Die deterministische QMD liefert praktisch eine zeitperiodische Rechteckfunktion, mit einer Schwingungszeit, die identisch mit T_{osz} ist. Die 'Sprungstellen' dieser Rechteckfunktion korrelieren dabei mit den Nulldurchgängen des Oszillators. Da diese Rechteckfunktion in Näherung zwischen den Werten Null und

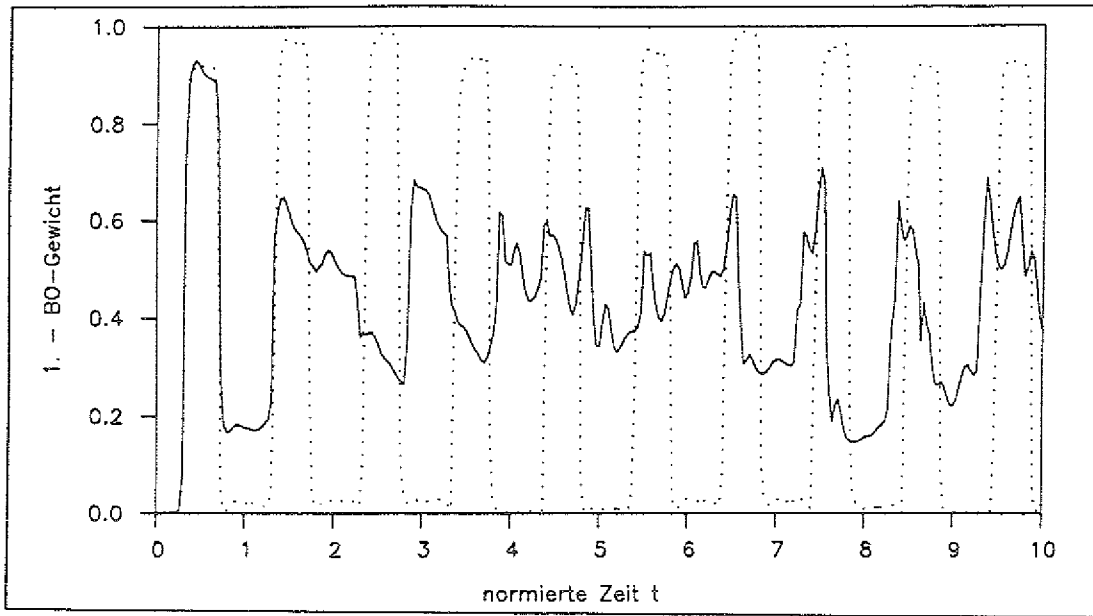


Abbildung 5.7: Zeitverhalten des Gewichtsanteils des lokalen Grundzustandes; QM-Wellenpaketdynamik (durchgezogene Linie) vs. det-QMD (punktiert); Systemparameter: siehe Text.

Eins springt, liegt somit für das 'qm-cl'-System ein level-crossing-artiges System vor: die Wellenfunktion des 'qm'-Subsystems bleibt in ihrer Gestalt beim Energieflächenwechsel so gut wie unverändert. Für das QM-System hingegen finden solche level-crossings nur für die beiden ersten Oszillatorperioden statt: das Quantensystem entwickelt sich in eine starke Mischung aus BO-Zuständen, die nur noch kleinere Gewichtsschwankungen zeigen.

Die Dynamik des QM-Systems kann aussagekräftig in zwei Raum-Zeit-Höhenlinienplots dargestellt werden. Die Abbildungen (5.8 a & b) auf der folgenden Seite zeigen die zeitabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $\rho_{qm}^{QM}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dy |\Psi(x, y, t)|^2$ und $\rho_{cl}^{QM}(y, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, y, t)|^2$ für das Tunnelteilchen und den Oszillator⁶.

Das Tunnelteilchen führt keinen vollständigen Tunnelprozeß mehr durch, sondern entwickelt sich in eine auf beide Potentialmulden verteilte Dichte, die Schwankungen auf zwei verschiedenen Zeitskalen zeigt: zählt man die lokalen Minima/Maxima in einem Ortshalbraum innerhalb der Propagationszeit, so kommt man auf eine Anzahl von 10, was der Zahl der ungestörten Schwingungsperioden des harmonischen Oszillators entspricht; dem überlagert ist eine 'globale'

⁶Aus dieser Darstellung der Raum-Zeit-Höhenlinienbilder kann der *relative* Wert der Dichtegröße höchstens grob qualitativ abgeschätzt werden; auf eine farbige Darstellung wurde jedoch verzichtet (ebenso in den kommenden Abbildungen 5.9 und 5.15), da die eigentlich mitzuteilende Information der qualitativen Strukturunterschiede bereits aus dieser 'Grau-Darstellung' ablesbar sein sollte.

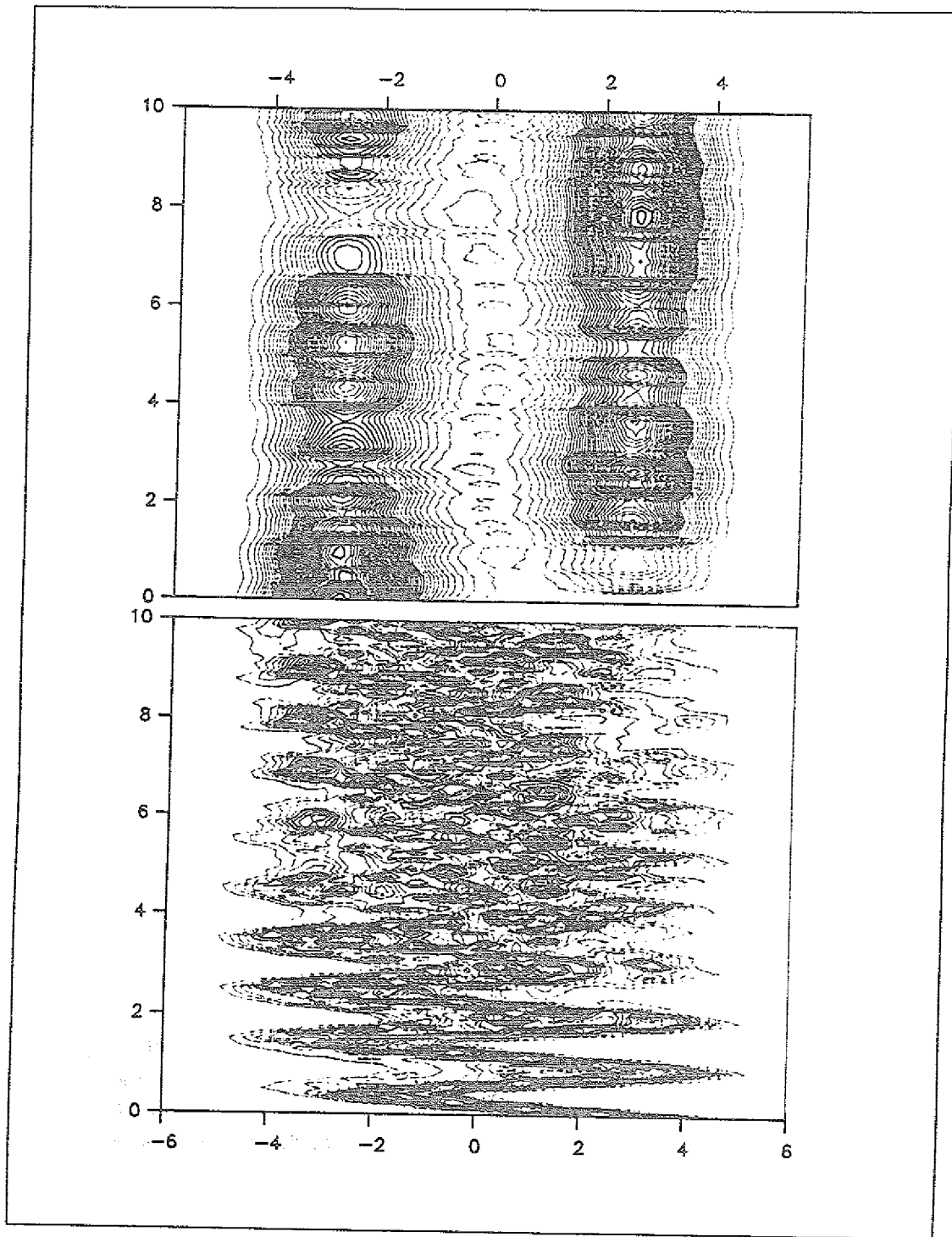


Abbildung 5.8: Teilsummierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $\rho_{qm}^{QM}(x, t)$ (oben) und $\rho_d^{QM}(y, t)$ (unten); horizontal: Raumkoordinate; vertikal: Zeitachse (unten: $t = 0$, oben: $t = 10T_{osz}$)

Schwingung, deren Zeitskala ca. fünf Oszillatorperioden umfaßt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte des harmonischen Oszillators $P_y(t)$ zeigt am Anfang der Propagation noch deutlich ein ausgeprägtes Schwingungsverhalten mit T_{osz} , welches jedoch mit zunehmender Propagationszeit von einer fast vollständigen Delokalisierung überdeckt wird.

Dieser physikalische Effekt des QM-Systems fällt damit qualitativ in den in Kapitel 3.3.2 untersuchten Zusammenhang. Die physikalische Interpretation dieses Verhaltens, basierend auf einem level-crossing Phänomen, findet sich dort.

Die Frage, die sich hier nun stellt, lautet: „Wie beschreiben die QMG diesen Effekt?“. Für alle fünf Sprungwahrscheinlichkeiten A-D (siehe vorheriges Unterkapitel) sind die QMG mit einer Ensemblegröße von $\Gamma = 100$ durchgeführt worden; bei dieser Ensemblegröße sind die statistischen Ergebnisse dabei bereits weitgehend konvergiert, wie sich durch Vergleich mit den Teilergebnissen für $\Gamma = 50$, $\Gamma = 75$ zeigte. Die Ensembleergebnisse erweisen sich als fast unabhängig von der gewählten Sprungwahrscheinlichkeit, was aufgrund des 'Rechteckverhaltens' der det-QMD auch zu vermuten war, da bei einem Sprung von Null auf Eins die 'Trefferquote' der Zufallszahl ξ (unabhängig von der gewählten Sprungwahrscheinlichkeit) nahezu Eins ist. Abbildungen 5.9 a) & b) zeigen die Dichteverteilung des Tunnelteilchens für die QMG sowie die deterministische QMD im direkten Vergleich zu Abbildung 5.8 a). Die Dichtegrößen der QMG sind dabei das einfache, gleichgewichtige Ensemblemittel, also:

$$\rho_{qm}^{QMG}(x, t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\Gamma} \sum_{i=1}^{\Gamma} |\Psi_i(x, t)|^2 \quad (5.10)$$

Der Gewinn der stochastischen Verfahren ist deutlich: macht die det-QMD die qualitative Vorhersage eines quasi vollständig in der linken Potentialmulde eingefangenen Tunnelteilchens mit nur kleinen, periodisch ($\sim T_{osz}$) auftretenden Wahrscheinlichkeitsdichten in der rechten Potentialmulde, so geben die QMG eben die im QM-System beobachtete 'Zweiteilung' der Wahrscheinlichkeitsdichte, sowie die Dichtemodulationen auf der Zeitskala T_{osz} wieder. Die im QM-System auftauchende 'globale' Schwingung mit $5T_{osz}$ wird hingegen nicht reproduziert.

Um noch zu belegen, daß alle fünf verschiedenen Sprungwahrscheinlichkeiten annähernd das gleiche Ergebnis liefern, kann das Integral der Differenz $(\rho_{qm}^{QMG}(x, t) - \rho_{qm}^{QM}(x, t))$ gebildet werden; verwendet man etwa die L_1 -Norm, so ergeben sich folgende Werte:

	A	B	C	D	E
L_1 -Norm	1.022	1.069	1.030	0.972	1.094

Der zweite Parameterfall, welcher eine 'glattere' nicht-adiabatische Kopplung betrachten will, unterscheidet sich vom ersten durch eine verringerte Tunnelbarrierrhöhe D und eine kleinere Startauslenkung y_0 des Oszillators:

$$D = 0.75; \quad \omega_{rel} = 0.05; \quad \hat{c} = 0.02$$

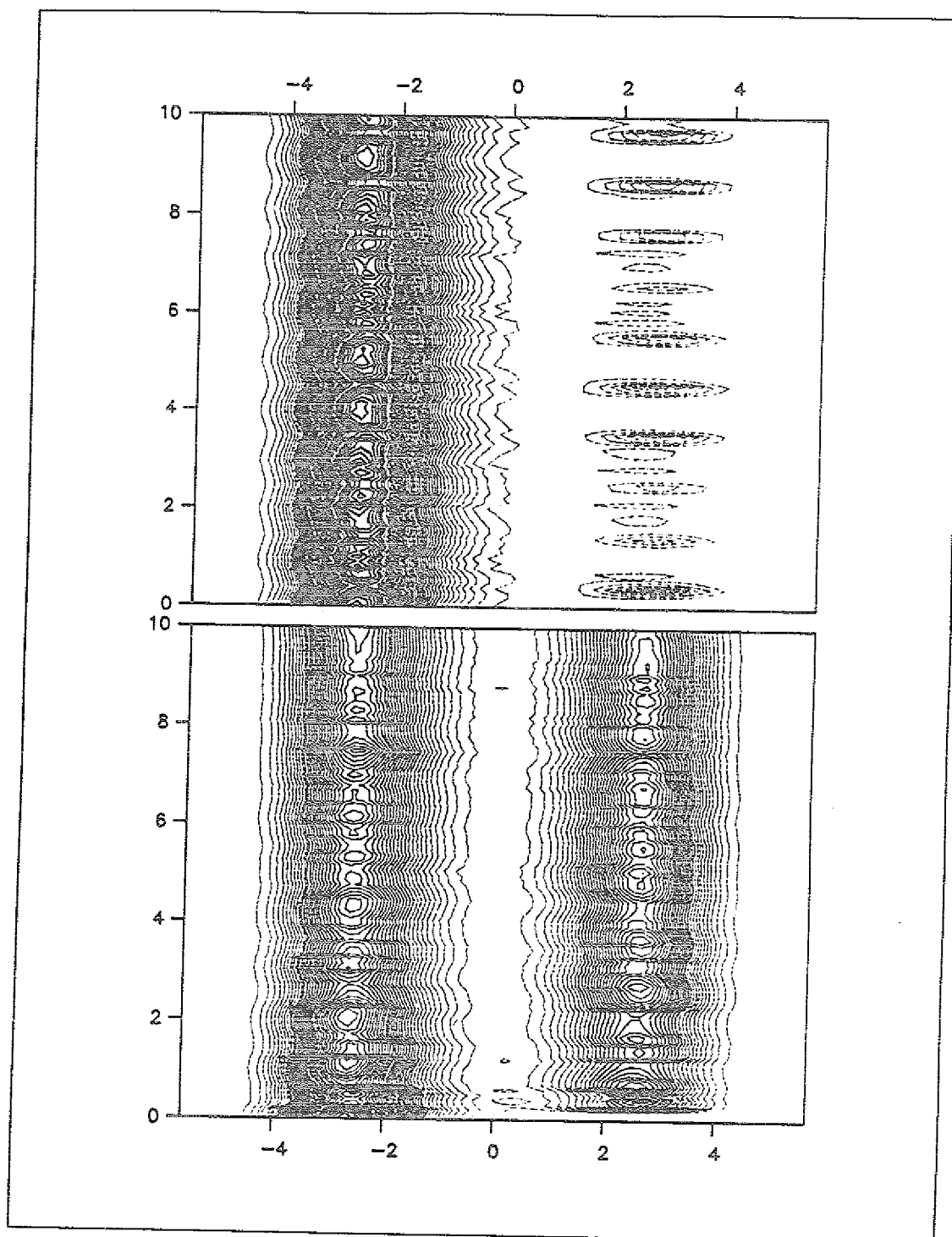


Abbildung 5.9: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $\rho^{\text{det-QMD}}(x, t)$ (oben) und $\rho^{\text{QM}}(x, t)$ (unten).

$$y_0 = 2.0; \quad \dot{y}_0 = 0.; \quad \Psi_0 = \Phi_0^{BO}(x; y_0)$$

Dieser Wert der Barrierenhöhe, der auch für die Simulationen in Kapitel 3 durchweg verwendet wurde, führt zu einer Tunnelfrequenz von $\omega_{tun} \approx 0.07$. Die Gesamtenergie des Systems beträgt

$$E_{ges, 'QM'} = 0.50354$$

und die tiefsten BO-Zustände liegen für $y = y_0$ und $y = 0$ bei

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(y_0) &= 0.3785 & \varepsilon_1(y_0) &= 0.5522 \\ \varepsilon_0(0) &= 0.4306 & \varepsilon_1(0) &= 0.5042 \end{aligned}$$

Der Niveauabstand vermindert sich somit von der Startauslenkung bis zum Nulldurchgang um den Faktor 2.4 - im ersten Parameterfall betrug dieses Verhältnis 13.2. Da dieser Niveauabstand in den Nenner der nicht-adiabatischen Kopplung (5.6) eingeht, wird sich in dieser zweiten Parameterkonstellation also *nicht* der Extremfall einer zwischen Null und Eins springenden Rechteckfunktion für $|c_0(t)|^2$ ergeben. Den Verlauf des lokalen Grundzustandsgewichts für das QM-System und für die deterministische QMD gibt Abbildung (5.10) wieder: für die det-QMD fällt der Anteil des lokalen Grundzustandes innerhalb der 'qm'-Wellenfunktion nie unter 40% und die Struktur der Funktion $1 - |c_0(t)|^2$ ist weit von einem 'Rechteckverhalten' entfernt⁷.

Für das Tunnelteilchen innerhalb 'QM' ergibt die Simulation zwar einen stark gestörten, doch weiterhin deutlichen Tunnelprozeß, der *nicht* in eine fast-zeitkonstante Zweiteilung des Wellenpakets mündet. Die Auswertung der Simulationen soll sich an dieser Stelle jedoch auf das 'cl'-System beschränken, da hier ein interessanterer Effekt zu beobachten ist. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{cl}^{QM}(y, t)$ für den Oszillator innerhalb des QM-Systems hat zur Zeit $t = 0$ eine definierte Unschärfe von $\sqrt{2}$ (siehe Gleichung (5.2)); ergab sich für die erste Parameterkonstellation eine vollständige Delokalisierung dieser Dichte über den Propagationszeitraum von $10 T_{osz}$, so wächst in diesem Parameterfall zwar die Unschärfe bis zu einem Maximum von 1.735 zwischen der 4. und 5. Oszillatorperiode an (aber damit weit weniger stark als im ersten Fall), mündet jedoch bei $t_\infty = 10 T_{osz}$ in den Wert 0.935 (bildlich und damit grob gesprochen: das 'cl'-System macht *einen* 'Atemzug' innerhalb $[t_0, t_\infty]$).

Um die QMG mit diesem Ergebnis zu vergleichen, wird aus dem Ensemble der Trajektorien eine Wahrscheinlichkeitsdichte gebildet, indem auf einem definierten Ortsgitter die Anzahl der Trajektorien pro Gittermasche gezählt wird. Mit dem Normierungsfaktor Γdy wird entsprechend definiert:

$$\rho_d^{QMG}(y, t) = \frac{\text{Anzahl der Trajektorien in } [y, y + dy] \text{ bei } t}{\Gamma dy} \quad (5.11)$$

⁷Vergrößert man die Darstellung der Abbildung 5.10 für die erste Oszillatorperiode, so erkennt man, daß die 'Zeitdauer' für den ersten 'Sprung' in $1 - |c_0(t)|^2$ ca. 1/5 der Oszillatorperiode beträgt.

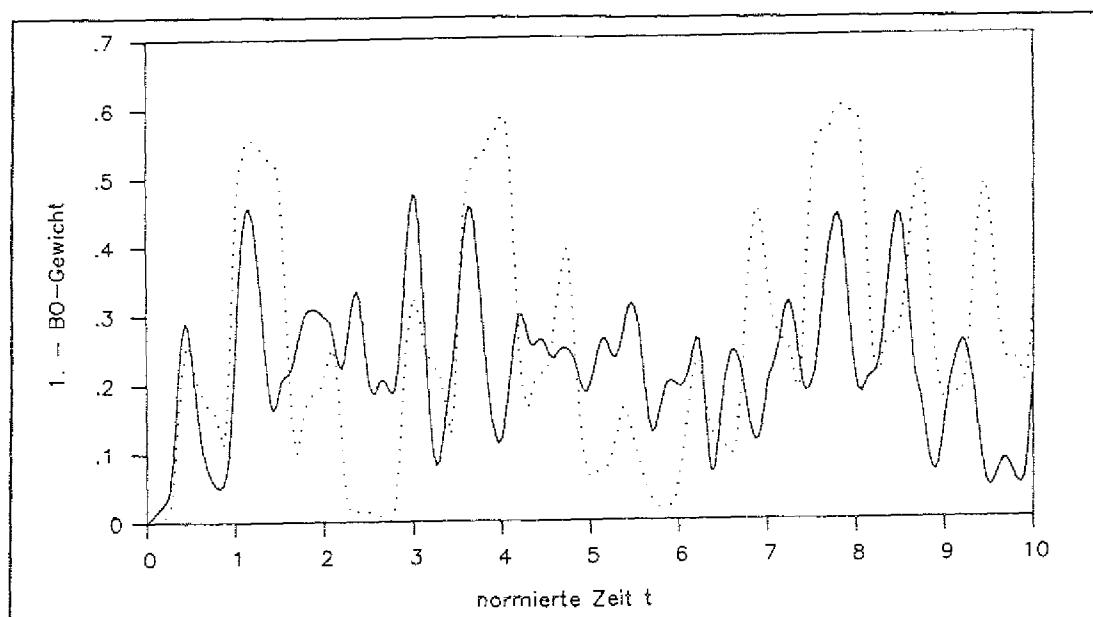


Abbildung 5.10: Lokales BO-Grundzustandsgewicht im 2. Parameterfall; QM (durchgezogene Linie) vs. det-QMD (punktiert).

Obwohl diese Dichte auf 1 normiert ist, ist ein punktwiser Absolutvergleich mit $\rho_d^{QM}(y, t)$ nicht unbedingt sinnvoll, da ρ_d^{QMG} zur Zeit $t = 0$ eine δ -Distribution $\delta(y - y_0)$, bzw. bei Diskretisierung eine Rechteckfunktion der Höhe $1/dy$ in einer dy -Umgebung um y_0 darstellt. Ein Punktvergleich verbietet sich also für Zeiten nahe $t = 0$. In Abbildung 5.11 sind die Ortsunschärfen $\Delta_y(t)$ angegeben, wie sie aus $\rho_d^{QM}(y, t)$ und $\rho_d^{QMG}(y, t)$ (für die fünf verschiedenen Sprungwahrscheinlichkeiten A-D) folgen.

Alle fünf QMG-Varianten verhalten sich ähnlich: die Unschärfe wächst innerhalb der ersten zwei Oszillatorperioden auf einen Wert, der sich in der Folgezeit im Mittel nur noch schwach ändert; die starken Oszillationen, die aus $\rho_d^{QM}(y, t)$ resultieren, werden von keiner der Varianten reproduziert. Tendenziell gut beschrieben wird hingegen das Kurzzeitverhalten innerhalb $\sim [0, 2T_{osz}]$. der Unschärfezuwachs der QMG im Vergleich mit dem QM-System verläuft auf der gleichen Zeitskala und ist auch in der absoluten Varianz ähnlich ($\sim$ Parallelverschiebung).

Kurz- und Langzeitverhalten des QM-Systems müssen - bei Betrachtung im Energieraum - für das erste mit relativ großen Energieabständen und für das zweite mit relativ kleinen Energieabständen der beteiligten Niveaus verkoppelt sein. Die Beobachtung ist, daß die QMG für letztere keine gute Vorhersage treffen, da vermutlich in diesem energetischen Bereich die feinen Phasenkorrelationen innerhalb des QM-Systems unmöglich halbklassisch zu reproduzieren sind.

Die hier beobachtete, qualitativ gute Vorhersage des Unschärfezuwachses zu Beginn der Propagation durch die QMG wird im nächsten Unterkapitel im Einzel-

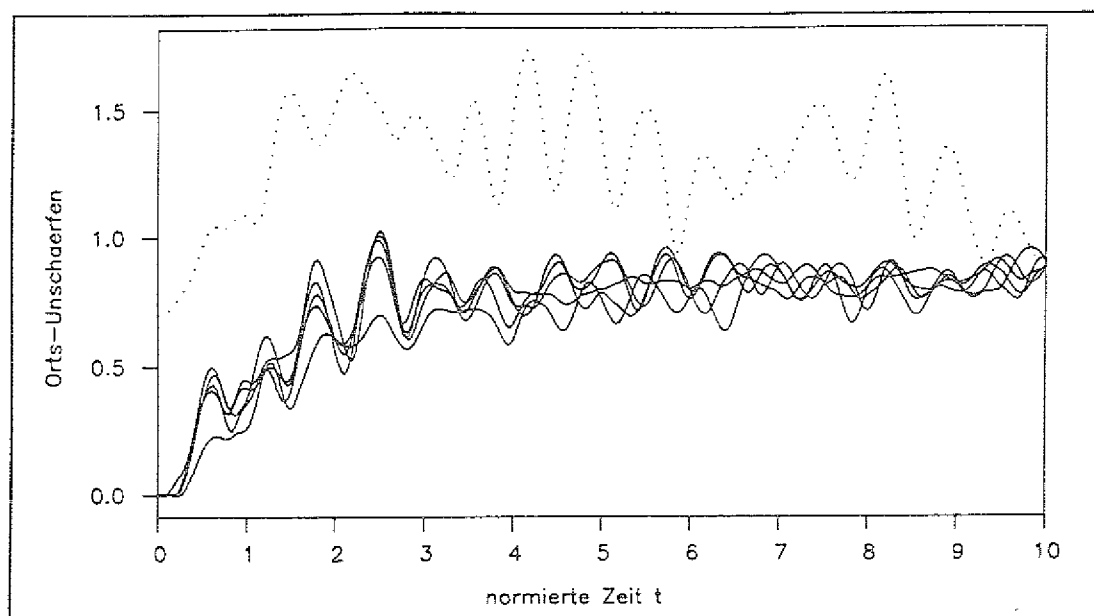


Abbildung 5.11: Vergleich des Ortsunschärfeverhaltens des harmonischen Oszillators; QM (punktiert) vs. QMG (A-D) (durchgezogene Linien).

nen untersucht; durch Parametervariation wird dabei die charakteristische Zeitskala dieses Effekts in einem weiten Bereich geändert. Der Test der QMG bezieht sich dann darauf, wie diese Zeitskalen wiedergegeben werden.

