

**Numerische Verfahren  
für  
fast adiabatische Quantendynamik**

Dissertation

der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
TOBIAS JAHNKE  
aus Waiblingen

Sommersemester 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 2003

Dekan: Prof. Dr. Herbert Müther

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. Christian Lubich

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Christof Schütte (FU Berlin)

Für Anne Choffrut



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Problemfeld</b>	<b>3</b>
1.1 Molekulare und elektronische Schrödingergleichung . . . . .	3
1.2 Numerische Sichtweise: Probleme und Ziele . . . . .	5
1.3 Transformation . . . . .	7
1.4 Adiabatische und nichtadiabatische Dynamik . . . . .	9
<b>2 Verfahren mit linearer Phasenapproximation</b>	<b>17</b>
2.1 Notation . . . . .	17
2.2 Verfahren 1 . . . . .	18
2.3 Verfahren 2 . . . . .	20
2.4 Verfahren 3 . . . . .	23
2.5 Startschritt . . . . .	25
2.6 Fehleranalyse . . . . .	25
2.7 Numerisches Beispiel . . . . .	28
2.8 Fastkreuzungen aus numerischer Sicht . . . . .	33
2.9 Adaptive Schrittweiten . . . . .	36
<b>3 Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation</b>	<b>40</b>
3.1 Verfahren 4 . . . . .	40
3.2 Verfahren 5 . . . . .	45
3.3 Startschritt . . . . .	48
3.4 Fehleranalyse . . . . .	50
3.5 Numerisches Beispiel . . . . .	51
3.6 Adaptive Schrittweiten? . . . . .	58

<b>4</b>	<b>Verfahren für gemischt quantenklassische Systeme</b>	<b>59</b>
4.1	Quantenklassische Molekulardynamik . . . . .	59
4.2	Umformulierung von QCMD . . . . .	61
4.3	Verfahren für QCMD . . . . .	64
4.4	Fehleranalyse . . . . .	68
4.5	Numerisches Beispiel . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Beweis von Theorem 1: Fehleranalyse für die Verfahren mit linearer Phasenapproximation</b>	<b>73</b>
5.1	Lokaler Fehler . . . . .	74
5.2	Fehlerakkumulation . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Beweis von Theorem 2: Fehleranalyse für die Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation</b>	<b>88</b>
6.1	Beweis für Verfahren 4 . . . . .	88
6.2	Beweis für Verfahren 5 . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Beweis von Theorem 3: Gleichmäßige Wohlgestelltheit der transformierten Version von QCMD</b>	<b>95</b>
7.1	Klassischer Teil . . . . .	96
7.2	Quantenteil . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Beweis von Theorem 4: Stabilität und Fehleranalyse der Verfahren für QCMD</b>	<b>101</b>
8.1	Notation und Fehlerakkumulation . . . . .	101
8.2	Lokaler Fehler . . . . .	103
8.3	Stabilität: Vorüberlegungen . . . . .	106
8.4	Der diskrete Adiabatenansatz . . . . .	107
8.5	Stabilität des klassischen Teils . . . . .	111
8.6	Stabilität des Quantenteils . . . . .	115
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
	<b>Danke</b>	<b>124</b>

# Einleitung

Seit fast einem halben Jahrhundert arbeiten Wissenschaftler aus den verschiedensten Disziplinen daran, das Verhalten von Molekülen in Reaktionen zu simulieren. Dabei wurden eine Reihe von ausgefeilten Methoden entwickelt und einige sehr beachtliche Erfolge erzielt. Viele Probleme konnten jedoch bis heute nicht gelöst werden und sind nach wie vor Gegenstand intensiver Forschung [1].

Obwohl Molekulardynamik eigentlich in der Sprache der Quantenmechanik beschrieben werden sollte, basieren die meisten Simulationen auf Bewegungsgleichungen der Newtonschen Mechanik. Schon relativ einfache Moleküle bestehen nämlich aus so vielen Atomkernen und Elektronen, dass eine volle quantenmechanische Berechnung selbst auf sehr leistungsfähigen Computern unmöglich ist, weil die große Anzahl der Freiheitsgrade jegliche Rechenkapazität sprengt. Daran wird sich in den nächsten Jahrzehnten trotz der raschen Entwicklung auf dem Hardwaresektor aller Voraussicht nach nichts ändern [1, 24, 25].

Die klassische Molekulardynamik liefert in vielen Anwendungen sehr gute Ergebnisse. Bei Prozessen wie Photodissoziation oder Protonentransfer in Enzymen, wo der Quantencharakter des Systems entscheidend zum Vorschein kommt, produziert eine rein klassische Modellierung jedoch zwangsläufig falsche Resultate. Deshalb richtet sich wachsendes Interesse auf die Frage, wie Quanteneffekte in die Simulation einbezogen werden können. Dies erfordert nicht nur die Entwicklung von neuen, komplizierteren Modellen, sondern auch von effektiven numerischen Integratoren, die auf die spezielle Struktur dieser Modelle zugeschnitten sind.

Vielen Ansätzen liegt die Idee zugrunde, Atomkerne klassisch und nur Elektronen quantenmechanisch zu beschreiben. Dies führt auf ein Mehrskalenproblem: Die “Quantenteilchen” bewegen sich auf einer signifikant schnelleren Zeitskala als die deutlich schwereren klassischen Partikel. Folglich stellt die numerische Integration der Quantenbewegung den für die Gesamtrechenkosten kritischen Teil des Problems

dar. Hier muss in der Regel die hochoszillatorische Lösung der sogenannten elektronischen Schrödingergleichung approximiert werden. Verwendet man dazu ein traditionelles Verfahren, so ist man gezwungen, die Schrittweite sehr klein zu halten und einen hohen Rechenaufwand in Kauf zu nehmen. Deshalb geht die vorliegende Arbeit der Frage nach, wie solche quantenklassischen Systeme und insbesondere die elektronische Schrödingergleichung effizient integriert werden können.

Die Arbeit lässt sich in zwei große Teile gliedern. Der erste Teil umfasst die Kapitel 1 bis 4 und beginnt mit einer genaueren Analyse des Problemfelds sowie einer Präzisierung der Ziele. Außerdem wird die elektronische Schrödingergleichung in Kapitel 1 durch eine unitäre Transformation in eine für die Numerik günstigere Form gebracht. Kapitel 2 und 3 beschäftigen sich ausschließlich mit dem Quantenteil des Systems. Hier werden neue Integratoren vorgestellt, welche die Wellenfunktion der elektronischen Schrödingergleichung deutlich effektiver berechnen als herkömmliche Verfahren. Kapitel 4 zeigt, welche zusätzlichen Probleme auftreten, wenn im Rahmen einer gemischt quantenklassischen Modellierung ein nichtlinear gekoppeltes System von einer Newtonschen Bewegungsgleichung und einer elektronischen Schrödingergleichung gelöst werden muss. Jedes der drei Kapitel 2, 3 und 4 bietet neben der Herleitung der entsprechenden Integratoren auch eine Fehleranalyse und ein numerisches Beispiel, das die Qualität der neuen Verfahren demonstriert. Der zweite Teil besteht aus den Beweisen der Hauptresultate. In den Kapiteln 5, 6 und 8 werden die Fehlerabschätzungen aus den Kapiteln 2, 3 und 4 bewiesen, während Kapitel 7 zeigt, dass das gekoppelte System durch die Transformation zu einem gleichmäßig wohlgestellten Problem wird. Im Anhang sind einige mathematische Hilfsmittel zusammengestellt.

# Kapitel 1

## Problemfeld

### 1.1 Molekulare und elektronische Schrödinger- gleichung

*So nett Schrödinger persönlich ist, so merkwürdig find' ich seine Physik.*

Werner Heisenberg in einem Brief an Wolfgang Pauli vom 28.7.1926<sup>1</sup>

Der Zustand eines Moleküls zum Zeitpunkt  $t$  wird in der quantenmechanischen Beschreibung durch eine Wellenfunktion  $\Psi = \Psi(t, x, y)$  dargestellt, wobei  $x \in \mathbb{R}^n$  die Koordinaten der Elektronen und  $y \in \mathbb{R}^d$  die der Atomkerne bezeichnet. Die zeitliche Evolution von  $\Psi$  folgt der *molekularen* Schrödingergleichung

$$i \varepsilon \partial_t \Psi(t, x, y) = \left( -\frac{\varepsilon^2}{2} \Delta_y + \mathcal{H}_{el}(y) \right) \Psi(t, x, y). \quad (1.1)$$

Dabei steht  $\mathcal{H}_{el}(y) = -\frac{1}{2} \Delta_x + V(x, y)$  für den elektronischen Hamiltonoperator mit Potential  $V$ . Der Parameter  $\varepsilon > 0$  wird typischerweise als Quadratwurzel des Massenverhältnisses definiert, und weil die Masse  $m_{nuk}$  der Atomkerne ungleich größer ist als die Masse  $m_{el}$  der Elektronen, nimmt die Konstante  $\varepsilon = \sqrt{m_{el}/m_{nuk}}$  einen kleinen Wert an.<sup>2</sup> Bei Elektron-Ion-Interaktionen liegt das Massenverhältnis beispielsweise in der Größenordnung von  $10^{-4}$ , was  $\varepsilon \approx 10^{-2}$  ergibt.

---

<sup>1</sup> Zitiert nach [29], S. 337f.

<sup>2</sup> Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, dass alle im System auftretenden Atomkerne die gleiche Masse haben.

Leider erfordert eine Simulation mit der vollen molekularen Schrödingergleichung einen so gewaltigen Rechenaufwand, dass nur sehr kleine Systeme rein quantenmechanisch beschrieben werden können. Bei größeren Molekülen muss man die hohe Dimension des Problems durch Übergang zu einem neuen Modell auf ein technisch handhabbares Maß reduzieren. Daher betrachtet man die Atomkerne oft als klassische Partikel, die sich gemäß einer Newtonschen Bewegungsgleichung entlang einer Trajektorie  $t \mapsto y(t)$  bewegen. Die Elektronen bleiben dagegen “Quantenteilchen” und werden weiterhin durch eine Schrödingergleichung und deren Wellenfunktion repräsentiert. Diese *elektronische* Schrödingergleichung lautet

$$i\dot{\psi}(t) = \frac{1}{\varepsilon} H(y(t))\psi(t). \quad (1.2)$$

Der Hamiltonoperator hat nach einer geeigneten Approximation die Form einer von der Position der Kerne abhängigen Matrix  $H(y) \in \mathbb{R}^{N \times N}$ , die für jedes  $y \in \mathbb{R}^d$  reell und symmetrisch ist. Entsprechend wird die Wellenfunktion zu einem zeitabhängigen Vektor  $\psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}^N$ .

Die Reduktion des Systems auf einen klassischen und einen quantenmechanischen Teil kann auf verschiedene Arten erfolgen. Deshalb existieren in der Literatur mehrere quantenklassische Modelle, von denen zwei zur Illustration kurz skizziert werden sollen.

### Beispiel 1: QCMD (*quantum-classical molecular dynamics*)

In dem als QCMD bezeichneten Modell [4, 5, 9, 24, 25]

$$(\text{QCMD}) \quad \begin{cases} M\ddot{y} &= -\nabla_y(\psi^* H(y)\psi) \\ i\dot{\psi} &= \frac{1}{\varepsilon} H(y)\psi \end{cases}$$

wird die klassische Dynamik von einem “gemittelten” Kraftfeld erzeugt. Als Kraft verwendet man dabei einen Erwartungswert, in den die Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte eingeht. Da umgekehrt die Matrix  $H(y)$  in der Schrödingergleichung von der Position der Kerne abhängt, führt dies auf ein nichtlinear gekoppeltes System von Differentialgleichungen. Dabei ist die Massematrix  $M$  eine Diagonalmatrix, welche die Massen der Atomkerne als Einträge enthält.

### Beispiel 2: Surface hopping

Bei diesem Ansatz [9, 24, 31, 32] betrachtet man für jedes klassische Teilchen ein ganzes Ensemble von Trajektorien, die jeweils eine Differentialgleichung der Form

$$M\ddot{y} = -\nabla_y \lambda_j(y) \quad (1.3)$$

erfüllen, wobei  $\lambda_j(y)$  der  $j$ -te Eigenwert des Hamiltonians  $H(y)$  und  $M$  wie zuvor die Massematrix ist. Die Kraft in der klassischen Dynamik hängt also immer nur von einem Zustand (d.h. von einem Eigenwert) ab. Dieser Zustand wird stochastisch bestimmt. Dazu löst man die elektronische Schrödingergleichung (1.2) und berechnet die Koeffizienten der Wellenfunktion bezüglich der Eigenbasis. Die Quadrate der Absolutbeträge dieser Koeffizienten werden dann als Wahrscheinlichkeiten interpretiert, mit denen per Zufallsexperiment entschieden wird, ob das Teilchen vom  $j$ -ten in den  $k$ -ten Zustand überwechselt. In diesem Fall ersetzt man in der klassischen Differentialgleichung  $\nabla_y \lambda_j(y)$  durch  $\nabla_y \lambda_k(y)$ .

Der Übergang von der vollen molekularen Schrödingergleichung (1.1) zu einem wie auch immer strukturierten Modell ist natürlich ein Approximationsschritt, bei dem Informationen verloren gehen. Dies wirft wichtige Fragen zur Aussagekraft und Genauigkeit des Modells auf. Diese Fragen sollen jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert werden, weil in ihrem Zentrum ein anderes Problem steht: die numerische Lösung der Differentialgleichungen. Für die Numerik liegt die größte Schwierigkeit in der Approximation des Quantenteils. In beiden obigen Beispielen, aber auch in anderen Modellen muss die elektronische Schrödingergleichung (1.2) integriert werden, und dies ist – abgesehen von den Auswertungen des Hamiltonians – der rechnerisch aufwendigste Schritt. Da man die Gesamtrechnenzeit durch eine schnelle Berechnung der Wellenfunktion deutlich verkürzen könnte, sollen in dieser Dissertation effiziente numerische Integratoren für die elektronische Schrödingergleichung entwickelt und analysiert werden.

## 1.2 Numerische Sichtweise: Probleme und Ziele

Zunächst nehmen wir an, dass die klassische Trajektorie  $t \mapsto y(t)$  bekannt sei,

weil sie entweder *a priori* oder parallel zur Wellenfunktion berechnet wird.<sup>3</sup> Der ursprünglich positionsabhängige Hamiltonian  $H(y)$  kann nun als eine zeitabhängige Funktion  $t \mapsto H(y(t))$  betrachtet werden, die wir – mit einem leichten Verstoß gegen die Konventionen der Notation – der Einfachheit halber mit  $H(t)$  bezeichnen. Die elektronische Schrödingergleichung (1.2) lautet damit

$$i\dot{\psi}(t) = \frac{1}{\varepsilon}H(t)\psi(t). \quad (1.4)$$

Die Schwierigkeit beim Lösen von (1.4) besteht darin, dass die Wellenfunktion  $\psi(t)$  bei kleinem Massenverhältnis stark oszilliert. Diese Oszillationen entstehen durch den kleinen Parameter  $\varepsilon$ , der im Nenner der Ableitung auftritt. Die Geschwindigkeit der Oszillation verhält sich umgekehrt proportional zu  $\varepsilon$ , wird also für  $\varepsilon \rightarrow 0$  immer schneller. Um die Abhängigkeit vom Wert des Parameters  $\varepsilon$  zu verdeutlichen, wird die Lösung von (1.4) im Folgenden mit  $\psi_\varepsilon(t)$  bezeichnet.

Wer für die Approximation von  $\psi_\varepsilon(t)$  einen Standardlöser wie z.B. die exponentielle Mittelpunktsregel oder ein Runge-Kutta-Verfahren benutzt, muss die Zeitschrittweite  $h$  so klein wählen, dass jede Oszillation durch viele Schritte aufgelöst wird. Dieses Vorgehen erfordert jedoch in praktischen Anwendungen einen enormen Rechenaufwand, weil  $H(t)$  in jedem Schritt mindestens einmal ausgewertet werden muss und dies in der Regel mit hohen Rechenkosten verbunden ist. Auch die Verfahren, die in den letzten Jahren für Gleichungen vom Typ (1.4) vorgeschlagen wurden [2, 14, 15, 16, 18], produzieren nur bei kleiner Schrittweite  $h \ll \varepsilon$  zufriedenstellende Ergebnisse oder verlangen in jedem Zeitschritt viele teure Auswertungen des Hamiltonians. Deshalb ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, neue numerische Integratoren zu entwickeln, welche die folgenden Kriterien erfüllen.

- Das Verfahren soll auch dann noch präzise Resultate liefern, wenn die Schrittweite so groß gewählt wird, dass zwischen zwei Approximationen eine oder mehrere vollständige Oszillationen der exakten Lösung liegen. Mit anderen Worten: Nicht erst ab  $h \ll \varepsilon$ , sondern bereits für  $h \geq \varepsilon$  muss die Genauigkeit ein akzeptables Niveau erreichen.
- Der Approximationsfehler soll durch  $Ch^2$  mit einer von  $\varepsilon$  unabhängigen Konstanten  $C$  beschränkt sein.

---

<sup>3</sup>Kapitel 4 wird sich detailliert mit den Schwierigkeiten beschäftigen, die im Fall des QCMD-Modells durch die gleichzeitige Berechnung von  $y(t)$  und  $\psi(t)$  entstehen.

- Das Verfahren soll pro Zeitschritt nur eine Auswertung von  $H(t)$  benötigen.
- Das Verfahren soll zeitsymmetrisch sein.

Um dieses Ziel zu erreichen muss die besondere mathematische Struktur des Problems ausgenutzt werden. Dazu sind einige Vorarbeiten notwendig.