Es sollen im weiteren jedoch nicht mehr alle fünf QMG-Varianten vergleichend gegenüber gestellt werden, da nach den bisherigen Ergebnissen keine dramatischen Unterschiede zu erwarten sind. Gewählt wird Variante D, da hiermit die kleinsten Normabweichungen erzielt werden konnten (siehe oben). Da außerdem diese Sprungwahrscheinlichkeiten der Variante D im 2-Niveau-Fall mit denen Tullys identisch sind, ließen sich direkte Vergleiche mit dem 'surface-hopping'-Modell anstellen. (Solche Vergleiche sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.)⁸

⁸Die Gegenüberstellung des 'surface-hopping'-Ansatzes mit unserem Versuch des 'inneren Meßprozesses' wurde für die TOM-Dynamik nicht systematisch, sondern nur 'parameterpunktuell' durchgeführt. Unterschiede ergaben sich besonders in den dynamischen Situationen, in denen das lokale Grundzustandsgewicht $|c_0(t)|^2$ stets sehr groß blieb (schwache Nicht-Adiabatizität); das Tully-Verfahren ergab hier kaum von der deterministischen QMD abweichende Ergebnisse. Dies ist aufgrund des Ansatzes (siehe Sprungwahrscheinlichkeiten) auch zu vermuten. Die Möglichkeiten innerhalb 'ARS-Dice', sich vom lokalen Grundzustand zu entfernen, wenn dieser für die Dynamik dominant ist, sind zwar ebenfalls beschränkt, liegen aber aufgrund der Wellenpaketreduktion und der adhoc-Annahme der 'Sprünge so weit wie möglich' deutlich über denen des 'surface-hopping'-Ansatzes. In den Situationen 'starker Nicht-Adiabatizität' lieferten beide Ansätze dagegen vergleichbare Dynamiken - auch dies erscheint plausibel, da bei sprunghaften Gewichtsänderungen die spezifische Struktur des QMG-Ansatzes kaum relevant ist.

5.5 Das ‘cl’-System

5.5.1 „Gedämpfte Erwartung“

Die Wellenpaketsimulationen zur TOM-Dynamik des Kapitels 3 sowie die Ergebnisse des letzten Unterkapitels zeigten, daß in den meisten Parametersituationen des Systems die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Oszillators $\rho_{cl}^{QM}(y, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, y, t)|^2$ sich sehr rasch von einer gewählten Gaußverteilung des Anfangszustandes mit ‘minimaler Unschärfe’ hin zu einer verbreiterten Verteilung entwickelte, so daß das Wellenpaket in y -Richtung stark delokalisiert war. Dies bedeutet gleichzeitig, daß der Anteil an der Energie der aus der Unschärfe des Wellenpakets resultiert, den klassischen Anteil an der Gesamtenergie dominiert. Im Bild der Erwartungswerte von Ort und Impuls drückt sich dies in einem zeitlichen Dämpfungseffekt der Zeitkurven $\langle y \rangle(t)$ und $\langle p_y \rangle(t)$ aus. Dieser Effekt ist ausführlich dargestellt in Kapitel 3.3.3. Mit zunehmender Unschärfe des Oszillators versagt jedoch die Anschauung eines klassischen Teilchens, so daß die Newton-Approximation der Ehrenfestgleichungen, d.h. die mean-field-Näherung, an ihre Grenzen stößt und so die deterministische QMD kaum noch Bezüge zum QM-System aufweisen wird.⁹ Inwieweit die stochastischen Verfahren den Ortsunschärfezuwwachs zu erfassen vermögen, soll in diesem Kapitel untersucht werden. Dazu werden die gleichen Parameter wie in Kap. 3.3.3 gewählt, also Simulationsläufe mit Paaren $(\hat{c}, \omega_{rel})$ für die gilt: $\hat{c} = \omega_{rel}/3$ (‘1/3-Diagonale’).

Der typische Dämpfungseffekt über mittlere Zeitskalen für die Orts- und Impulserwartungswerte des Oszillators wird (für diese mittleren Zeitskalen) qualitativ von den QMG beschrieben; da die Wellenpaketdynamik TOM’s aber die Dynamik eines rein gebundenen Systems darstellt (kein Kontinuum), und somit (bis zu einer gewissen Genauigkeit) nur *endlich* viele Energieeigenfunktionen des Gesamtsystems an der Systemdynamik beteiligt sind, werden die quantenmechanischen Observablen eine Periodizität auf großen Zeitskalen zeigen - dies wird von den QMG nicht erfaßt (siehe 2. Parameterfall des letzten Kapitels). Die nun folgenden Simulationen verlaufen daher typisch über ein Propagationsintervall mittlerer Länge bezogen auf die Zeitgröße, innerhalb derer ein einmaliges Anwachsen der Unschärfe gut zu beobachten ist. Für Variationen der Oszillatorfrequenz von $\omega_{rel} = 0.02$ bis $\omega_{rel} = 0.045$ ist dabei ein Propagationszeitraum von jeweils 10 Oszillatorperioden gewählt worden.¹⁰ Zwei Beispiele für den Dämpf-

⁹Innerhalb der det-QMD könnte eine Dämpfungserscheinung in den klassischen Koordinaten nur durch einen Netto-Energietransport vom klassischen in das Quantensystem bewirkt werden; dies ist jedoch hier nicht in ausreichendem Maße der Fall (siehe: Kap. 5.5.3).

¹⁰Mit dieser Vorgabe wächst der Rechenzeitbedarf mit fallender Oszillatorfrequenz, da der Propagationszeitschritt sich nach der typischen Zeitskala des Quantensystems richtet; der ‘Beobachtungszeitschritt’ hingegen, also diejenige Zeitgröße nach welcher die Zwischenergebnisse abgespeichert werden, richtet sich nach der (normierten) Oszillatorperiode $T_{osz} (= 1)$, ist also frequenzunabhängig.

fungseffekt und der Beschreibbarkeit durch die QMG sind in Abbildung 5.12 festgehalten. Aufgetragen ist der quantenmechanische Erwartungswert $\langle y \rangle$ und die quantenmechanische Ortsunschärfe $\Delta_y(t)$ im direkten Vergleich mit den entsprechenden Ensembleergebnissen ($\Gamma = 100$) der QMG für die beiden Frequenzwerte $\omega_{rel} = 0.025, 0.045$.

Die Trajektorie der deterministischen QMD zeigt das vermutete, rein periodische Verhalten ohne Dämpfungserscheinung; das Ensemble der QMG liefert einen Unschärfezuwachs auf einer dem quantenmechanischen System vergleichbaren Zeitskala. Dies ist der eigentliche Informationsgewinn, welchen die QMG-Vorhersage erbringt. In der Absolutvorhersage des Trajektorienverlaufs dagegen bleiben deutliche Unterschiede (auch die Nullpunktsfrequenz ist bei $\omega_{rel} = 0.045$ leicht verschoben). Abbildung 5.12 zeigt weiterhin, daß die Dämpfung der Trajektorien synchron mit dem Anwachsen der Ortsunschärfe verläuft; beiden Prozesse kann daher eine identische, charakteristische Zeit zugeordnet werden. Für die Wellenpaketdynamik sind den Einhüllenden von $|\langle y \rangle(t)|$ bereits charakteristische Abklingzeiten $\tau(\omega_{rel})$ in Kapitel 3.3.3 zugeordnet worden (siehe die entsprechende Tabelle in 3.3.3). Als funktionale Form der Einhüllenden wurde in 3.3.3 eine Gaußfunktion $\sim e^{-t^2/\tau^2}$ gewählt.¹¹ Für die QMG hingegen ergibt die logarithmische Darstellung der Maxima in $|\langle y \rangle_\Gamma(t)|$ eher einen einfach-exponentiellen Verlauf. Die Wahl der Fitfunktion ist jedoch nicht physikalisch motiviert, sondern einzig und allein ein grobes Hilfsmittel, um die Charakteristika der Trajektorie in einer einzigen 'Maßzahl', eben der Abklingzeit τ , festzuhalten. Im Prinzip bewirkt eine Änderung der funktionalen Form nur eine Änderung der 'Fehlerbalken'. Um die QMG mit der Wellenpaketdynamik vergleichen zu können, werden die Daten aus 3.3.3 in eine exponentielle Darstellung umgerechnet.

Abbildung 5.13 zeigt das Verhalten der reziproken Abklingzeit $1/\tau$ (die Zeit ist normiert auf die jeweilige Schwingungsdauer T_{osz}) in Abhängigkeit von der Oszillatorfrequenz ω_{rel} für die Parametervariationen auf der '1/3-Diagonale' $\hat{c} = \omega_{rel}/3$ und dem Startwert $y_0 = \sqrt{8D}$ des Oszillators.

Aufgrund der teilweise großen Unsicherheit in der exponentiellen Approximation (sowohl für die QMG als die Wellenpaketdynamik) ist diese Darstellung der Abbildung 5.13 als der qualitative Versuch eines Überblicks zu verstehen. In diesem Sinne erbringt die Abbildung das Ergebnis einer tendenziellen Übereinstimmung: auch für die QMG hängt das Abklingverhalten empfindlich von den gewählten Parametern ab, und es ergibt sich eine deutlich verringerte Abklingzeit mit wachsender Frequenz. Zwar ist keine qualitative Übereinstimmung gegeben, jedoch ist dies auch in Relation zur det-QMD zu sehen: diese würde, sofern man sie in diese Darstellung zwingt, eine Abklingzeit $\tau = \infty$ liefern.

Das Ergebnis dieser QMG-Simulationen zwingt zu der Feststellung, daß zwar eine qualitative Verbesserung der det-QMD aber keine quantitative Reproduktion der exakten Wellenpaketdynamik zu erzielen ist. Die Beschreibung einer

¹¹Diese Wahl ist streng genommen willkürlich, aber dem optischen Eindruck der Trajektorienverläufe angepaßt.

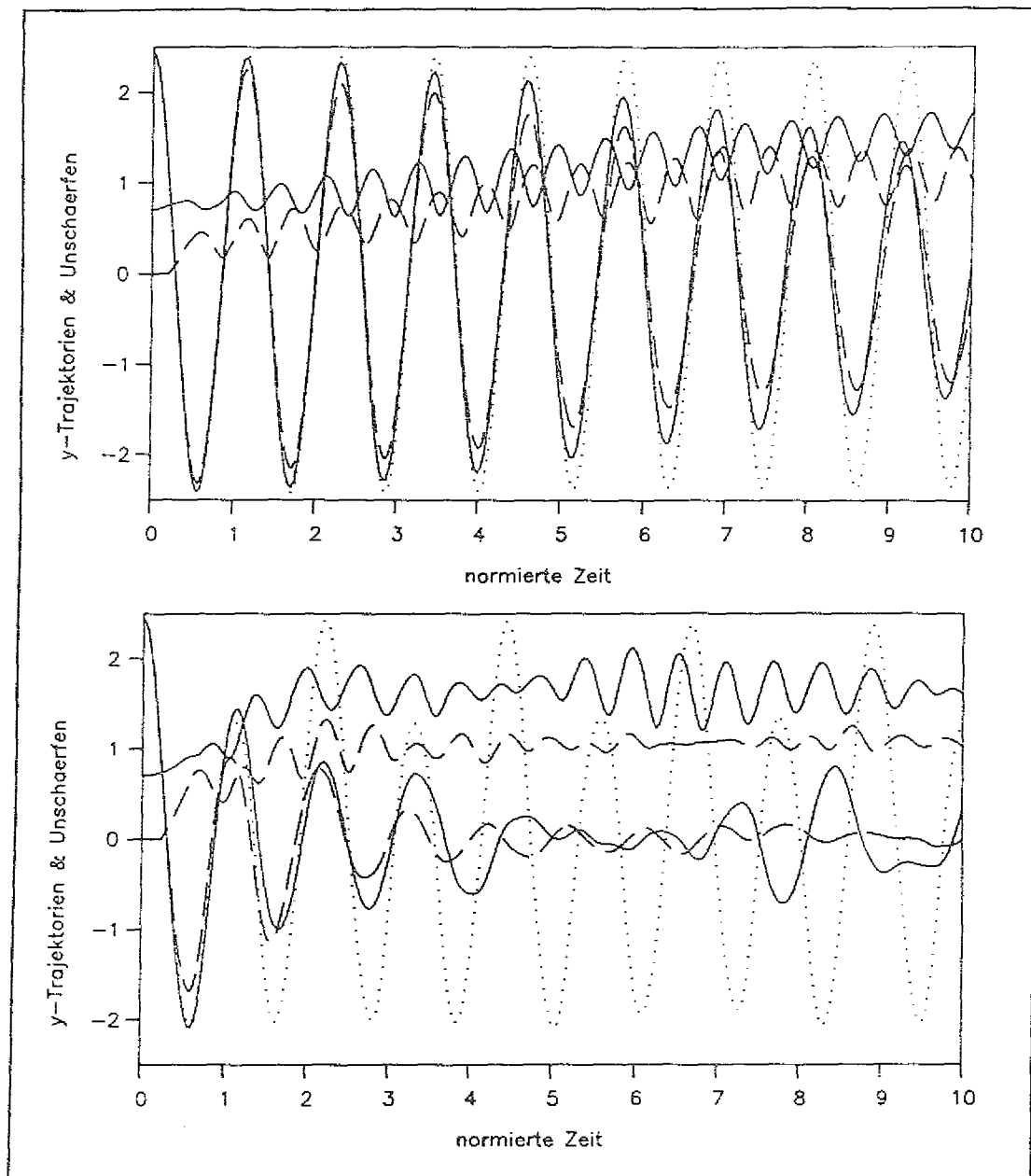


Abbildung 5.12: Dämpfungseffekt innerhalb des Oszillator-Ortserwartungswertes für QM (durchgezogene Linien) und QMG (gestrichelte Linien) zusammen mit den Ortsunschärfen; die punktierte Linie gibt zum Vergleich das det-QMD Resultat. Oben: $\omega_{rel} = 0.025$; unten: $\omega_{rel} = 0.045$

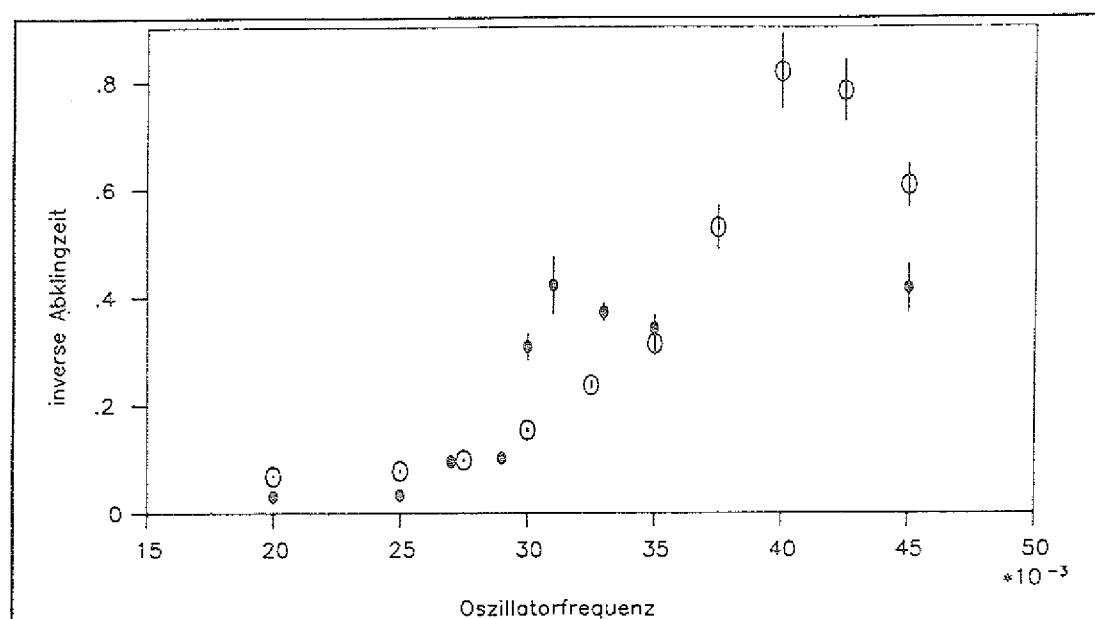


Abbildung 5.13: Abklingzeit der gedämpften Oszillatorauslenkung als Funktion der Oszillatorfrequenz, mit $\hat{c} = \omega_{rel}/3$. QM-System ($\bullet$) vs. QMG ($\circ$); die Fehlerbalken entstammen aus einem 'least-square-fit' der Daten.

dynamischen Unschärfe des Oszillators bleibt weiterhin problematisch.

5.5.2 Gaußverteilte Anfangsbedingungen

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit die Vorgabe eindeutiger Anfangsbedingungen für das 'cl'-System die Dynamik beeinflusst. Bisher wurde als vergleichende QM-Dynamik für das 'cl'-System eine gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung als Startwellenpaket benutzt; die Vorgehensweise war also, eine gegebene, klassische Beschreibung ($y(0), \dot{y}(0)$) in ein quantenmechanisches Pendant zu überführen. Wendet man die Blickrichtung, betrachtet also eine Wellenfunktion für das 'cl'-System zur Zeit $t = 0$ als gegeben, so ist die Frage, welche Anfangsbedingungen im klassischen Sinne zu wählen sind, nicht mehr 'fehlerfrei' zu beantworten. Es soll nun versucht werden, auch eine Streuung in diesen klassischen Anfangsbedingungen zuzulassen. Dies kann aber nur sehr approximativ geschehen, da für *jede* Anfangsbedingung eine gewisse Ensemblesmächtigkeit zum Erreichen stochastischer Konvergenz nötig ist. Daher werden lediglich 3 Punkte als klassisches Abbild der quantenmechanischen Gaußverteilung verwendet. Besitzt die Verteilung den Erwartungswert y_0 und die Unschärfe Δ_0 , so werden die Koordinaten $y_0, y_0 \pm \Delta_0$ als Anfangswerte gewählt. Dies gilt sowohl im Ort- wie im Impulsraum, so daß sich 3^2 verschiedene Anfangsbedingungen ergeben. Jeder dieser Anfangsbedingungen muß nun eine gewisse Wahrscheinlichkeit bzw. ein gewisses Gewicht innerhalb des Gesamtensembles zugordnet werden. Das Integral

über eine Gaußfunktion von $-\Delta_0/2$ bis $+\Delta_0/2$ ergibt einen ungefähren Wert von 0.4; nimmt man dies als Gewichtsanteil des Erwartungswertes, so muß sich das restliche Gewicht symmetrisch auf die beiden übrigen Punkte verteilen. Bezogen auf die 9 Anfangsbedingungen ergibt sich somit folgende Gewichtsverteilung¹²:

	$y_0 - \Delta_0$	y_0	$y_0 + \Delta_0$
$py_0 - \Delta_0$	0.09	0.12	0.09
py_0	0.12	0.16	0.12
$py_0 + \Delta_0$	0.09	0.12	0.09

Die Unschärfen, die mit dieser diskreten, 3-elementigen Verteilung definiert sind, sind das $\sqrt{0.6}$ -fache der quantenmechanischen Unschärfen, so daß sich für den Startzeitpunkt ein Phasenraumvolumen der QMG (definiert als das Produkt von Orts- und Impulsunschärfe) von $0.6/2$ ergibt (quantenmechanisch: 0.5).

Als Systemtestfall für diesen Ansatz wird eine der Parameterkonstellation des letzten Kapitels gewählt, und zwar diejenige mit $\omega_{rel} = 0.035$. Bei dieser Oszillatorfrequenz zeigt das quantenmechanische Unschärfeprodukt nicht nur einen im wesentlichen monotonen Anstieg über $10 T_{osz}$, sondern auch ein lokales Minimum bei $\sim 7 T_{osz}$, so daß in der Umgebung dieser Zeitmarke auch die Amplitude in den Erwartungswerten wieder ansteigt. Diesen Effekt konnten die QMG-Simulationen des letzten Kapitels nicht reproduzieren.

Das Ergebnis der Propagation mittels eines 'gaußverteilten' Ensembles mit $\Gamma = 9.25$ weicht in den Orts- und Impulserwartungswerten kaum von der Ensembledynamik mit eindeutiger Anfangsbedingung (y_0, py_0) ab. Das Zeitverhalten der Oszillatoramplitude und des Unschärfeprodukts ist in Abbildung 5.14 festgehalten.

Die gute Übereinstimmung der Trajektorien bis zu einer Propagationszeit von $\approx 5 T_{osz}$ ist in ähnlicher Weise auch ohne gestreute Anfangsbedingungen gegeben und für längere Zeiten vermag auch das 'Gauß'-Ensemble nicht das Anwachsen der Oszillatorperiode wiederzugeben. Es ist also, diesem einen Parameterbeispiel zufolge, kein Gewinn mit einer Streuung der Anfangsbedingungen verbunden. Die Erklärung hierfür liegt wohl in dem stochastischen Prozeß begründet, der 'von sich aus' eine Streuung der momentanen Orts- und Impulswerte nach kurzer Propagationszeit produziert. Ob also per definitionem eine symmetrische Anfangsstreuung vorgegeben wird, scheint lediglich eine für die Dynamik unwesentliche, zeitliche 'Vorverlegung' der Trajektorien-Auffächerung zu bedeuten.

Abschließend zu diesen Betrachtungen zur Unschärfedynamik gibt die folgende Abbildung 5.15 einen Raum-Zeit-Höhenlinienplot der y -Dichteverteilung im quantenmechanischen System im Vergleich zur Ensembledichte.

¹²Die Unschärfen im Orts- und Impulsraum sind identisch $\Delta_0 = 1/\sqrt{2}$.

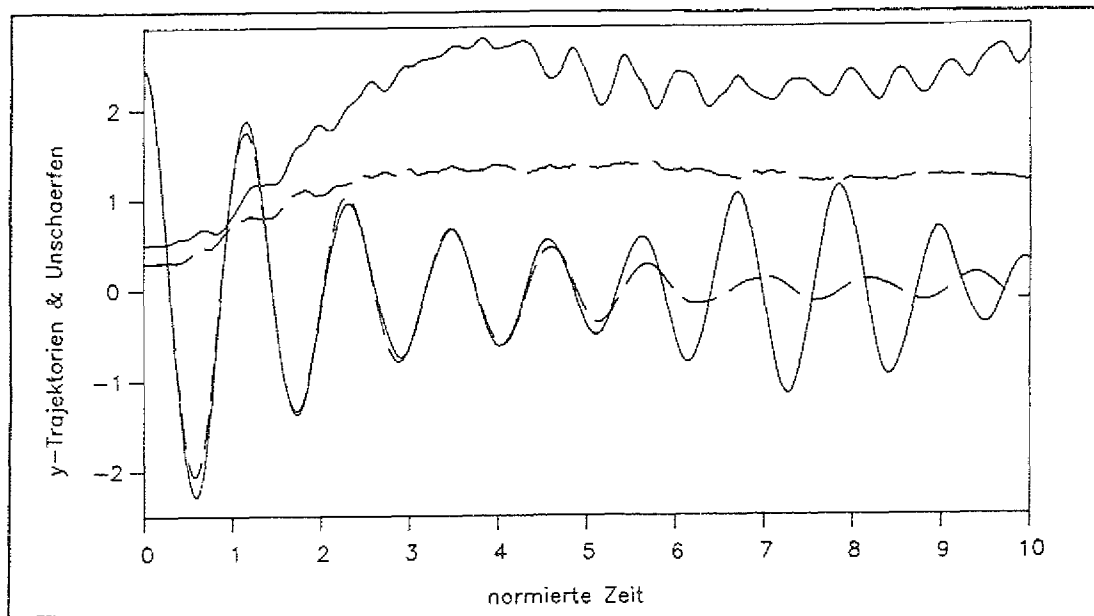


Abbildung 5.14: y -Trajektorienverlauf aus einem Ensemble mit 'gaußverteilten' Anfangsbedingungen; Systemparameter siehe Text; QM: (durchgezogene Linien); QMG: (gestrichelte Linien)

5.5.3 Energietransfer

Die Simulationen zur Unschärfedynamik des Oszillators zeigten einerseits, daß die Einführung einer Ensembledynamik für 'mittlere Propagationszeiten' eine qualitative Verbesserung der Vorhersage für die klassischen Orts- und Impulserwartungswerte bedeutet, andererseits wurden aber auch die Grenzen der QMG deutlich: zwar waren die charakteristischen Zeitskalen des Unschärfezuwachses der QMG zu Beginn der Propagation mit denen des QM-Systems vergleichbar, aber Modulationen der Unschärfe über große Zeitskalen konnten durch die QMG nicht reproduziert werden. Die Frage nach der Wiedergabe einer quantenmechanischen Unschärfe durch eine halbklassische Theorie ist wohl eine der 'schwierigsten' Fragen, die man an eine solche Theorie stellen kann, da der Unschärfebegriff klassisch nicht existiert und dieser innerhalb der QMG nur indirekt über den stochastischen Prozeß erzeugt wird. Das Unschärfeverhalten des Wellenpakets beeinflusst indirekt jedoch alle Observablen des Systems, so daß die 'Vorhersagekraft' einer Ensembledynamik mit der geleisteten Wiedergabe der Unschärfe steht und fällt.¹³

An dieser Stelle soll nun die Auswirkung der Unschärfe auf den Energieinhalt des 'cl'-Systems an den bisher untersuchten Parameterbeispielen betrachtet werden. Bezeichnet $H_d(y)$ den Hamiltonoperator des Oszillators, so werden im

¹³Wenn hier von 'Unschärfe' gesprochen wird, so steht dies pars pro toto auch für alle höheren Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung.

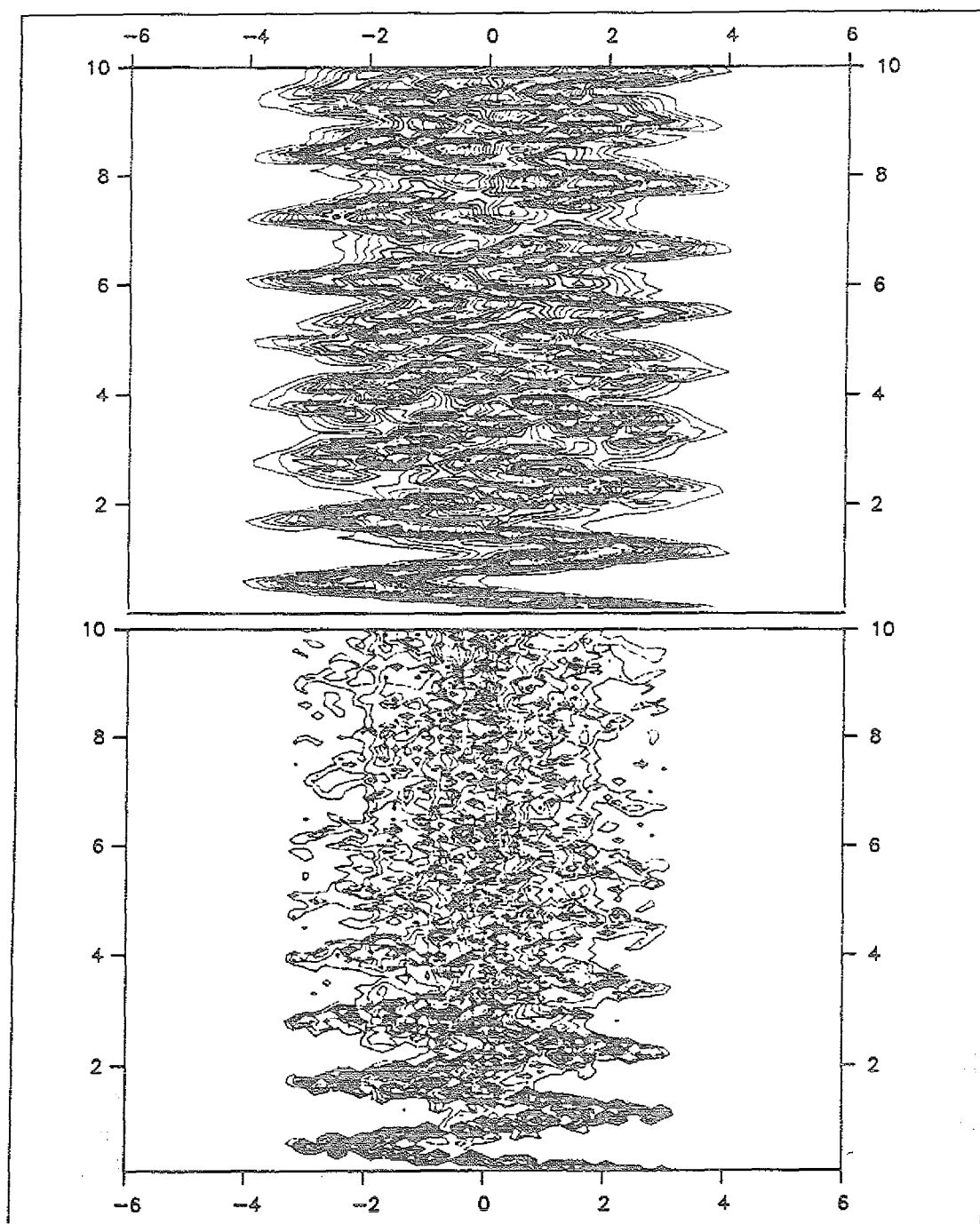


Abbildung 5.15: Raum-Zeit-Höhenliniendarstellung für die reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Oszillators im QM-System (oben), sowie die normierte Dichteverteilung der Ensembledynamik (unten); Maximalwert der Dichte im QM-System 0.59, für die Ensembledynamik 0.17

folgenden die Größen $\langle H_{cl} \rangle$ und $H_{cl}(\langle y \rangle, \langle p_y \rangle)$, also der Energieerwartungswert und die 'klassische Energie', mit ihren halbklassischen Abbildern¹⁴ aus den QMG vergleichen. Dies gibt zum einen Aufschluß über die Energieverteilung *innerhalb* des 'cl'-Systems, und zum anderen ergibt sich indirekt der mittlere Energietransfer zwischen 'qm'- und 'cl'-System. Da der Energietransfer sich auf Energiedifferenzen bezieht, ist es denkbar, daß eine QMG-Dynamik, auch wenn sie nicht eine zum QM-System identische Unschärfe produziert, hier eine bessere Vorhersage macht. In den beiden Abbildungen 5.16 a) & b) auf der folgenden Seite sind die zeitabhängigen Oszillatorenergien für zwei Systemkonstellationen wiedergegeben. Im oberen Bild liegt der Parameterfall 1 des Kapitels 5.4 vor ($\omega_{rel} = 0.05$, $\hat{c} = 0.02$, $y_0 = 3.5$), im unteren Bild ein Parametersatz auf der '1/3-Diagonale' des vorletzten Kapitels 5.5.1 ($\omega_{rel} = 0.045$, $\hat{c} = \omega_{rel}/3$, $y_0 = \sqrt{8D}$).

Die fünf abgebildeten Funktionen zeigen die beiden QM-Resultate $\langle H_{cl} \rangle$, $H_{cl}(\langle y \rangle, \langle p_y \rangle)$, die beiden QMG-Resultate $\langle H_{cl} \rangle_{\Gamma}$, $H_{cl}(\langle y \rangle_{\Gamma}, \langle p_y \rangle_{\Gamma})$ sowie die klassische Energie des 'cl'-Systems aus der det-QMD: $H_{cl,det-QMD}$. Die Energiedifferenz zur Zeit $t = 0$ ist die durch den halbklassischen Ansatz vorgegebene, minimale Differenz von $\omega_{rel}/2$. Aus den Abbildungen ist vorwiegend dreierlei zu entnehmen. Erstens: Der Energieverlauf der deterministischen QMD steht in keiner erkennbaren Relation zu den Oszillatorenergien des QM-Systems. Das fast ideal periodische Verhalten in der oberen Abbildung entspricht exakt dem level-crossing Phänomen der Abbildung 5.7: eine halbe Oszillatorperiode lang befindet sich das Quantensystem im lokalen Grundzustand - dann zeigt $H_{cl,det-QMD}$ eine große Amplitude; die nächste halbe Oszillatorperiode befindet sich das Quantensystem in einem Anregungszustand - dann zeigt $H_{cl,det-QMD}$ eine kleine Amplitude; dieser Wechsel geschieht fast streng periodisch. Diese in Kapitel 6.4 untersuchte Dynamik war durch ein extrem nicht-adiabatisches Verhalten gekennzeichnet, was sich auch im Vergleich der Oszillatorenergien widerspiegelt. Zweitens: Der Abfall der klassischen Energiegrößen $H_{cl}(\langle y \rangle, \langle p_y \rangle)$ und $H_{cl}(\langle y \rangle_{\Gamma}, \langle p_y \rangle_{\Gamma})$ auf einen nahe bei Null gelegenen Wert ergibt sich direkt aus dem Dämpfungsverhalten der Erwartungswerte wie es in den letzten Kapiteln gezeigt wurde. Da dieses Dämpfungsverhalten tendenziell durch die QMG wiedergegeben wird fallen beide Energiegrößen auf einer ähnlichen Zeitskala ab (in der unteren Abbildung ist diese ca. halb so groß wie im oberen Fall) und beide Energiegrößen sind (cum grano salis) auch absolut vergleichbar. Drittens: Die Unterschiede in den Unschärfen hingenen drücken sich auch in den Energieerwartungswerten aus.

Bildet man den zeitlichen Mittelwert für die Energiewerte am Ende der Propagationszeit durch $\int_0^{10} dt f(t)$, so fällt für den Parameterfall auf der '1/3-Diagonale' der Erwartungswert der quantenmechanischen Energie auf ein Zeitmittel von 0.112 und der entsprechende QMG-Term auf 0.051. Für das QM-System bedeutet dies einen Nettoenergietransfer von 0.045 vom Oszillator zum Tunnelteilchen, für die QMG dagegen verliert der Oszillator einen ungefähr doppelt so hohen Ener-

¹⁴In der Folge wird $\langle \dots \rangle$ den quantenmechanischen und $\langle \dots \rangle_{\Gamma}$ den Ensemblemittelwert kennzeichnen.

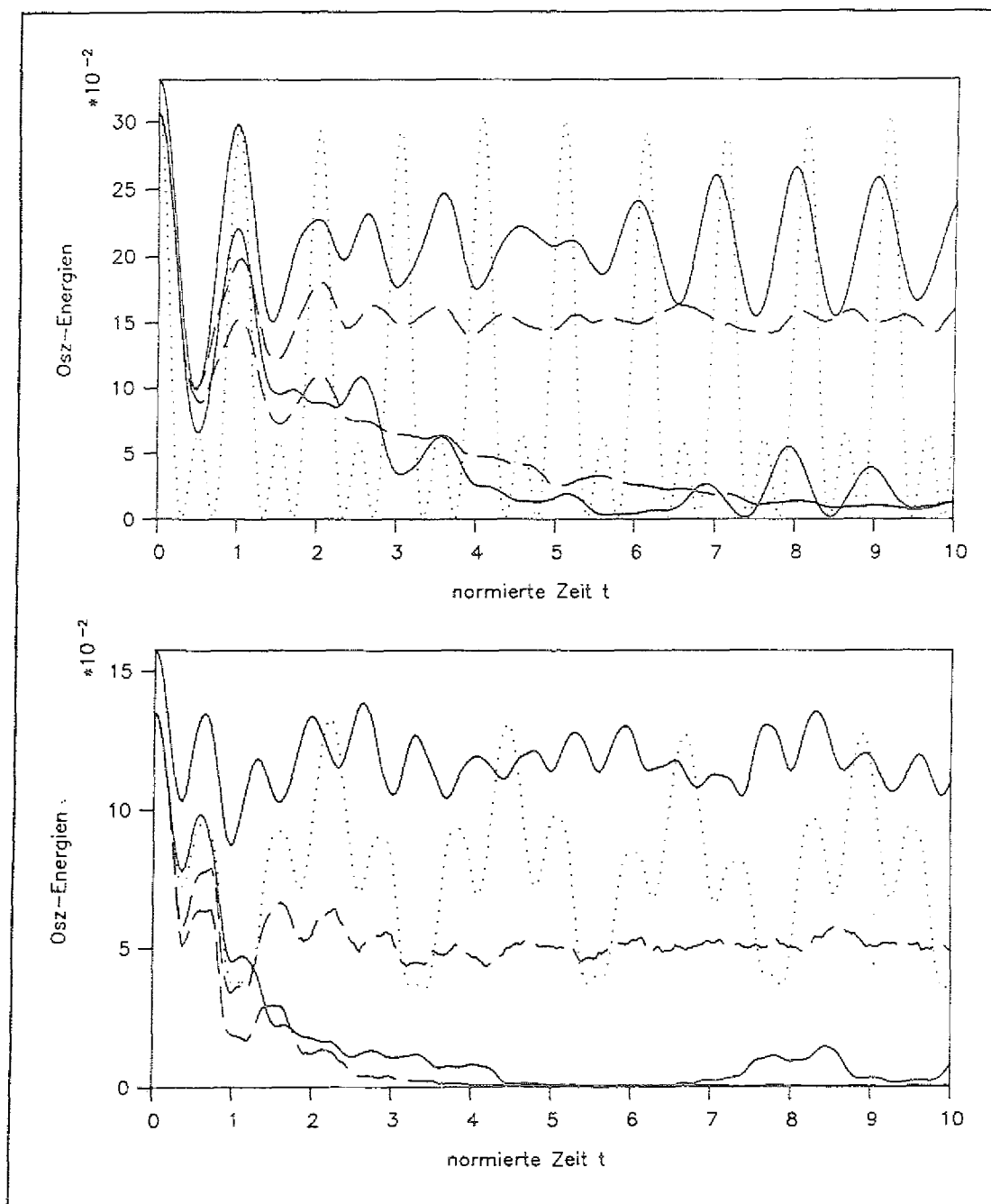


Abbildung 5.16: Zeitabhängigkeit der Oszillatorenergien; QM (durchgezogene Linien), QMG (gestrichelte Linien), det-QMD (gepunktete Linie); zwei Parameterkonstellationen (siehe Text).

giebetrag. Dieser Energieverlust des Oszillators innerhalb der QMG rührt nicht einzig aus der künstlichen Energieerhaltung her, die durch die Geschwindigkeitskorrekturen nach jedem Meßprozeß erzwungen wurde, wie sich durchaus denken ließe. Die stochastische QMD wurde mit einem Ensemble von $\Gamma = 100$ durchgeführt. Die mittlere Anzahl von Meßprozessen für ein Ensemblelement innerhalb $[t_0, t_\infty]$ ergab sich dabei zu 7.53; summiert man den 'erzwungenen' Energietransfer aller Meßergebnisse auf, so ergibt sich durch Division mit Γ im Mittel für ein Ensemblelement ein Nettoenergieverlust von 0.0139. Der wesentliche Beitrag des Energietransfers liegt somit *nicht* in der Geschwindigkeitskorrektur begründet, sondern ist ein 'echter', dynamischer Effekt der QMG.

In der folgenden Tabelle ist für die verwendeten Parameter auf der '1/3-Diagonalen' (siehe Kapitel 5.5.1) der 'erzwungene' Energietransfer (abgekürzt mit $\Delta E_{\uparrow, \downarrow}$) aufgrund der Meßprozesse angegeben. Mitaufgeführt ist die mittlere Zahl der Meßprozesse pro Ensemblelement sowie der Anfangswert der Oszillatorenergie und der über die letzte Oszillatorperiode gemittelte Energieerhaltungswert.

ω_{rel}	$\langle \# \text{Meßprozesse} \rangle_\Gamma$	$\Delta E_{\uparrow, \downarrow}$	$H_d(t = 0)$	$\int_0^{10} dt \langle H_d \rangle$
0.0200	1.61	-0.0105	0.0600	0.0362
0.0250	2.07	-0.0128	0.0750	0.0444
0.0275	2.71	-0.0133	0.0825	0.0334
0.0300	3.90	-0.0194	0.0900	0.0302
0.0325	4.12	-0.0220	0.0975	0.0256
0.0350	3.91	-0.0322	0.1050	0.0135
0.0375	5.07	-0.0097	0.1125	0.0218
0.0400	5.67	-0.0064	0.1200	0.0297
0.0425	6.45	-0.0036	0.1275	0.0437
0.0450	7.53	-0.0139	0.1350	0.0508

Vergleicht man den erzwungenen Energietransfer mit der Differenz $\int_0^{10} dt \langle H_d \rangle - H_d(t = 0)$, so bestätigt sich für alle Parametersituationen die obige Behauptung, daß der Energietransfer zwischen 'qm'- und 'cl'-System nicht künstlich durch die Energiekorrekturen während der Meßprozesse erzwungen wurde.

Insgesamt zeigt sich somit, daß die Energiebilanz des Oszillators innerhalb der QMG im Rahmen des durch die Unschärfedynamik Möglichen durchaus realistisch beschrieben wird, was eine det-QMD nicht zu leisten vermag.

5.6 Das 'qm'-System

„Wie beschreiben die 'Quantum Molecular Games' die Dynamik des quantenmechanischen Subsystems?“ ist die in diesem Kapitel primär zu untersuchende Frage. Mit dem Wissen, daß sich aus den Simulationen der letzten Kapitel ergibt, sind damit für das folgende zugleich auch gewisse Randbedingungen gestellt:

der vorherrschende Effekt, der das Verhalten des 'cl'-Systems kennzeichnete, war durch eine starke Verbreiterung der reduzierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Oszillators über längere Zeiträume gegeben. Dieses delokalisierungsartige Verhalten soll nicht erneut (lediglich mit geändertem Blickwinkel) betrachtet werden, da sich hieraus wohl keine wesentlich neuen Erkenntnisse gewinnen ließen. Das erste Problem, das sich somit stellt, ist, wie diese 'Dichtezerstreuung' (siehe Abbildungen 3.11 & 5.15) möglicherweise vermieden werden kann. Ein Kennzeichen für den Unschärfezuwachs innerhalb des 'cl'-Systems ist die große Anzahl beteiligter Oszillatoreigenfunktionen an der Dynamik des zweidimensionalen Wellenpakets. In Kapitel 3.3.2 wurde dies dynamisch durch eine relativ großen Kopplungsparameter erzeugt und in den Kapiteln 5.4 und 5.5 bereits durch die Wahl der 'cl'-Startfunktion als einer um $y_0 \neq 0$ zentrierten Gaußfunktion als Anfangsbedingung gesetzt. Die nun folgenden Simulationen versuchen beide Fälle zu vermeiden, indem einerseits nicht zu große Kopplungsstärken betrachtet werden und andererseits der Oszillator zur Zeit $t = 0$ im Grundzustand (d.h. $y_0 = 0$) angenommen wird. Dies hat jedoch zur Folge, daß das Quantensystem nicht im lokalen Grundzustand gestartet werden darf (s.o.). Als Startwellenpaket für das 'qm'-System wird daher eine gleichgewichtige Linearkombination der beiden tiefsten BO-Eigenzustände (= Eigenzustände des H_x -Operators bei $y_0 = 0$) gewählt. Da der Kopplungsparameter $\hat{c}$ klein gewählt werden soll¹⁵, werden die folgenden Simulationen Parametervariationen in der Oszillatorfrequenz und der Barrierenhöhe D durchführen. Als Maßstab zur Bewertung der QMG wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des 'qm'-Systems verwendet, also $\rho_{qm}^{QMG}(x, t)$ mit $\rho_{qm}^{QM}(x, t)$ und $\rho_{qm}^{det-QMD}(x, t)$ verglichen. Der Propagationszeitraum erstreckt sich stets über zwei Oszillatorperioden $T_{osz} = 2\pi/\omega_{rel}$.

Für den Systemzustand $\Psi(x, y, t = 0)$ des QM-Systems zur Startzeit wird für den Oszillator der Grundzustand $u_0(y)$ im harmonischen Potential (also eine Gaußfunktion minimaler Unschärfe mit $\langle y \rangle(t = 0) = 0$) und für das Tunnelteilchen eine gleichgewichtige Linearkombination der beiden tiefsten Born-Oppenheimer-Eigenzustände¹⁶ definiert:

$$\Psi(x, y, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Phi_0^{BO}(x; y = 0) - \Phi_1^{BO}(x; y = 0) \right) u_0(y)$$

Die Computereperimente betreffen zweierlei: erstens die Variation je eines Systemparameters unter Fixierung der beiden übrigen - in diesen Fällen wird eine 'Kurzzeitdynamik' betrachtet und t_∞ auf $2T_{osz}$ gesetzt; zweitens wird eine 'Langzeitdynamik' ($t_\infty = 10 T_{osz}$) für zwei ausgewählte der obigen Systemparameterfälle verfolgt.

¹⁵Die effektiv wirksame Kopplung ist freilich eine Funktion aller drei Systemparameter ω_{rel} , $\hat{c}$, D .

¹⁶Aufgrund des Renormalisierungs-Terms sind diese BO-Zustände nicht exakt mit den tiefsten Eigenfunktionen der Doppelmulde im kopplungsfreien Fall identisch; aber dies ist für die Dynamik nicht weiter wesentlich.

5.6.1 Barrieren- & Frequenzvariation

Die Simulationsläufe zur Variation der Tunnelbarrierenhöhe D und zur Variation der Oszillatorfrequenz ω_{rel} lassen beide eine gleiche Schlußfolgerung zu, so daß sie hier gemeinsam aufgeführt werden. Für beide Computerexperimente wurde der Kopplungsparameter auf den Wert $\hat{c} = 0.02$ gesetzt. Die Menge an Parametern pro Experiment ist die folgende:

D -Variation : (7 Parametersätze)

$$\hat{c} = 0.02 \quad \omega_{rel} = 0.04 \quad D \in \{0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0\}$$

ω_{rel} -Variation : (9 Parametersätze)

$$\hat{c} = 0.02 \quad D = 0.75 \quad \omega_{rel} \in \{0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1\}$$

Die QMG-Systeme wurden jeweils mit einem Ensemble von $\Gamma = 100$ propagiert und der 'Würfelzeitschritt' auf $dt_{rd} = T_{osz}/50$ gesetzt. Sowohl eine Vergrößerung der Ensembledmächtigkeit als eine Verringerung des 'Würfelzeitschritts' erwiesen sich als unnötig.¹⁷ Einige der empirischen Fakten der Propagation sind zunächst in den beiden folgenden Tabellen festgehalten. Angegeben ist die Gesamtzahl der Sprünge/Meßprozesse $\sum^\Gamma$ 'Hops' innerhalb des Gesamtensembles, das zeitliche Integral über die Ableitung des BO-Grundzustandgewichts wie es die det-QMD liefert, d.h. die Schwankung von $|c_0|^2$ über dem Propagationsintervall (abgekürzt mit $V_{QMD}(|c_0|^2)$), sowie die zeitlichen Mittelwerte der Dichteabweichung (L_1 -Norm):

$$\begin{aligned} L_1^{QM-QMG} &= \frac{1}{t_\infty} \int_0^{t_\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \rho_{qm}^{QM}(x, t) - \rho_{qm}^{QMG}(x, t) \right| \\ L_1^{QM-QMD} &= \frac{1}{t_\infty} \int_0^{t_\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \rho_{qm}^{QM}(x, t) - \rho_{qm}^{QMD}(x, t) \right| \end{aligned}$$

Weiterhin ist noch die Energiedifferenz $\varepsilon_{01}^{BO} = \varepsilon_1^{BO} - \varepsilon_0^{BO}$ der BO-Zustände $\nu = 0$, $\nu = 1$ angegeben, die der Tunnelfrequenz bei ruhendem Oszillator entspräche. (Aufgrund des Renormalisierungs-Terms sind diese BO-Niveaus für $y = 0$ abhängig vom Verhältnis $\hat{c}^2/\omega_{rel}$, siehe Gleichung 3.6).

¹⁷Die Ensembledmittelung wurde jeweils auch für $\Gamma = 50$ zwischengespeichert: diese Resultate weichen kaum von denjenigen mit $\Gamma = 100$ ab; für einige Parameterfälle wurde der 'Würfelzeitschritt' halbiert: auch hierbei ergibt sich keine wesentliche Resultatsänderung (die Anzahl der 'Sprünge' im Vergleich dt_{rd} gegen $dt_{rd}/2$ ergab sich als annähernd gleich).

<i>D</i> -Variation; $\omega_{rel} = 0.04$; $\hat{c} = 0.02$:					
<i>D</i>	$\sum^{\Gamma}$ 'Hops'	$V_{QMD}(c_0 ^2)$	ϵ_{01}^{BO}	L_1^{QM-QMG}	L_1^{QM-QMD}
0.4	3	0.032	0.2478	0.223	0.223
0.5	15	0.093	0.1801	0.389	0.409
0.6	23	0.293	0.1288	0.647	0.661
0.7	84	0.843	0.0901	0.636	0.746
0.8	146	1.593	0.0616	0.309	0.449
0.9	127	1.551	0.0412	0.221	0.416
1.0	152	1.335	0.0271	0.175	0.301

ω_{rel} -Variation; <i>D</i> = 0.75; $\hat{c} = 0.02$:					
ω_{rel}	$\sum^{\Gamma}$ 'Hops'	$V_{QMD}(c_0 ^2)$	ϵ_{01}^{BO}	L_1^{QM-QMG}	L_1^{QM-QMD}
0.02	93	0.868	0.0806	0.539	0.643
0.03	139	1.086	0.0767	0.462	0.628
0.04	132	1.265	0.0747	0.465	0.628
0.05	128	1.284	0.0736	0.256	0.325
0.06	109	1.378	0.0728	0.210	0.300
0.07	103	1.244	0.0723	0.158	0.281
0.08	100	1.120	0.0719	0.158	0.220
0.09	104	1.089	0.0716	0.134	0.179
0.10	84	1.007	0.0713	0.085	0.120

Bereits anhand dieser Tabellen kann zweierlei festgestellt werden: die Korrelation zwischen der Anzahl der Sprünge/Meßprozesse und der Varianz des BO-Grundzustandgewichts $V_{QMD}(|c_0|^2)$ zeigt direkt an, daß der stochastische Prozeß bedingt ist durch den zeitlichen Verlauf des 'qm'-Wellenpakets der deterministischen QMD; die 'qm'-Wahrscheinlichkeitsdichte der QMG ist der reduzierten, quantenmechanischen Dichte ρ_{qm}^{QM} stets ähnlicher als die 'qm'-Wahrscheinlichkeitsdichte der deterministischen QMD (für alle behandelten Parameterfälle gilt dies sogar (fast) für jeden Zeitpunkt und nicht nur lediglich im Zeitmittel, s.u.).

Um einen Eindruck der Dynamiken zu vermitteln, sind auf den nächsten drei Seiten Raum-Zeit-Höhenlinienplots der Wahrscheinlichkeitsdichten (für QM, QMG & QMD) für die drei Barrierenhöhen $D = 0.9, 0.8, 0.7$ wiedergegeben. Einerseits ist die Informationsdichte in diesen Abbildungen sehr hoch (wenn auch teilweise etwas schwer entschlüsselbar) und andererseits ergibt sich eine für alle Parameterfälle gültige Schlußfolgerung¹⁸.

¹⁸Die Zahlenangaben hinter QM / QMG / QMD geben die maximale Dichte des jeweiligen Raum-Zeit-Plots an; im Anhang C sind die Dichteplots dieses Kapitels 5.6 noch einmal in Farbe wiedergegeben.