### 1.3 Transformation

Es wird sich als günstiger erweisen, bei der Herleitung neuer Verfahren nicht von der elektronischen Schrödingergleichung (1.4) auszugehen, sondern die Differentialgleichung zuerst in eine für die Numerik vorteilhaftere Form zu überführen. Dabei kann man ausnutzen, dass  $H(t)$  symmetrisch ist und daher mittels einer orthogonalen Matrix  $Q(t)$  diagonalisiert werden kann:

$$H(t) = Q(t)\Lambda(t)Q(t)^T, \quad \Lambda(t) = \text{diag}(\lambda_k(t)). \quad (1.5)$$

Der Einfachheit halber soll zunächst angenommen werden, dass die Matrizen  $Q(t)$  und  $\Lambda(t)$  als Funktionen der Zeit “genügend oft” stetig differenzierbar sind. Diese Annahme wird später konkretisiert. Im Folgenden bezeichne  $\Phi(t)$  das Integral über die Eigenwerte, d.h.

$$\Phi(t) = \int_{t_0}^t \Lambda(s) ds, \quad \Phi = \text{diag}(\phi_j). \quad (1.6)$$

Durch die unitäre Transformation

$$Q(t)^T \psi_\varepsilon(t) = \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)\right) \eta_\varepsilon(t) \quad (1.7)$$

kann man nun eine Funktion  $\eta_\varepsilon(t)$  definieren, die bis auf die oszillierende Phase  $\exp(-i\Phi(t)/\varepsilon)$  dem Koeffizientenvektor von  $\psi_\varepsilon(t)$  bezüglich der Eigenbasis von  $H(t)$  entspricht. Das Einsetzen der Transformation (1.7) in die ursprüngliche Schrödingergleichung (1.4) ergibt nach kurzer Rechnung die Differentialgleichung

$$\dot{\eta}_\varepsilon(t) = \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)\right) W(t) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)\right) \eta_\varepsilon(t), \quad (1.8)$$

deren rechte Seite aus einer von zwei oszillierenden Exponentialen eingerahmten Matrix  $W(t) = \dot{Q}^T(t)Q(t)$  besteht. Wegen

$$0 = \frac{d}{dt}I = \frac{d}{dt}(Q^T(t)Q(t)) = W(t) + W^T(t)$$

ist  $W(t)$  zu jedem Zeitpunkt schiefsymmetrisch und damit konstant Null auf der Diagonalen.

Was spricht aus der Sicht der Numerik dafür, die Schrödingergleichung zu transformieren und anstelle von  $\psi_\varepsilon(t)$  die Funktion  $\eta_\varepsilon(t)$  zu berechnen?

- Die rechte Seite der elektronischen Schrödingergleichung (1.4) wird für  $\varepsilon \rightarrow 0$  unbeschränkt, weil das Massenverhältnis im Nenner auftritt. In der neuen Differentialgleichung (1.8) dagegen steht  $\varepsilon$  nur im Argument der Exponentialmatrizen. Das führt zwar dazu, dass die rechte Seite von (1.8) für schwindendes  $\varepsilon$  immer schneller oszilliert, doch weil die Exponentiale unitäre Matrizen sind, bleibt die Ableitung von  $\eta_\varepsilon$  gleichmäßig beschränkt. In diesem Sinne ist  $\eta_\varepsilon(t)$  "glatter" als  $\psi_\varepsilon(t)$ , und es erscheint vorteilhaft für die Numerik, mit (1.8) anstelle von (1.4) zu arbeiten.
- Falls sich die Diagonalisierung (1.5) glatt in der Zeit verhält, bewegt sich die Lösung von (1.8) innerhalb einer Umgebung der Größenordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  um den Startwert, d.h. es gilt  $\eta_\varepsilon(t) = \eta_\varepsilon(t_0) + \mathcal{O}(\varepsilon)$ . Diese Gesetzmäßigkeit, die im nächsten Abschnitt hergeleitet wird (vgl. 1.4.1), liefert ein weiteres Argument für die Transformation des Problems, denn während die Wellenfunktion  $\psi_\varepsilon(t)$  auf einer Skala von  $\mathcal{O}(1)$  oszilliert, beschreibt  $\eta_\varepsilon(t)$  gewissermaßen Korrekturen der Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ .
- Die rechte Seite von (1.8) hat zwar eine kompliziertere Gestalt, bietet dafür jedoch den Vorteil, dass hier die langsamen und schnellen Bewegungen getrennt sind: Im Gegensatz zu den oszillierenden Phasen verändert sich  $W$  typischerweise nur langsam. Es ist insbesondere hilfreich, dass die schnellen Freiheitsgrade in Form von Exponentialfunktionen auftreten.

Obwohl es also mehrere gute Gründe gibt, bei der Konstruktion numerischer Verfahren von der transformierten Gleichung (1.8) auszugehen, soll hier nicht der Eindruck entstehen, dass alle Schwierigkeiten nun schon überwunden seien. Der kleine Parameter  $\varepsilon$  ist nicht verschwunden, sondern verursacht nach wie vor schnelle Oszillationen.

Deshalb muss auch die neue Differentialgleichung mit einer sehr kleinen Schrittweite und vielen Zeitschritten approximiert werden, wenn ein Standardverfahren verwendet wird. Später wird sich herausstellen, dass (1.8) in gewissen Situationen sogar Nachteile gegenüber (1.4) aufweist (vgl. Abschnitt 2.8). Schließlich soll hier nicht verschwiegen werden, dass der Preis für die Transformation in einer Diagonalisierung von  $H(t)$  besteht, die in jedem Zeitschritt berechnet werden muss. Falls die Matrix  $H(t)$  groß und eine vollständige Diagonalisierung nicht durchführbar ist, genügt es unter Umständen, den von den Eigenvektoren der wesentlichen Eigenwerte aufgespannten Teilraum zu betrachten. Eine solche partielle Diagonalisierung führt auf ein zu (1.8) ähnliches Problem [20]. Die Motivation für dieses Vorgehen liefert der sogenannte Adiabatensatz, der im nächsten Abschnitt (vgl. 1.4.1) diskutiert wird.

## 1.4 Adiabatische und nichtadiabatische Dynamik

Da die Transformation (1.7) auf der Diagonalisierung von  $H(t)$  beruht, beeinflusst das qualitative Verhalten der Eigenwerte und Eigenvektoren die “Natur” der Lösung von (1.8). Zwei Fälle müssen dabei unterschieden werden: Die *adiabatische* und die *nichtadiabatische* Situation. Leider wird der Begriff “adiabatisch” in Mathematik, Physik und Chemie mit teilweise völlig verschiedenen Bedeutungen gebraucht. Was in der vorliegenden Arbeit darunter zu verstehen ist, soll nun geklärt und veranschaulicht werden.

### 1.4.1 Der Adiabatensatz

Integriert man (1.8) von einem Startzeitpunkt  $t_0$  bis  $t$ , so ergibt dies

$$\eta_\varepsilon(t) - \eta_\varepsilon(t_0) = \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}\Phi(s)\right) W(s) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(s)\right) \eta_\varepsilon(s) ds.$$

Wenn man diese vektorielle Gleichung eintragsweise betrachtet, den Term

$$1 = \frac{i}{\varepsilon}(\lambda_j(s) - \lambda_k(s)) \cdot \frac{\varepsilon}{i} \frac{1}{(\lambda_j(s) - \lambda_k(s))} \quad (j \neq k)$$

einschiebt und partiell integriert, erhält der  $j$ -te Eintrag des Vektors die Form

$$\begin{aligned}
\eta_\varepsilon^{(j)}(t) - \eta_\varepsilon^{(j)}(t_0) &= \sum_{k=1}^N \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}(\phi_j(s) - \phi_k(s))\right) W_{jk}(s) \eta_\varepsilon^{(k)}(s) ds \\
&= \frac{\varepsilon}{i} \sum_{k=1}^N \left[ \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}(\phi_j(s) - \phi_k(s))\right) \frac{W_{jk}(s)}{\lambda_j(s) - \lambda_k(s)} \eta_\varepsilon^{(k)}(s) \right]_{s=t_0}^t \\
&\quad - \frac{\varepsilon}{i} \sum_{k=1}^N \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}(\phi_j(s) - \phi_k(s))\right) \frac{d}{d\theta} \left( \frac{W_{jk}(\theta)}{\lambda_j(\theta) - \lambda_k(\theta)} \eta_\varepsilon^{(k)}(\theta) \right) \Big|_{\theta=s} ds.
\end{aligned}$$

Für die Lösung von (1.8) gilt also

$$\eta_\varepsilon(t) = \eta_\varepsilon(t_0) + \mathcal{O}(\varepsilon) \quad (1.9)$$

gleichmäßig auf kompakten Zeitintervallen, falls die Voraussetzungen

$$\left\| \frac{W_{jk}(t)}{\lambda_j(t) - \lambda_k(t)} \right\| = \mathcal{O}(1), \quad \left\| \frac{d}{dt} \left( \frac{W_{jk}(t)}{\lambda_j(t) - \lambda_k(t)} \right) \right\| = \mathcal{O}(1) \quad (1.10)$$

für alle  $t \in [t_0, t_{end}]$  und  $j, k = 1, \dots, N$  mit  $j \neq k$  gegeben sind. Dies führt auf die beiden folgenden Bedingungen:

**(Adia1) Keine Eigenwertkreuzungen:** Die Eigenwerte von  $H(t)$  als Funktionen der Zeit kreuzen sich nicht und bleiben getrennt. Es gibt also eine von  $\varepsilon$  unabhängige Schranke  $dist(\Lambda) > 0$  derart, dass für jedes Eigenwertpaar  $\lambda_k$  und  $\lambda_l$  mit  $k \neq l$  gilt:

$$|\lambda_k(t) - \lambda_l(t)| \geq dist(\Lambda) \quad \forall t \in [t_0, t_{end}].$$

**(Adia2) Glatte Diagonalisierung:** Die Matrizen  $W(t)$ ,  $\dot{W}(t)$  und  $\dot{\Lambda}(t)$  haben eine von  $\varepsilon$  unabhängige Schranke  $C$ , d.h.

$$\|W(t)\| \leq C, \quad \|\dot{W}(t)\| \leq C, \quad \|\dot{\Lambda}(t)\| \leq C \quad \forall t \in [t_0, t_{end}].$$

Aus (1.9) folgt der sogenannte Adiabatensatz (*quantum-adiabatic theorem*), ein Resultat von Born und Fock [3] aus den Pioniertagen der Quantenmechanik: Stellt man die Lösung  $\psi_\varepsilon(t)$  von (1.4) in der Eigenbasis von  $H(t)$  dar, so sind die Absolutbeträge der (zeitabhängigen) Koeffizienten unter den obigen Voraussetzungen adiabatische Invarianten, d.h. sie konvergieren für  $\varepsilon \rightarrow 0$  gegen feste (zeitunabhängige) Werte.<sup>4</sup> Diese Beobachtung diente bereits im vorherigen Abschnitt als Argument für die Transformation, doch es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass wir nicht am

<sup>4</sup>Mehr zum Thema der adiabatischen Entkopplung findet man in [30].

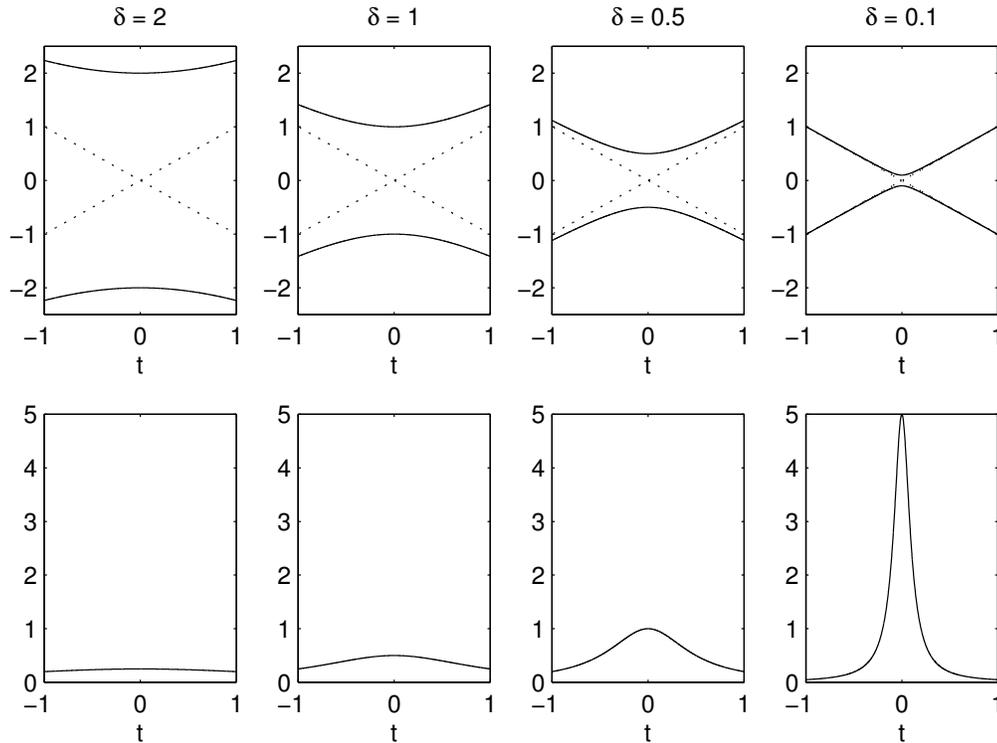


Abbildung 1.1: Obere Reihe: Eigenwerte  $\lambda_1(t)$  und  $\lambda_2(t)$  sowie Asymptoten  $h_{11}(t) = t$  und  $h_{22}(t) = -t$  (gestrichelt) für  $\delta = 2, 1, 0.5, 0.1$  (von links nach rechts). Untere Reihe:  $\|W(t)\|$  für dieselben Werte von  $\delta$ .

Limes der Lösung von (1.4) oder (1.8) für  $\varepsilon \rightarrow 0$  interessiert sind, sondern dass die Lösung für ein beliebig kleines, aber fest gewähltes  $\varepsilon$  berechnet werden soll. Der Adiabatsatz als rein theoretisches Resultat hilft dabei nicht.

### 1.4.2 Ein Modellproblem

Die Abhängigkeit der Lösung  $\eta_\varepsilon(t)$  vom Verhalten der Diagonalisierung lässt sich an einem einfachen Beispiel demonstrieren. Sei  $H(t)$  die von einem Parameter  $\delta > 0$  abhängige  $2 \times 2$ -Matrix

$$H(t) = \begin{pmatrix} t & \delta \\ \delta & -t \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

mit der Diagonalisierung

$$\Lambda(t) = \begin{pmatrix} \sqrt{t^2 + \delta^2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{t^2 + \delta^2} \end{pmatrix}, \quad (1.12)$$

$$Q(t) = \begin{pmatrix} \cos(\varsigma(t)) & -\sin(\varsigma(t)) \\ \sin(\varsigma(t)) & \cos(\varsigma(t)) \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

$$\varsigma(t) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{t}{\delta}\right). \quad (1.14)$$

Die obere Zeile in Abbildung 1.1 zeigt, dass die Eigenwerte von  $H(t)$  bis zum Zeitpunkt  $t = 0$  aufeinander zulaufen und sich dann wieder trennen. Dabei verhalten sie sich für  $t \rightarrow \pm\infty$  asymptotisch wie die Diagonaleinträge von  $H(t)$ . Der minimale Abstand der Eigenwerte beträgt  $\lambda_1(0) - \lambda_2(0) = 2\delta$ . Ist  $\delta$  klein (z.B.  $\delta = 0.1$ ), so wird eine solche Situation als *Fastkreuzung* oder *vermiedene Kreuzung* der Eigenwerte (*avoided eigenvalue crossing*) bezeichnet, denn während sich die Asymptoten in 0 schneiden, vermeiden die Eigenwerte die Kreuzung, indem sie zur jeweils anderen Asymptote überwechseln. Für große Werte von  $\delta$  (z.B.  $\delta = 2$ ) bleiben die Eigenwerte immer deutlich getrennt, sodass man nicht mehr von einer Fastkreuzung sprechen kann.

Die Matrix  $W(t)$  aus der transformierten Differentialgleichung lautet

$$W(t) = -\frac{\delta}{2(\delta^2 + t^2)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Bei großen Werten von  $\delta$  bleibt die Norm von  $W(t)$  also klein, doch für  $\delta \ll 1$  wächst sie in der Umgebung der Fastkreuzung bei  $t = 0$  plötzlich an und erreicht ein Maximum von  $1/2\delta$  (vgl. Abbildung 1.1, untere Zeile).

Betrachten wir nun das Verhalten der Lösung von (1.8) auf dem Intervall  $[-1, 1]$  in den beiden Fällen  $\delta = 0.1$  und  $\delta = 2$ . Dabei sei  $\eta_\varepsilon(-1) = (5 - 3i, 2 + i)^T / \sqrt{39}$  der Startwert und  $\varepsilon = 0.01$ . Hier und in späteren Beispielen wird meist nur der erste Eintrag  $\eta_\varepsilon^{(1)}(t)$  der vektorwertigen Funktion  $\eta_\varepsilon(t)$  abgebildet, da sich die anderen Einträge qualitativ ähnlich verhalten.

### Beispiel I: $\delta = 2$

Für  $\delta = 2$  sind die Voraussetzungen (Adia1) und (Adia2) klar erfüllt, denn es gilt  $|\lambda_k(t) - \lambda_l(t)| \geq 4$ ,  $|\dot{\lambda}_k(t) - \dot{\lambda}_l(t)| \leq 2$ ,  $\|W(t)\| \leq 0.25$  und  $\|\dot{W}(t)\| \leq 0.1$  (vgl.

Abbildung 1.1). Deshalb scheinen Real- und Imaginärteil der exakten Lösung konstant zu bleiben, wenn man sie auf einer Skala von  $\mathcal{O}(1)$  abbildet wie in Abbildung 1.2. Erst in den beiden unteren Schaubildern, wo ein Ausschnitt des Intervalls vergrößert dargestellt ist, kann man erkennen, dass die Einträge von  $\eta_\varepsilon(t)$  – wie von (1.9) vorhergesagt – innerhalb eines Rahmens von  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  oszillieren.