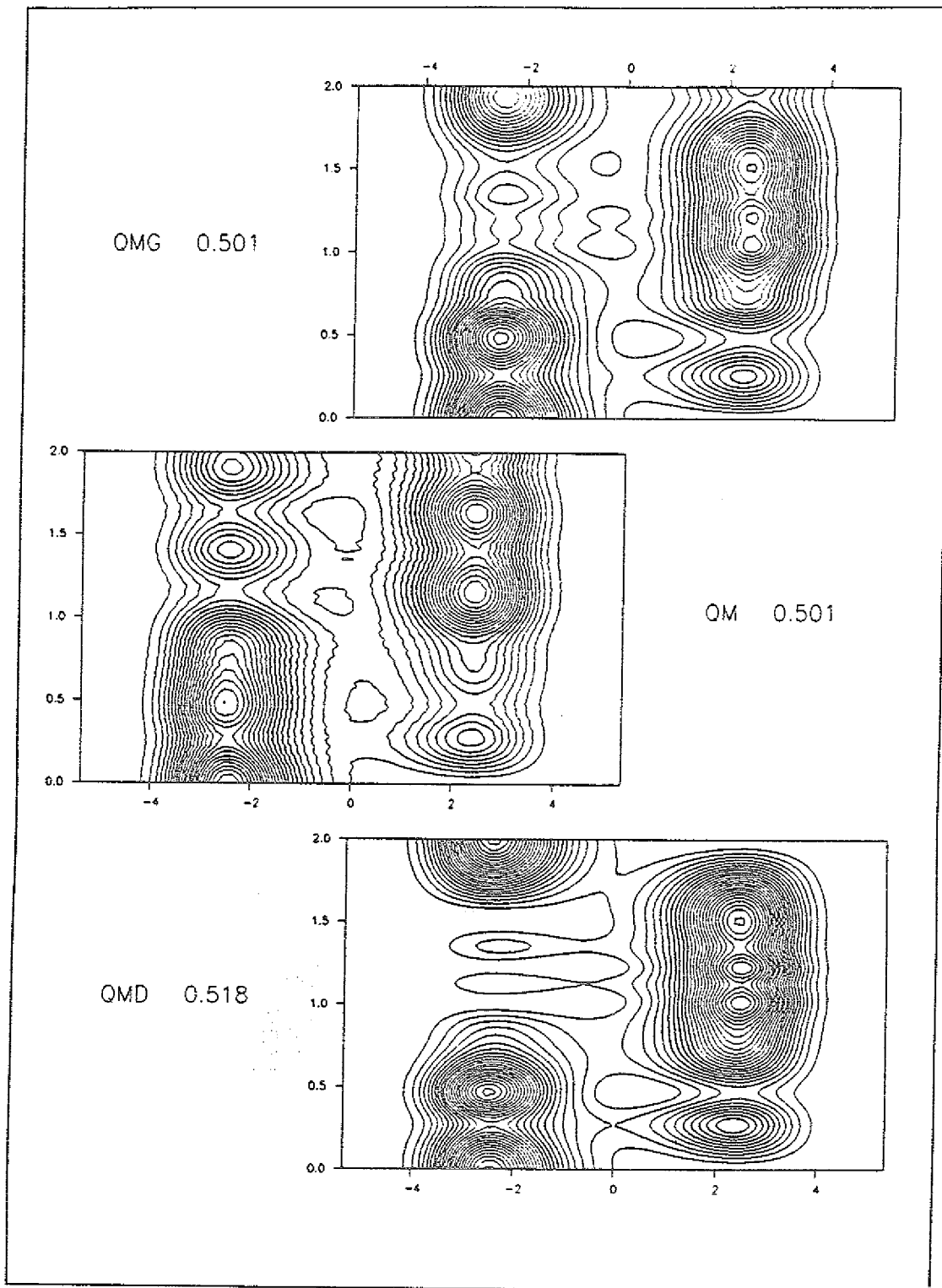


Abbildung 5.17: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

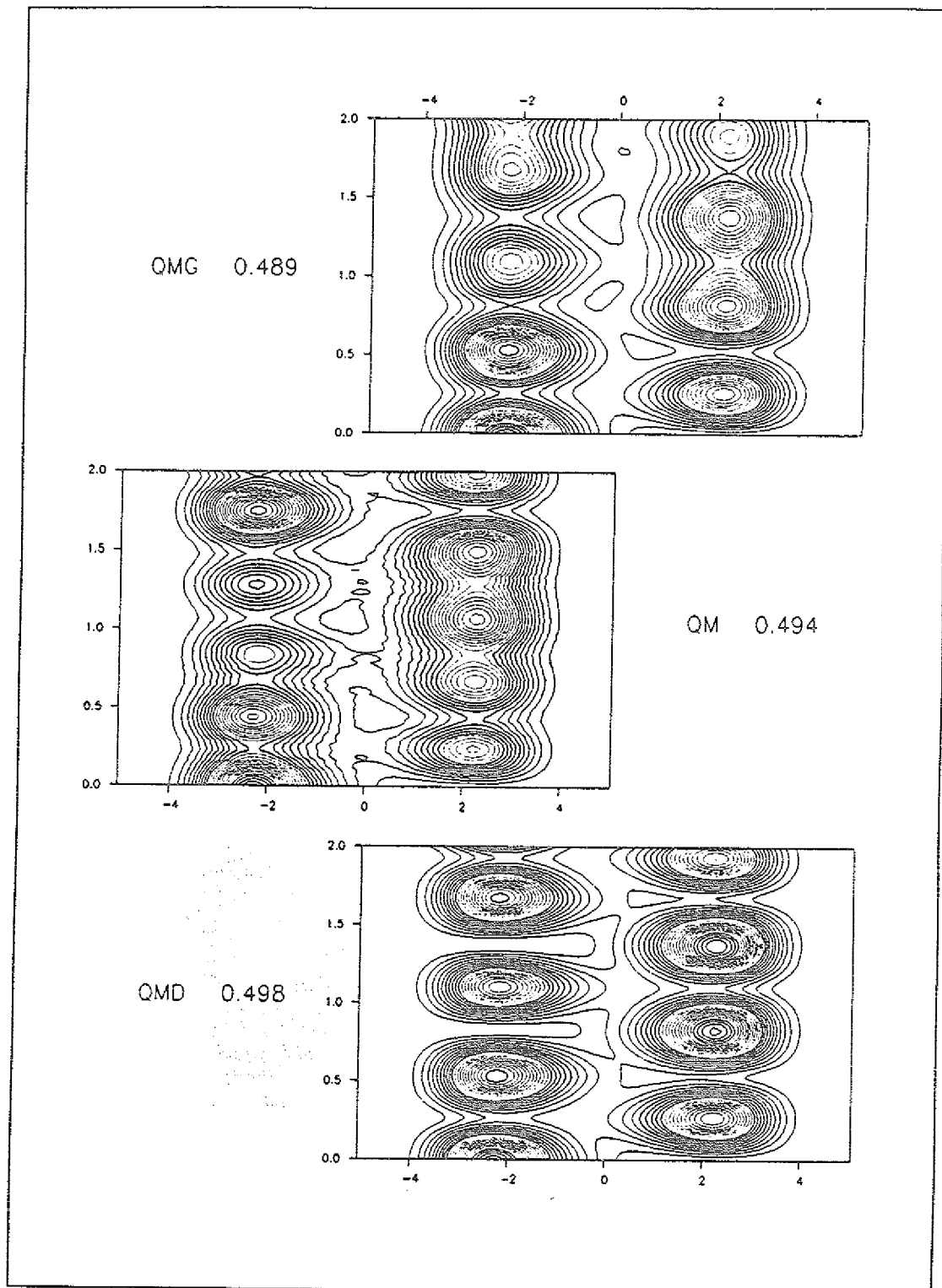


Abbildung 5.18: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.8$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

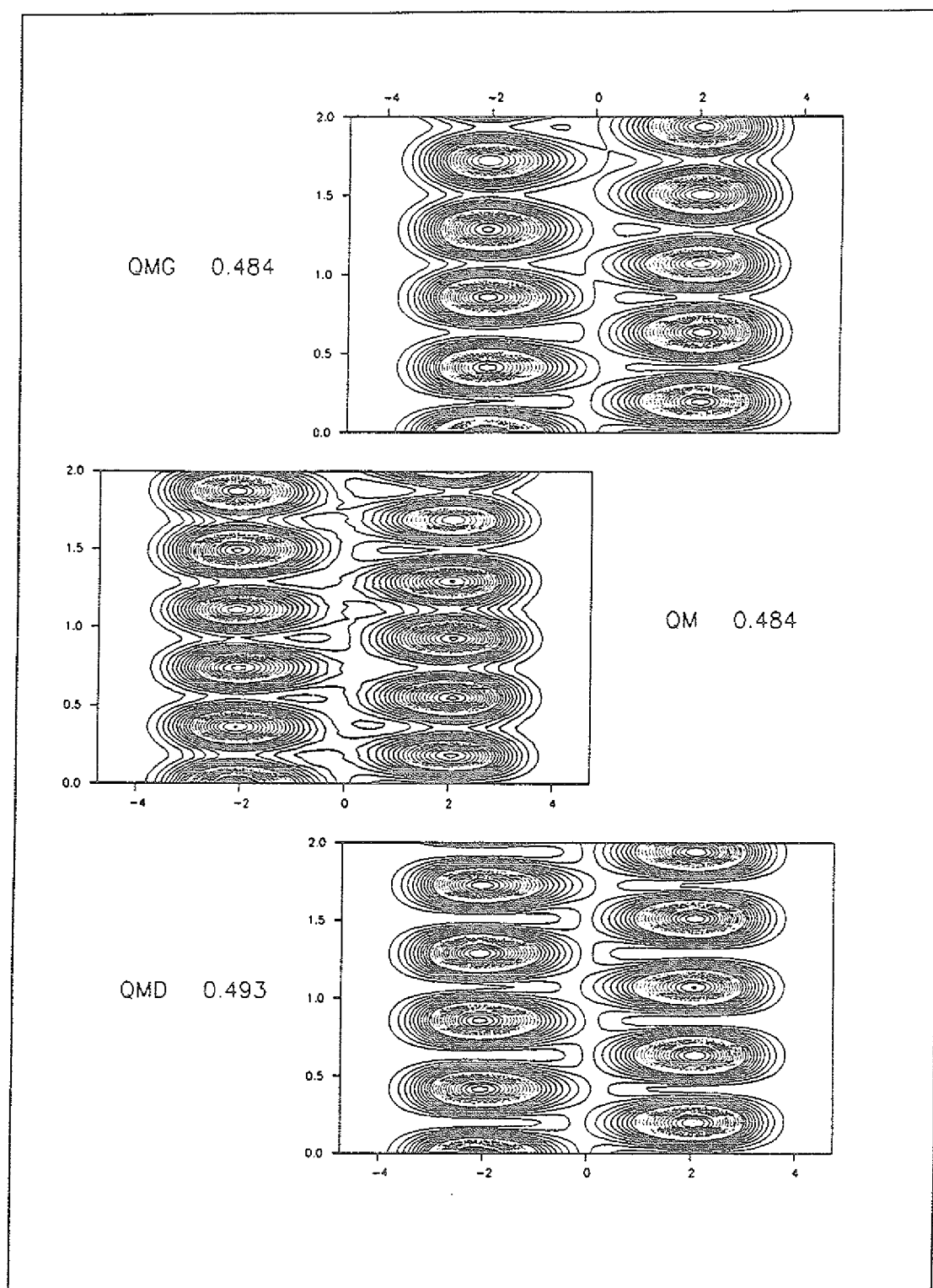


Abbildung 5.19: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.7$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

In der letzten Abbildung 5.19 ist ein annähernd harmonischer Tunnelprozeß zu beobachten, der innerhalb des Beobachtungszeitfensters ca. $5\frac{1}{2}$ mal stattfindet - das Verhältnis $2\omega_{\text{tun}}/\omega_{\text{rel}}$ beträgt dagegen 4.5, so daß 'die Quantenuhr durch die Kopplung vorgeht'. Für die drei kleineren Barrierenhöhen $D = 0.6, 0.5, 0.4$ gleicht sich dieses Verhältnis immer mehr an: für $D = 0.6$ finden 7 Tunnelprozesse (statt im Vergleich zu 6.44 im ungestörten Fall); $D = 0.5 : 9\frac{1}{4}$ (9.005); $D = 0.4 : 12\frac{1}{2}$ (12.39). Mit fallender Barrierenhöhen nimmt die effektiv wirk-same Kopplung also, wie zu vermuten war, ab. Für die größeren Barrierenhöhen ab $D = 0.8$ dagegen ist die Dynamik kaum noch als harmonischer Tunnelpro-zeß zu bezeichnen. Dies ist der Parameterbereich starker Nicht-Adiabatizität wie die Größen $V_{QMD}(|c_0|^2)$ anzeigen und in diesen Bereich fällt auch der Informa-tionsgewinn der QMG gegenüber der deterministischen QMD. Für die kleinen Barrierenhöhen bis $D = 0.6$ reproduzieren die QMG annähernd die det-QMD-Resultate, die wiederum eine *falsche* Zeitskala des Tunnelprozesses voraussagen, nämlich ca. diejenige des ungestörten Tunnelns: $D = 0.4 \rightarrow \approx 12\frac{1}{2}$ Tunnel-prozesse; $D = 0.5 \rightarrow \approx 9$; $D = 0.6 \rightarrow \approx 6\frac{1}{2}$; $D = 0.7 \rightarrow \approx 4\frac{2}{3}$. (Relativ zum QM-System 'gehen die QMG/QMD-Quantenuhren nach'.) Der Gewinn der QMG bei den größeren Barrierenhöhen liegt *nicht* in einer Frequenzverschiebung der Dichtemodulationen hin zur Frequenz innerhalb des QM-Systems: trägt man beispielsweise den Orts- oder Impulserwartungswert des 'qm'-Systems oder die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, daß sich das Tunnelteilchen in *einem* Halbraum (z.B. $\int_{-\infty}^0 dx \rho_{qm}^{QMG}(x, t)$) befindet über der Zeit auf, so stellt man fest, daß die Nulldurchgänge der Erwartungswerte (bzw. die 0.5-Durchgänge der Aufenthalts-wahrscheinlichkeit) bei den 'mittleren Barrierenhöhen' ($D = 0.7, D = 0.8$) für QMG und det-QMD nahezu identisch sind. (Dies ist aus den Abbildungen 5.19 & 5.18 mit etwas gutem Willen durchaus zu entnehmen.) Der Gewinn der QMG liegt vielmehr in einer *verbesserten Dichteverteilung pro Zeitpunkt*. In der Abbil-dung 5.17 wird dies vielleicht besonders deutlich: die det-QMD sagt innerhalb des Zeitfensters $[1., 1.5]$ drei deutliche, lokale Maxima der Wahrscheinlichkeits-dichte im rechten Halbraum voraus; innerhalb der QMG sind diese Maxima abgeschwächt und entsprechen damit eher dem QM-System.

Über weite Parameterbereiche prägt somit die deterministische QMD ihr Fre-quenzverhalten den 'Quantum Molecular Games' auf - dieser Effekt wird erst für Bereiche starker Nicht-Adiabatizität abgeschwächt. Diese ergeben sich im obigen Computerexperiment bei großer Barrierenhöhe D , bei denen dann allerdings das Propagationsintervall $[0, 2T_{osz}]$ etwas zu klein ausfällt, da bereits in der Struk-tur der QMG eine Übereinstimmung mit der deterministischen QMD für den anfänglichen Zeitbereich vorgegeben ist (die QMG startet mit den Bewegungs-gleichungen der det-QMD). Aus diesem Grund sind in Kapitel 6.6.3 'Langzeit-propagationen' ausgeführt worden. (Näheres siehe dort.) All das eben Genannte trifft - in etwas gewandelter Form - auch auf die Simulationen mit ω_{rel} -Variation zu: bei kleiner Oszillatorfrequenz sind die Bewegungsgleichungen der det-QMD nur sehr schwach miteinander verkoppelt, so daß praktisch keine Rückwirkung der

'cl'-Dynamik auf das Tunnelteilchen existiert: der harmonische Oszillator bewegt sich unter einer zeitperiodischen Kraft. Das daraus resultierende Frequenzverhalten überträgt sich auf die Quantum Molecular Games, so daß hier (wie bei der D -Variation) die Zeitskala des Tunnelprozesses nicht korrekt wiedergegeben wird. Ein Beispiel hierfür liefert Abbildung 5.20, die die Zeitabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens $W_{qm,left}$ in der linken Potentialmulde angibt. Die Frequenzverschiebung ist hier sehr deutlich: nach einer Oszillatorperiode ist bereits eine Phasenverschiebung um π eingetreten.

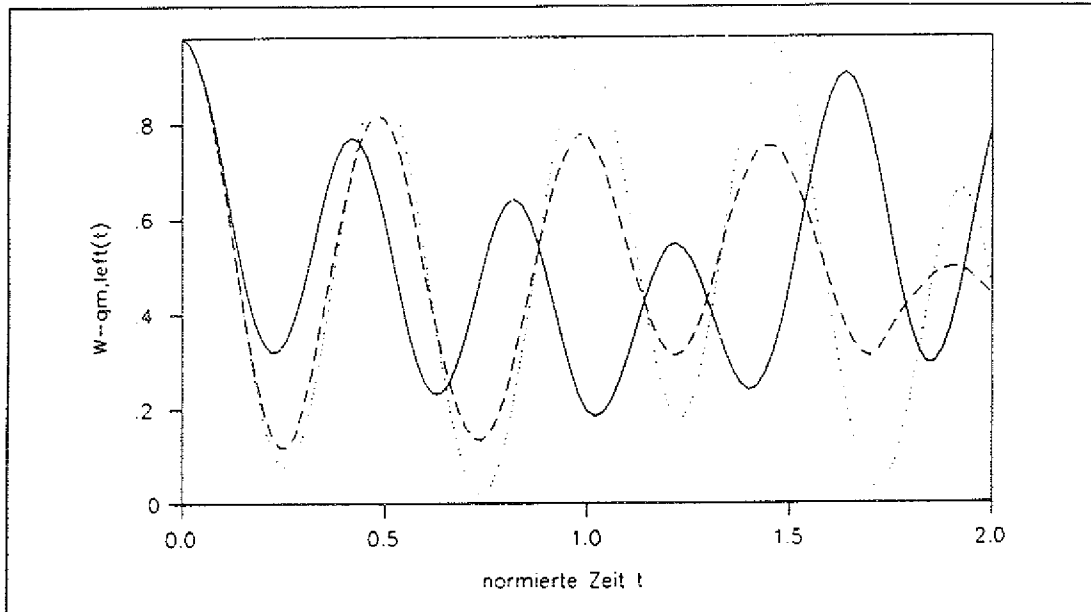


Abbildung 5.20: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm,left}(t)$ des Tunnelteilchens in der linken Potentialmulde für den Parameterfall: $\omega_{rel} = 0.04$, $D = 0.75$, $\hat{c} = 0.02$. QM vs. QMG vs. QMD

5.6.2 Kopplungsvariation

In diesem Kapitel werden zwei Simulationsläufe mit variierendem Kopplungsparameter $\hat{c}$ vorgestellt. Im einen Fall wird das Parameterpaar (ω_{rel}, D) auf $(0.04, 0.9)$ gesetzt, im anderen Fall auf $(0.02, 0.9)$. Da für die Barrierenhöhe D der minimale Energieabstand der BO-Niveaus für $y = 0$ bei 0.0412 liegt (vgl. Tabelle zur D -Variation in 6.6.1), sind im ersten Fall die Zeitskalen von 'qm'- und 'cl'-System annähernd gleich, im zweiten Fall um einen Faktor 2 verschieden. Wählte man an dieser Stelle kleinere Frequenzen ω_{rel} , so gelangte man in die Parameterbereiche, in denen die Dynamik bei kleinen Kopplungswerten $\hat{c}$ durch das Stichwort 'unterschiedlich laufende Quantenuhren' gekennzeichnet ist. Dieser Effekt wurde aber bereits in 6.6.1 angesprochen.

Zunächst geben wieder wie oben zwei Tabellen einige summarische Ergebnisse der Propagationen an:

$\hat{c}$ -Variation; $\omega_{rel} = 0.04$; $D = 0.9$:					
$\hat{c}$	$\sum^{\Gamma} \text{'Hops'}$	$V_{QMD}(c_0 ^2)$	ε_{01}^{BO}	L_1^{QM-QMG}	L_1^{QM-QMD}
0.02	127	1.551	0.0412	0.222	0.416
0.03	160	1.434	0.0468	0.278	0.476
0.04	197	1.866	0.0555	0.172	0.278
0.05	169	1.732	0.0681	0.282	0.436
0.06	135	1.248	0.0859	0.389	0.638

$\hat{c}$ -Variation; $\omega_{rel} = 0.02$; $D = 0.9$:					
$\hat{c}$	$\sum^{\Gamma} \text{'Hops'}$	$V_{QMD}(c_0 ^2)$	ε_{01}^{BO}	L_1^{QM-QMG}	L_1^{QM-QMD}
0.01	153	1.359	0.0391	0.484	0.626
0.02	173	1.831	0.0456	0.225	0.450
0.03	190	2.060	0.0581	0.249	0.502
0.04	181	1.949	0.0791	0.329	0.535
0.05	122	1.612	0.1117	0.482	0.806
0.06	107	1.167	0.1578	0.431	0.643

Auf den beiden folgenden Doppelseiten sind die Zeitentwicklungen der Wahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für zwei Paare von Parametersätzen abgebildet.

Die Abbildungen geben die Dynamiken für folgende Parametersätze wieder:

- I Abbildung 5.21 für $(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (0.9, 0.04, 0.03)$,
- II Abbildung 5.22 für $(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (0.9, 0.02, 0.03)$,
- III Abbildung 5.23 für $(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (0.9, 0.04, 0.05)$,
- IV Abbildung 5.24 für $(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (0.9, 0.02, 0.05)$,

Um die Informationsflut dieser Bilder zu strukturieren, werden sie jetzt in zwei Paaren verglichen:

I vs. II:

Die quantenmechanische Dichte ρ_{qm}^{QM} ändert sich bei der Frequenzänderung ω_{rel} von 0.04 auf 0.02 nur in ihren Substrukturen, das globale Verhalten bleibt ähnlich: innerhalb der ersten Oszillatorperiode verschiebt sich die Wellenfunktion zu einem kleinen Anteil in die rechte Potentialmulde verbleibt aber mit einem dominanten Gewichtsanteil in der linken; die zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm,left}(t)$ zeigt ein Plateau von ca. 0.8 bei $\omega_{rel} = 0.04$ und von ca. 0.7

bei $\omega_{rel} = 0.02$ bis zu einem Zeitwert nahe 1, d.h., daß das Tunnelteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 bzw. 70% innerhalb $[0, T_{osz}]$ in der linken Potentialmulde anzutreffen ist. Die Resultate der QMD und QMG zeigen dagegen relativ starke Oszillationen (besonders für $\omega_{rel} = 0.02$), mit Frequenzen die in den Größenordnungen der ungestörten Tunnelfrequenzen liegen (siehe Tabellen). Der zeitliche Mittelwert dieser Oszillationen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm,QMD/QMG}$ entspricht dabei in Näherung dem Plateauwert von $W_{qm,QM}$. Die Unterschiede zwischen der deterministischen QMD und den Ensemblerechnungen werden deutlicher erst innerhalb $[1, 2]T_{osz}$. Die Dichte im QM-System verteilt sich - abgesehen von kleineren Schwankungen - paritätisch auf beide Potentialmulden. Die QMD machen eine gänzlich andere Vorhersage: für $\omega_{rel} = 0.04$ wird eine fast vollständige Besetzung der rechten Potentialmulde behauptet und für $\omega_{rel} = 0.02$ ein nur leicht gestörter, harmonischer Tunnelprozeß. Die QMG hingegen liefern eine zum QM-System weitähnlichere Dichte: für $\omega_{rel} = 0.04$ ist das Wellenpaket ca. im Verhältnis 1 zu 3 auf die beiden Potentialmulden verteilt und bei $\omega_{rel} = 0.02$ ist die Verteilung im Zeitmittel mit der QM-Verteilung nahezu identisch. Noch in der QMG zu erkennen, sind die betragsmäßig kleinen Dichteschwankungen, deren Frequenz mit derjenigen in den det-QMD gleich ist. Dieser Effekt des 'aufgeprägten Frequenzverhaltens' ist bereits in 6.6.1 angesprochen. Hier wie dort liegt somit der Gewinn der QMG in einer besseren Approximation des 'Amplitudenverhaltens', d.h. einer dem QM-Resultat ähnlicheren Verteilung der absoluten Gewichtsanteile auf beide Potentialmulden.

III vs. IV:

Vieles des unter I vs. II Gesagten überträgt sich auf diesen Fall der Kopplungsstärke $\hat{c} = 0.05$. Auch hier bildet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm,left}^{QM}(t)$ ein Plateau bei dem Wert 0.8 für $\omega_{rel} = 0.04$, welches in der zweiten Oszillatorperiode durch eine annähernde Gleichverteilung auf beide Mulden ersetzt wird. Sowohl die det-QMD als die QMG bilden dies nicht nach, sondern zeigen über beide Oszillatorperioden eine deutliche Bevorzugung der linken Mulde. Für die QMG gilt allerdings innerhalb $[1, 2]T_{osz}$ wiederum eine leicht verbesserte Dichteverteilung gegenüber der det-QMD, die hier aber nur marginal ist. Analoges gilt für die Dichteverteilungen bei $\omega_{rel} = 0.02$. Hier wird besonders die völlige Fehlvorhersage des Frequenzverhaltens sichtbar, da in diesem Parameterfall die ungestörte Tunnelfrequenz ca. das 6-fache der Oszillatorfrequenz beträgt und somit eine Vielzahl von Schwingungen in das Propagationsintervall 'passen'. Auch hier ändert die QMG nur das 'Amplituden'- und nicht das Frequenzverhalten der det-QMD.

Alle bisherigen Resultate aus 6.6.1 & 6.6.2 bezogen sich stets auf ein Beobachtungszeitfenster der Länge $2T_{osz}$. Je nach dem Frequenzverhältnis $\omega_{tun}/\omega_{rel}$ und der Stärke der Kopplung bedeutete dies für das 'qm'-System eine Kurzzeit- bzw. Langzeitpropagation. Für einige der Parameterfälle, in denen nur eine 'Kurzzeitpropagation' vorlag, wird nun im nächsten Abschnitt das Beobachtungszeitfenster

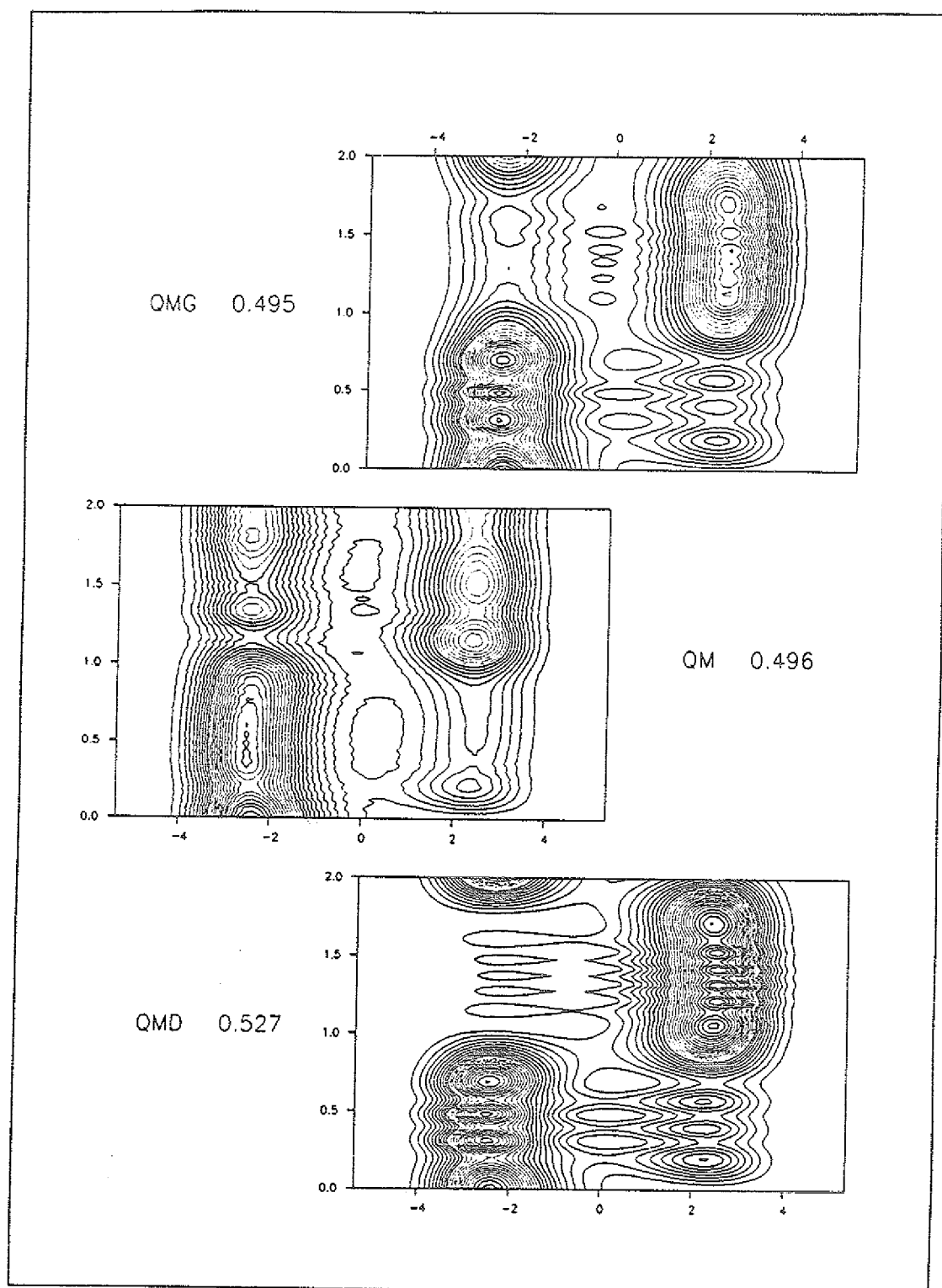


Abbildung 5.21: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.03$

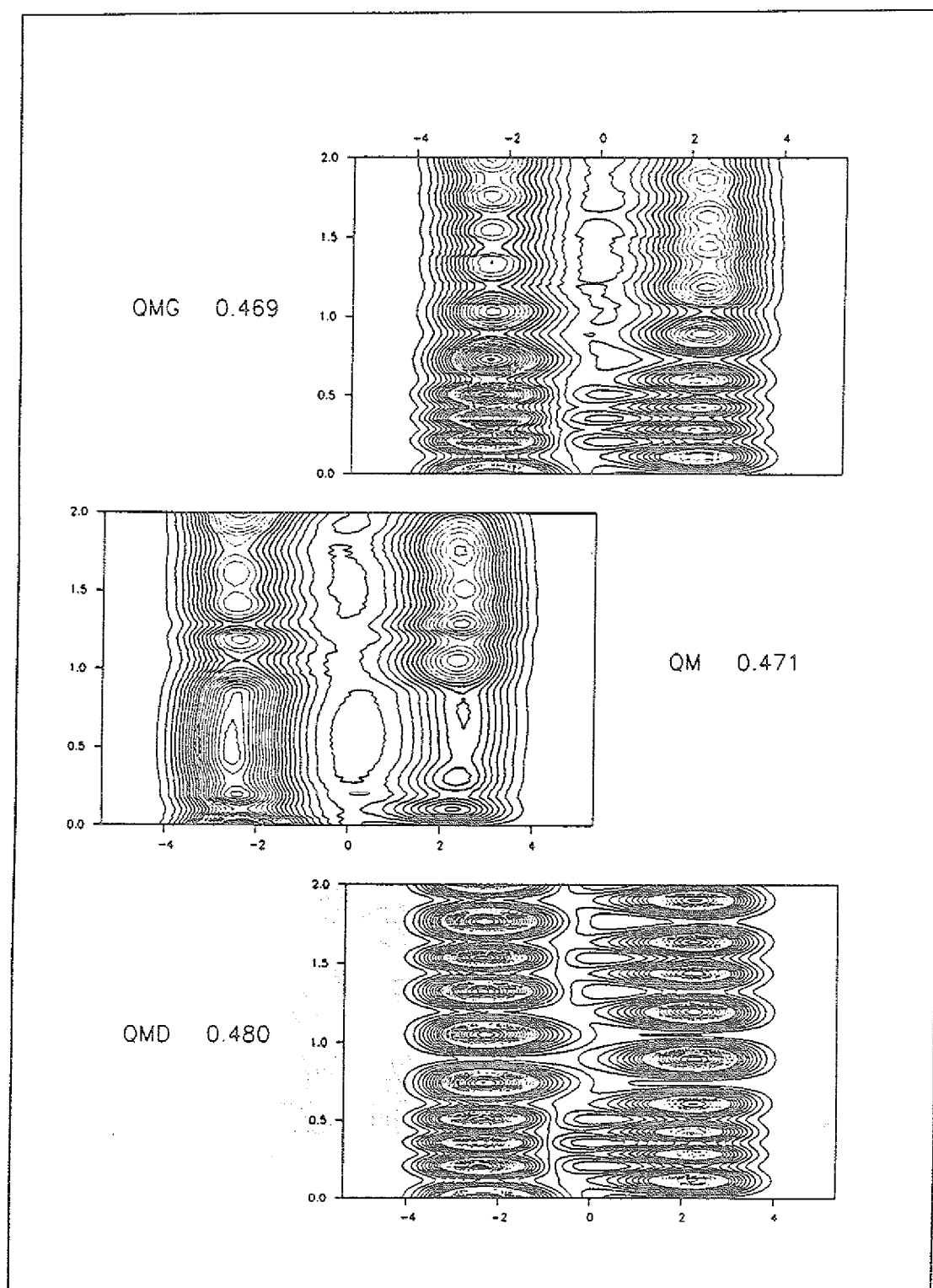


Abbildung 5.22: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.02$, $\hat{c} = 0.03$

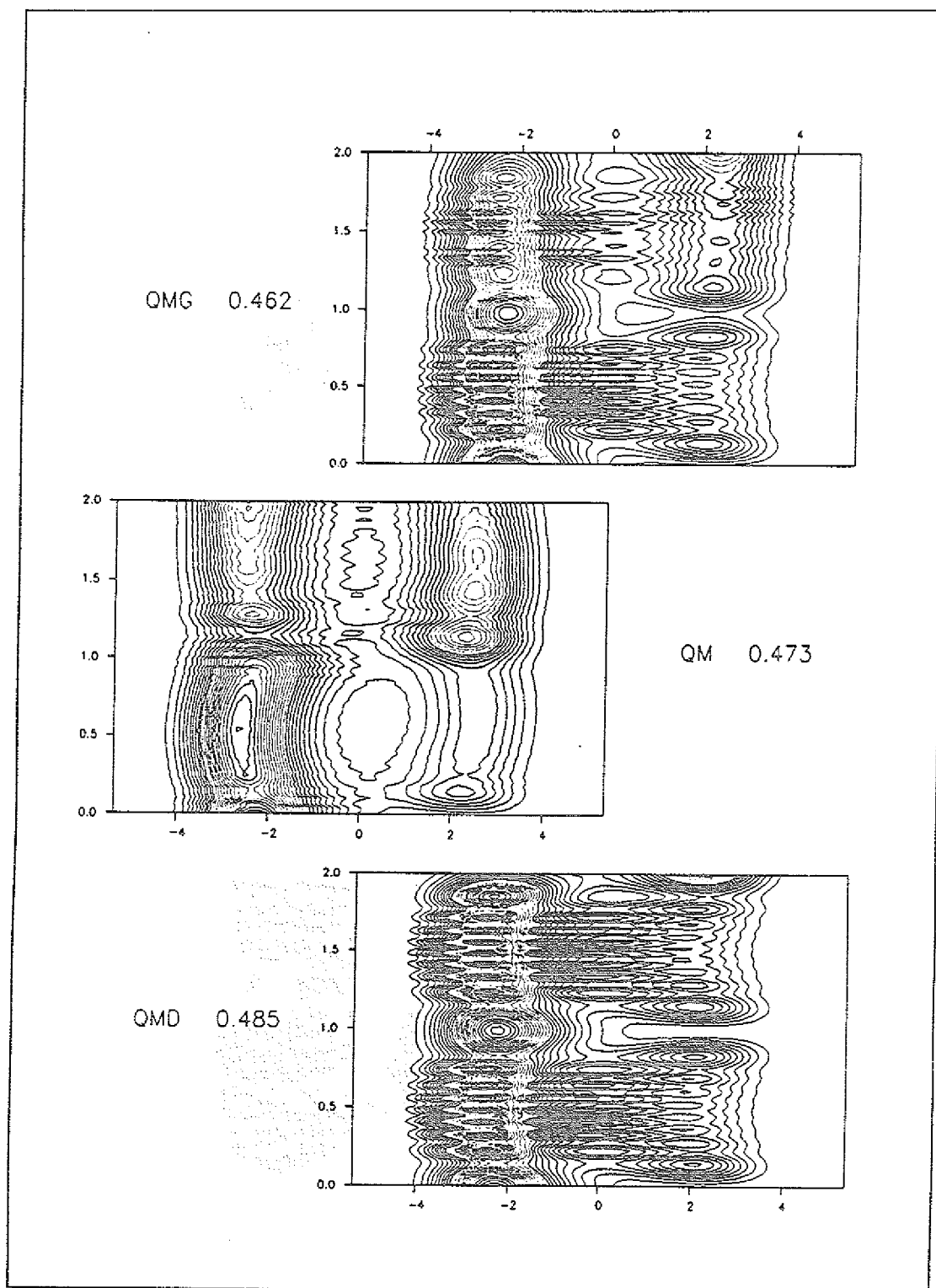


Abbildung 5.23: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.05$

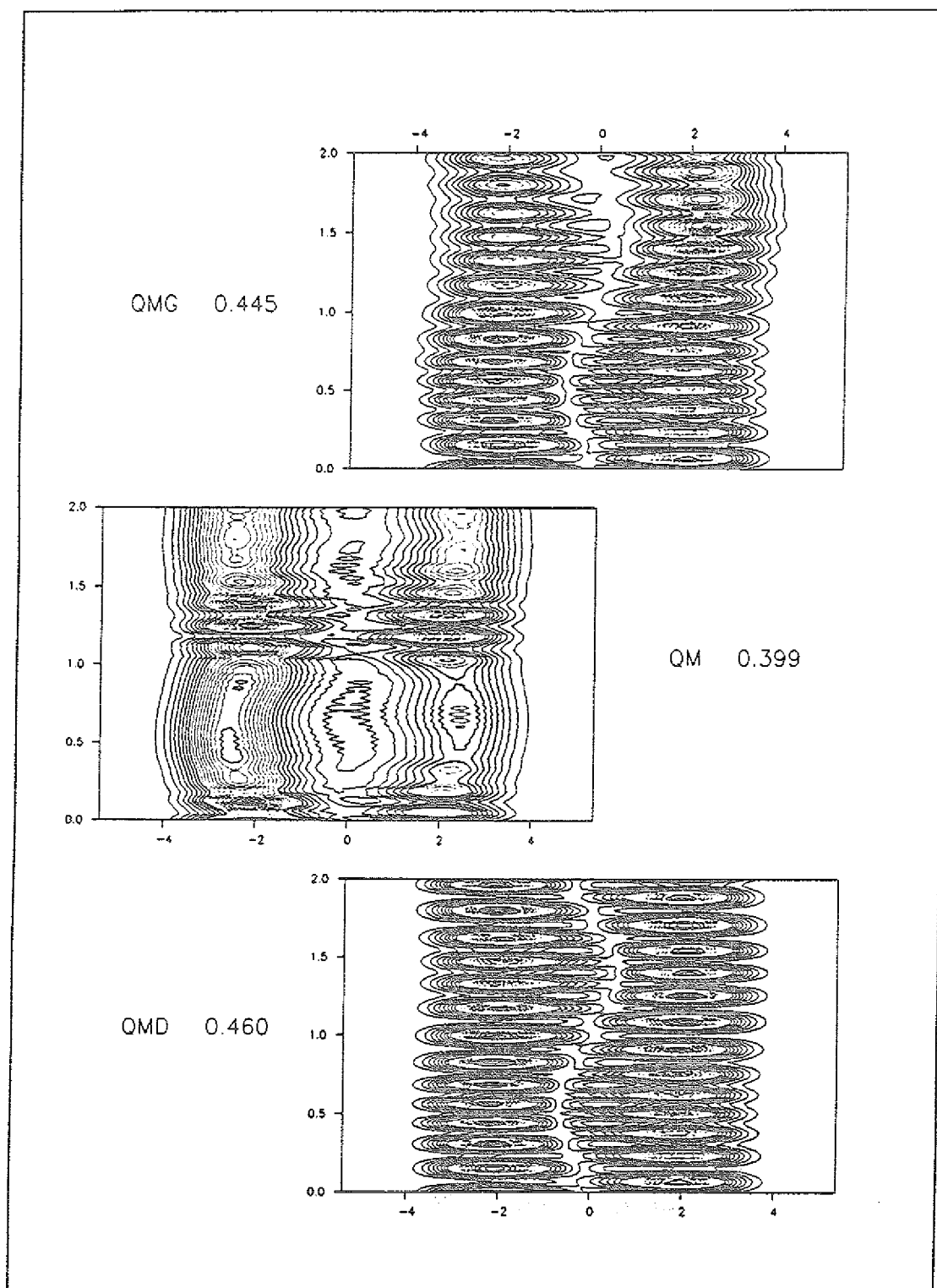


Abbildung 5.24: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.02$, $\hat{c} = 0.05$

auf $[0, 10 T_{osz}]$ ausgedehnt. Dies ist insofern nötig, da - wie beschrieben - im Kurzzeitlimes die QMG nur geringe Abweichungen von einer det-QMD liefern.

5.6.3 'Langzeitlimes'

Die durchgeführten Langzeitpropagationen des QM- bzw. 'qm-cl'-Systems sind jeweils einem der Parametersätze der beiden vorherigen Kapitel zugeordnet. Ausgewählt wurden aus dem Experiment mit ω_{rel} -Variation die Parametersätze

$$(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (.75, 0.10, 0.02) / (0.75, 0.07, 0.02)$$

aus dem Experiment mit Barrieren-Variation:

$$(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (0.80, 0.04, 0.02)$$

sowie aus den Experimenten mit Kopplungs-Variation:

$$(D, \omega_{rel}, \hat{c}) = (.90, 0.04, 0.06) / (0.90, 0.02, 0.03)$$

In der Reihenfolge, in der die Parametersätze hier notiert sind, ergeben sich für das Frequenzverhältnis $\omega_{tun}/\omega_{rel}$ die Größen (0.71, 1.03, 1.54, 2.15, 2.91), so daß auch ein Vergleich der Langzeitpropagationen bezüglich dieses Merkmals möglich ist. Berechnet man wie bei den Kurzzeitpropagationen die zeitgemittelten Dichteabweichungen (L_1 -Norm), so stellt man eine offensichtliche Korrelation dieser Größe mit dem Frequenzverhältnis fest:

$(D, \omega_{rel}, \hat{c})$	L_1^{QM-QMG}	L_1^{QM-QMD}
(0.75, 0.10, 0.02)	0.389	0.246
(0.75, 0.07, 0.02)	0.333	0.582
(0.80, 0.04, 0.02)	0.285	0.579
(0.90, 0.04, 0.06)	0.280	0.588
(0.90, 0.02, 0.03)	0.230	0.522

Obwohl diese Zahlen allein nicht aussagekräftig sind, geben sie eine richtige Tendenz wieder: die Quantum Molecular Games beschreiben die zeitabhängige 'qm'-Dichte nur für die größeren Frequenzverhältnisse in dieser Fünfergruppe. Im ersten Fall, in dem das Frequenzverhältnis kleiner 1 ist (der Oszillator schwingt schneller als das x -Teilchen tunnelt), geben die QMG sogar eine schlechtere Vorhersage der Dynamik als die 1-Trajektorienrechnung. Dies zeigt die Abbildung 5.25, in der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens im linken x -Halbraum gegen die Zeit aufgetragen ist.

Diese Abbildung zeigt indirekt, daß das Tunnelteilchen innerhalb der QMG für große Zeiten einen großen Wahrscheinlichkeitsanteil in beiden Potentialmulden besitzt und somit nur noch 'kleine Paketanteile' durch die Barriere tunnelt,

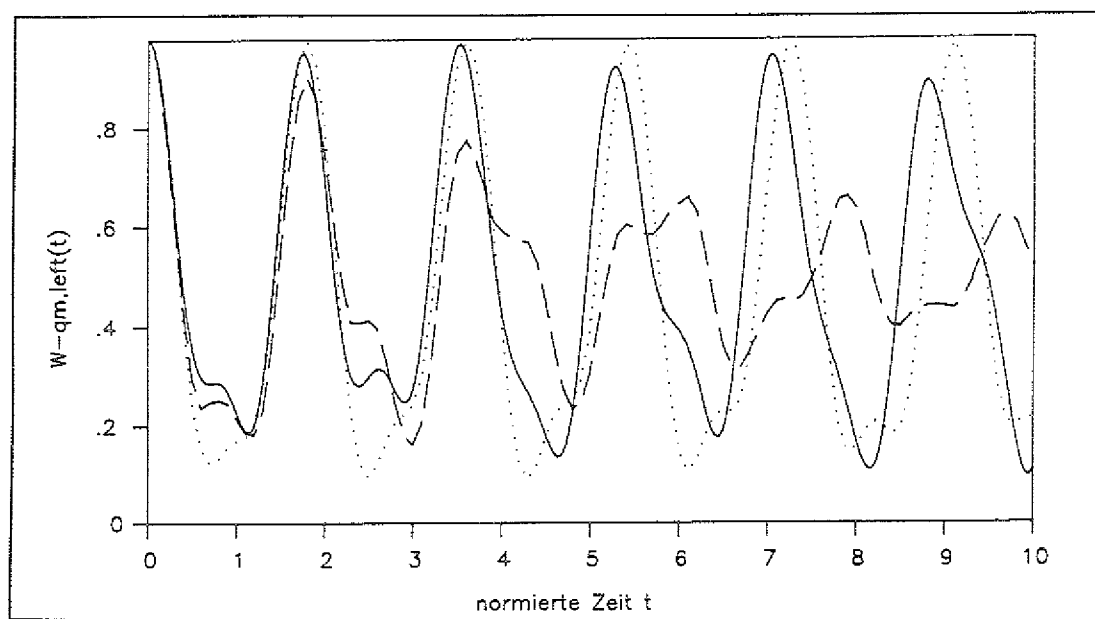


Abbildung 5.25: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens im linken x -Halbraum für den Parametersatz (0.75, 0.1, 0.2); QM (durchgezogene Linie), QMG (gestrichelt), det-QMD (punktiert).

so daß auch die Ortsunschärfe nur noch kleine Schwankungen um einen Maximalwert aufweist. Das Tunnelteilchen im QM-System hingegen zeigt diesen 'delokalisierungsartigen Effekt' nicht: $\approx 80\%$ des Wellenpakets tunneln während der gesamten Propagationszeit durch die Barriere; dies ist auch mit entsprechenden Schwankungen in der Ortsunschärfe verbunden (bei den Extrema in $W_{qm,left}^{QM}$ hat die Ortsunschärfe ihre Minima, bei den Nulldurchgängen ihre Maxima). Die deterministische QMD gibt diesen Aspekt der Dynamik - bis auf eine Frequenzverschiebung - wieder. (Dies ist der einzige Parameterfall unter all den ausgeführten Simulationen dieser Arbeit, in denen die det-QMD-Vorhersage treffsicherer als diejenige der QMG ist.)

In den Parametersätzen, in denen die Tunnelfrequenz deutlich über der Oszillatorfrequenz liegt, ist auch für das x -Teilchen innerhalb QM kein deutlicher Tunnelprozeß mehr zu beobachten; das Tunnelteilchen ist weitgehend auf beide Potentialmulden verteilt, wodurch die Ortsunschärfe stets bei einem Maximalwert liegt und die Erwartungswerte von Ort und Impuls nur noch kleine Schwankungen (in der Amplitude) um den Nullwert ausführen. In diesen qualitativen Zügen gibt dies die QMG wieder, wohingegen die det-QMD weiterhin ein eindeutiges Durchtunneln der Barriere (durch schnelle Oszillationen stark verrauscht) produziert. Für den Parametersatz (0.90, 0.04, 0.06) zeigt Abbildung 5.26 abschließend die Dichteverteilung im Zeitintervall $[8, 10] \cdot T_{osz}$ für QM, QMG und det-QMD.

Das Ergebnis aller fünf 'Langzeitpropagationen' läßt sich, ohne auf Details einzugehen, so fassen: Bei den kleinen Frequenzverhältnissen $\omega_{tun}/\omega_{rel}$ tunnelt das

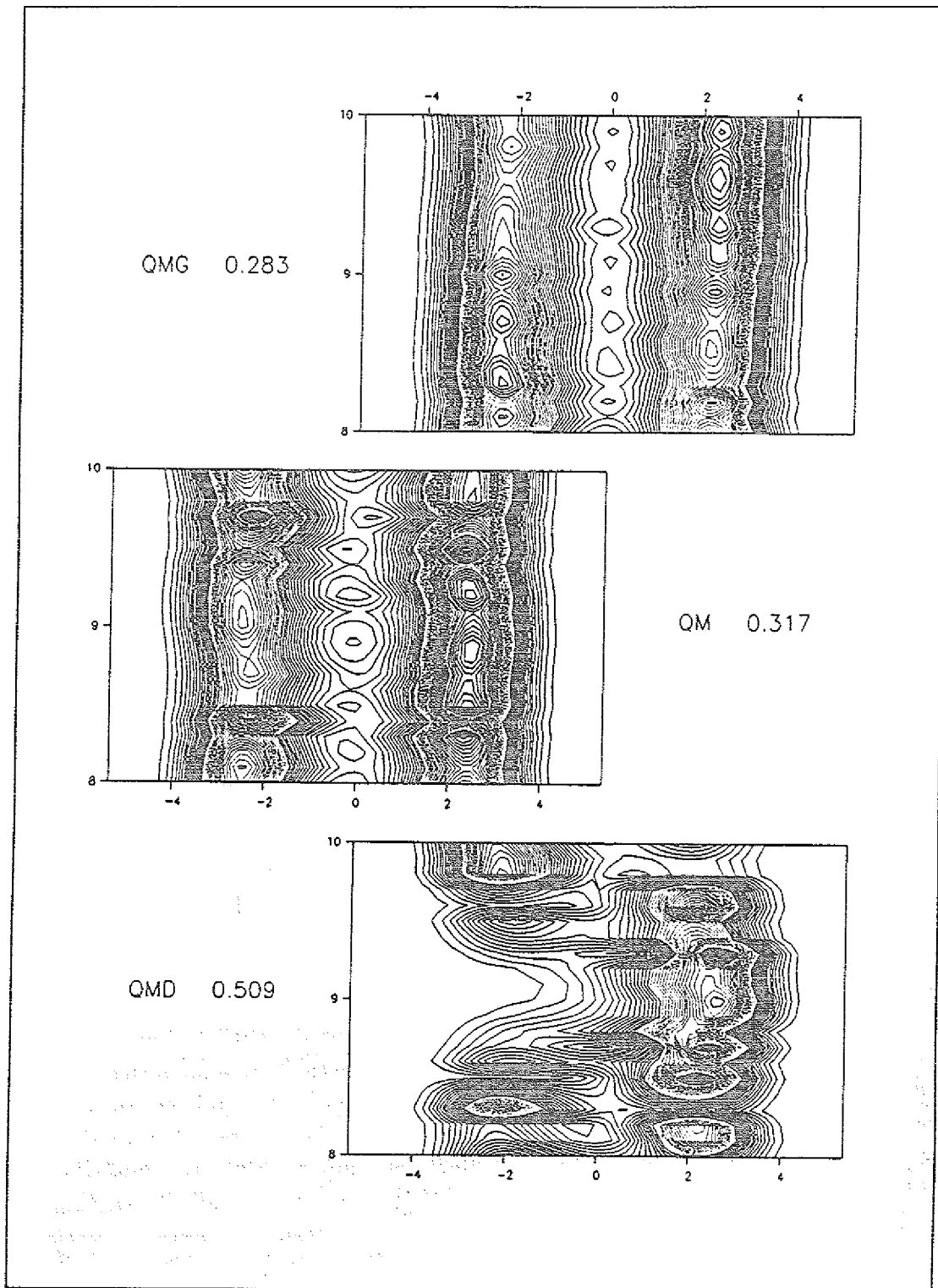


Abbildung 5.26: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems innerhalb $[8T_{osz}, 10T_{osz}]$ für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.06$

x -Teilchen des QM-Systems mit einem großen Gewichtsanteil periodisch durch die Barriere; die Tunnelfrequenz ist dabei gegenüber dem ungestörten Fall vermindert (siehe auch Kapitel 3.3.1). Bei einer Steigerung des Frequenzverhältnisses ist dagegen eine zunehmende Delokalisierung des Tunnelteilchens zu beobachten, so daß nur noch marginale Dichtemodulationen zwischen den beiden Potentialmulden stattfinden. Die deterministische QMD sagt für alle Frequenzverhältnisse einen (wenn auch stark gestörten) Tunnelprozeß des gesamten Wellenpakets voraus. Das genaue Gegenteil gilt für die Vorhersage der QMG: die QMG behaupten eine Delokalisierung des Wellenpakets mit zunehmender Propagationszeit für alle fünf vorliegenden Parameterkonfigurationen. Im einen Grenzfall liegt somit die det-QMD näher am quantenmechanischen Resultat, im anderen Grenzfall die QMG.

Diese Ergebnisse weisen deutlich auf die Grenzen des erreichbaren Informationsgewinns der halbklassischen Methoden hin. Beschreibt man das Spektrum der Wirkungen der Ankopplung eines harmonischen Oszillators an das Tunnelteilchen der Doppelmulde durch die Begriffsfolge: 'ungestörtes Tunneln' - 'die Quantenuhr geht vor/nach' - 'Delokalisierung des Wellenpakets', so betont die det-QMD den zweiten und die QMG den dritten Begriff. Im nachhinein erscheint dieser Aspekt der QMG auch der Intuition nicht zuwider laufend; sehr spekulativ und ins unbestimmt Allgemeine gedacht, kann vielleicht so gesprochen werden: Um ein gestörtes Tunneln zu reproduzieren, müßte der stochastische Prozeß sehr 'selektiv' wirken, also die momentanen Phasenbeziehungen innerhalb des Gesamtsystems in den Meßprozeß miteinbeziehen. Bedingt werden die Wahrscheinlichkeiten der 'Reduktion des Wellenpakets' bzw. der Auswahl der momentan wirksamen Kopplung aber einzig durch die *Gewichts*veränderungen des lokalen Grundzustandes. Dieser wiederum ist eine direkt von der klassischen Trajektorie abhängige Größe. Fehlvorhersagen für diese wirken sich somit direkt auf den Meßprozeß aus. Ist die Streuung der Trajektorienwerte innerhalb des Ensembles sehr groß, so kann der 'lokale Grundzustand' an ein und demselben Zeitpunkt für das Ensembleelement k ein 'scharfes' Wellenpaket in der linken Potentialmulde und für Ensembleelement ℓ ein 'scharfes' Wellenpaket in der rechten Potentialmulde bedeuten. Im Mittel ergibt dies ein 'sowohl-als auch', also ein delokalisiertes Wellenpaket.