### Beispiel II: $\delta = \sqrt{\varepsilon} = 0.1$

Bei dieser Wahl von  $\delta$  sind die Schranken in (Adia1) und (Adia2) so klein bzw. groß, dass (1.10) nicht mehr erfüllt ist. Dies hat deutliche Auswirkungen auf das Verhalten der Lösung, denn zusätzlich zu den Oszillationen auf der kleinen Skala finden im Bereich der Fastkreuzung nun sogenannte *nichtadiabatische Übergänge* statt: Die Lösung verlässt bei  $t \approx 0$  ihre  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ -Umgebung, springt auf ein neues Niveau und bleibt dort, sobald sich die Eigenwerte nach der Fastkreuzung wieder trennen. Im Gegensatz zu den winzigen Oszillationen sind diese Übergänge auf der großen Skala sichtbar.

Der Begriff *avoided eigenvalue crossing* suggeriert, dass allein das Verhalten der Eigenwerte die nichtadiabatischen Übergänge verursacht. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie das Beispiel

$$H(t) = \begin{pmatrix} t^2 + \delta & 0 \\ 0 & -t^2 - \delta \end{pmatrix} = \Lambda(t), \quad Q(t) = I$$

zeigt. Auch hier nähern sich die Eigenwerte bis zu einem minimalen Abstand von  $2\delta$  an, doch wegen  $W(t) = \dot{Q}^T(t)Q(t) = 0$  besitzt (1.8) nur die konstante Lösung  $\eta_\varepsilon(t) \equiv \eta_\varepsilon(t_0)$ , d.h. es treten insbesondere keine nichtadiabatischen Übergänge auf. Für solche Effekte ist das plötzliche Anwachsen von  $\|W(t)\|$ , d.h. das Verhalten der *Eigenbasis* mindestens genauso entscheidend wie das Verhalten der *Eigenwerte*.

### 1.4.3 Die Landau-Zener-Formel

Fast- oder tatsächliche Kreuzungen der Eigenwerte und die damit verbundenen nichtadiabatischen Übergänge sind in Physik und Chemie von großer Bedeutung<sup>5</sup>,

---

<sup>5</sup> In der Physik und Chemie werden meist die Begriffe *conical intersection* oder *energy level crossing* verwendet.

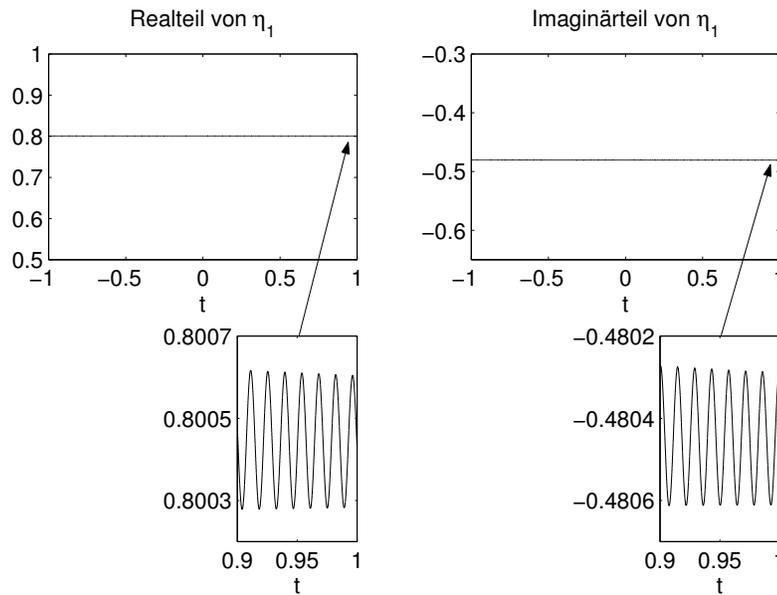


Abbildung 1.2: Exakte Lösung für  $\delta = 2$ . Links der Realteil, rechts der Imaginärteil von  $\eta_\varepsilon^{(1)}(t)$ . Die Vergrößerungen (unten) zeigen, dass die Lösung innerhalb eines Bereichs von  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  oszilliert.

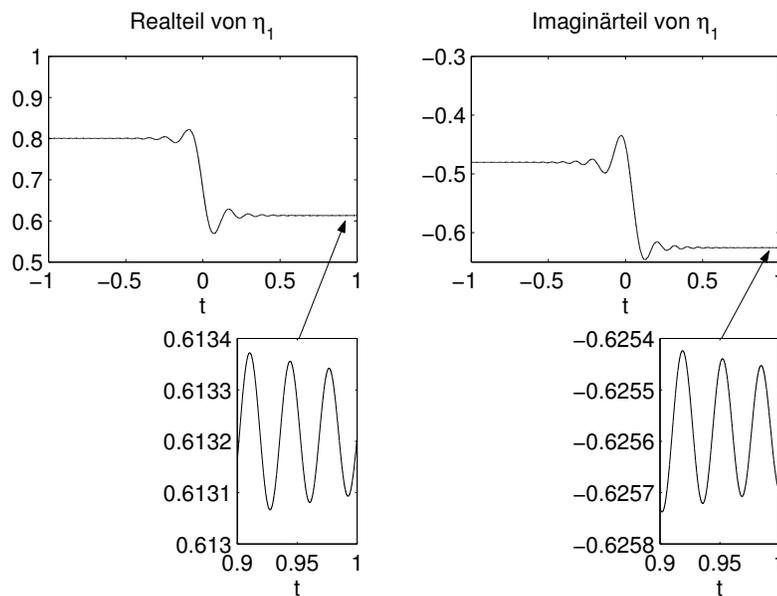


Abbildung 1.3: Exakte Lösung für  $\delta = 0.1$ . Links der Realteil, rechts der Imaginärteil von  $\eta_\varepsilon^{(1)}(t)$ . Im Bereich der Fastkreuzung um  $t = 0$  finden nichtadiabatische Übergänge auf der großen Skala statt, wohingegen die schnellen Oszillationen wie zuvor erst in der Vergrößerung (unten) zu erkennen sind.

weil sie eine Vielzahl von Prozessen modellieren [33], doch auch für den Mathematiker stellen sie ein interessantes Problem dar, das seit den Anfängen der Quantenmechanik bis zum heutigen Tag Gegenstand intensiver Forschung ist [7, 10, 11, 22, 28, 34].

Eines der bekanntesten und wichtigsten Resultate in diesem Bereich ist die bereits 1932 von Landau und Zener unabhängig voneinander entdeckte Landau-Zener-Formel [22, 34]. Angewandt auf das Modellproblem aus Abschnitt 1.4.2 besagt sie: Falls die beiden Einträge des Startwerts vor der Fastkreuzung die Absolutbeträge

$$|\eta_\varepsilon^{(1)}(-\infty)|^2 = 1, \quad |\eta_\varepsilon^{(2)}(-\infty)|^2 = 0$$

haben, so gilt nach der vermiedenen Kreuzung

$$|\eta_\varepsilon^{(1)}(+\infty)|^2 = 1 - P, \quad |\eta_\varepsilon^{(2)}(+\infty)|^2 = P$$

mit einer Übergangswahrscheinlichkeit  $P$ , die näherungsweise durch

$$P = \exp\left(-\pi \frac{\delta^2}{\varepsilon}\right)$$

gegeben ist. Nach Abbildung 1.4, welche die Funktion  $P(x) = \exp(-\pi x)$  zeigt, sind für  $\delta < \sqrt{\varepsilon}$  bis  $\delta \approx \sqrt{\varepsilon}$  deutliche Übergänge zu erwarten. Allgemeinere und mathematisch präziser formulierte Varianten der Landau-Zener-Formel sowie die entsprechenden Beweise findet man in [11] und [7].

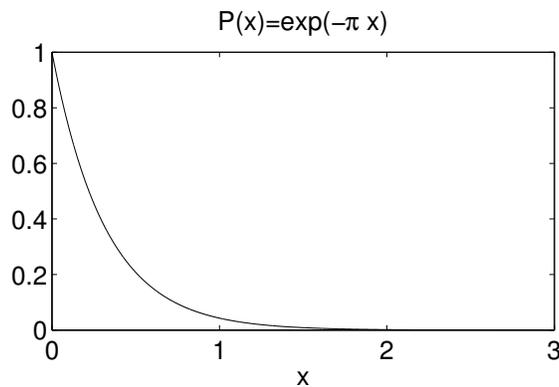


Abbildung 1.4: Übergangswahrscheinlichkeit  $P(x) = \exp(-\pi x)$ .

Die Landau-Zener-Formel kann als komplementäres Resultat zum Adiabatensatz aufgefasst werden. Während der Adiabatensatz bzw. (1.9) für festes  $\delta$  und  $\varepsilon \rightarrow 0$  eine Aussage über die Konvergenz gegen den adiabatischen Limes macht, beschreibt die Landau-Zener-Formel die Abweichung von eben diesem Limes bei festem  $\varepsilon$  und  $\delta \rightarrow 0$ .

#### 1.4.4 Zusammenfassung

*Adiabatisch* bezeichnet im Folgenden eine Situation, in der die Schranken in (Adia1) und (Adia2) hinreichend groß bzw. klein gewählt werden können, sodass (1.10) und damit (1.9) gilt. Falls dies nicht der Fall ist und die Lösung  $\eta_\varepsilon(t)$  deutliche Übergänge auf der großen Skala zeigt wie in Abbildung 1.3, soll dies *nichtadiabatisch* genannt werden. Eine überwiegend adiabatische Evolution, die nur von wenigen kurzen nichtadiabatischen Abschnitten unterbrochen wird, heißt *fast adiabatisch*. Das Modellproblem aus Abschnitt 1.4.2 verhält sich also für  $\delta \gg \sqrt{\varepsilon}$  adiabatisch, ab  $\delta \approx \sqrt{\varepsilon}$  dagegen nichtadiabatisch. Diese Begriffsbestimmung ist natürlich keine streng mathematische Definition. Eine solche wäre auch gar nicht sinnvoll, weil die Grenzen zwischen adiabatisch und nichtadiabatisch fließend sind.

# Kapitel 2

## Verfahren mit linearer Phasenapproximation

Die Transformation (1.7) ist an sich keine neue Idee. Sie taucht in der chemischen Literatur vor allem im Zusammenhang mit sogenannten *surface-hopping*-Methoden auf (vgl. [9, 32]). Allerdings wurden zur Lösung der neuen Differentialgleichung (1.8) stets herkömmliche Verfahren mit einer winzigen Schrittweite  $h \ll \varepsilon$  benutzt, was einen gewaltigen Rechenaufwand erfordert. Dass die Transformation des Problems die Konstruktion von wesentlich effektiveren Zeitintegratoren ermöglicht, wurde bisher nicht erkannt. Solche Integratoren sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden. Dabei ist es aufschlussreich, von einem sehr simplen Verfahren auszugehen und dieses nach und nach zu verfeinern.

### 2.1 Notation

Von nun an sei  $E(\Phi) = (e_{kl}(\Phi))_{k,l}$  die Matrix mit den Einträgen

$$e_{kl}(\Phi) = \begin{cases} \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}(\phi_k - \phi_l)\right) & \text{falls } k \neq l, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.1)$$

Damit kann die transformierte Differentialgleichung (1.8) in der Form

$$\dot{\eta}(t) = \left(E(\Phi(t)) \bullet W(t)\right)\eta(t) \quad (2.2)$$

geschrieben werden, wobei  $\bullet$  für die eintragsweise Multiplikation von Matrizen steht. In der Bezeichnung der Lösung  $\eta_\varepsilon(t)$  wird der Index  $\varepsilon$  künftig weggelassen. Weiter seien  $D(\Lambda)$  und  $D^-(\Lambda)$  Matrizen mit den Einträgen

$$d_{kl}(\Lambda) = \lambda_k - \lambda_l, \quad d_{kl}^-(\Lambda) = \begin{cases} (\lambda_k - \lambda_l)^{-1} & \text{falls } k \neq l, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Demnach ist  $D^-(\Lambda)$  *nicht* die Inverse von  $D(\Lambda)$ , doch es gilt  $D(\Lambda) \bullet D^-(\Lambda) \bullet M = M$  für jede Matrix  $M$  mit  $\text{diag}(M) = 0$ . Diese Definitionen übertragen sich in offensichtlicher Weise, falls  $\Phi$  oder  $\Lambda$  durch eine andere Diagonalmatrix ersetzt werden.

## 2.2 Verfahren 1

Die Schrittweite  $h$  sei so gewählt, dass  $h > \varepsilon > h^2$ . Durch Integrieren der Gleichung (2.2) von  $t_{n-1}$  bis  $t_{n+1}$  mit  $t_n = t_0 + nh$  erhält man

$$\eta(t_{n+1}) = \eta(t_{n-1}) + h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W(t_n + \theta h) \right) \eta(t_n + \theta h) d\theta. \quad (2.3)$$

Dies ist die Ausgangsgleichung, aus der numerische Verfahren hergeleitet werden können, indem man die Zwischenwerte  $E(\Phi(t_n + \theta h))$ ,  $W(t_n + \theta h)$  und  $\eta(t_n + \theta h)$  durch berechenbare Größen approximiert. Die wohl einfachste Art und Weise besteht darin, alle Terme am Mittelpunkt des Intervalls  $[t_{n-1}, t_{n+1}]$  einzufrieren, d.h.

$$\Phi(t_n + \theta h) \approx \Phi(t_n), \quad (2.4)$$

$$W(t_n + \theta h) \approx W(t_n), \quad (2.5)$$

$$\eta(t_n + \theta h) \approx \eta(t_n). \quad (2.6)$$

Das Integral  $\Phi(t_n) = \int_{t_0}^{t_n} \Lambda(s) ds$  und die in  $W(t_n) = \dot{Q}^T(t_n)Q(t_n)$  enthaltene Ableitung können durch die Trapezregel

$$\Phi(t_n) \approx \Phi_n = \Phi_{n-1} + h \left( \Lambda(t_n) + \Lambda(t_{n-1}) \right) \quad (2.7)$$

oder die Simpsonregel

$$\Phi(t_n) \approx \Phi_n = \Phi_{n-2} + \frac{h}{3} \left( \Lambda(t_n) + 4\Lambda(t_{n-1}) + \Lambda(t_{n-2}) \right) \quad (2.8)$$

bzw. den symmetrischen Differenzenquotienten

$$W(t_n) \approx W_n = \frac{1}{2h}(Q(t_{n+1}) - Q(t_{n-1}))^T Q(t_n) \quad (2.9)$$

angenähert werden. Dies ergibt die explizite Mittelpunktsregel

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + 2h \left( E(\Phi_n) \bullet W_n \right) \eta_n. \quad (2.10)$$

Leider erfüllt die Mittelpunktsregel unsere in Abschnitt 1.2 formulierten Anforderungen *nicht*, denn sie liefert nur für  $h \ll \varepsilon$  sinnvolle Ergebnisse. Der Grund ist leicht ersichtlich: Der Fehler aus (2.4) liegt zwar im Bereich von  $\mathcal{O}(h)$ , wird aber beim Einsetzen in  $E(\cdot)$  mit dem Faktor  $1/\varepsilon$  aus der Definition (2.1) multipliziert. Da sich also die Näherung (2.4) als zu grob erweist, liegt es nahe, stattdessen die lineare Approximation

$$\Phi(t_n + \theta h) \approx \Phi(t_n) + \theta h \Lambda(t_n) \quad (2.11)$$

zu verwenden, wobei daran erinnert sei, dass  $\Lambda(t) = \dot{\Phi}(t)$  nach (1.6) gilt. Dies führt anstelle von (2.10) auf

$$\begin{aligned} \eta_{n+1} &= \eta_{n-1} + h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi_n + \theta h \Lambda(t_n)) \bullet W_n \right) \eta_n d\theta \\ &= \eta_{n-1} + h \left( E(\Phi_n) \bullet \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t_n)) d\theta \bullet W_n \right) \eta_n. \end{aligned}$$

Das Integral kann exakt berechnet werden, weil die Einträge von  $E(\theta h \Lambda(t_n))$  Exponentialfunktionen sind, und mit

$$A(t_n) = \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t_n)) d\theta \quad (2.12)$$

erhält man das **Verfahren 1**:

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + h \left( A(t_n) \bullet E(\Phi_n) \bullet W_n \right) \eta_n. \quad (2.13)$$

Dieses Verfahren ist zwar in seiner Form der expliziten Mittelpunktsregel noch sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch die Integralmatrix  $A(t_n)$ , die eine Mittelung über die hochoszillatorischen Exponentialfunktionen bewirkt. In den

numerischen Beispielen in Abschnitt 2.7 wird sich zeigen, dass diese Mittelung die Genauigkeit des Verfahrens erheblich verbessert, dass aber auch Verfahren 1 unseren Ansprüchen noch nicht genügt. Um bei großen Schrittweiten  $h > \varepsilon$  die gewünschte Präzision zu erreichen, müssen auch die Ersetzungen (2.5) und (2.6) verbessert werden. Die grundlegende Idee bleibt jedoch dieselbe: Der mittelnde Effekt des Integrals muss ausgenutzt werden, indem man die Exponentialfunktionen analytisch integriert.

## 2.3 Verfahren 2

Eine Grundregel der Numerik von gewöhnlichen Differentialgleichungen sagt: Ein stabiles Verfahren mit einem *lokalen* Fehler von  $\mathcal{O}(h^{p+1})$  mit  $p \in \mathbb{N}$  besitzt einen *globalen* Fehler von  $\mathcal{O}(h^p)$ , weil sich die Fehlerterme typischerweise aufsummieren und eine  $h$ -Potenz “schlucken”. Für unsere Ziele ( $p = 2$ ) wäre die naheliegende Vorgehensweise demnach, den Integrator so anzulegen, dass sich der lokale Fehler wie  $\mathcal{O}(h^3)$  verhält. Mit der linearen Phasenapproximation (2.11) ist dies jedoch nicht zu erreichen. In Kapitel 3 werden daher Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation untersucht.

Zuvor soll jedoch eine andere Strategie verfolgt werden, welche die oszillatorische Natur des Problems berücksichtigt und bei den folgenden Fragen ansetzt: Was geschieht, wenn die Terme des lokalen Fehlers oszillieren und sich nicht oder nur geringfügig aufsummieren? Genügt in diesem Fall auch eine lokale Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^2)$ , um ein Verfahren zweiter Ordnung zu erhalten? Die Aufgabe für die nächsten beiden Abschnitte lautet deshalb: Konstruiere ein Verfahren, dessen lokaler Fehler aus Termen der Form

$$h^2 \cdot \text{oszillierende Terme} + \mathcal{O}(h^3)$$

besteht und kontrolliere, in wieweit sich die oszillierenden Terme aufsummieren.

Dabei geht die Herleitung wieder von der Gleichung (2.3) aus, doch anders als bei Verfahren 1 wird  $\eta(t_n + \theta h)$  jetzt durch eine Approximation höherer Ordnung ersetzt:

$$\begin{aligned}
\eta(t_n + \theta h) &= \eta(t_n) + h \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W(t_n + \sigma h) \right) \eta(t_n + \sigma h) d\sigma \\
&\approx \eta(t_n) + h \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W(t_n + \sigma h) \right) \eta(t_n) d\sigma. \quad (2.14)
\end{aligned}$$

Nach Einsetzen von (2.14) in (2.3) erhält man mit (2.11), (2.5), (2.9) und (2.8)

$$\begin{aligned}
\eta(t_{n+1}) &\approx \eta(t_{n-1}) + h \left( A(t_n) \bullet E(\Phi_n) \bullet W_n \right) \eta(t_n) \\
&\quad + h^2 \int_{-1}^1 \left( E(\Phi_n + \theta h \Lambda(t_n)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\Phi_n + \sigma h \Lambda(t_n)) \bullet W_n \right) \eta(t_n) d\sigma d\theta. \quad (2.15)
\end{aligned}$$

Der  $l$ -te Eintrag des Terms mit dem Doppelintegral ist

$$\begin{aligned}
&h^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp \left( \frac{i}{\varepsilon} \left( \phi_l^{(n)} - \phi_k^{(n)} \right) \right) w_{lj}^{(n)} w_{jk}^{(n)} \\
&\quad \cdot \int_{-1}^1 \int_0^\theta \exp \left( \frac{i}{\varepsilon} h \left( \theta \lambda_l(t_n) + (\sigma - \theta) \lambda_j(t_n) - \sigma \lambda_k(t_n) \right) \right) d\sigma d\theta \eta_k^{(n)}. \quad (2.16)
\end{aligned}$$

Da alle Summanden mit  $k \neq l$  oszillieren und somit in den lokalen Fehler eingehen dürfen, wird statt der gesamten Summe über  $k$  nur der glatte Term mit  $k = l$  beibehalten, d.h.

$$h^2 \sum_{j=1}^N w_{lj}^{(n)} w_{jl}^{(n)} \int_{-1}^1 \int_0^\theta \exp \left( \frac{i}{\varepsilon} h \left( (\theta - \sigma) (\lambda_l(t_n) - \lambda_j(t_n)) \right) \right) d\sigma d\theta \eta_l^{(n)}. \quad (2.17)$$

Dabei kann sowohl das Doppelintegral in (2.17) als auch das Integral (2.12) analytisch berechnet werden. Verwendet man schließlich, dass wegen der Schiefsymmetrie

$$w_{lj}^{(n)} = -w_{jl}^{(n)}, \quad w_{jj}^{(n)} = 0$$

gilt, so erhält man den folgenden Algorithmus:

1. Es seien  $\eta_n, \eta_{n-1}, Q(t_n), Q(t_{n-1}), \Lambda(t_n), \Lambda(t_{n-1}), \Phi_n, \Phi_{n-1}$  aus den vorherigen Schritten bekannt.

2. Werte  $H(t_{n+1})$  aus und diagonalisiere

$$H(t_{n+1}) = Q(t_{n+1})\Lambda(t_{n+1})Q(t_{n+1})^T.$$

3. Aktualisiere die Phase:

$$\Phi_{n+1} = \Phi_{n-1} + \frac{h}{3} \left( \Lambda(t_{n+1}) + 4\Lambda(t_n) + \Lambda(t_{n-1}) \right).$$

4. Berechne  $W_n = \left( w_{kl}^{(n)} \right)_{k,l}$  durch

$$W_n = \frac{1}{2h} \left( Q(t_{n+1}) - Q(t_{n-1}) \right)^T Q(t_n).$$

5. Berechne das Integral (2.12): Setze  $A(t_n) = \left( a_{kl}(t_n) \right)_{k,l}$  mit

$$a_{kl}(t_n) = \begin{cases} 2 \frac{\sin x_{kl}}{x_{kl}} & \text{falls } k \neq l, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

wobei  $x_{kl} = h(\lambda_k(t_n) - \lambda_l(t_n))/\varepsilon$ .

6. Setze  $\mathcal{A}_n = \left( A(t_n) \bullet E(\Phi_n) \bullet W_n \right)$ .

7. Berechne das Doppelintegral aus (2.17): Setze  $C(t_n) = \left( c_{kl}(t_n) \right)_{k,l}$  mit

$$c_{kl}(t_n) = \begin{cases} \frac{2i}{x_{kl}^2} (x_{kl} - \sin x_{kl}) & \text{falls } k \neq l, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

wobei  $x_{kl}$  wie in Schritt 5 definiert ist.

8. Setze  $\mathcal{C}_n = \text{diag} \left( \mathcal{C}_1^{(n)}, \dots, \mathcal{C}_N^{(n)} \right)$  mit

$$\mathcal{C}_l^{(n)} = - \sum_{j=1}^N \left( w_{lj}^{(n)} \right)^2 \cdot c_{lj}(t_n).$$

9. Aktualisiere den Quantenvektor:

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + h \mathcal{A}_n \eta_n + h^2 \mathcal{C}_n \eta_n.$$

10. Aktualisiere die Wellenfunktion:

$$\psi_{n+1} = Q(t_{n+1}) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi_{n+1}\right) \eta_{n+1}. \quad (2.18)$$

**Bemerkungen.** 1. Das Verfahren ist zeitsymmetrisch und benötigt nur eine Auswertung und Diagonalisierung von  $H(t)$  pro Zeitschritt.

2. Vorsicht bei der Diagonalisierung! Die Anordnung der Eigenwerte in  $\Lambda(t)$  und entsprechend der Eigenvektoren in  $Q(t)$  muss in allen Schritten gleich sein. Außerdem achte man darauf, dass bei der Diagonalisierung keine künstlichen Vorzeichenwechsel der Eigenvektoren erzeugt werden.

3. Da  $W(t)$  schiefsymmetrisch ist, sollten Nichtnulleinträge auf der Diagonalen, die eventuell durch den Differenzenquotienten entstehen könnten, gelöscht werden.

4. Da die Norm der Approximationen im Gegensatz zur Norm der exakten Lösung nicht erhalten bleibt, sollte man alle  $\eta_k$  und  $\psi_k$  entsprechend normieren. Dies zahlt sich vor allem im nichtadiabatischen Fall aus. Die Normierung sollte jedoch im Sinne einer Nachbearbeitung vorgenommen werden, d.h. erst nach dem letzten Zeitschritt, wenn alle Werte vorliegen. Würde man jedes neue  $\eta_k$  und  $\psi_k$  sofort normieren, würde man dadurch die Zeitsymmetrie des Integrators zerstören.

## 2.4 Verfahren 3

Das Verfahren 2 kann weiterentwickelt werden, indem man den Zwischenwert  $W(t_n + \theta h)$  in (2.3) nicht einfriert wie in (2.5), sondern mittels

$$W(t_n + \theta h) \approx W(t_n) + \theta h \dot{W}(t_n) \quad (2.19)$$

linear approximiert. Dies erhöht zwar nicht die Ordnung des Verfahrens, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, bewirkt aber eine deutliche Fehlerreduzierung in der nichtadiabatischen Situation, wo sich  $W(t)$  schnell ändert (vgl. Abbildung 1.1 auf Seite 11). Durch die verbesserte Approximation (2.19) entsteht ein zusätzlicher

Term

$$h^2 \left( \int_{-1}^1 E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet \theta \dot{W}_n d\theta \right) \eta(t_n)$$

der via (2.11) und (2.8) in

$$\left( B(t_n) \bullet E(\Phi_n) \bullet \dot{W}_n \right) \eta_n$$

übergeht. Das darin enthaltene Integral

$$B(t_n) = \int_{-1}^1 \theta E(\theta h \Lambda(t_n)) d\theta \quad (2.20)$$

kann wiederum exakt berechnet werden. Die Ableitung  $\dot{W}(t_n)$  ersetzt man durch

$$\begin{aligned} W_{n+1/2} &= \frac{1}{h} \left( Q(t_{n+1}) - Q(t_n) \right)^T \frac{1}{2} \left( Q(t_{n+1}) + Q(t_n) \right), \\ \dot{W}_n &= \frac{1}{h} \left( W_{n+1/2} - W_{n-1/2} \right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Der Algorithmus lautet damit:

1. - 8. Wie in Verfahren 2.
9. Berechne  $\dot{W}_n$  mit (2.21).
10. Berechne das Integral  $B(t_n) = \left( b_{kl}(t_n) \right)_{k,l}$ :

$$b_{kl}(t_n) = \begin{cases} \frac{2i}{x_{kl}^2} \sin x_{kl} - \frac{2i}{x_{kl}} \cos x_{kl} & \text{falls } k \neq l, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit  $x_{kl}$  aus Schritt 5.

11. Setze  $\mathcal{B}_n = B(t_n) \bullet E(\Phi_n) \bullet \dot{W}_n$ .
12. Aktualisiere den Quantenvektor:

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + h \mathcal{A}_n \eta_n + h^2 \mathcal{B}_n \eta_n + h^2 \mathcal{C}_n \eta_n.$$

13. Aktualisiere die Wellenfunktion:

$$\psi_{n+1} = Q(t_{n+1}) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi_{n+1}\right) \eta_{n+1}.$$

Nachbearbeitung nach dem letzten Zeitschritt: Normiere alle Approximationen  $\eta_n$  und  $\psi_n$ .

## 2.5 Startschritt

Die neuen Integratoren sind Zweischrittverfahren und benötigen daher neben dem gegebenen Anfangswert  $\eta(t_0) = \eta_0$  noch einen weiteren Startwert  $\eta_1$ , der separat berechnet werden muss. Dazu ersetzt man die Ausgangsgleichung (2.3) durch

$$\eta(t_1) = \eta_0 + h \int_0^1 \left( E(\Phi(t_0 + \theta h)) \bullet W(t_0 + \theta h) \right) \eta(t_0 + \theta h) d\theta$$

und erhält *mutatis mutandis*

$$\begin{aligned} W_{1/2} &= \frac{1}{2h} \left( Q(t_1) - Q(t_0) \right)^T \left( Q(t_1) + Q(t_0) \right), \\ A(t_0) &= \int_0^1 E(\theta h \Lambda(t_0)) d\theta, \\ \mathcal{A}_n &= A(t_0) \bullet E(0) \bullet W_{1/2}, \\ \eta_1 &= \eta_0 + h \mathcal{A}_n \eta_0. \end{aligned}$$

Der Startschritt entspricht also im wesentlichen einem ‘‘halben’’ asymmetrischen Schritt mit Verfahren 1.

## 2.6 Fehleranalyse

Die neuen Integratoren sind zeitsymmetrisch, benötigen offensichtlich nur eine Auswertung und Diagonalisierung von  $H(t)$  pro Zeitschritt und erfüllen somit zwei der in Abschnitt 1.2 formulierten Kriterien. Wie aber steht es mit der Genauigkeit der Approximationen? Aus der Konstruktion war nicht zu erkennen, ob die Verfahren 2 und 3 tatsächlich die gewünschte Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^2)$  oder überhaupt sinnvolle

Ergebnisse liefern, wenn mit einer großen Schrittweite  $h > \varepsilon$  gerechnet wird. Auf den ersten Blick scheint dies eher zweifelhaft, denn durch die abgebrochene Taylorentwicklung (2.11) entsteht ein Fehler von  $\mathcal{O}(h^2)$ , der beim Einsetzen in  $E(\cdot)$  mit einem Faktor  $1/\varepsilon$  verstärkt wird. Erst eine detaillierte Fehleranalyse kann zeigen, ob die Verfahren tatsächlich den Anforderungen genügen.

Der Übersichtlichkeit halber fassen wir zuerst alle Annahmen zusammen, auf denen das folgende Theorem beruht:

(V1) Zu jedem Zeitpunkt  $t \in [t_0, t_{end}]$  ist  $H(t)$  eine reellwertige symmetrische  $N \times N$ -Matrix mit der Diagonalisierung  $H(t) = Q(t)\Lambda(t)Q(t)^T$ .

(V2) Es gibt eine von  $\varepsilon$  unabhängige Schranke  $dist(\Lambda) > 0$  derart, dass für jedes Eigenwertpaar  $\lambda_k$  und  $\lambda_l$  gilt:

$$|\lambda_k(t) - \lambda_l(t)| \geq dist(\Lambda) \quad \forall t \in [t_0, t_{end}].$$

(V3) Die Funktionen  $t \mapsto Q(t)$  und  $t \mapsto \Lambda(t)$  sind auf  $[t_0, t_{end}]$  viermal stetig differenzierbar und die Ableitungen bleiben unabhängig von  $t$  beschränkt.

(V4) Die Schrittweite  $h$  wird so gewählt, dass  $\varepsilon < h < \sqrt{\varepsilon}$ .

**Bemerkungen.** 1. (V2) und (Adia1) sind identisch; (V3) impliziert (Adia2).

2. Die Voraussetzung (V4) besagt nicht, dass die Verfahren für kleinere Schrittweiten  $h \leq \varepsilon$  keine guten Werte mehr erzeugen. Im Gegenteil: Wenn die Oszillationen der Lösung durch kleine Schrittweiten aufgelöst werden, geht die oszillatorische in die "klassische" Situation über, und man erhält mit viel weniger Mühe die gleichen oder sogar bessere Fehlerabschätzungen.

**Theorem 1 (vgl. [20]).** *Unter den Voraussetzungen (V1) bis (V4) gelten für die mit Verfahren 2 oder 3 an der Stelle  $t_n = t_0 + nh \leq t_{end}$  berechneten Approximationen  $\psi_n$  und  $\eta_n$  die Fehlerabschätzungen*

$$\|\eta(t_n) - \eta_n\| \leq (C_1\kappa + C_2)h^2, \quad (2.22)$$

$$\|\psi(t_n) - \psi_n\| \leq \|\eta(t_n) - \eta_n\| + C_0h^2 \quad (2.23)$$

mit

$$\kappa = \kappa(h, \varepsilon) = \max_m \max_{\zeta \in \{-1, 0, 1\}} \left\| \sum_{n=0}^m E(\Phi(t_{2n} + \zeta h)) \right\|, \quad (2.24)$$

wobei das erste Maximum über alle  $m \in \mathbb{Z}$  mit  $t_{2m} + \zeta h \in [t_0, t_{end}]$  gebildet wird. Die Konstanten  $C_j$  hängen von  $\text{dist}(\Lambda)$  in (V2), von den Schranken der Ableitungen in (V3) und von der Länge des Zeitintervalls ab, sind aber unabhängig von  $\varepsilon, h$  und  $n \leq (t_{end} - t_0)/h$ .

**Beweis:** Siehe Kapitel 5.

Nach Theorem 1 verhält sich der globale Fehler der Integratoren sogar bei großen Schrittweiten wie  $\mathcal{O}(h^2)$ . Leider hängt die Genauigkeit aber noch von einer anderen Größe ab, nämlich dem Wert von  $\kappa$ . Wie kann dieses  $\kappa$  interpretiert werden? Bei der Herleitung der Verfahren waren wir davon ausgegangen, dass sich oszillierende  $h^2$ -Terme im lokalen Fehler nicht oder nur geringfügig aufsummieren. Als charakteristisches Merkmal enthalten alle diese oszillatorischen Terme einen Faktor vom Typ  $E(\Phi(\dots))$ , und da  $\kappa$  – abgesehen von technischen Details – im wesentlichen die Norm einer Summe dieser Exponentiale ist, kann (2.24) als *Resonanzindikator* interpretiert werden, der misst, wie stark sich die oszillierenden Fehlerkomponenten aufsummieren. In der Tat wird der Beweis von Theorem 1 in Kapitel 5 zeigen, dass der globale Fehler linear von  $\kappa$  abhängt. Da  $\kappa$  aber mit geringem Aufwand aus im Verfahren bereits zur Verfügung stehenden Daten berechnet werden kann, erhält man in Anwendungen Aufschluss über das Fehlerverhalten und kann gegebenenfalls die Schrittweite so wählen, dass keine Resonanzen auftreten.

Dazu ein Beispiel. Als vereinfachtes eindimensionales Analogon zu (2.24) kann

$$\tilde{\kappa}(h) = \left| \sum_{n=0}^m \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}\phi(t_n)\right) \right|, \quad t_n = t_0 + nh, \quad m \leq \frac{t_{end} - t_0}{h} \quad (2.25)$$

betrachtet werden. Dabei sei  $\phi(t) = 2t$ ,  $\varepsilon = 0.01$  und  $[t_0, t_{end}] = [-1, 1]$ . Die linke Seite von Abbildung 2.1 zeigt die Verteilungen der Punkte  $\exp(i\phi(t_n)/\varepsilon)$  auf dem komplexen Einheitskreis, wobei als Schrittweite oben  $h = 0.04$ , unten dagegen  $h = 0.0314$  gewählt wurde. Da sich gegenüberliegende Punkte in der Summe auslöschen, nimmt  $\tilde{\kappa}$  oben den relativ geringen Wert  $\tilde{\kappa}(0.04) \approx 0.2671$  an. Für  $h = 0.0314$  (d.h.  $h \approx \pi\varepsilon$ ) tritt dagegen Resonanz auf, weil  $\phi(t_n) \approx 2(t_0 + \pi\varepsilon n)$  und daher

$$\tilde{\kappa}(h) \approx \left| \sum_{n=0}^m \exp\left(\frac{i}{\varepsilon}(2t_0 + 2\pi\varepsilon n)\right) \right| = \left| \sum_{n=0}^m \exp(2\pi i n) \right| = m + 1 = 64$$

ist (vgl. Abbildung 2.1, rechte Seite).