Insgesamt für die halbklassischen Methoden scheint dies nichts anderes zu heißen, als daß die effektiv wirksame Kopplung innerhalb des QM-Systems *nicht* in all ihren Möglichkeiten durch *eine* der behandelten, deterministischen/stochastischen QMD sinnvoll approximiert wird.

Kapitel 6

Kritik der QMG & Fazit

„Les jeux sont faits!“

J.-P. Sartre

Am Anfang stand die allgemein formulierte Frage: „Lassen sich klassische Mechanik und Quantenmechanik mischen?“ Der Zweck hinter dieser Frage ist die Suche nach einem pragmatisch anwendbarem Beschreibungsmodell für die Bewegung eines Quantenteilchens in einer klassisch approximierten Umwelt. In den dynamischen Situationen, in denen die Kopplung zwischen einem quantenmechanischen Subsystem 'qm' und einem klassischen Subsystem 'cl' derart ist, daß die Dynamik des 'qm'-Systems „versklavt“ ist, also das Quantensystem sich instantan den Konfigurationsänderungen des 'cl'-Systems in der Weise anpaßt, daß es sich stets in ein und demselben lokalen Eigenzustand relativ zur momentanen 'cl'-Konfiguration befindet, kann die deterministische Quanten-Molekular-Dynamik verwendet werden, die jedem klassischen Freiheitsgrad *eine* wohldefinierte Trajektorie zuordnet ('mean field Näherung'). Jenseits dieses adiabatischen Grenzfalles versagt die 1-Trajektorien-Näherung.

Für nicht-adiabatische Dynamiken schlugen als erste Tully und Preston ein stochastisches Modell vor, in welchem die 1-Trajektorien-Näherung zugunsten einer Ensembledynamik aufgegeben wurde. Auf diesem Ansatz fußend, haben wir in dieser Arbeit ein Verfahren vorgeschlagen, welches die Kopplung zwischen dem klassischen und dem quantenmechanischen System als eine Art Meßprozeß interpretiert, welchen das 'cl'-System (als klassischer 'Beobachter') am 'qm'-System vornimmt. Dies ergab sich fast zwangsläufig aus der Absicht, für jedes Ensembleelement zu jeder Zeit t ein „konsistentes Paar: Wellenpaket + Trajektorie“ zu erzeugen; die Energie dieses Paares entspricht der Gesamtenergie des Systems. Die Zustandsänderungen des 'qm'-Wellenpakets erfolgen somit zum einen diskontinuierlich durch den Meßprozeß (im Sinne einer Reduktion des Wellenpakets) und zum anderen zeitstetig (gemäß der zeitabhängigen Schrödingergleichung) zwischen zwei Meßprozessen. Dieser Meßprozeß ist *bedingt* durch die Zeitentwicklung

des Wellenpakets; genauer: durch die zeitliche Entwicklung des Anteils des lokalen Grundzustandes an der momentanen Wellenfunktion. Ist dieser Gewichtsanteil zeitkonstant, finden keine Messungen statt. Dies hat die beabsichtigte Wirkung, daß im adiabatischen Limes die stochastische Ensemblemethode in die deterministische, d.h. die 1-Trajektorien-Näherung, mündet.

Um den Meßprozeß 'sensibel' für Gewichtsänderungen des lokalen Grundzustandes zu machen, muß dieser simultan zur Zeitentwicklung des 'qm'-Wellenpakets ermittelt werden. Im Rahmen einer Wellenpaketdynamik im Ortsraum kann dies direkt durch imaginäre Zeitpropagation geschehen. Damit ist ein zweiter Aspekt genannt, der das Ausgangsmotiv einer Modifikation des 'surface-hopping'-Modells bildete. Innerhalb des Tully-Schemas wird das 'qm'-System in einer lokalen Basis, etwa der Born-Oppenheimer-Energiebasis, propagiert und der stochastische Prozeß zur Auswahl der momentanen Energiefläche ist abhängig von den zeitlichen Änderungen der Entwicklungskoeffizienten. Diese Basisabhängigkeit schränkt das Verfahren sowohl logisch als auch pragmatisch ein; mit wachsender Teilchenzahl wird es sukzessive aufwendiger bis unmöglich, eine lokale Basis mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Eine solche Basisabhängigkeit einerseits zu vermeiden und andererseits den adiabatischen Limes als Grenzfall der stochastischen Methode zu erhalten, bedeutet jedoch gegenläufige Forderungen stellen. Insofern ist auch der 'innere Meßprozeß' unserer Methode nicht unabhängig von einer Energiebasis in dem Sinne, als daß er die Kenntnis des lokalen Grundzustandgewichts voraussetzt. Die Beschränkung auf ein 2-Niveau-System durch die implizite Zerlegung des 'qm'-Wellenpakets in den lokalen Grundzustand und den dazu 'orthogonalen Rest' gestattet jedoch zumindest in technischer Hinsicht die Anwendung einer Wellenpaketdynamik im Ortsraum.

Die stochastischen Verfahren sind unseres Wissens nicht aus quantenmechanischen Prinzipien ableitbar, sondern vielmehr als ein *heuristischer Versuch* zur Beschreibung nicht-adiabatischer Dynamiken zu verstehen. Die Argumente, die zur Aufstellung der stochastischen Methoden führen, sind nur teilweise mathematischer Natur; in ihrem Kern bleiben viele Argumente physikalisch intuitiv. Eingedenk dessen haben wir die stochastischen Verfahren als „Quantum Molecular Games“ bezeichnet. Insofern gilt es, vollständige und sinntragende 'Spielregeln' der Methoden anzugeben und sie anschließend an physikalischen Systemen zu erproben. Einen solchen Test führten wir im Rahmen eines 2-Teilchen-Testmodells durch, in welchem ein quantenmechanisches Tunnelteilchen in einem Doppelmuldenpotential an einen harmonischen Oszillator gekoppelt ist. An diesem Testmodell (TOM) wurden eine Vielzahl von Systemdynamiken (unter Parametervariation) mittels der QMG (ARS-Dice) generiert und diese mit numerisch exakten Wellenpaketrechnungen für das Gesamtsystem (QM) verglichen.

Diese numerisch exakten Wellenpaketrechnungen für das Tunnelteilchen-Oszillator-Modell erbrachten auch für sich betrachtet physikalisch interessante Effekte: vom 'leicht' gestörten Tunnelprozeß, der mit dem Stichwort 'vor-nachgehende Quantenuhr' bezeichnet werden kann, bis zu lokalisierungsartigen Effek-

ten beider Teilsysteme bei gewissen Parameterkonstellationen starker Kopplung ('die Quantenuhr steht') und dem genauen Gegenteil dazu, den Delokalisierungen des Gesamtwellenpakets, aufgrund der Vielzahl an Oszillatoranregungen für Wellenpakete fern vom energetischen Minimum. Vorwiegend diese delokalisierungsartigen Prozesse bedeuteten innerhalb TOM's nicht-adiabatische Dynamiken, so daß die halb-klassischen, stochastischen Verfahren für derartige Dynamiken mit einem 'harten' Testfall konfrontiert waren.

Soll versucht werden, in einem Satz eine globale Charakterisierung der „Quantum Molecular Games“ anzugeben, die durch die Simulationen am Tunnelteilchen-Oszillator-Modell gerechtfertigt ist, so kann dies aufgrund der (teilweise sehr spezifischen) Ergebnisse nur sehr vage geschehen: die QMG stellten in fast allen Systemparametersituationen eine qualitative Verbesserung der deterministischen QMD dar; relativ zu den quantenmechanischen Wellenpaket-simulationen waren tendenzielle Übereinstimmungen bis hin zu 'mittleren Zeitskalen' zu erzielen. Auf längeren Zeitskalen wirkten sich die Phasenkorrelationen zwischen 'qm'- und 'cl'-System etwa in Form von 'Schwebungseffekten' (aufgrund der endlichen Anzahl beteiligter Energieeigenfunktionen an der Dynamik) besonders stark aus - derartige Kohärenzphänomene sind durch ein stochastisches Verfahren nicht abbildbar. Der Informationsgewinn durch die QMG bezieht sich insofern auf 'mittlere Zeitskalen', da das Kurzzeitverhalten (im Rahmen des Testmodells: $t \ll T_{osz}$) im wesentlichen durch die Anfangsbedingungen geprägt ist. Diese Anfangsbedingungen wiederum sind (auch im nicht-adiabatischen Fall) mit denen der deterministischen QMD identisch, so daß die Ensembledynamik für kurze Zeiten der 1-Trajektorien-dynamik gleich ist. Somit war innerhalb TOM's der 'Vorhersagebereich' der QMG zeitlich nach oben und unten beschränkt: das 'offen bleibende Zeitfenster' wurde bei den Parametersituationen, die zu einer schwachen Nicht-Adiabatizität führen, teilweise so gering, daß QM- und QMG-Dynamik praktisch nicht vergleichbar waren; in diesen Situationen stellte das Tunnelteilchen-Oszillator-Modell einen kaum einlösbaren Maßstab dar. Im Gegensatz dazu gab es überzeugende Korrespondenzen zwischen QM- und QMG-Dynamik in den Situationen starker Nicht-Adiabatizität.

Betrachtet man die Ansätze und Ergebnisse der „Quantum Molecular Games“ mehr im einzelnen, so lassen sich folgende Punkte nennen: (◉: methodisch; ◊: TOM-empirisch; ☆: hypothetisch)

- ◉ Die QMD-Ensembledynamiken (=QMG) sind ein *heuristischer Versuch* einer halbklassischen Beschreibung nicht-adiabatischer Dynamiken. Eine strenge Ableitung aus quantenmechanischen Prinzipien ist nicht bekannt.
- ◉ Der methodische Bezugspunkt der QMG bleibt die deterministische Quanten-Molekular-Dynamik; jedes einzelne Ensembleelement nimmt Bezug auf die 'qm'-Wellenfunktion der det-QMD. Der Effekt des 'scheinbar adiabatischen' Limes kann auch durch die stochastischen Methoden nicht überwunden werden.

- Durch die Forderung, daß die QMG im adiabatischen Limes in die deterministische QMD einmünden sollen, benötigt man innerhalb der Zeitentwicklung der QMG auch Informationen über die momentanen, lokalen Eigenfunktionen des 'qm'-Systems. Der stochastische Prozeß ist in diesem Sinne *nicht* 'basisunabhängig'.
- Der Test fünf verschiedener Sprungwahrscheinlichkeiten an zwei als exemplarisch eingestuften Systemdynamiken ergab eine (nicht erwartete) Unempfindlichkeit der QMG in bezug auf die konkrete Formulierung des stochastischen Prozesses. Indirekt erscheint damit die besondere Betonung Tully's auf das 'fewest switches'-Kriterium nicht gerechtfertigt.
- Der deutlichste Informationsgewinn der QMG gegenüber der deterministischen QMD ist in den Fällen *starker* Nicht-Adiabatizität zu erwarten.¹
- Innerhalb des Tunnelteilchen-Oszillator-Modells zeigten sich alle nicht-adiabatischen Systemdynamiken mit einer starken Delokalisierung der Wahrscheinlichkeitsdichte des 'cl'-Systems verbunden. Die Beschreibung der Unschärfedynamik durch die QMG gelang nur über 'mittlere Zeitskalen' in qualitativer Form. Globale Modulationen der 'cl'-Unschärfe im Langzeitverhalten konnten nicht abgebildet werden.
- Der Versuch, gestreute Anfangsbedingungen für das QMG-Ensemble zuzulassen, um ein quantenmechanisches Gaußpaket auch bei $t = 0$ approximativ zu erfassen, ergab keine qualitativen Verbesserungen gegenüber einer Ensembledynamik mit eindeutigen Anfangsbedingungen.
- Der Tunnelprozeß des 'qm'-Teilchens ('Quantenuhr') wird durch die det-QMD in seiner Zeitskala (kopplungsabhängig) falsch vorhergesagt. Diese Fehlvorhersage im Frequenzverhalten wird den Quantum Molecular Games aufgeprägt.
- In bezug auf den Tunnelprozeß liegt der Informationsgewinn der QMG in einer verbesserten 'Amplitudenvorhersage' der Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Fehlvorhersage des Frequenzverhaltens erscheint dabei besonders in den 'delokalisierungsartigen Fällen' marginal.
- Im Langzeitverhalten des Tunnelprozesses lieferten die QMG stets eine nahezu gleichverteilte Wahrscheinlichkeit, daß Tunnelteilchen in einer der Potentialmulden anzutreffen. Modulationen in dieser Wahrscheinlichkeitsgröße, die innerhalb des QM-Systems zu beobachten waren, wurden durch den stochastischen Prozeß abgeschwächt.

¹Die 'Extremfälle', in denen sich die Born-Oppenheimer-Energieflächen so nahe kommen, daß sich das Quantensystem bezüglich seiner Darstellung in der BO-Basis fast sprunghaft ändert, sollten auch mit dem Tullyschen 'surface-hopping'-Modell gut beschrieben werden.

- * Es ist denkbar, daß eine QMG, die in keiner Weise Bezug nimmt auf den trajektorienabhängigen, 'lokalen Grundzustand', sondern sich einzig auf die komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude des 'qm'-Wellenpakets bezieht, sowohl die Fehlvorhersagen der det-QMD (siehe: Frequenzverhalten), als auch die beobachteten Überbetonungen der 'Delokalisierungen' des 'qm'-Systems vermeiden könnte.²

Die QMG-Simulationen dieser Arbeit sollten zum einen die Wirkungsweisen der stochastischen Verfahren bei nicht-adiabatischen Systemdynamiken exemplarisch vorführen und zum anderen erste Hinweise für die Anwendbarkeit der QMG auf 'große' cl-Systeme erbringen.³ Aus den empirischen Ergebnissen lassen sich nun Hypothesen über die Einlösbarkeit des allgemeinen Anspruch einer Quantenmolekulardynamik, der Beschreibung eines Quantensystems in einer dynamischen, klassischen Umwelt, formulieren. Diejenigen Dynamiken innerhalb des QM-Systems, die durch die QMG kaum reproduziert werden konnten, lassen sich kennzeichnen durch starke Phasenkorrelationen zwischen den Teilsystemen und durch den (innerhalb TOM's damit verbundenen) Unschärfezuwachs des Oszillators im Orts- und Impulsraum: In allen nicht-adiabatischen Fällen waren die Korrelationen zwischen 'qm' und 'cl' - wie sich erst aus den Simulationen ergab - derart, daß die reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichte für den Oszillator sich innerhalb weniger Oszillatorperioden weit von einem gaußschen Verhalten entfernte und somit die *Anschauung* eines klassischen Teilchens immer mehr zerstört wurde. Wenn dies die vorwiegende Ursache für die Abweichungen der QMG-Dynamik relativ zur Wellenpaketdynamik darstellt, so ist denkbar, daß für Systeme, in denen sich die 'cl'-Teilchen in bezug auf ihre Unschärfe quasi-klassisch verhalten⁴ bzw. in denen Phasenkorrelationen nicht die Dynamik dominieren, eine QMG-Dynamik eine experimentelle Wirklichkeit abzubilden vermag. Es ist anzunehmen, daß für die Bewegung eines Quantensystems in einem ungeordneten Medium Kohärenzphänomene keine derartige Rolle wie innerhalb TOM's spielen werden. Da die negativen Kritikpunkte der „Quantum Molecular Games“, wie sie aus

²Im Anhang sind erste Gedanken zu einem 'real space hopping' aufgeführt, die allerdings nicht bis zu einem „Quantum Molecular Game“ mit vollständigen 'Spielregeln' gereift sind.

³Eine Anwendung der stochastischen Methoden auf das konkrete Problem, die Dynamik eines Quantenteilchens in einem dynamischen, klassischen Medium zu verfolgen, ist mir in zwei Fällen bekannt. Zum einen wenden Space und Coker das Tullysche 'surface hopping'-Schema auf die Bewegung eines Elektrons in flüssigem Helium (modelliert durch 864 He-Atome) an [Spa91], zum andern untersuchen Webster et al die Dynamik eines Elektrons in flüssigem Wasser (modelliert durch 200 Moleküle) mittels des kombinierten Pechukas-Tully-Formalismus [Web91b]. (Vergleiche hierzu auch [Neri91].)

⁴Aber eben dies ist ein entscheidender Punkt: niemand kann eine exakte Aussage über die Dynamik der reduzierten Wahrscheinlichkeitsdichte eines oder mehrerer Teilchen in einem Vielteilchenquantensystem treffen; die Vermutungen, die sich hierüber a priori anstellen lassen, basieren wohl stets auf dem zugrunde gelegtem Massenverhältnis der beteiligten Systemteilchen; wie die Kopplung zwischen 'qm' und 'cl' eine solche Vermutung allerdings widerlegen kann, dafür gibt diese Arbeit Beispiele.

den Dynamiken am Testmodell folgen, aber auf derartige Phasenkorrelationen zurückzuführen sind, könnten die QMG für nicht-adiabatische Dynamiken eines Quantensubsystems in einer ungeordneten, klassischen 'Umwelt' physikalisch relevante Prozesse abbilden.

Diese Hypothese ist schwach in dem Sinne, daß die Simulationen am Tunnelteilchen-Oszillator-Modell keine *direkten* Aussagen über große, ungeordnete 'cl'-Systeme treffen. Andererseits zeigten die Simulationsergebnisse dieser Arbeit - *trotz* der starken Phasenkorrelationen innerhalb TOM's, was einen 'harten' Testfall für die QMG bedeutet - teilweise qualitativ gut übereinstimmende QMG-Dynamiken mit denjenigen des QM-Systems. Insofern konnte diese Arbeit, neben der Darstellung methodischer Aspekte der stochastischen Ansätze, gewisse Grenzen der Anwendbarkeit der „Quantum Molecular Games“ schärfer ziehen - diese Grenzen jedoch scheinen in Richtung 'ungeordneter Systeme' offen. Die Schlußhypothese, in Vervollständigung obiger Auflistung, lautet dementsprechend:

- * Die 'Glaubwürdigkeit' der QMG-Vorhersagen, d.h. die Anwendbarkeit der stochastischen Trajektorienverfahren, erscheinen für das Tunnelteilchen-Oszillator-Modell in einigen dynamischen Situationen zweifelhaft, weil quantenmechanische Kohärenzbeziehungen zwischen 'qm' und 'cl' die Dynamik bestimmen. Die Umkehrung dessen läßt die Hypothese zu, daß in ungeordneten 'cl'-Systemen, in denen solche Kohärenzeffekte nicht dominant sein sollten, die „Quantum Molecular Games“ sinnvolle Dynamiken generieren.

Anhang A

Time-dependent-Hartree

Die gedanklich und rechnerisch naivste quantenmechanische Näherungslösung einer mehrdimensionalen Schrödingergleichung besteht in einem Produktansatz für die gesuchte Wellenfunktion. Für ein 2-dimensionales Modellsystem schreibt sich dieser Separationsansatz (Time-dependent-Hartree = TDH) als:

$$\Psi_{TDH}(x, y, t) = \phi(x, t) \chi(y, t) e^{-i/\hbar Ph(t)} \quad (\text{A.1})$$

Projektion der 2-dimensionalen, zeitabhängigen Schrödingergleichung auf die x - und y -Teilräume (definiert durch ϕ und χ) ergibt ein über das Wechselwirkungspotential V_c gekoppeltes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\phi}(x, t) &= H_x \phi(x, t) + \langle \chi | V_c | \chi \rangle_y \phi(x, t) \\ i\hbar \dot{\chi}(y, t) &= H_y \chi(y, t) + \langle \phi | V_c | \phi \rangle_x \chi(y, t) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die Kopplung besteht also lediglich durch den Erwartungswert des Kopplungspotentials über die jeweils andere Wellenfunktion, so daß sich jedes Teilsystem in einem effektiven, zeitabhängigen Potential bewegt (mean-field-approximation).

Die für beide Teilwellenfunktionen auftretenden Phasenfaktoren können zu $Ph(t)$ aufaddiert werden:

$$Ph(t) = - \int_0^t dt' \langle \phi(x, t') \chi(y, t') | V_c(x, y) | \phi(x, t') \chi(y, t') \rangle$$

Die physikalische Interpretation der so zu gewinnenden Wellenfunktion ist besonders einfach, da mit jedem einzelnen Faktor ein Teilsystem deklariert wird, das quasi 'für sich' existiert; die Tatsache, daß die Bestimmungsgleichungen für ϕ und χ miteinander verkoppelt sind, ist für diese Deutung ohne Belang. Der 'Preis' für diese angenehme Interpretationseigenschaft ist schlicht der, daß die Wellenfunktion Ψ_{TDH} keine Lösung der ursprünglichen Schrödingergleichung darstellt. (Eine Produktwellenfunktion kann nur für wechselwirkungsfreie Systeme exakt sein.) Davon zeugt indirekt der Phasenfaktor $Ph(t)$, da sich dieser aus der Differentialgleichung $\dot{Ph}(t) = \langle \phi \chi | H - i\hbar \partial/\partial t | \phi \chi \rangle$ ergibt, also eine Konstante

wäre, wenn das Produkt die Ausgangsgleichung löste. Der exakte Limes der TDH-Wellenfunktion ist damit durch eine verschwindende Kopplung gegeben.

Innerhalb des TDH-Ansatzes ergeben sich sowohl die Normen für die Teilfunktionen als auch die Gesamtenergie als Erhaltungsgrößen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \|\phi(x, t)\| &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \|\chi(x, t)\| &= 0 \\ \langle \phi \chi | H | \phi \chi \rangle &= E_{ges} = konst.\end{aligned}\tag{A.3}$$

Die Lösung des TDH-Gleichungssystems muß selbstkonsistent, also über einen Iterationsprozeß erfolgen; da die Gesamtenergie für die Lösungsfunktionen erhalten bleiben muß, stellt diese Bedingung ein geeignetes Konvergenzkriterium dar. (Im Gegensatz zur Norm, die in jedem Iterationsschritt erhalten bleibt.) Mit Iterationsindizes versehen lautet das TDH-System:

$$\begin{aligned}i\hbar \dot{\phi}_{n+1}(x, t) &= H_x \phi_{n+1}(x, t) + \langle \chi_n | V_c | \chi_n \rangle_y \phi_{n+1}(x, t) \\ i\hbar \dot{\chi}_{n+1}(y, t) &= H_y \chi_{n+1}(y, t) + \langle \phi_n | V_c | \phi_n \rangle_x \chi_{n+1}(y, t)\end{aligned}\tag{A.4}$$

Womit sich als Konvergenzkriterium ergibt:

$$\begin{aligned}\langle \chi_n | V_c | \chi_n \rangle_y &\stackrel{!}{=} \langle \chi_{n+1} | V_c | \chi_{n+1} \rangle_y \\ \langle \phi_n | V_c | \phi_n \rangle_x &\stackrel{!}{=} \langle \phi_{n+1} | V_c | \phi_{n+1} \rangle_x\end{aligned}\tag{A.5}$$

Eine andere Möglichkeit „Konvergenz“ zu definieren, besteht in der Betrachtung der Wellenfunktionen selber; d.h. es wird gefordert:

$$\begin{aligned}\forall t : \chi_n(x, t) &\stackrel{!}{=} \chi_{n+1}(x, t) \\ \forall t : \phi_n(x, t) &\stackrel{!}{=} \phi_{n+1}(x, t)\end{aligned}$$

Aus der Gleichheit der iterierten Wellenfunktionen folgt dann selbstverständlich auch die Gleichheit der Potentialerwartungswerte sowie eine strenge Energieerhaltung des Gesamtsystems (aber nicht umgekehrt). Die Forderung konvergierender Wellenfunktionen ist somit das schärfste Konvergenzkriterium (es ist zugleich auch das mathematisch direkteste). In numerischen Simulation kann diese Gleichheit innerhalb einer Fehlerschranke ϵ gefordert werden:

$$\|\chi_{n+1} - \chi_n\| \leq \epsilon_1$$

$$\|\phi_{n+1} - \phi_n\| \leq \epsilon_2$$

Anhang B

Real-Space-Hopping

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz für die stochastischen Quantenmolekulardynamiken stellte die Forderung auf, daß der stochastische Prozeß im adiabatischen Limes endet und somit das stochastische QMD-Ensemble in die 1-Trajektorien-Form der deterministischen QMD mündet. Aufgrund der Tatsache, daß eine det-QMD im Adiabatenfall des abgebildeten QM-Systems, dessen Dynamik innerhalb der klassischen Näherung wiedergeben sollte, erscheint dies plausibel. Dies hat jedoch zur Folge, daß die zu definierenden Sprungwahrscheinlichkeiten innerhalb der stochastischen QMD sich auf die lokale Zerlegung des Wellenpakets nach Energieeigenfunktionen beziehen. Für das von uns vorgeschlagene Schema ARS-Dice bedeutete dies, daß neben der reellen Zeitentwicklung des 'qm'-Wellenpakets, dieses auch in imaginärer Zeit zu propagieren war, um den jeweils aktuellen, lokalen Grundzustand des 'qm'-Systems zu ermitteln. Die konkrete Anwendung einer Wellenpaketpropagation im Ortsraum stellt aber in dieser Hinsicht nur eine technische Variante zum Tully-Schema dar. Die eigentliche Modifikation im Vergleich zum Tully-Schema bestand in der Interpretation der stochastischen Kopplung als 'innerer Meßprozeß', wodurch für jedes Ensembleelement zu jeder Zeit ein dem 'cl'-System eindeutig zugeordnetes Wellenpaket (in Betrag und Phase) definiert war (dieses existiert bei Tully nicht). Da sich jedoch die Sprungwahrscheinlichkeiten auf die zeitliche Gewichtsveränderung des lokalen Grundzustandes beziehen, ist auch ARS-Dice *kein* reines Wellenpaketverfahren in dem Sinne, daß einzig die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des 'qm'-Wellenpakets als Informationsgröße benötigt wird. Will man aber eben dies erreichen, so ist die Forderung aufzugeben, daß das stochastische Verfahren im Limes der Adiabaticität mit dem deterministischen Verfahren identisch wird: im adiabatischen Limes werden zwar die lokalen Gewichtsanteile des Wellenpakets zeitunabhängig, aber natürlich i.A. nicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

An dieser Stelle soll nun eine nicht-vollständige Idee zu einer stochastischen QMD, basierend auf einer 'reinen' Wellenpaketdynamik, skizziert werden. Diese Idee wurde innerhalb der Arbeit nicht weiter verfolgt, da dieser QMG eine wichtige 'Spielregel' fehlt: die Wahl des Zeitschrittes für den stochastischen Prozeß

ist unbestimmt.