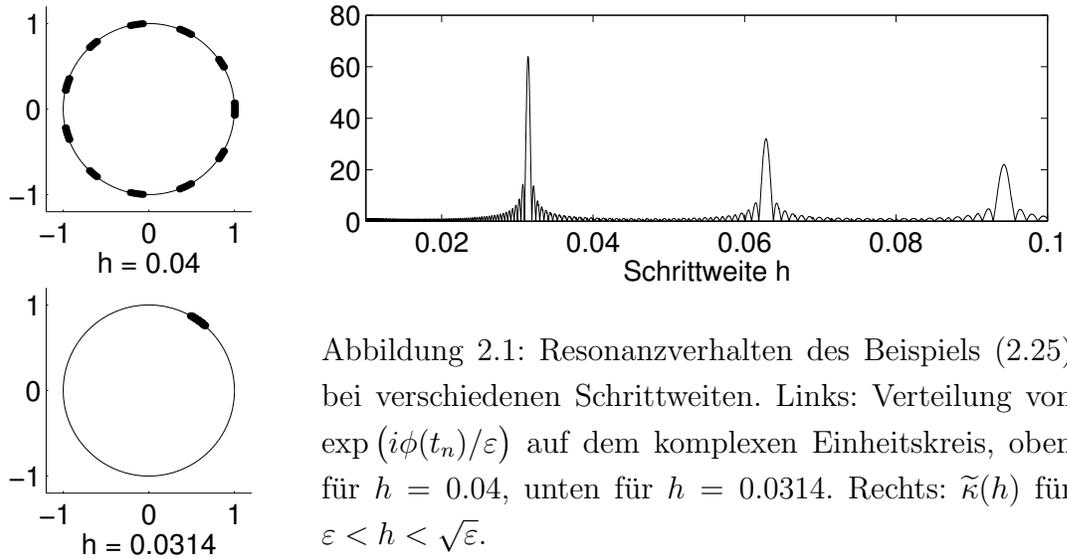


Abbildung 2.1: Resonanzverhalten des Beispiels (2.25) bei verschiedenen Schrittweiten. Links: Verteilung von  $\exp(i\phi(t_n)/\varepsilon)$  auf dem komplexen Einheitskreis, oben für  $h = 0.04$ , unten für  $h = 0.0314$ . Rechts:  $\tilde{\kappa}(h)$  für  $\varepsilon < h < \sqrt{\varepsilon}$ .

## 2.7 Numerisches Beispiel

In diesem Abschnitt werden die soeben konstruierten Verfahren auf das Testbeispiel aus Abschnitt 1.4.2 angewandt. Dabei sei wieder  $\varepsilon = 0.01$ .

### 2.7.1 Adiabatischer Fall: $\delta = 2$

Abbildung 2.2 zeigt den Real- und Imaginärteil des ersten Eintrags der Lösung, die, wie wir aus Abschnitt 1.4.2 wissen, auf einer kleinen Skala oszilliert. In den Vergrößerungen des Intervallendes (unten) wird deutlich, dass die Genauigkeit des relativ simplen Verfahrens 1 noch sehr zu wünschen übrig lässt, während das etwas kompliziertere Verfahren 2 schon sehr genaue Approximationen liefert, obwohl die Lösung innerhalb eines Zeitschritts mehr als zwei Oszillationen durchläuft. Verfahren 3 produziert beinahe identische Werte wie Verfahren 2, weil  $\dot{W}(t)$  im adiabatischen Fall beschränkt bleibt (vgl. Abbildung 1.1) und der zusätzlich in Verfahren 3 enthaltene Term  $h^2\mathcal{B}_n\eta_n$  daher keine große Rolle spielt.

Die Effizienz der neuen Integratoren soll nun durch einen Vergleich mit einigen traditionellen Verfahren demonstriert werden, die ebenfalls nur eine Auswertung von  $H(t)$  pro Zeitschritt benötigen und für  $h \ll \varepsilon$  von zweiter Ordnung sind:

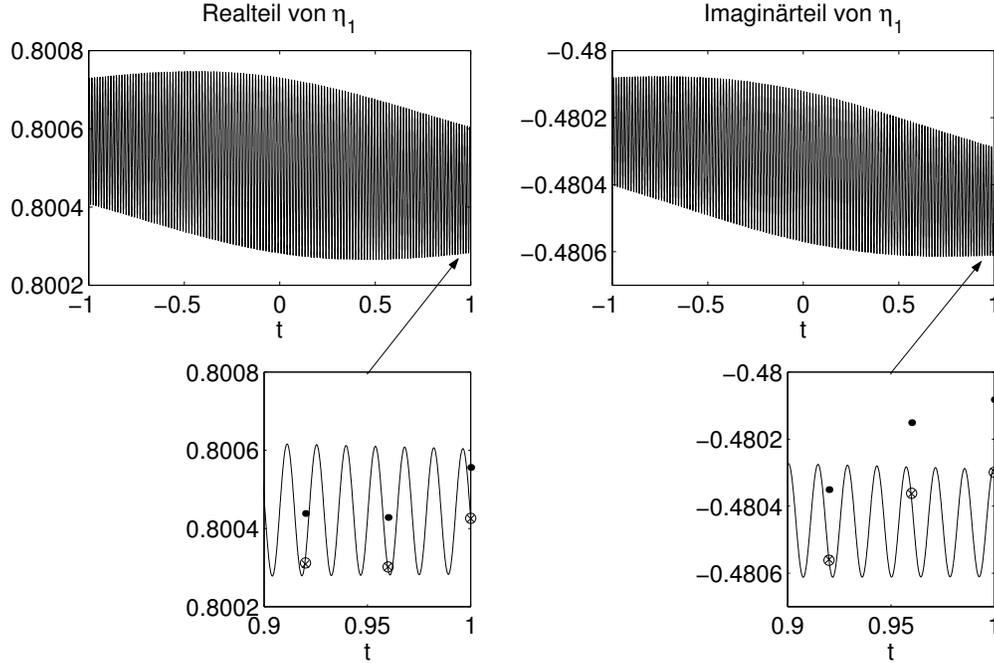


Abbildung 2.2: Exakte Lösung  $\eta_1(t)$  und Approximationen von Verfahren 1 (Punkte), 2 (Kreise) und 3 (Kreuze) für  $\delta = 2$ ,  $\varepsilon = 0.01$  und  $h = 0.04$ . Links der Realteil, rechts der Imaginärteil. Die unteren Bilder zeigen das Intervallende vergrößert.

(a) Die  $\psi$ -Trapezregel:

$$\left( I + \frac{hi}{2\varepsilon} H(t_{n+1}) \right) \psi_{n+1} = \left( I - \frac{hi}{2\varepsilon} H(t_n) \right) \psi_n.$$

(b) Die  $\eta$ -Trapezregel:

$$\left( I - \frac{h}{2} \left( E(\Phi_{n+1}) \bullet W_{n+1} \right) \right) \eta_{n+1} = \left( I + \frac{h}{2} \left( E(\Phi_n) \bullet W_n \right) \right) \eta_n.$$

(c) Die explizite  $\eta$ -Mittelpunktsregel:

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + 2h \left( E(\Phi_n) \bullet W_n \right) \eta_n.$$

(d) Die exponentielle  $\psi$ -Mittelpunktsregel:

$$\psi_{n+1} = \exp \left( -h \frac{i}{\varepsilon} H(t_n + h/2) \right) \psi_n.$$

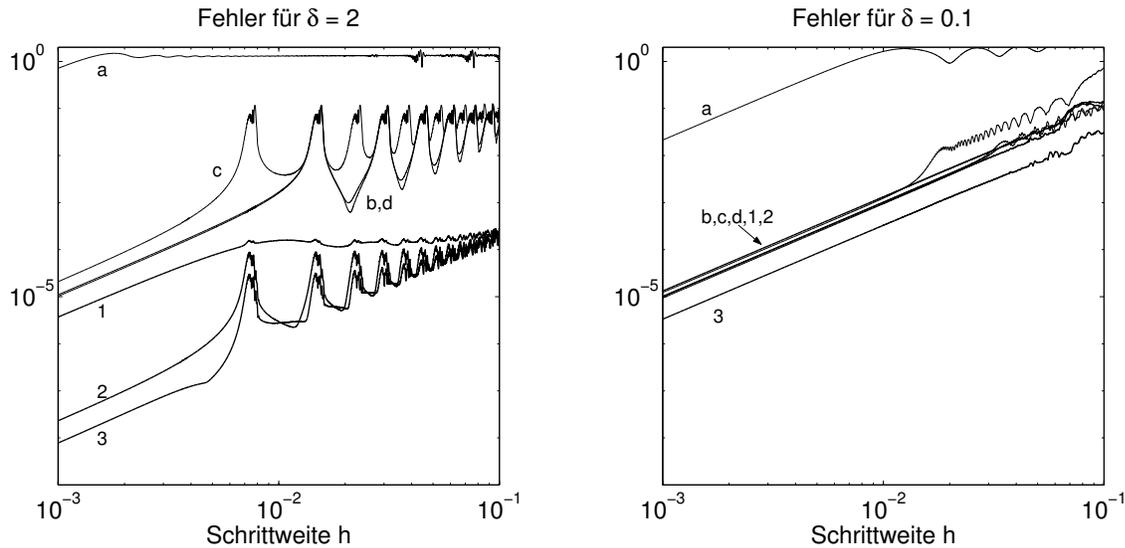


Abbildung 2.3: Fehler verschiedener Verfahren auf dem Gesamtintervall in Abhängigkeit von der Schrittweite. Dabei bezeichnen die Buchstaben a bis d die Trapez- und Mittelpunktsregeln, die Ziffern 1 bis 3 dagegen die neuen Verfahren 1, 2 und 3. Links der adiabatische Fall ( $\delta = 2$ ), rechts der nichtadiabatische ( $\delta = 0.1$ ). In beiden Fällen wurde  $\varepsilon = 0.01$  gewählt.

Offensichtlich berechnen (a) und (d) die Lösung der Schrödingergleichung (1.4), (b) und (c) dagegen die der transformierten Differentialgleichung (2.2). Um die Resultate vergleichen zu können, wurden die  $\psi_n$  zu  $\eta_n$  transformiert, wobei nicht (2.18), sondern die exakte Transformation (1.7) benutzt wurde.

In Abbildung 2.3 ist die Norm des Fehlers auf dem Gesamtintervall in logarithmischer Skala gegen die Schrittweite aufgetragen. Die linke Seite der Abbildung ( $\delta = 2$ ) verdeutlicht, was passiert, wenn man die Lösung einer oszillatorischen Differentialgleichung mit traditionellen Verfahren approximiert. Die  $\psi$ -Trapezregel (a) zeigt keinerlei Konvergenzverhalten, ihr Fehler bewegt sich in der Größenordnung  $\mathcal{O}(1)$  und nimmt auch bei Reduzierung der Schrittweite  $h \rightarrow 10^{-3}$  nicht ab. Erst wenn jede Oszillation der Lösung durch viele Zeitschritte aufgelöst wird (d.h. für  $h \ll \varepsilon$ ), geht der Fehler zurück.

Wendet man die Trapezregel nicht auf (1.4), sondern auf die transformierte Gleichung (2.2) an, bringt dies eine beträchtliche Verbesserung, wie die Kurve von (b) belegt: Für  $h < \varepsilon$  setzt Konvergenz ein und der Fehler verringert sich gegenüber der

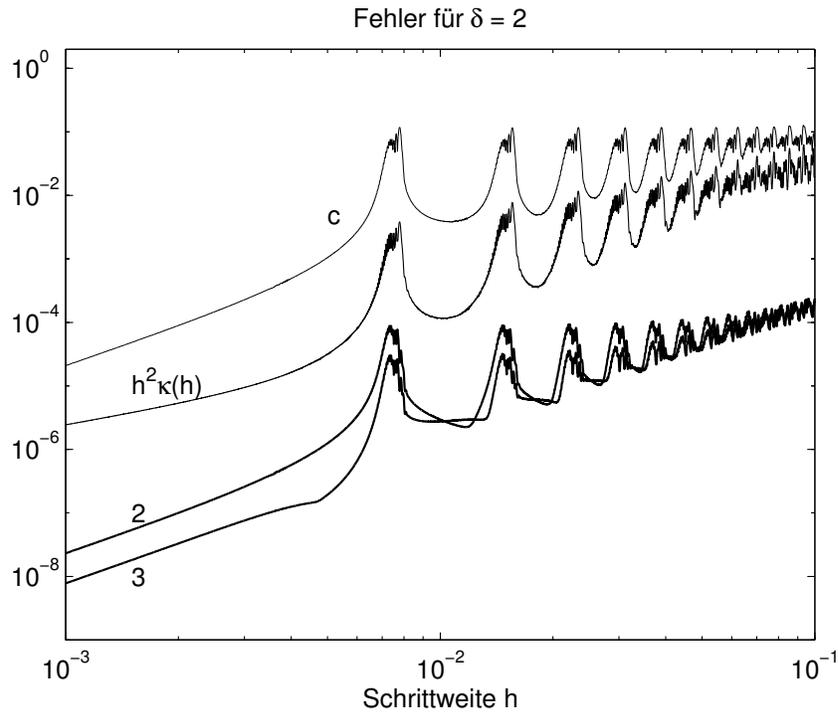


Abbildung 2.4: Fehler der Verfahren 2 und 3 sowie der expliziten  $\eta$ -Mittelpunktsregel (c) (wie in Abbildung 2.3) im Vergleich zu  $h \mapsto h^2\kappa(h)$ .

$\psi$ -Trapezregel um mindestens drei Größenordnungen. Erstaunlicherweise erzeugt die exponentielle  $\psi$ -Mittelpunktsregel (d) eine fast identische Fehlerkurve.

Der Unterschied zwischen der expliziten  $\eta$ -Mittelpunktsregel (c) und Verfahren 1 besteht nur in der Behandlung der oszillierenden Exponentiale (vgl. Abschnitt 2.2). Die Strategie,  $\Phi(t + \theta h)$  linear zu approximieren und dann die Integrale exakt zu berechnen, bewirkt vor allem bei großen Schrittweiten ( $h > \varepsilon$ ) einen deutlichen Fortschritt: In der rechten Hälfte des Schaubilds liegen zwei bis drei Größenordnungen zwischen den Linien c und 1. Überhaupt produziert schon Verfahren 1, das einfachste und ungenaueste der neuen Verfahren, bessere Approximationen als alle Trapez- und Mittelpunktsregeln. Zufriedenstellende Näherungen liefert jedoch keines dieser Verfahren, denn eine Genauigkeit von  $10^{-4}$  genügt nicht, wenn die tatsächliche Lösung nur innerhalb eines Bereichs von  $10^{-4}$  variiert (vgl. Abbildung 2.2).

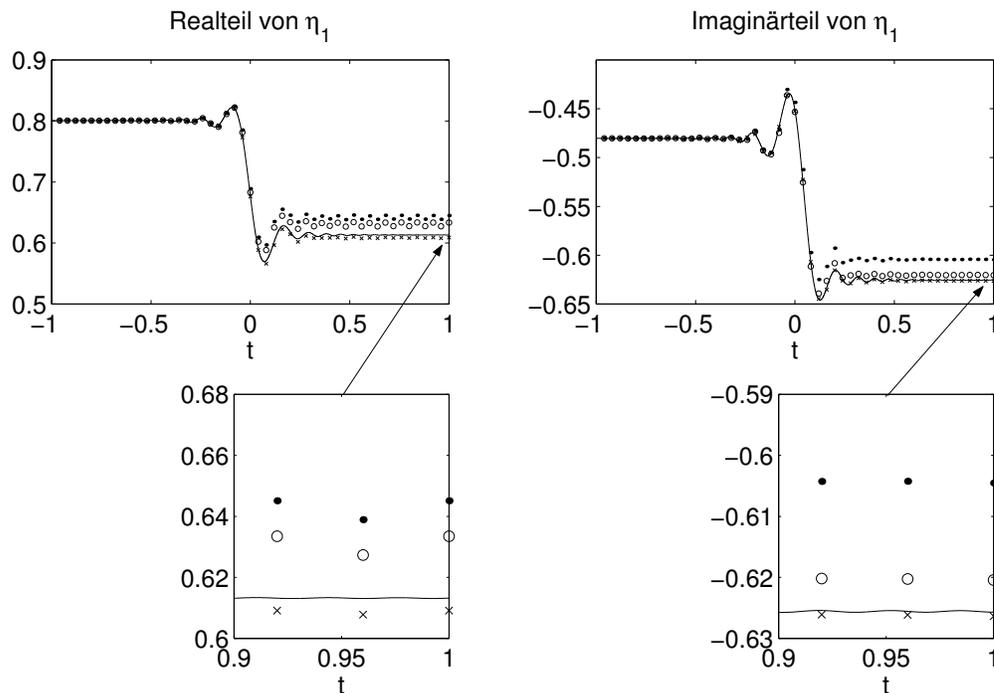


Abbildung 2.5: Exakte Lösung  $\eta_1(t)$  und Approximationen von Verfahren 1 (Punkte), 2 (Kreise) und 3 (Kreuze) wie in Abbildung 2.2, aber nun für  $\delta = 0.1$ .