Den Ausgangspunkt bildet folgende, der *Anschauung* verpflichtete Überlegung. Man stelle sich ein dynamisches System klassischer Teilchen und ein sich in dieser klassischen Umwelt befindendes Quantenteilchen vor, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich im Laufe der Zeitentwicklung in zwei räumlich getrennte Anteile (z.B. jeweils mit Gewicht $1/2$) zerlegt hat; etwa in der Form (symbolisch geschrieben):

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} \text{Gauß}(\langle x \rangle = a) + \frac{1}{2} \text{Gauß}(\langle x \rangle = b)$$

$$\text{mit } |b - a| \gg 1$$

Welche Kraft übt dann das Quantenteilchen etwa auf die klassischen Teilchen aus, die sich in Nachbarschaft zu $x = b$ befinden? Innerhalb einer mean-field-Näherung spürten diese klassischen Teilchen quasi *ein halbes* Quantenteilchen (sofern die qm-cl-Kopplung für große Abstände vernachlässigbar ist). Führt man diese Überlegung allerdings weiter und läßt weitere 'Teilungen' des Wellenpakets zu, so ginge die Kraftwirkung des Quantenteilchens lokal gegen Null, und im Endeffekt läge ein 'freies cl-System' vor (das Quantenteilchen wäre quasi *nicht mehr da*). Interpretiert man aber die Wellenfunktion, bzw. deren Dichteverteilung, als maximal mögliche Vorhersage für das Ergebnis einer Ortsraummessung, so daß die Wellenfunktion nicht einen 'Ist-Zustand' ausdrückt, sondern vielmehr zu einem 'Unwissen des Nicht-Beobachters' korrespondiert, dann liegt der Ansatz nahe, daß die klassischen Teilchen (die jetzt quasi als Beobachter auftreten) sehr wohl ein lokalisiertes Quantenteilchen spüren. Wird diese Beobachterrolle der klassischen Teilchen stochastisch aufgefaßt, so wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Meßergebnisse gerade die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wellenfunktion sein.

Der zu definierende, stochastische Prozeß sieht somit wie folgt aus: für eine Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das x -Teilchen zur Zeit t im Volumen dx um x_i anzutreffen, gegeben mit:

$$P_i^t = |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (\text{B.1})$$

Ist der Definitionsbereich des x -Raumes diskretisiert mit N_x Stützstellen, so gilt die Normerhaltung:

$$\sum_{i=1}^{N_x} P_i^t = 1 = \|\Psi(x, t)\|^2 \quad (\text{B.2})$$

Über die 'momentane Lokalisierung' x_t , welche über das Kopplungspotential die Kraft auf die klassischen Teilchen festlegt, entscheidet eine Zufallszahl $0 < \xi < 1$.

Und zwar:

$$w_{j-1}^t = \sum_{i=1}^{j-1} P_i^t < \xi \leq \sum_{i=1}^j P_i^t = w_j^t \quad (\text{B.3})$$

$$\Rightarrow x_t \stackrel{\text{def}}{=} x_j$$

Da die Zufallszahl ξ gleichverteilt ist über $(0, 1)$, trifft sie in das Intervall (w_{j-1}^t, w_j^t) mit einer Wahrscheinlichkeit, die gleich der Intervalllänge ist, so daß sich als Mittelwert des Zufallsprozesses gerade der Erwartungswert $\langle x \rangle = \int dx x |\Psi(x, t)|^2$ ergibt. Eben dies führt jedoch dazu, daß dieser stochastische Prozeß nicht mit einer unendlich hohen Frequenz ausgeführt werden darf. Wird die Kopplung an das Quantensystem mit einer Zeitdiskretisierung 'erwürfelt', die erheblich kleiner als die kleinste im Quantensystem auftretende Zeitskala ist, so daß sich die Wellenfunktion innerhalb einer Vielzahl von Würfelereignissen praktisch nicht ändert, so wirkt auf das klassische System - wie bei der deterministischen QMD - effektiv nur der Erwartungswert der Kraft. Damit dies nicht eintritt, muß der Zeitschritt dt_{rd} der stochastischen Prozedur nach unten beschränkt sein: $0 < dt_{rd, \min} \leq dt_{rd}$. Die Wahl dieser unteren Schranke ist jedoch die 'fehlende Spielregel', so daß dieses 'real-space-hopping' Verfahren nicht für die Simulationen dieser Arbeit verwendet wurde.

Es ließen sich jedoch Argumente für eine Wahl der 'stochastische Frequenz' denken; so könnte man $\omega_{rd} = 2\pi/dt_{rd}$ in Beziehung zur Geschwindigkeit (Erwartungswert) des Wellenpakets setzen: mit wachsender Geschwindigkeit würde auch ω_{rd} wachsen und im Falle des ruhenden Wellenpakets ω_{rd} ebenfalls gegen Null gehen. Die stochastische Frequenz wäre dann selbst eine dynamische Größe, die sich der 'qm'-Dynamik anpaßte. Der Auswahlprozeß für die momentane Lokalisierung x_t müßte dann so umdefiniert werden, daß er als 'Nullelement' den Ortserwartungswert lieferte, damit eine Kopplung auch zwischen zwei Meßereignissen definiert ist.

Als weitere Spielregel für ein real-space-hopping ist anzugeben, ob die stochastische Prozedur im Sinne Tully's wirken soll, also lediglich der Kraftterm der klassischen Gleichungen Sprünge vollzieht, und das angekoppelte 'qm'-System nur indirekt über die Trajektorien davon berührt wird, oder ob der stochastische Prozeß im Sinne von ARS-Dice als Meßprozeß aufzufassen ist, bei welchem das Wellenpaket reduziert wird. Denken ließe sich etwa die Reduktion auf ein Gaußpaket zentriert im Ortsraum um x_t und im Impulsraum um den Impulserwartungswert des Wellenpakets vor dem Meßprozeß; die Unschärfe könnte relativ zu einer lokalen Approximation des Potentials minimal gewählt werden (siehe: Kap. 6). Schließlich wäre eine Spielregel für die Frage nach der Energieerhaltung anzugeben. Einerseits besteht die Möglichkeit, durch Geschwindigkeitskorrekturen nach jedem Meßereignis, die Energie für jedes Ensembleelement konstant zu halten, wie dies sowohl im Tullyschen surface-hopping-Schema als auch bei ARS-Dice enthalten ist. (In diesen beiden QMG-Versionen waren Sprünge bzw. Messungen jedoch eher seltene Ereignisse - beim real-space-hopping wäre das Gegenteil der Fall.) Möglich wäre allerdings auch, auf die Energieerhaltung für das einzelne Ensembleelement einfach zu verzichten, da in der Relation eines 'qm-cl-Systems' zum abgebildeten Quantensystem bereits definitionsgemäß eine energetische Differenz enthalten ist. Die Forderung einer Energieerhaltung auf-

zugeben wäre in einem gewissen Sinne folgerichtig zu der Tatsache, daß eine halbklassische Beschreibung einen Informationsverlust gegenüber der Quantenmechanik und somit die quantenmechanische Gesamtenergie des Systems eine nicht zu reproduzierende Größe darstellt.

Dies zusammen genommen sind erste Ideen zu einem 'real space hopping'; an eine konkrete Formulierung ließe sich denken, wenn die Auswahl der 'Spielregeln' stärker durch sinnvolle Prinzipien gesteuert wird. Derartige Prinzipien fehlen jedoch zum jetzigen Zeitpunkt.

Anhang C

Wahrscheinlichkeitsdichten

Auf den nächsten Seiten werden einige der im laufenden Text enthaltenen schwarz-weiß Abbildungen farbig dargestellt. Es sind dies die teilsummierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Kapitels 5.6.

Zur Darstellung der Raum-Zeit-Höhenlinienbilder: Die Farbe markiert stets den *relativen* Wert der Dichtegröße; die Farben sind sortiert in der Reihenfolge 'grün-blau-violett-rot-schwarz'; jede Farbe subsummiert damit 20% des jeweiligen Wertebereichs der Dichte; 'schwarz' entspricht den größten Werten, 'grün' den niedrigsten. Diese 'Legende' gilt für alle folgenden Dichteplots.

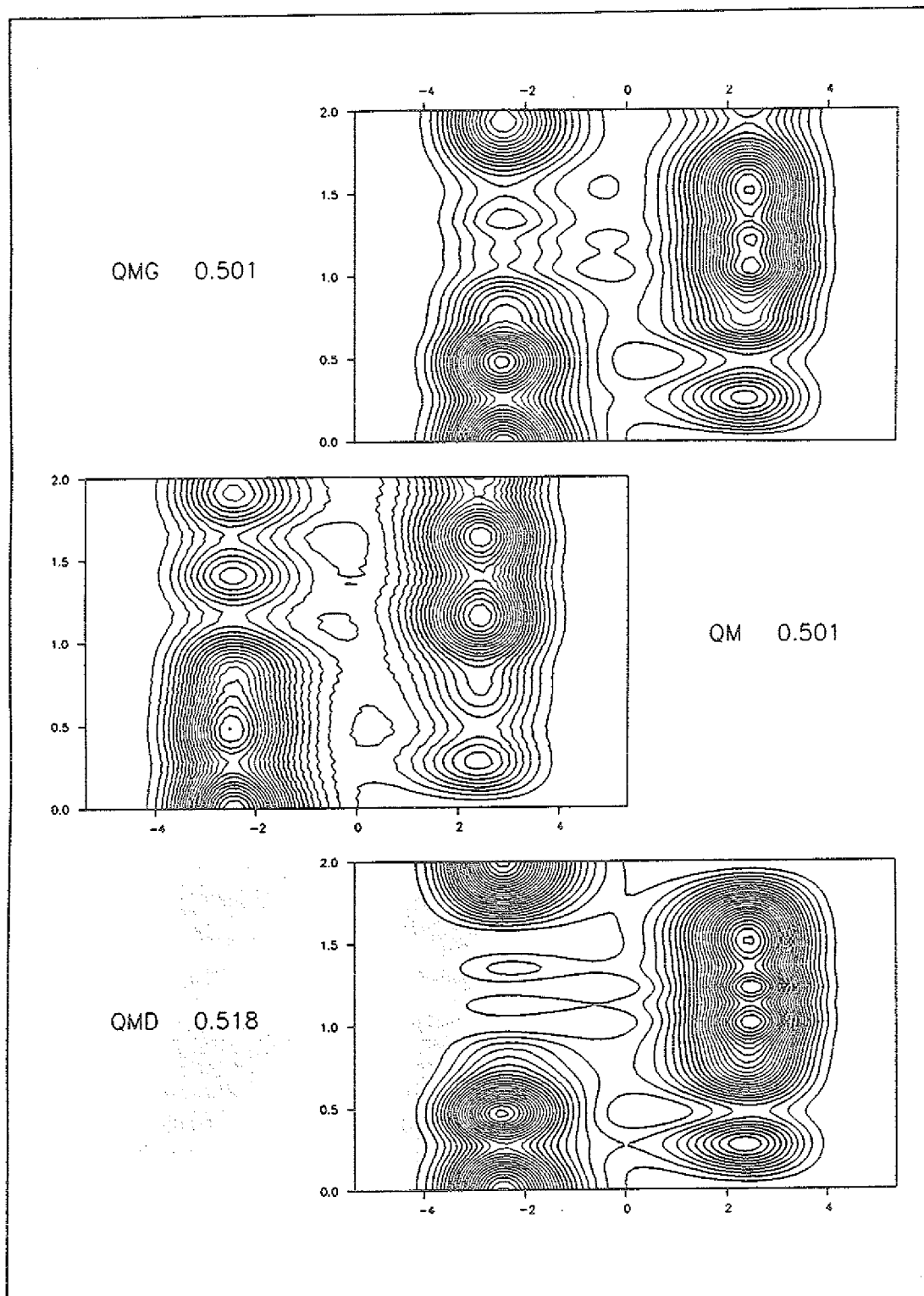


Abbildung C.1: Siehe Abb. 5.17; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

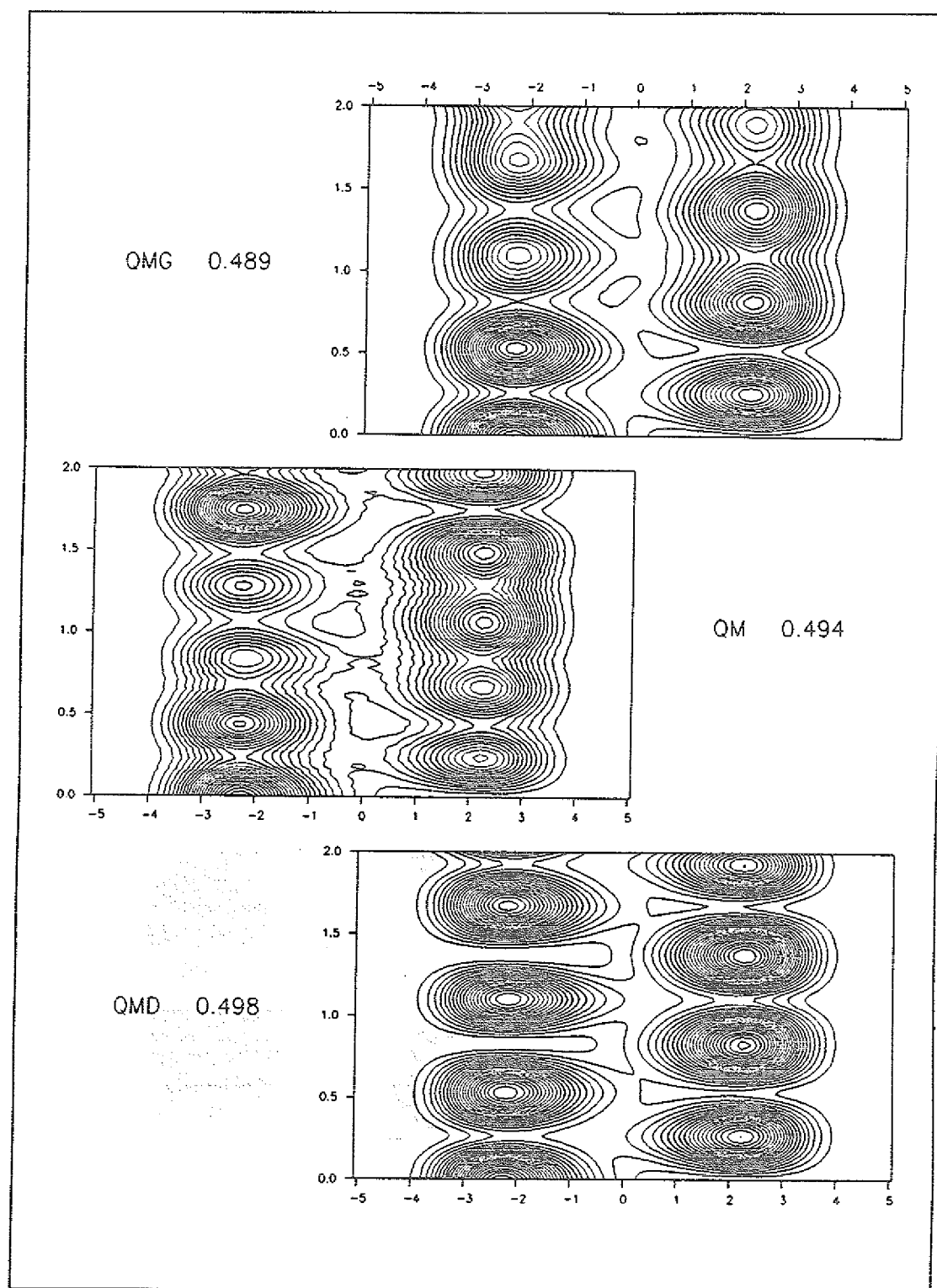


Abbildung C.2: Siehe Abb. 5.18; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.8$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

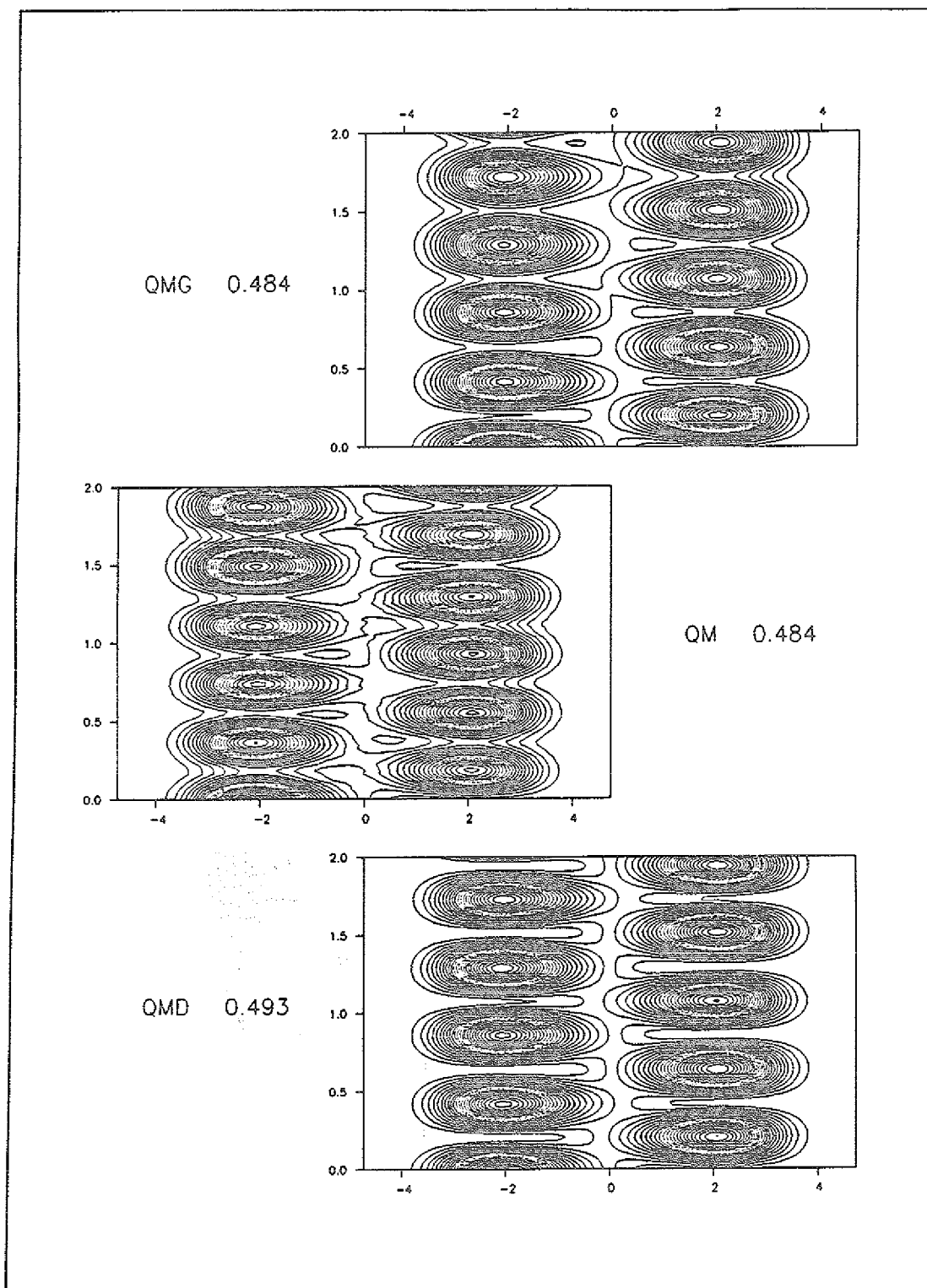


Abbildung C.3: Siehe Abb. 5.19; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.7$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.02$

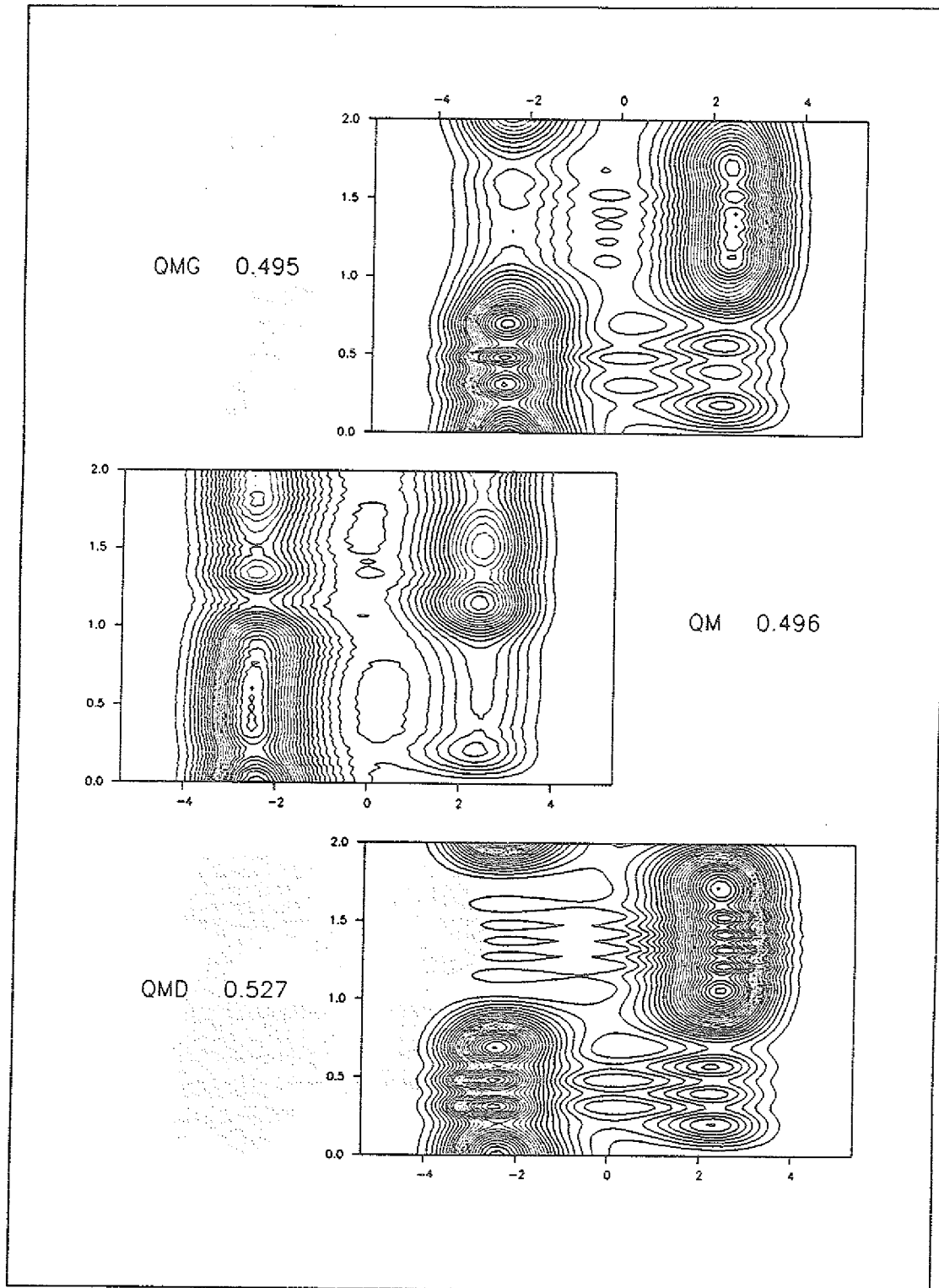


Abbildung C.4: Siehe Abb. 5.21; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.03$

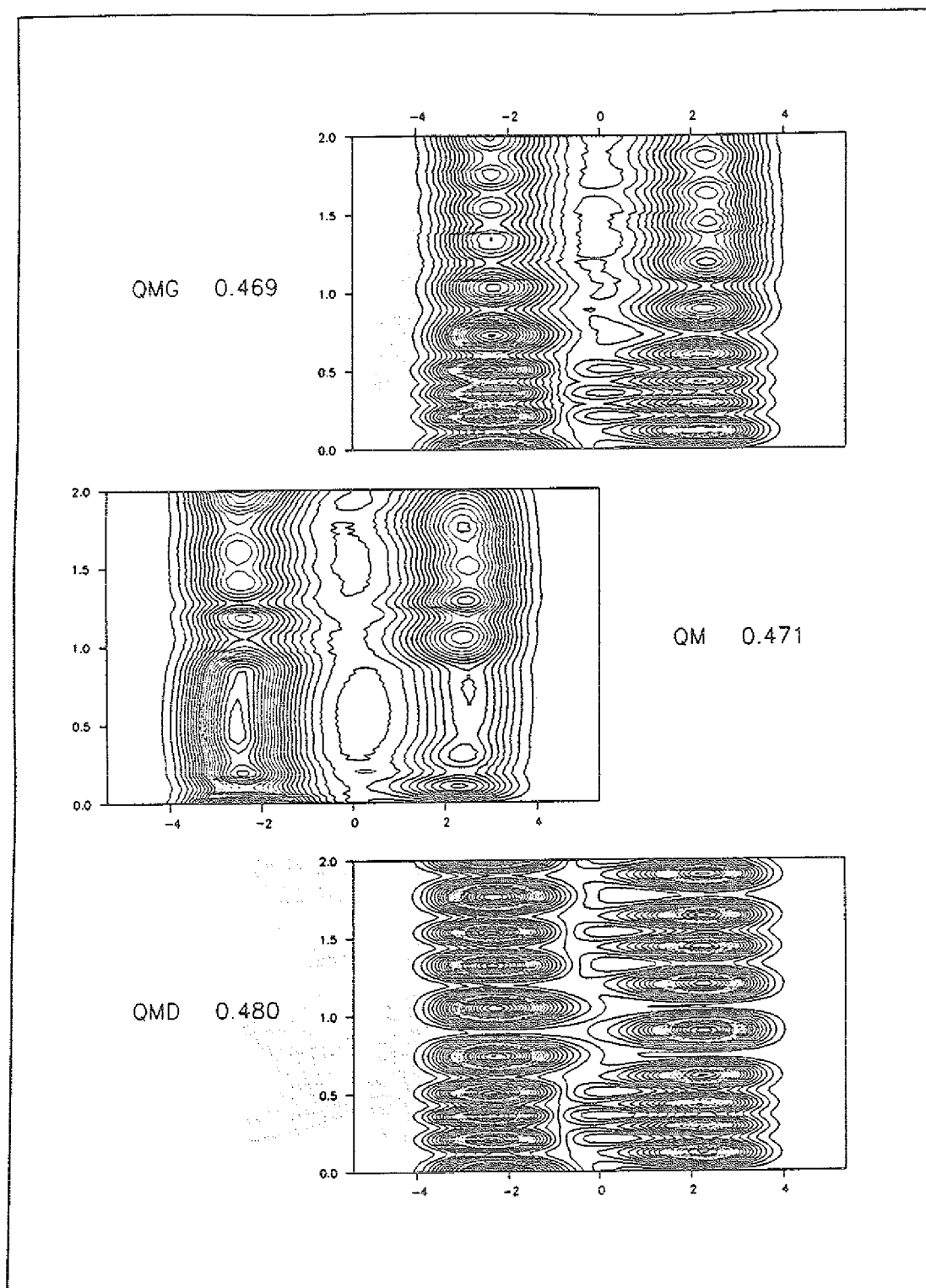


Abbildung C.5: Siehe Abb. 5.22; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.02$, $\hat{c} = 0.03$

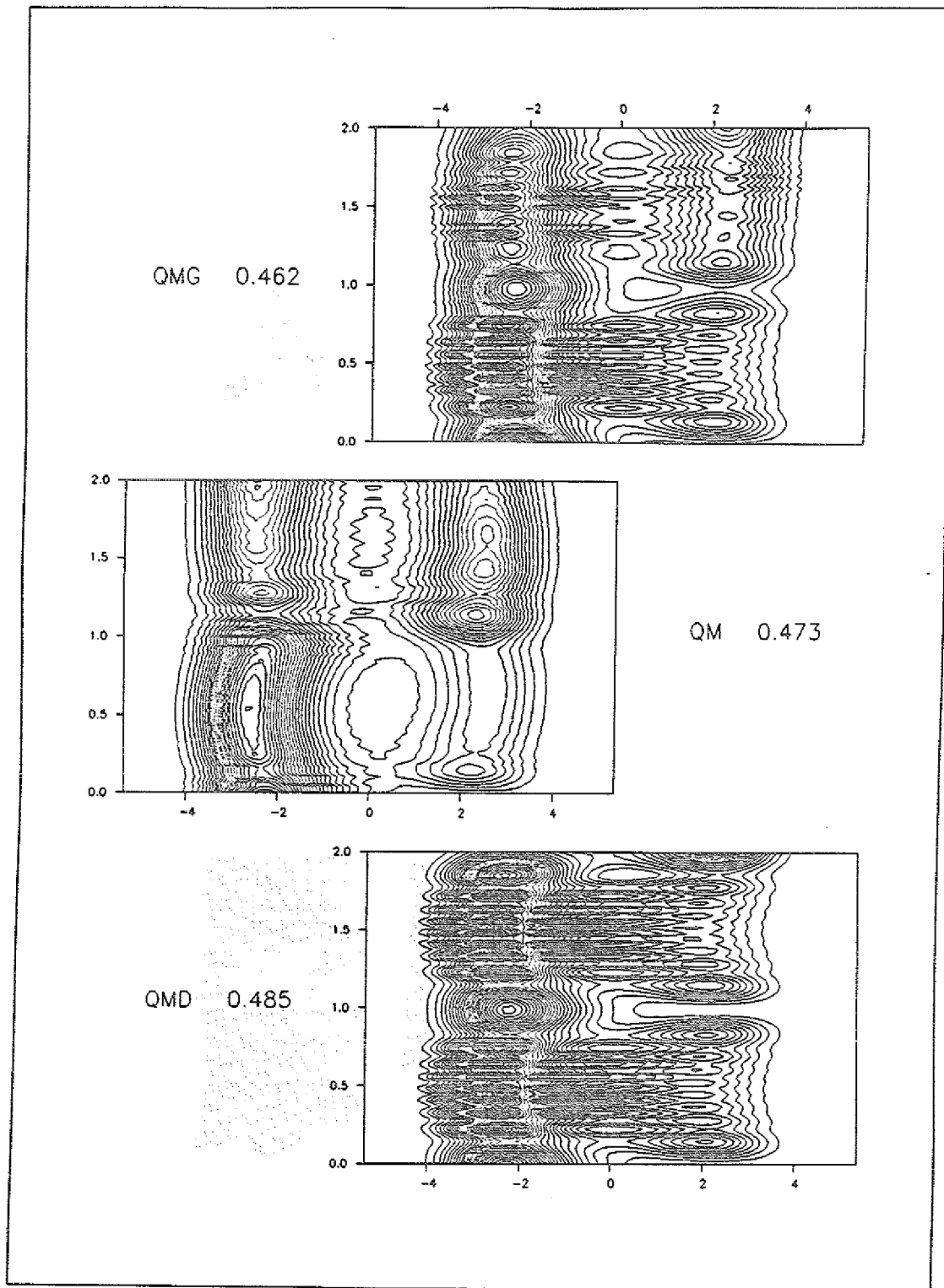


Abbildung C.6: Siehe Abb. 5.23; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.05$

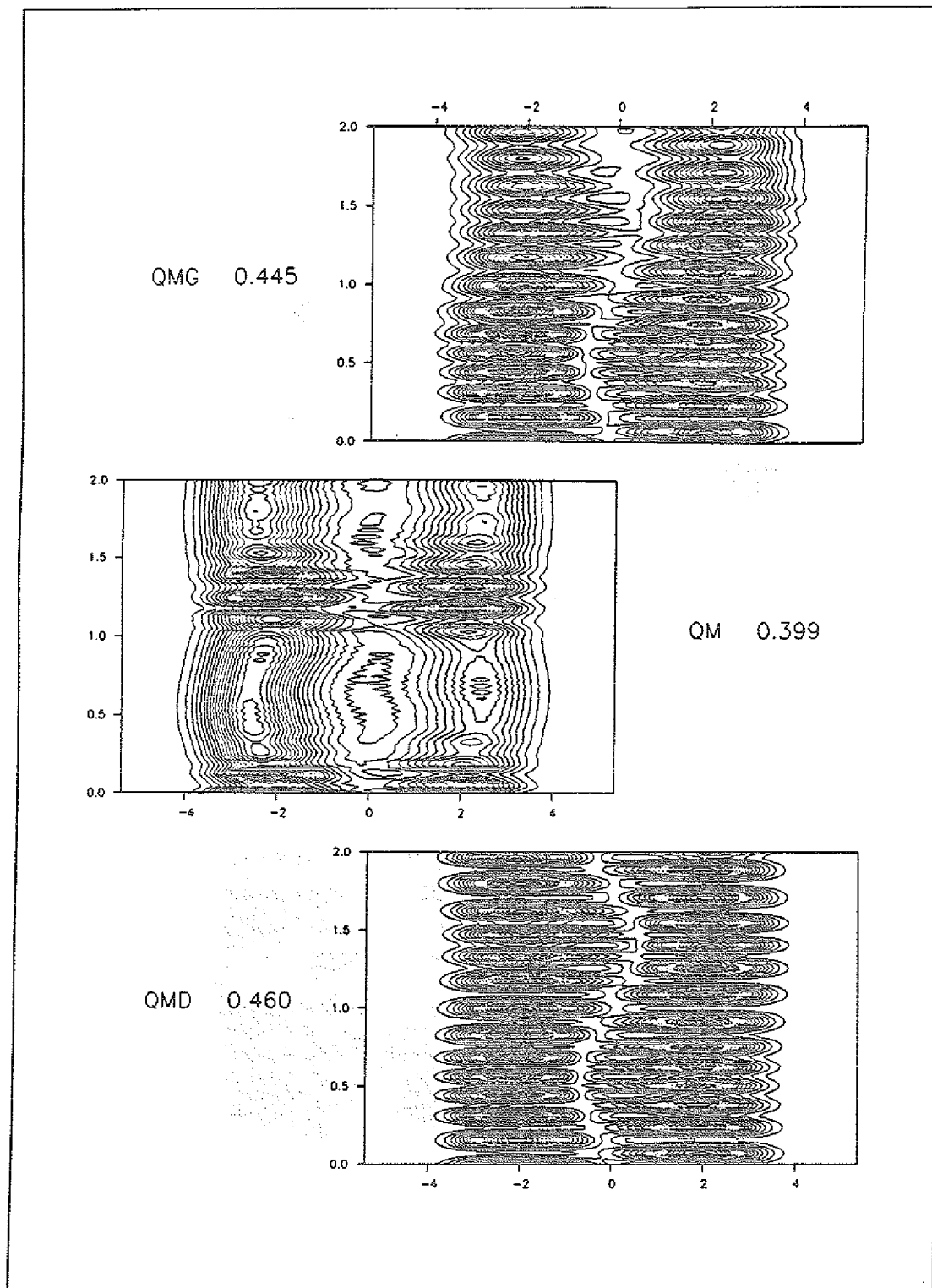


Abbildung C.7: Siehe Abb. 5.24; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.02$, $\hat{c} = 0.05$

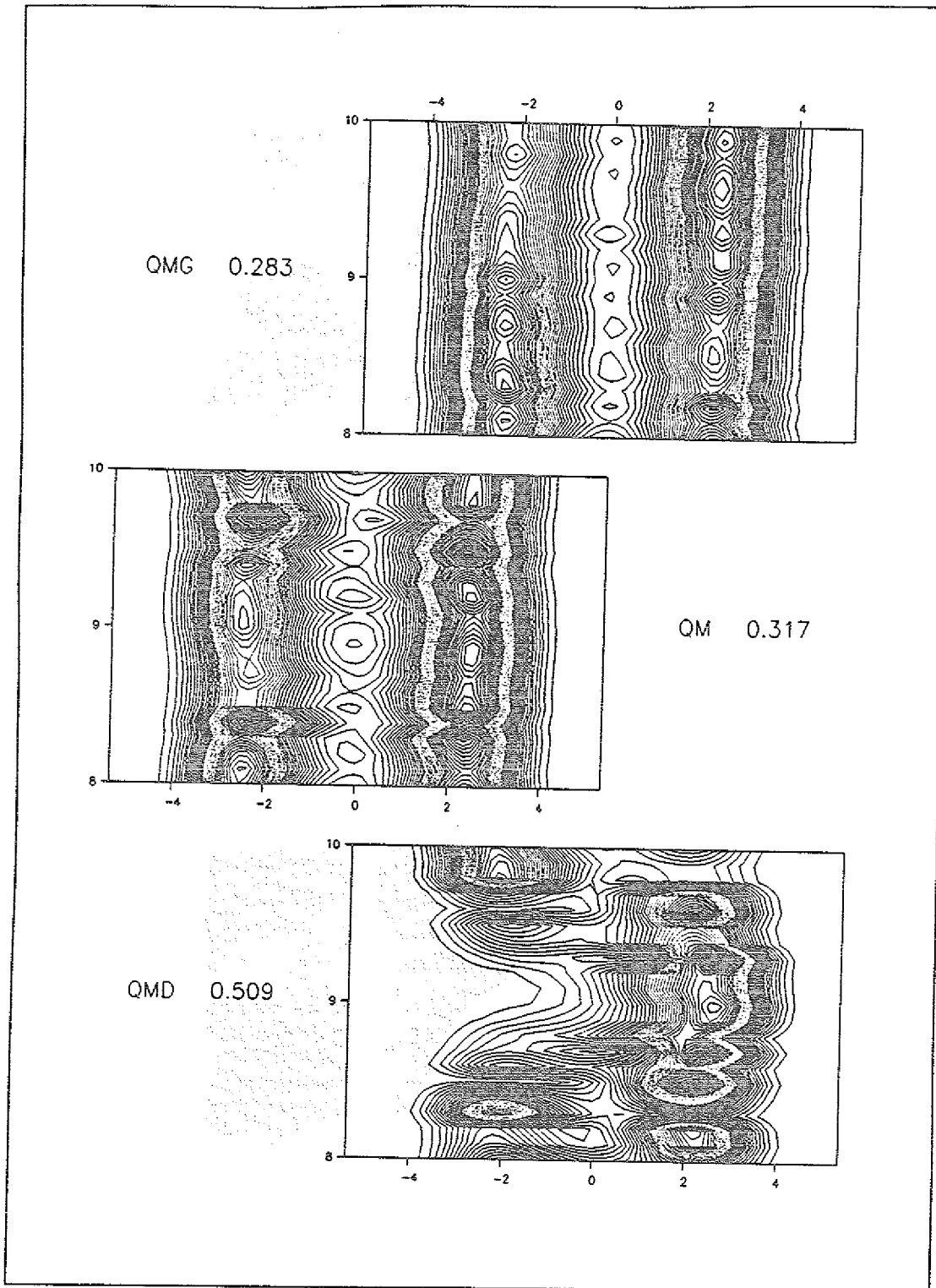


Abbildung C.8: Siehe Abb. 5.26; Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des 'qm'-Systems innerhalb $[8T_{osz}, 10T_{osz}]$ für QM (Mitte), QMG (oben) & QMD (unten); Parameter der Dynamik: $D = 0.9$, $\omega_{rel} = 0.04$, $\hat{c} = 0.06$

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung von Tunnel- & Oszillatorpotential. . . .	17
3.2	Symmetrisches Doppelmuldenpotential des 'qm'-Subsystems . . .	19
3.3	Idealer Tunnelprozeß : Momentaufnahmen von $ \Psi_x ^2(t)$	22
3.4	Energieniveaus im Doppelmuldenpotential	23
3.5	Orte der Potentialminima in Abhängigkeit von der Kopplung $\hat{c}$. .	24
3.6	Startkonfigurationen des Wellenpakets im Parameterfall I	28
3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Ortserwartungswert und Streuung des Tunnelteilchens	30
3.8	WKB: Energieaufspaltung und effektive Teilchenmasse	32
3.9	Startkonfiguration des Wellenpakets im Parameterfall II	35
3.10	Ortserwartungswert, Ortsunschärfe und Aufenthaltswahrschein- lichkeit des Tunnelteilchens	36
3.11	Momentaufnahmen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des 2-dimensionalen Wellenpakets für $\hat{c} = 0.052$	38
3.12	Höhenlinienbild des Gesamtpotentials	39
3.13	Eigenwerte für TOM als Funktion der Kopplung	39
3.14	Erste sechs Eigenfunktionen für $\hat{c} = 0$	40
3.15	'Avoided crossing'	41
3.16	Gewichtsspektrum des Startwellenpakets bei $\hat{c} = 0.052$	44
3.17	Startkonfiguration des Wellenpakets im Parameterfall III	45
3.18	y -Ortserwartungswert und lokales Grundzustandsgewicht	47
3.19	Oszillator-Ortserwartungswert und Ortsunschärfe	50
3.20	Relevantes Eigenwertspektrum	52
4.1	Quantenzahl-Zeitvektor für ein 'trajectory surface hopping'	71
4.2	Übergangswahrscheinlichkeit für einen Sprungprozeß beim 'surface hopping'	76
5.1	Trajektorienverläufe der det-QMD über 10 Oszillatorperioden . .	91
5.2	Trajektorienverläufe für zwei Gruppen von Zeitschritten	92
5.3	Informationsverlust der Trajektorienvorhersage	94
5.4	Zum 'scheinbar adiabatischen Limes': Trajektorienverläufe der det-QMD	96
5.5	Born-Oppenheimer-Kraftfunktion	97

5.6	Fünf mögliche Sprungszzenarien der stochastischen QMD.	100
5.7	Zeitverhalten des Gewichtsanteils des lokalen Grundzustandes . .	103
5.8	QM: Teilsummierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten	104
5.9	$\rho^{det-QMD}(x, t)$ vs. $\rho^{QMG}_{qm}(x, t)$	106
5.10	Lokales BO-Grundzustandsgewicht	108
5.11	Ortsunschärfeverhalten des Oszillators: QM vs. QMG	109
5.12	Gedämpfte y -Erwartungswerte	112
5.13	Abklingzeit der gedämpften Oszillatorauslenkung	113
5.14	y -Trajektorie aus 'gaußverteilten' Anfangsbedingungen	115
5.15	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Oszillators; QM vs. QMG	116
5.16	Zeitabhängigkeit der Oszillatorenergien	118
5.17	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.02$	123
5.18	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.8, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.02$	124
5.19	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.7, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.02$	125
5.20	Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{qm, left}(t)$ des Tunnelteilchens in der linken Potentialmulde	127
5.21	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.03$	130
5.22	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.02, \hat{c} = 0.03$	131
5.23	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.05$	132
5.24	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.02, \hat{c} = 0.05$	133
5.25	Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Tunnelteilchens	135
5.26	Dichten des 'qm'-Systems: $D = 0.9, \omega_{rel} = 0.04, \hat{c} = 0.06$	136
C.1	Farbige Darstellung von 5.17	151
C.2	Farbige Darstellung von 5.18	152
C.3	Farbige Darstellung von 5.19	153
C.4	Farbige Darstellung von 5.21	154
C.5	Farbige Darstellung von 5.22	155
C.6	Farbige Darstellung von 5.23	156
C.7	Farbige Darstellung von 5.24	157
C.8	Farbige Darstellung von 5.26	158

Bibliographie

- [Born27] M. Born, J. R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* [4], **84**, 457-84 (1927).
- [Gam28] G. Gamow. Zur Quantentheorie des Atomkerns. *Z. Phys.* **51**, 204 (1928).
- [Lan32] L. Landau. Zur Theorie der Energieübertragung. II. *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
- [Stue32] E. C. G. Stueckelberg. Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen. *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1932).
- [Zen32] C. Zener. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A137**, 696 (1932).
- [Feyn39] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [Ever52] H. Everett, III. „Relative state“ formulation of quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.* **29** (3), 454 (1952).
- [Trot59] H. F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545 (1959).
- [Merz61] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. New York - London 1961.
- [Blo63] D. I. Blochinzew. *Grundlagen der Quantenmechanik*. Berlin 1963⁴.
- [Cool65] J. W. Cooley, J. W. Tukey. An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series. *Math. of Comput.* **19**, 297 (1965).
- [Shir65] J. H. Shirley. Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time. *Phys. Rev.* **138** (4B), B979, (1965).
- [Lan66] L. D. Landau, E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Bd. 3: *Quantenmechanik*. Berlin 1966².
- [Mar66] R. A. Marcus. On the analytical mechanics of chemical reactions. *Quantum mechanics of linear collisions*. *J. Chem. Phys.* **45** (12), 4493 (1966).
- [Pec66] P. Pechukas, J. C. Light. On the exponential form of time-displacement operators in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* **44** (10), 3897 (1966).

- [Ull66] P. Ullersma. An exactly solvable model for brownian motion. *Physica* **32**, 27 (1966).
- [Coch67] W. T. Cochran, J. W. Cooley et al. What is the fast Fourier transform? *Proc. of the IEEE*. **55** (10), 1664 (1967).
- [Verl67] L. Verlet. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones-Molecules. *Phys. Rev.* **159** (1), 159 (1967).
- [Schi68] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. Tokyo 1968³.
- [Pec69a] P. Pechukas. Time-dependent semiclassical scattering theory. I. Potential scattering. *Phys. Rev.* **181** (1), 166 (1969).
- [Pec69b] P. Pechukas. Time-dependent semiclassical scattering theory. I. Atomic collisions. *Phys. Rev.* **181** (1), 174 (1969).
- [Smit69] F. T. Smith. *Phys. Rev.* **179**, 111 (1969).
- [Pres71] R. K. Preston, J. C. Tully. Effects of surface crossing in chemical reactions: the H_3^+ system. *J. Chem. Phys.* **54** (10), 4297 (1971).
- [Thor71] W. R. Thorson, J. B. Delos, S. A. Boorstein. Studies of the potential-curve crossing problem. I. Analysis of Stueckelberg's method. *Phys. Rev. A*. **4** (3), 1052 (1971).
- [Tull71] J. C. Tully, R. K. Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: the reaction of H^+ with D_2 . *J. Chem. Phys.* **55** (2), 562 (1971).
- [Delo72] J. B. Delos, W. R. Thorson. Studies of the potential-curve-crossing problem. II. General theory and a model for close crossings. *Phys. Rev. A*. **6** (2), 728 (1972).
- [Brig74] E. O. Brigham. *The Fast Fourier Transform*. Englewood Cliffs, N. J. 1974.
- [Hell75] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, **62**(4), 1544 (1975).
- [Flec76] J. A. Fleck Jr., J. R. Morris, M. D. Feit. Time-dependent propagation of high energy laser beams through the atmosphere. *Appl. Phys.* **10**, 129 (1976).
- [Suz76] M. Suzuki. Generalized Trotter's formula and systematic approximants of exponential operators and inner derivations with applications to many-body problems. *Commun. Math. Phys.* **51**, 183 (1976).

- [Tull76] J. C. Tully. Nonadiabatic processes in molecular collisions. In: W.H. Miller (Hg.). Modern theoretical chemistry (Vol 2): Dynamics of molecular collisions. Part B. New York 1976.
- [Bar77] S. R. Barone, M. A. Narcowich, F. J. Narcovich. Floquet theory and applications. *Phys. Rev. A* **15** (3), 1109 (1977).
- [Suz77] M. Suzuki. On the convergence of exponential operators - the Zassenhaus formula, BCH formula and systematic approximants. *Commun. Math. Phys.* **57**, 193-200 (1977).
- [Mill80] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams. Reaction path Hamiltonian for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **72** (1), 99 (1980).
- [Chr81] K. M. Christoffel, J. M. Bowman. Quantum and classical dynamics of a coupled double well oscillator. *J. Chem. Phys.* **74** (9), 5057 (1981).
- [Hell81] E. J. Heller. Frozen gaussians: A very simple semiclassical approximation. *J. Chem. Phys.* **75** (6), 2923 (1981).
- [Feit82] M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comp. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [Cald83] A. O. Caldeira, A. J. Leggett. Quantum Tunneling in a dissipative system. *Annals of Physics* **149**, 374-456 (1983).
- [Rae83] H. de Raedt, B. de Raedt. Application of the generalized Trotter formula. *Phys. Rev. A* **28** (6), 3575 (1983).
- [Feit84] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr. Wave packet dynamics and chaos in the Hénon-Heiles system. *J. Chem. Phys.* **80** (6), 2578 (1984).
- [Hill84] M. Hillary, R. F. O'Connell, M. O. Scully, E. P. Wigner. Distribution functions in physics: fundamentals. *Phys. Rep.* **106** (3), 121-167 (1984).
- [Tal84] H. Tal-Ezer, R. Kosloff. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **81** (9), 3967 (1984).
- [Wolf85] A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney, J. A. Vastano. Determining Lyapunov exponents from a time series. *Physica* **16D**, 285-317 (1985).
- [Cha86] D. Chandler. Roles of classical dynamics and quantum dynamics on activated processes occurring in liquids. *J. Stat. Phys.* **42** (1/2), 49 (1986).
- [Kos86] R. Kosloff, H. Tal-Ezer. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid. *Chem. Phys. Lett.* **127** (3), 223 (1986).

- [Legg87] A. J. Leggett et al. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.* **59** (1), 1 (1987).
- [Rae87] H. de Raedt. Product formula algorithms for solving the time dependent Schrödinger equation. *Comp. Phys. Rep.* **7**, 1-72 (1987).
- [Mak87a] N. Makri, W. H. Miller. Basis set methods for describing the quantum mechanics of a „system“ interacting with a harmonic bath. *J. Chem. Phys.* **86** (3), 1451 (1987).
- [Mak87b] N. Makri, W. H. Miller. Time-dependent self-consistent field (TDSCF) approximation for a reaction coordinate coupled to a harmonic bath: Single and multiple configuration treatments. *J. Chem. Phys.* **87** (10), 5781 (1987).
- [Sell87] A. Selloni, P. Carnevali, R. Car, M. Parinello. Localization, hopping, and diffusion of electrons in molten salts. *Phys. Rev. Lett.* **59** (7), 823 (1987).
- [Kot88] Z. Kotler, A. Nitzan, R. Kosloff. Multiconfiguration time-dependent self-consistent field approximation for curve crossing in presence of a bath. A fast fourier transform study. *Chem. Phys. Lett.* **153**(6), 483 (1988).
- [Raz88] M. Razavy, A. Pimpale. Quantum tunneling: A general study in multi-dimensional potential barriers with and without dissipative coupling. *Phys. Rep.*, **168** (6), 305-370 (1988).
- [Cas89] G. Casati, L. Molinari. 'Quantum Chaos' with time-periodic Hamiltonians. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **98**, 287 (1989).
- [Tak89] K. Takahashi. Distribution functions in classical and quantum mechanics. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **98**, 109-156 (1989).
- [Hal90] D. Halstead, S. Holloway. The influence of potential energy surface topologies on the dissociation of H_2 . *J. Chem. Phys.* **93** (4), 2859 (1990).
- [Kali90] R. K. Kalia, J. Harris. Electron bubbles in a dense Helium gas. *Solid State Comm.* **73** (12), 839 (1990).
- [Lin90] W. A. Lin, L. E. Ballentine. Quantum tunneling and chaos in a driven anharmonic oscillator. *Phys. Rev. Lett.* **65** (24), 2927 (1990).
- [Tull90] J. C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* **93** (2), 1061 (1990).
- [Gro91] F. Grossmann, T. Dittrich, P. Jung, P. Hänggi. Coherent destruction of tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **67** (4), 516 (1991).

- [Harr91] J. Harris, J. Simon, A. C. Luntz, C. B. Mullins, C. T. Rettner. Thermally assisted tunneling: CH_4 Dissociation on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **67** (5), 652 (1991).
- [Lef91] C. Leforestier et al. A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comput. Phys.* **94** (1), 59-80 (1991).
- [Neri91] E. Neria, A. Nitzan, R. N. Barnett, U. Landman. Quantum dynamical simulations of nonadiabatic processes: solvation dynamics of the hydrated electron. *Phys. Rev. Lett.* **67** (8), 1011 (1991).
- [Spa91] B. Space, D. F. Coker. Nonadiabatic dynamics of excited excess electrons in simple fluids. *J. Chem. Phys.* **94** (3), 1976 (1991).
- [Web91a] F. Webster, P. J. Rossky, R. A. Friesner. Nonadiabatic Processes in Condensed Matter: Semi-classical theory and implementation. *Computer Physics Communications.* **63**, 389-414 (1991).
- [Web91b] F. J. Webster et al. Solvation dynamics of the hydrated electron: a nonadiabatic quantum simulation. *Phys. Rev. Lett.* **66** (24), 3172 (1991).

101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

JüI-2676
September 1992
ISSN 0366-0885