Die besten Ergebnisse werden zweifellos mit Verfahren 2 oder 3 erzielt. Das numerische Experiment bestätigt die Aussage von Theorem 1, denn der Fehler verhält sich für kleine Schrittweiten wie  $Ch^2$ , steigt aber für bestimmte Werte von  $h$  aufgrund von Resonanzen an. Dass dies eng mit dem Verhalten des Resonanzindikators  $\kappa$  zusammenhängt und somit kontrolliert werden kann, geht aus Abbildung 2.4 hervor, wo der Fehler von Verfahren 2 und 3 sowie der expliziten  $\eta$ -Mittelpunktsregel (c) mit  $h \mapsto h^2\kappa(h)$  verglichen wird. Die Übereinstimmung auf der rechten Hälfte (wo  $h > \varepsilon = 0.01$ ) ist erstaunlich deutlich. Dabei muss betont werden, dass die Resonanzeffekte nicht nur bei den neuen Integratoren, sondern auch bei den traditionellen Verfahren auftreten – insbesondere bei der expliziten  $\eta$ -Mittelpunktsregel (c), von der wir ursprünglich ausgegangen waren (vgl. Abschnitt 2.2).

### 2.7.2 Nichtadiabatischer Fall: $\delta = 0.1$

Wie wir in Abschnitt 1.4 gesehen hatten, kommen bei Fastkreuzungen der Eigenwerte nichtadiabatische Übergänge auf der großen Skala zu den Oszillationen auf der kleinen Skala hinzu. Wie werden die Integratoren mit dieser zusätzlichen Herausforderung fertig?

Abbildung 2.5 verdeutlicht, dass Verfahren 1, 2 und 3 den “Sprung” der exakten Lösung auch bei einer großen Schrittweite ( $h = 0.04 = 4\varepsilon$ ) reproduzieren. Aufgrund der plötzlichen Veränderung des Systems im Bereich der Fastkreuzung sinkt aber die Genauigkeit der Approximationen. Schon in den oberen beiden Bildern kann man erkennen, dass die Integratoren nicht ganz auf das gleiche Niveau springen wie die exakte Lösung.

Auf der rechten Seite von Abbildung 2.3 ist wieder der Fehler der Verfahren in Abhängigkeit von der Schrittweite dargestellt. Da nun der Hauptanteil des Fehlers bei der Approximation des nichtadiabatischen Übergangs und nicht mehr bei der Berechnung der schnellen Oszillationen entsteht, spielen Resonanzeffekte keine große Rolle mehr, weshalb fast alle Fehlerkurven mehr oder weniger die Gestalt einer Geraden haben. Aus dem gleichen Grund liegt nun die Genauigkeit von Verfahren 1 und 2 in der gleichen Größenordnung wie die der traditionellen Verfahren mit Ausnahme der immer noch hoffnungslos schlechten  $\psi$ -Trapezregel. Allein Verfahren 3 liefert etwas bessere Werte, weil hier die lineare Approximation (2.19) anstelle von (2.5) verwendet und daher das Peak-Verhalten von  $W(t)$  (vgl. Abbildung 1.1 auf Seite 11) besser nachvollzogen wird.

## 2.8 Fastkreuzungen aus numerischer Sicht

*Wenn es doch bei dieser verdammten Quantenspringerei  
bleiben soll, dann bedauere ich, dass ich mich überhaupt  
mit diesem Gegenstand beschäftigt habe.*

Erwin Schrödinger<sup>1</sup>

Warum bereiten nichtadiabatische Übergänge der Numerik solche Schwierigkeiten? Die Effizienz der neuen Integratoren in der adiabatischen Situation basiert auf der Trennung von schnellen und langsamen Komponenten: Die schnellen Oszillationen

---

<sup>1</sup>Zitiert nach [12], S. 332.

werden durch  $E(\Phi)$  repräsentiert, die langsame Änderung der Eigenbasis durch  $W(t)$ . Diese Unterscheidung von schnellen und langsamen Größen kann an Fastkreuzungen nicht mehr aufrecht erhalten werden, weil sich die Eigenbasis hier plötzlich im Raum dreht, während sich die Oszillationen verlangsamen. Die Transformation (1.7), auf die sich die neuen Integratoren stützen, bringt also in der nichtadiabatischen Situation keine Vorteile mehr.

Dies geht auch aus Abbildung 2.6 hervor, wo  $\eta(t)$  und  $\psi(t)$ , d.h. die exakten Lösungen des transformierten und des ursprünglichen Problems, gegenübergestellt sind. Beide Funktionen ändern sich für  $t \approx 0$  mit etwa derselben Geschwindigkeit auf einer großen Skala.

Dabei verhält sich die Sache bei der Schrödingergleichung interessanterweise umgekehrt: Die numerische Approximation von (1.4) ist nahe einer Fastkreuzung "leichter" als in der adiabatischen Situation. Die rechte Seite von

$$\dot{\psi}(t) = -\frac{i}{\varepsilon} \begin{pmatrix} t & \delta \\ \delta & -t \end{pmatrix} \psi(t)$$

liegt für  $t \in [-\delta, \delta]$  und  $\varepsilon = \delta^2$  nämlich nur noch in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(1/\delta)$  anstelle von  $\mathcal{O}(1/\varepsilon)$  im adiabatischen Fall. Deshalb verlangsamen sich die Oszillationen von  $\psi(t)$  bei  $t \approx 0$  (vgl. Abbildung 2.6).

Eine genauere Betrachtung des Modellproblems aus Abschnitt 1.4.2 zeigt, dass die adiabatischen Übergänge auf einer neuen Zeitskala  $\tau = t/\delta$  ablaufen (vgl. [11]). Bezüglich dieser neuen Zeitskala erhält die Diagonalisierung (1.11), (1.12), (1.13) und (1.14) die Form

$$\begin{aligned} H(t) &= \tilde{H}(\tau) = \delta \begin{pmatrix} \tau & 1 \\ 1 & -\tau \end{pmatrix}, \\ \frac{1}{\delta} \Lambda(t) &= \tilde{\Lambda}(\tau) = \begin{pmatrix} \sqrt{\tau^2 + 1} & 0 \\ 0 & -\sqrt{\tau^2 + 1} \end{pmatrix}, \\ Q(t) &= \tilde{Q}(\tau) = \begin{pmatrix} \cos(\tilde{\zeta}(\tau)) & -\sin(\tilde{\zeta}(\tau)) \\ \sin(\tilde{\zeta}(\tau)) & \cos(\tilde{\zeta}(\tau)) \end{pmatrix}, \\ \varsigma(t) &= \tilde{\zeta}(\tau) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan(\tau). \end{aligned}$$

Definiert man nun wie zuvor die Matrizen

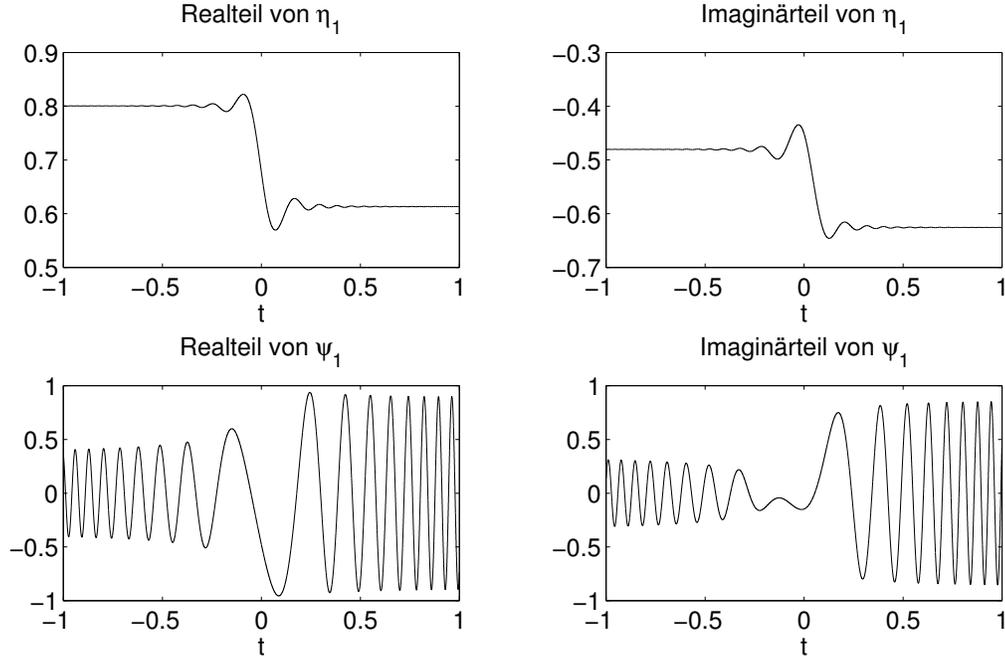


Abbildung 2.6: Vergleich der exakten Lösungen  $\eta_1(t)$  (oben) und  $\psi_1(t)$  (unten) in der nichtadiabatischen Situation (Beispiel aus 1.4.2,  $\delta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0.01$ ). Links die Realteile, rechts die Imaginärteile.

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}(\tau) &= \int_{\tau_0}^{\tau} \tilde{\Lambda}(\sigma) d\sigma = \Phi(t)/\delta^2, \\ \tilde{W}(\tau) &= \left( \frac{d}{d\tau} \tilde{Q}(\tau)^T \right) \tilde{Q}(\tau) = \frac{1}{2(\tau^2 + 1)} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \delta \cdot W(t)\end{aligned}$$

und die Funktion  $\tilde{\eta}(\tau) = \eta(t)$ , so führt das auf die reskalierte Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\tau} \tilde{\eta}(\tau) = \exp\left(\frac{i\delta^2}{\varepsilon} \tilde{\Phi}(\tau)\right) \tilde{W}(\tau) \exp\left(-\frac{i\delta^2}{\varepsilon} \tilde{\Phi}(\tau)\right) \tilde{\eta}(\tau).$$

Für  $\delta^2 \leq \varepsilon$  bleibt die rechte Seite dieser Differentialgleichung auf kompakten Intervallen beschränkt und besitzt beschränkte Ableitungen bezüglich  $\tau$ . Alle numerischen Verfahren, die  $\tilde{W}(\tau)$  durch ein Polynom geringen Grades approximieren, benötigen Schrittweiten  $\Delta\tau \ll 1$ , was auf der ursprünglichen Zeitskala  $h/\delta \ll 1$  bzw.  $h \ll \delta$  impliziert (vgl. [20]).

## 2.9 Adaptive Schrittweiten

Angesichts der Erfahrungen aus dem Testbeispiel und der Diskussion im vorherigen Abschnitt liegt es nahe, in einer fast adiabatischen Situation, wo lange adiabatische Bereiche nur gelegentlich von nichtadiabatischen Übergängen unterbrochen werden, eine adaptive Strategie zu verfolgen. Die Schrittweite sollte sich automatisch um einen Faktor  $\sim \delta$  reduzieren, wenn das System eine Fastkreuzung durchläuft. Eine solche Variante der Verfahren 1 bis 3 wird nun vorgestellt.

Dabei sei  $\rho$  eine Grundschriftweite, welche die Genauigkeit festlegt, und  $\mu_{n+1/2}$  ein Parameter, der die Wahl der adaptiven Schrittweite  $h_{n+1/2} = \mu_{n+1/2}\rho$  steuert und damit den Zeitpunkt  $t_{n+1} = t_n + h_{n+1/2}$  der neuen Approximation bestimmt. Der adaptive Ansatz besteht darin, in der Ausgangsgleichung (2.3)  $h$  durch  $\rho$  sowie die Integrationsgrenzen  $-1$  und  $1$  durch  $-\mu_{n-1/2}$  und  $\mu_{n+1/2}$  zu ersetzen. Diese Modifikationen übertragen sich dann auf alle weiteren Gleichungen. Zur Berechnung von  $\Phi_n$  wird statt der Simpsonregel nun die quadratische Interpolationsformel

$$\begin{aligned}\Phi(t_n) &\approx \Phi_n = \Phi_{n-2} + c_0\Lambda(t_n) + c_{-1}\Lambda(t_{n-1}) + c_{-2}\Lambda(t_{n-2}), \\ c_0 &= \frac{h_{n-\frac{1}{2}} + h_{n-\frac{3}{2}}}{6h_{n-\frac{1}{2}}} \left( 2h_{n-\frac{1}{2}} - h_{n-\frac{3}{2}} \right), \\ c_{-1} &= \frac{\left( h_{n-\frac{1}{2}} + h_{n-\frac{3}{2}} \right)^3}{6h_{n-\frac{1}{2}}h_{n-\frac{3}{2}}}, \\ c_{-2} &= \frac{h_{n-\frac{1}{2}} + h_{n-\frac{3}{2}}}{6h_{n-\frac{3}{2}}} \left( 2h_{n-\frac{3}{2}} - h_{n-\frac{1}{2}} \right)\end{aligned}$$

verwendet. Die Matrizen  $W_n = \dot{Q}_n^T Q(t_n)$  und  $\dot{W}_n$  können über die Ableitung des Interpolationspolynoms durch  $Q(t_{n+1})$ ,  $Q(t_n)$  und  $Q(t_{n-1})$  bzw. durch  $W_{n+1/2}$ ,  $W_n$  und  $W_{n-1/2}$  approximiert werden, wobei

$$W_{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2h_{n+\frac{1}{2}}} \left( Q(t_{n+1}) - Q(t_n) \right)^T \left( Q(t_{n+1}) + Q(t_n) \right).$$

Das ergibt

$$\begin{aligned}\dot{Q}_n &= b_1 Q(t_{n+1}) + b_0 Q(t_n) + b_{-1} Q(t_{n-1}), \\ \dot{W}_n &= 2 \cdot \left( b_1 W_{n+\frac{1}{2}} + b_0 W_n + b_{-1} W_{n-\frac{1}{2}} \right)\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
b_{+1} &= \frac{h_{n-\frac{1}{2}}}{h_{n+\frac{1}{2}} \left( h_{n+\frac{1}{2}} + h_{n-\frac{1}{2}} \right)}, \\
b_0 &= -(b_1 + b_{-1}), \\
b_{-1} &= -\frac{h_{n+\frac{1}{2}}}{h_{n-\frac{1}{2}} \left( h_{n+\frac{1}{2}} + h_{n-\frac{1}{2}} \right)}.
\end{aligned}$$

Eine explizite zeitsymmetrische Wahl der Schrittweite ist gegeben durch

$$\frac{1}{h_{n-3/2}} - \frac{1}{h_{n-1/2}} + \frac{1}{h_{n+1/2}} = \frac{1}{\rho} \left( \|W_{n-1/2}\| + \frac{h_{n-1/2}}{\varepsilon} \|\dot{\Lambda}_{n-1/2}\| \right),$$

wobei

$$\dot{\Lambda}_{n-1/2} = \frac{1}{h_{n-1/2}} (\Lambda(t_n) - \Lambda(t_{n-1})).$$

Diese Wahl der Schrittweite ist invariant unter Umskalierungen der Zeit und unabhängig von den Lösungswerten, weshalb dieselben Auswertungen von  $H(t)$  für mehrere Rechnungen zu verschiedenen Anfangswerten benutzt werden können. Für die ersten Schrittweiten  $h_{3/2}$  und  $h_{5/2}$  kann man die Lösungen der quadratischen Gleichungen

$$\frac{1}{h_{n+1/2}} = \frac{1}{\rho} \left( \|W_{n-1/2}\| + \frac{h_{n+1/2}}{\varepsilon} \|\dot{\Lambda}_{n-1/2}\| \right), \quad n = 1, 2$$

verwenden. Diese Setzung reduziert Oszillationen in der Schrittfolge, die allerdings auf einer kleinen Skala immer noch vorhanden sind und nur dann vollständig vermieden werden können, wenn die rechte Seite von (2.26) durch  $1/h_{n+1/2}$  ersetzt oder (2.26) in jedem Schritt benutzt wird. Beides würde jedoch die Zeitsymmetrie zerstören.

Wenn man die adaptive Variante der Verfahren auf das Modelproblem aus Abschnitt 2.7 anwendet, verringert sich die adaptive Schrittweite beim Durchlaufen der Fastkreuzung wie gewünscht um einen zu  $\delta$  proportionalen Faktor, wie Abbildung 2.7 zeigt. Dass sich dadurch die Genauigkeit auf dem Gesamtintervall verbessert, geht aus Abbildung 2.8 hervor, wo der Fehler von Verfahren 3 bei festen und bei adaptiven Schrittweiten gegen die Anzahl der Schritte aufgetragen ist. In Abbildung 2.9 sieht man schliesslich, dass das adaptive Verfahren 3 die Oszillationen nach dem nichtadiabatischen Übergang deutlich besser wiedergibt als die herkömmliche Version bei gleicher Anzahl von Schritten.

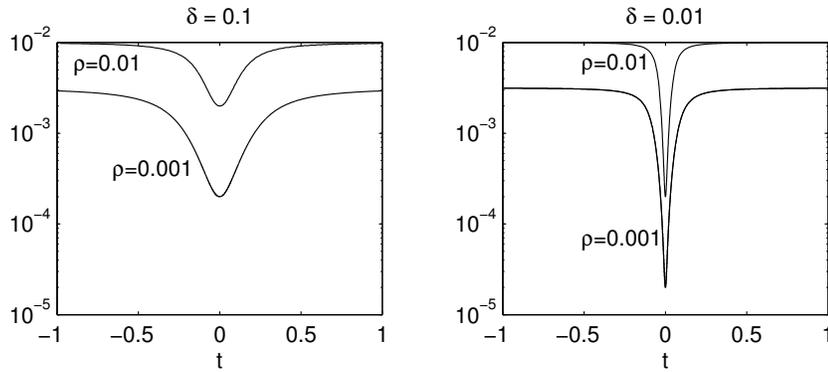


Abbildung 2.7: Wahl der adaptiven Schrittweite beim Durchlaufen der Fastkreuzung (links  $\delta = 0.1$ , rechts  $\delta = 0.01$ ). Die Grundschriftweite wurde dabei auf  $\rho = 0.01$  bzw.  $\rho = 0.001$  gesetzt.

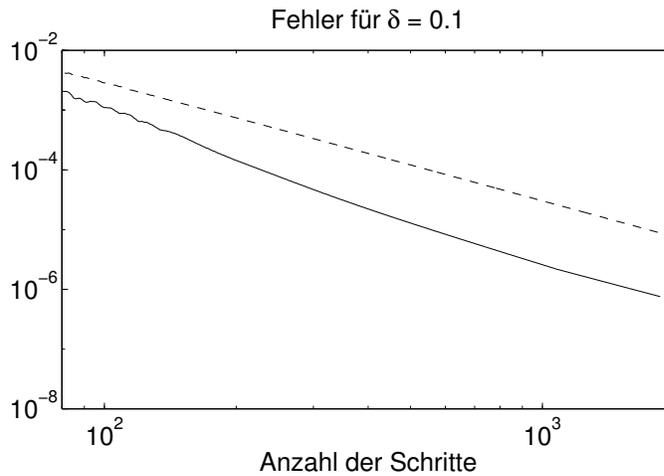


Abbildung 2.8: Fehler von Verfahren 3 für  $\delta = 0.1$  vs. Anzahl der Schritte bei festen (gestrichelt) und adaptiven Schrittweiten (durchgezogene Linie).

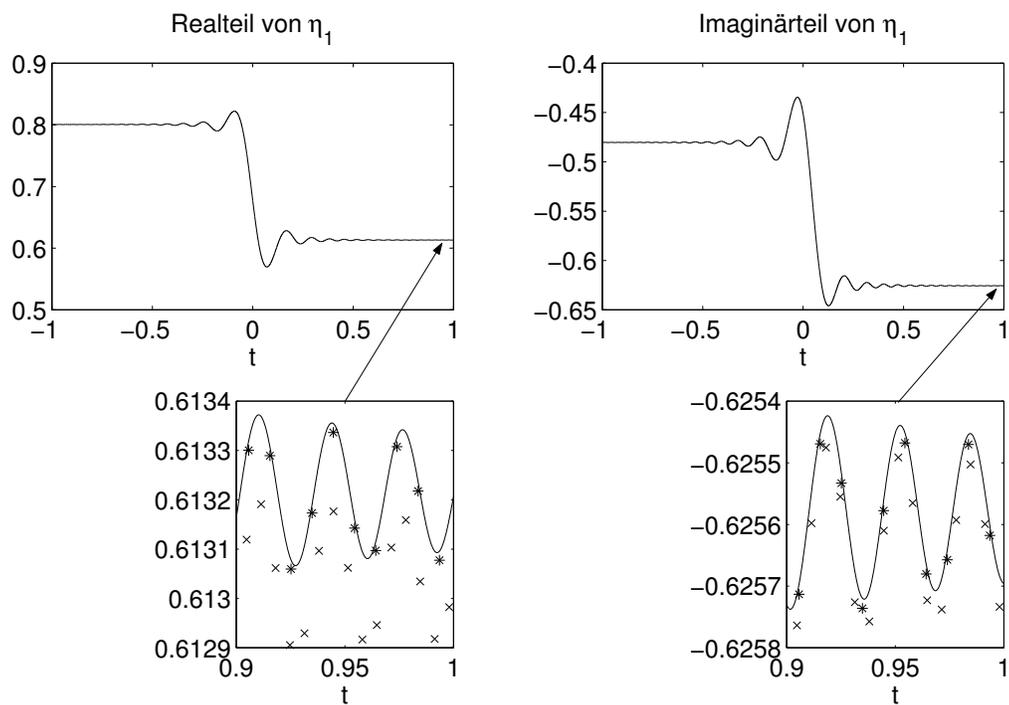


Abbildung 2.9: Verfahren 3 mit festen (Kreuze) und adaptiven Schrittweiten (Sterne) bei gleicher Anzahl von Schritten ( $\delta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0.01$ , 300 Schritte).

# Kapitel 3

## Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation

Die Verfahren 2 und 3 erweisen sich im Modellproblem zwar als effizient, haben jedoch die unangenehme Eigenschaft, dass bei bestimmten Schrittweiten Resonanzen auftreten und die Genauigkeit vermindern. Das nächste Ziel besteht also darin, diese Resonanzprobleme durch eine Weiterentwicklung der Integratoren zu beseitigen. Der Weg zu diesem Ziel wurde schon im letzten Kapitel angedeutet: Der lokale Fehler darf keine oszillierenden  $h^2$ -Terme, sondern nur noch Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(h^3)$  enthalten. Um dies zu erreichen muss noch mehr Arbeit in die Integration der oszillierenden Exponentiale investiert werden.

### 3.1 Verfahren 4

Verfahren 4 folgt dem gleichen Ansatz wie Verfahren 2 und 3. Um aber dem Leser das lästige Blättern und Suchen zu ersparen, werden alle wichtigen Gleichungen noch einmal aufgeführt.

#### 3.1.1 Ansatz

Wie zuvor geht die Konstruktion von

$$\eta(t_{n+1}) = \eta(t_{n-1}) + h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W(t_n + \theta h) \right) \eta(t_n + \theta h) d\theta \quad (3.1)$$

und

$$\eta(t_n + \theta h) = \eta(t_n) + h \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W(t_n + \sigma h) \right) \eta(t_n + \sigma h) d\sigma \quad (3.2)$$

aus, wobei (3.2) in (3.1) eingesetzt wird. Den Zwischenwert  $W(t_n + \theta h)$  approximiert man wie in Verfahren 3 durch die Taylorentwicklung

$$W(t_n + \theta h) = W(t_n) + \theta h \dot{W}(t_n) + \mathcal{O}(\theta^2 h^2). \quad (3.3)$$

Mit  $\eta(t_n + \sigma h) = \eta(t_n) + \mathcal{O}(\sigma h)$  und  $W(t_n + \sigma h) = W(t_n) + \mathcal{O}(\sigma h)$  ergibt das

$$\eta(t_{n+1}) = \eta(t_{n-1}) + h \alpha_n \eta(t_n) + h^2 \beta_n \dot{\eta}(t_n) + h^2 \gamma_n \eta(t_n) + \mathcal{O}(h^3),$$

wobei

$$\alpha_n = \int_{-1}^1 E(\Phi(t_n + \theta h)) d\theta \bullet W(t_n), \quad (3.4)$$

$$\beta_n = \int_{-1}^1 \theta E(\Phi(t_n + \theta h)) d\theta \bullet \dot{W}(t_n), \quad (3.5)$$

$$\gamma_n = \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W(t_n) \right) \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W(t_n) \right) d\sigma d\theta. \quad (3.6)$$

Die Matrizen  $W(t_n)$  und  $\dot{W}(t_n)$  werden wie in Kapitel 2 durch die entsprechenden Differenzenquotienten

$$W(t_n) \approx W_n = \frac{1}{2h} (Q(t_{n+1}) - Q(t_{n-1}))^T Q(t_n), \quad (3.7)$$

$$\dot{W}(t_n) \approx \dot{W}_n = \frac{1}{h} (W_{n+\frac{1}{2}} - W_{n-\frac{1}{2}}), \quad (3.8)$$

$$W_{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2h} (Q(t_{n+1}) - Q(t_n))^T (Q(t_{n+1}) + Q(t_n)) \quad (3.9)$$

approximiert. Bis hierher ändert sich nichts gegenüber der Herleitung von Verfahren 2 und 3. Da das neue Verfahren aber eine lokale Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^3)$  erreichen soll, muss die Taylorentwicklung von  $\Phi(t_n + \theta h)$  nun um das quadratische Glied erweitert werden. Man ersetzt also

$$\Phi(t_n + \theta h) \approx \Phi(t_n) + \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \quad (3.10)$$

als Argument von  $E(\cdot)$  in  $\alpha_n, \beta_n$  und  $\gamma_n$ . Dabei wird die Ableitung  $\dot{\Lambda}(t_n)$  durch

$$\dot{\Lambda}(t_n) \approx \dot{\Lambda}_n = \frac{1}{2h}(\Lambda(t_{n+1}) - \Lambda(t_{n-1})) \quad (3.11)$$

und das Integral  $\Phi(t_n) = \int_{t_0}^{t_n} \Lambda(s) ds$  wie gehabt durch die Simpsonregel

$$\Phi(t_n) \approx \Phi_n = \Phi_{n-2} + \frac{h}{3}(\Lambda(t_n) + 4\Lambda(t_{n-1}) + \Lambda(t_{n-2})) \quad (3.12)$$

angenähert.

### 3.1.2 Berechnung der Integrale

Nach diesen Modifikationen haben die Matrizen (3.4), (3.5) und (3.6) die Form

$$\tilde{\alpha}_n = E(\Phi_n) \bullet \int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) d\theta \bullet W_n, \quad (3.13)$$

$$\tilde{\beta}_n = E(\Phi_n) \bullet \int_{-1}^1 \theta E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) d\theta \bullet \dot{W}_n, \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_n = & \int_{-1}^1 \left( E(\Phi_n) \bullet E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \bullet W_n \right) \\ & \cdot \int_0^\theta \left( E(\Phi_n) \bullet E\left(\sigma h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\sigma^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Nun müssen die oszillierenden Exponentiale integriert werden. Anders als in Verfahren 1 bis 3 können die Integrale jetzt wegen des quadratischen Terms in (3.10) nicht mehr analytisch berechnet werden.<sup>1</sup> Man kann sie jedoch durch partielle Integration bis zu einer ausreichenden Ordnung von  $h$  entwickeln und so die gewünschte Genauigkeit erzielen.

Betrachten wir zuerst das Integral in  $\tilde{\beta}_n$ . Eine partielle Integration ergibt<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Die in  $\tilde{\alpha}_n$  und  $\tilde{\beta}_n$  auftretenden Integrale könnten auf das Gaußsche Fehlerintegral zurückgeführt werden, doch bei  $\tilde{\gamma}_n$  hilft auch dieses Mittel nicht weiter.

<sup>2</sup> Hier bezeichnet  $X^{\bullet 2}$  die eintragsweise Potenz, d.h.  $X^{\bullet 2} = X \bullet X$ .

$$\begin{aligned}
& \int_{-1}^1 \theta E(\theta h \Lambda(t_n)) \bullet E\left(\frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) d\theta \\
&= \left[ E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \bullet \left(\theta \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) - \left(\frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n))\right)^{\bullet 2}\right) \right]_{\theta=-1}^1 \\
&\quad - \int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \\
&\quad \bullet \left(\theta \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) - \left(\frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n))\right)^{\bullet 2}\right) \bullet \theta \frac{i\hbar^2}{\varepsilon} D\left(\dot{\Lambda}_n\right) d\theta. \tag{3.16}
\end{aligned}$$

Man erhält also

$$\int_{-1}^1 \theta E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) d\theta = \mathcal{T}_3(t_n) + \mathcal{O}(h), \tag{3.17}$$

$$\mathcal{T}_3(t_n) = \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_2(t_n) - \left(\frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n))\right)^{\bullet 2} \bullet \mathcal{T}_1(t_n), \tag{3.18}$$

$$\mathcal{T}_2(t_n) = \left[ \theta \cdot E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \right]_{\theta=-1}^1, \tag{3.19}$$

$$\mathcal{T}_1(t_n) = \left[ E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \right]_{\theta=-1}^1. \tag{3.20}$$

Das in  $\tilde{\alpha}_n$  enthaltene Integral kann auf ähnliche Weise behandelt werden. Eine partielle Integration führt zusammen mit (3.17) auf

$$\begin{aligned}
& \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t_n)) \bullet E\left(\frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) d\theta \\
&= \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) \\
&\quad - \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n\right) \bullet \theta \frac{i\hbar^2}{\varepsilon} D\left(\dot{\Lambda}_n\right) d\theta \tag{3.21}
\end{aligned}$$

$$= \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) - h D^-(\Lambda(t_n)) \bullet D\left(\dot{\Lambda}_n\right) \bullet \mathcal{T}_3(t_n) + \mathcal{O}(h^2). \tag{3.22}$$

Der Term  $\tilde{\gamma}_n$  ist etwas komplizierter, was an dem Doppelintegral und der notwendigen Unterscheidung von eintragsweiser und herkömmlicher Matrixmultiplika-

tion liegt. Nach Definition (2.1) von  $E(\cdot)$  gilt

$$\left(E(\Phi) \bullet M_1\right) \left(E(\Phi) \bullet M_2\right) = \left(E(\Phi) + I\right) \bullet (M_1 M_2) \quad (3.23)$$

für alle  $M_1, M_2 \in \mathbb{R}^{N \times N}$ , auf deren Diagonalen lauter Nullen stehen, und jede Diagonalmatrix  $\Phi$ . Ähnlich wie zuvor liefert eine partielle Integration

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_n &= \int_{-1}^1 \left( E(\Phi_n) \bullet E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) \bullet W_n \right) \\ &\quad \cdot \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \left( E \left( \Phi_n + \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) - E(\Phi_n) \right) \bullet W_n \right) d\theta \\ &\quad + \mathcal{O}(h), \end{aligned}$$

und das Einsetzen von (3.22) und (3.23) ergibt schließlich die Approximation  $\mathcal{C}_n \approx \tilde{\gamma}_n$  mit

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_n &= \mathcal{T}_4(t_n) \bullet \left( W_n \mathcal{T}_5(t_n) \right) \\ &\quad - \left( E(\Phi_n) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) \bullet \mathcal{T}_5(t_n) \right) \left( E(\Phi_n) \bullet \mathcal{T}_5(t_n) \right), \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\mathcal{T}_4(t_n) = E(\Phi_n) \bullet \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) + 2I, \quad (3.25)$$

$$\mathcal{T}_5(t_n) = \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet W_n. \quad (3.26)$$

### 3.1.3 Algorithmus von Verfahren 4

1. Es seien  $\eta_n, \eta_{n-1}, Q(t_n), Q(t_{n-1}), \Lambda(t_n), \Lambda(t_{n-1}), \Phi_n, \Phi_{n-1}, W_{n-\frac{1}{2}}$  aus den vorherigen Schritten bekannt.
2. Werte  $H(t_{n+1})$  aus und diagonalisiere
 
$$H(t_{n+1}) = Q(t_{n+1}) \Lambda(t_{n+1}) Q(t_{n+1})^T.$$
3. Berechne  $W_n$  und  $\dot{W}_n$  mit (3.7), (3.8) und (3.9).
4. Berechne  $\dot{\Lambda}_n$  mit (3.11).
5. Berechne  $\mathcal{T}_1(t_n), \mathcal{T}_2(t_n), \mathcal{T}_3(t_n), \mathcal{T}_4(t_n)$  und  $\mathcal{T}_5(t_n)$  mit (3.20), (3.19), (3.18), (3.25) und (3.26).

6. Berechne

$$\mathcal{A}_n = E(\Phi_n) \bullet \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) - \hbar D^-(\Lambda(t_n)) \bullet D(\dot{\Lambda}_n) \bullet \mathcal{T}_3(t_n) \right) \bullet W_n.$$

7. Berechne  $\mathcal{B}_n = E(\Phi_n) \bullet \mathcal{T}_3(t_n) \bullet \dot{W}_n$ .

8. Berechne  $\mathcal{C}_n$  mit (3.24).

9. Aktualisiere den Quantenvektor:

$$\eta_{n+1} = \eta_{n-1} + \hbar \mathcal{A}_n \eta_n + \hbar^2 \mathcal{B}_n \eta_n + \hbar^2 \mathcal{C}_n \eta_n.$$

10. Aktualisiere die Phase:

$$\Phi_{n+1} = \Phi_{n-1} + \frac{\hbar}{3} \left( \Lambda(t_{n+1}) + 4\Lambda(t_n) + \Lambda(t_{n-1}) \right).$$

11. Aktualisiere die Wellenfunktion:

$$\psi_{n+1} = Q(t_{n+1}) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi_{n+1}\right) \eta_{n+1}.$$

Nachbearbeitung: Normiere alle Approximationen  $\eta_n$  und  $\psi_n$ .

## 3.2 Verfahren 5

Die mühsamen Rechnungen des letzten Abschnitts zählen sich gleich in doppelter Weise aus, denn nun kann ohne große Arbeit ein weiterer effizienter Integrator konstruiert werden, der zwar auf einem ganz anderen Ansatz basiert, aber erstaunlicherweise aus recht ähnlichen Termen besteht wie Verfahren 4.

### 3.2.1 Ein symmetrisches Magnus-Verfahren

Von Magnus [23] stammt die Beobachtung, dass die Lösung einer vektorwertigen Differentialgleichung

$$\dot{u}(t) = A(t)u(t)$$

mit einer zeitabhängigen Matrix  $A(t)$  formal in der Form

$$u(t) = \exp\left(\Omega(t)\right)u(t_0)$$

dargestellt werden kann, wobei  $\Omega(t)$  durch eine sogenannte Magnus-Reihe

$$\begin{aligned} \Omega(t) = & \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau - \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \left[ \int_{t_0}^{\tau} A(\sigma) d\sigma, A(\tau) \right] d\tau \\ & + \frac{1}{4} \int_{t_0}^t \left[ \int_{t_0}^{\tau} \left[ \int_{t_0}^{\sigma} A(\mu) d\mu, A(\sigma) \right] d\sigma, A(\tau) \right] d\tau \\ & + \frac{1}{12} \int_{t_0}^t \left[ \int_{t_0}^{\tau} A(\sigma) d\sigma, \left[ \int_{t_0}^{\tau} A(\mu) d\mu, A(\tau) \right] \right] d\tau + \dots \end{aligned}$$

gegeben ist. Dabei bezeichnen die Klammern  $[\cdot, \cdot]$  den Kommutator  $[X, Y] = XY - YX$  von zwei Matrizen  $X$  und  $Y$ . Leider werden die Summanden der Magnus-Reihe wegen der wachsenden Zahl von Integralen und Kommutatoren schnell sehr kompliziert, doch das Abschneiden der Reihe ergibt eine gute Approximation und kann für die Konstruktion sogenannter Magnus-Verfahren verwendet werden, die von hoher Ordnung sein können und die Norm der Lösung von (1.4) bzw. (2.2) erhalten [2, 13, 16, 17, 18].

Im Fall der Differentialgleichung

$$\dot{\eta}(t) = \left( E(\Phi(t)) \bullet W(t) \right) \eta(t)$$

tritt das Problem auf, dass die Einträge der Matrix  $A(t) = E(\Phi(t)) \bullet W(t)$  oszillieren. Die Approximation der Integrale in  $\Omega(t)$  durch Quadraturformeln würde also eine sehr kleine Schrittweite und/oder viele Auswertungen von  $A(t)$  bzw. von  $H(t)$  erfordern – zwei Dinge also, die ja gerade vermieden werden sollten. Es zeigt sich jedoch, dass die im vorherigen Abschnitt entwickelte Technik auch auf die Magnus-Integrale angewandt werden kann.

Für ein Verfahren zweiter Ordnung genügt es, die Magnus-Reihe nach dem ersten Kommutator abzubrechen. Wenn der Integrator aber auch zeitsymmetrisch sein soll, muss ein Schritt *vorwärts* in der Zeit mit dem Inversen eines Schritts *rückwärts* in der Zeit kombiniert werden. Der Ansatz lautet dann:

$$\begin{aligned}
\eta_{n+1} &= \exp(\Omega_n)\eta_{n-1}, & \Omega_n &= (\Omega_n^+ + \Omega_n^-)/2, \\
\Omega_n^\pm &= h \int_{-1}^1 A(t_n + \theta h) d\theta \mp \frac{h^2}{2} \int_{-1}^1 \left[ \int_{-1}^\theta A(t_n \pm \sigma h) d\sigma, A(t_n \pm \theta h) \right] d\theta, \\
A(t) &= E(\Phi(t)) \bullet W(t).
\end{aligned}$$

Nun ersetzt man  $\Phi(t_n \pm \theta h)$  und  $W(t_n \pm \theta h)$  wieder durch die entsprechenden Taylorentwicklungen (3.3) und (3.10), die Ableitungen durch die Differenzenquotienten (3.7), (3.8), (3.9) und das Integral durch die Simpsonregel (3.12), wobei alle Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(h^3)$  und höher weggelassen werden. Dabei stellt sich ein gewisses *déjà vu* ein. Das erste Integral von  $\Omega_n^\pm$  wird bei diesen Umformungen nämlich zu  $h\tilde{\alpha}_n + h^2\tilde{\beta}_n$ , und weil diese Terme ja schon in Verfahren 4 aufgetreten waren, kann man sie genau wie in Abschnitt 3.1 durch  $h\mathcal{A}_n + h^2\mathcal{B}_n$  approximieren. Auch das Doppelintegral besitzt ein Pendant in Verfahren 4, denn abgesehen von der Kommutatorklammer, dem Faktor  $1/2$  und der unteren Integrationsgrenze des inneren Integrals hat es die gleiche Struktur wie  $h^2\tilde{\gamma}_n$  und kann mit den gleichen Mitteln behandelt werden.

### 3.2.2 Algorithmus von Verfahren 5

1. - 7. Wie in Verfahren 4.

8. Berechne

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_6^\pm(t_n) &= E\left(\mp h\Lambda(t_n) + \frac{1}{2}h^2\dot{\Lambda}_n\right), \\
\mathcal{C}_n^\pm &= \pm \frac{1}{4}\left(\mathcal{T}_4(t_n) \bullet [W_n, \pm \mathcal{T}_5(t_n)] \right. \\
&\quad \left. + \left[E(\Phi_n) \bullet \mathcal{T}_5(t_n) \bullet \mathcal{T}_6^\pm(t_n), \pm E(\Phi_n) \bullet \mathcal{T}_n(t_n) \bullet \mathcal{T}_5(t_n)\right]\right).
\end{aligned}$$

9. Berechne  $\Omega_n$  und aktualisiere den Quantenvektor:

$$\begin{aligned}
\Omega_n &= h\mathcal{A}_n + h^2\mathcal{B}_n + h^2(\mathcal{C}_n^+ + \mathcal{C}_n^-)/2, \\
\eta_{n+1} &= \exp(\Omega_n)\eta_{n-1}.
\end{aligned} \tag{3.27}$$

10. - 11. Wie in Verfahren 4.

**Bemerkungen.**

1. Da  $\Omega_n$  schiefsymmetrisch ist, erhält Verfahren 5 die Norm der Lösung.
2. Nach Gleichung (3.27) hängt jede neue Approximation  $\eta_{n+1}$  nur von  $\eta_{n-1}$ , nicht aber von  $\eta_n$  ab. Es wäre natürlich naheliegender, den Integrator stattdessen in der Form  $\eta_{n+1} = \exp(\Omega_n)\eta_n$  anzulegen und jeden Wert aus seinem direkten Vorgänger zu berechnen. Dies ist jedoch nur dann machbar, wenn  $H(t)$  *zwischen* den Zeitschritten ausgewertet werden kann (d.h. an  $t_n + h/2$ ). Bei einem Modell, in dem die Schrödingergleichung mit einer zweiten Differentialgleichung gekoppelt wird, ist das nicht immer möglich. Außerdem übertragen sich dann die Rechnungen aus dem vorherigen Abschnitt nicht mehr direkt.
3. In Schritt 11 muss die Exponentialfunktion einer Matrix berechnet werden. Für große Matrizen  $\Omega_n$  ist dies ein nichttriviales Problem, das jedoch außerhalb des thematischen Rahmens dieser Arbeit liegt.

### 3.3 Startschritt

Die verbesserten Integratoren können nur dann eine wesentlich höhere Genauigkeit als die Verfahren 1 bis 3 erreichen, wenn auch der Startschritt entsprechend weiterentwickelt wird. Dazu integriert man in den Ausgangsgleichungen (3.4), (3.5) und (3.6) bzw. in (3.13), (3.14) und (3.15) nur von 0 bis 1 und approximiert die Integralterme nach dem gleichen Muster wie in Abschnitt 3.1.2. Für die Differenzenquotienten und die Simpsonregel benötigt man zwei zusätzliche Auswertungen von  $H(t)$ . Der Algorithmus des Startschritts lautet:

1. Gegeben: Startwert  $\eta_0$  und Schrittweite  $h$ .
2. Werte  $H(t)$  an den Stellen  $t_0, t_1$  sowie  $t_{-\frac{1}{2}} = t_0 - h/2$  und  $t_{\frac{1}{2}} = t_0 + h/2$  aus und diagonalisiere:

$$\begin{aligned}
 H(t_{-\frac{1}{2}}) &= Q(t_{-\frac{1}{2}})\Lambda(t_{-\frac{1}{2}})Q(t_{-\frac{1}{2}})^T, \\
 H(t_0) &= Q(t_0)\Lambda(t_0)Q(t_0)^T, \\
 H(t_{\frac{1}{2}}) &= Q(t_{\frac{1}{2}})\Lambda(t_{\frac{1}{2}})Q(t_{\frac{1}{2}})^T, \\
 H(t_1) &= Q(t_1)\Lambda(t_1)Q(t_1)^T.
 \end{aligned}$$

3. Berechne  $W_0$  und  $\dot{W}_0$ :

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{1}{h} \left( Q(t_{\frac{1}{2}}) - Q(t_{-\frac{1}{2}}) \right)^T Q(t_0), \\ \dot{W}_0 &= \frac{4}{h^2} \left( Q(t_{\frac{1}{2}}) - 2Q(t_0) + Q(t_{-\frac{1}{2}}) \right)^T Q(t_0) \\ &\quad + \frac{1}{h^2} \left( Q(t_{\frac{1}{2}}) - Q(t_{-\frac{1}{2}}) \right)^T \left( Q(t_{\frac{1}{2}}) - Q(t_{-\frac{1}{2}}) \right), \\ W_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2h} \left( Q(t_1) - Q(t_0) \right)^T \left( Q(t_1) + Q(t_0) \right). \end{aligned}$$

4. Berechne die Ableitung der Eigenwerte:

$$\dot{\Lambda}_0 = \frac{1}{h} \left( \Lambda(t_{\frac{1}{2}}) - \Lambda(t_{-\frac{1}{2}}) \right).$$

5. Berechne

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_1(t_0) &= E \left( h\Lambda(t_0) + \frac{1}{2}h^2\dot{\Lambda}_0 \right) - E(0), \\ \mathcal{T}_2(t_0) &= E \left( h\Lambda(t_0) + \frac{1}{2}h^2\dot{\Lambda}_0 \right), \\ \mathcal{T}_3(t_0) &= \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \bullet \mathcal{T}_2(t_0) - \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \right) \bullet \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \right) \bullet \mathcal{T}_1(t_0), \\ \mathcal{T}_4(t_0) &= \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \bullet \mathcal{T}_1(t_0) + I, \\ \mathcal{T}_5(t_0) &= \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \bullet W_0. \end{aligned}$$

6. Berechne

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_0 &= \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda(t_0)) \bullet \mathcal{T}_1(t_0) - hD^-(\Lambda(t_0)) \bullet D \left( \dot{\Lambda}_0 \right) \bullet \mathcal{T}_3(t_0) \right) \bullet W_0, \\ \mathcal{B}_0 &= \mathcal{T}_3(t_0) \bullet \dot{W}_0, \\ \mathcal{C}_0 &= \mathcal{T}_4(t_0) \bullet \left( W_0 \mathcal{T}_5(t_0) \right) - \left( \mathcal{T}_1(t_0) \bullet \mathcal{T}_5(t_0) \right) \left( \mathcal{T}_5(t_0) \right). \end{aligned}$$

7. Berechne den Quantenvektor:

$$\eta_1 = \eta_0 + h \mathcal{A}_0 \eta_0 + h^2 \mathcal{B}_0 \eta_0 + h^2 \mathcal{C}_0 \eta_0.$$

8. Berechne die Phase

$$\Phi_1 = \frac{\hbar}{6} \left( \Lambda(t_0) + 4\Lambda(t_{\frac{1}{2}}) + \Lambda(t_1) \right)$$

und setze  $\Phi_0 = 0$ .

9. Falls gewünscht: Berechne die Wellenfunktion mit Hilfe der Transformation

$$\psi_1 = Q(t_1) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi_1\right) \eta_1.$$

10. Normiere  $\eta_1$  und  $\psi_1$ .

### 3.4 Fehleranalyse

Der Ausgangspunkt dieses Kapitels war der Wunsch nach einem Integrator, der die guten Eigenschaften der Verfahren 2 und 3 übernimmt, dessen Genauigkeit aber bei Resonanzen nicht beeinträchtigt wird. Dass die soeben vorgeschlagenen Integratoren dieses Kriterium erfüllen, belegt das folgende Resultat.

**Theorem 2 (vgl. [19]).** *Unter den Voraussetzungen (V1) bis (V4) gelten für die mit Verfahren 4 oder 5 an der Stelle  $t_n = t_0 + nh \leq t_{end}$  berechneten Approximationen  $\psi_n$  und  $\eta_n$  die Fehlerabschätzungen*

$$\begin{aligned} \|\eta(t_n) - \eta_n\| &\leq C_1 h^2, \\ \|\psi(t_n) - \psi_n\| &\leq C_2 h^2. \end{aligned}$$

Die Konstanten  $C_j$  hängen von  $\text{dist}(\Lambda)$  in (V2), von den Schranken der Ableitungen in (V3) und von der Länge des Zeitintervalls ab, sind aber unabhängig von  $\varepsilon, h$  und  $n \leq (t_{end} - t_0)/h$ .

**Beweis:** Siehe Kapitel 6.

**Bemerkung.** Der Beweis wird zeigen, dass dreimalige stetige Differenzierbarkeit in Voraussetzung (V3) ausreicht.

Der entscheidende Unterschied zu Theorem 1 besteht darin, dass jetzt in den Fehler-schranken kein Resonanzindikator mehr auftritt. Stattdessen bleiben nun alle Konstanten von  $\varepsilon$  und  $h$  unbeeinflusst. Diese Unempfindlichkeit der Verfahren 4 und 5 zeigt sich auch im folgenden numerischen Beispiel.

### 3.5 Numerisches Beispiel

Um die Effizienz der neuen Verfahren zu demonstrieren, betrachten wir ein etwas komplizierteres Modellproblem als bisher, und zwar die  $4 \times 4$ -Tridiagonalmatrix

$$H(t) = \begin{pmatrix} t+1 & \delta & 0 & 0 \\ \delta & 3-t & 2 & 0 \\ 0 & 2 & t-3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & h_{44}(t) \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

mit  $h_{44}(t) = -4 + 2 \cos((2t-1)\pi/10)$ . Der obere  $2 \times 2$ -Block von (3.28) entspricht bis auf eine Umskalierung der Landau-Zener-Matrix (1.11) aus dem ersten Testbeispiel. Deshalb steuert der Parameter  $\delta$  wie in den Abschnitten 1.4.2 und 2.7 die ‘‘Adiabatizität’’ des Problems: Bei einem großen Wert von  $\delta$  (z.B.  $\delta = 2$ ) bleiben die Eigenwerte von  $H(t)$  getrennt und das System bewegt sich adiabatisch (vgl. Abbildung 3.1, links); wird  $\delta$  dagegen klein (z.B.  $\delta = 0.1$ ), kommt es zu einer Fastkreuzung der ersten beiden Eigenwerte und den dazugehörigen nichtadiabatischen Übergängen der Lösung (vgl. Abbildung 3.1, rechts). Neu ist dabei allerdings die Kopplung der Landau-Zener-Matrix an einen weiteren  $2 \times 2$ -Block, der sich immer adiabatisch verhält.

Im Folgenden wird die transformierte Differentialgleichung (2.2) für  $\varepsilon = 0.01$  auf dem Intervall  $[0, 3]$  mit dem Anfangswert  $\eta_0 = (2 - 3i, -5 + i, 1 + 2i, -1 - 3i)^T / \sqrt{54}$  betrachtet.

#### 3.5.1 Adiabatischer Fall: $\delta = 2$

Abbildung 3.2 zeigt das Verhalten der Lösung für  $\delta = 2$ . Wie im Modellproblem aus Abschnitt 1.4.2 bzw. 2.7.1 oszillieren die Real- und Imaginärteile der vier Einträge von  $\eta(t)$  innerhalb eines kleinen Wertebereichs, wie es nach dem Adiabatensatz aus Abschnitt 1.4.1 zu erwarten war. Die Oszillationen sind nun jedoch viel unregelmäßiger als zuvor, weil die neue  $4 \times 4$ -Matrix (3.28) ein wesentlich komplizierteres System erzeugt als die noch relativ einfache  $2 \times 2$ -Matrix (1.11) aus dem früheren Beispiel. Trotzdem liefern die neuen Integratoren exzellente Approximationen: Abbildung 3.3 verdeutlicht, dass beide Verfahren auch am Ende des betrachteten Intervalls noch mit sehr hoher Präzision arbeiten, obwohl die Schrittweite fünfmal so groß wie  $\varepsilon$  gewählt wurde und die exakte Lösung innerhalb eines Zeitschritts ein bis zwei vollständige Oszillationen ausführt.

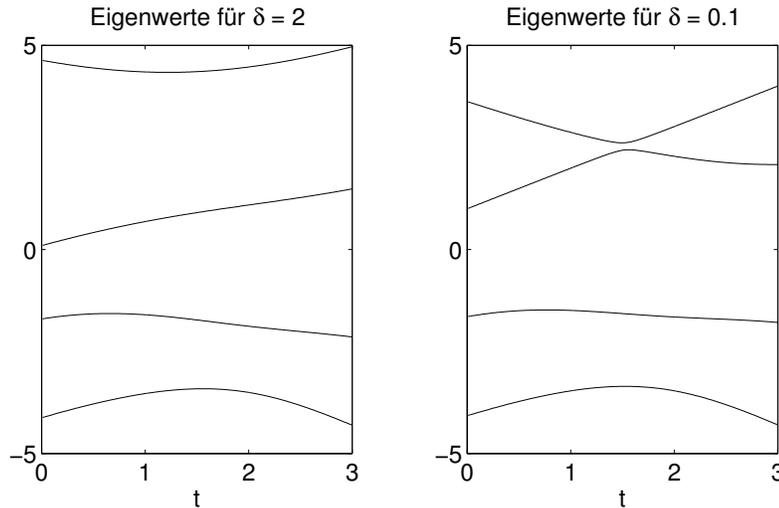


Abbildung 3.1: Eigenwerte von  $H(t)$  für  $\delta = 2$  (links) und  $\delta = 0.1$  (rechts).

Worin aber der eigentliche Vorteil der neuen Integratoren gegenüber den Verfahren aus dem vorherigen Kapitel besteht, wird erst in Abbildung 3.4 (linke Seite,  $\delta = 2$ ) klar, wo der Fehler in logarithmischer Skala gegen die Schrittweite aufgetragen ist: Erstens erreichen die Verfahren 4 und 5 eine höhere Genauigkeit als 1, 2 und 3, zweitens treten hier keine Resonanzprobleme mehr auf. Während die Fehlerkurven 2 und 3 wie zuvor für manche Werte von  $h$  stark nach oben ausschlagen, bleiben die Kurven von 4 und 5 auch für  $h > \varepsilon = 0.01$  stets unter einer Geraden der Steigung 2 und weichen ab und zu sogar nach *unten* ab. Der Unterschied zwischen den Fehlerabschätzungen aus Theorem 1 und 2 zeigt sich also auch in den numerischen Resultaten.

Alle anderen Verfahren verhalten sich ähnlich wie im ersten Modellproblem. Schon das sehr grobe Verfahren 1 produziert genauere Ergebnisse als alle klassischen Trapez- und Mittelpunktsregeln (a) - (d) aus Abschnitt 2.7.1, und der Fehler der neuen Integratoren 4 und 5 liegt sogar ganze drei Größenordnungen unter dem der klassischen Verfahren.

Einige Fragen bleiben leider offen. Die Fehlerkurven der Verfahren 4 und 5 sind für große Schrittweiten nahezu identisch, verlaufen aber ab  $h \approx \varepsilon = 0.01$  völlig verschieden. Während die von Verfahren 4 in eine Gerade übergeht, sinkt die von

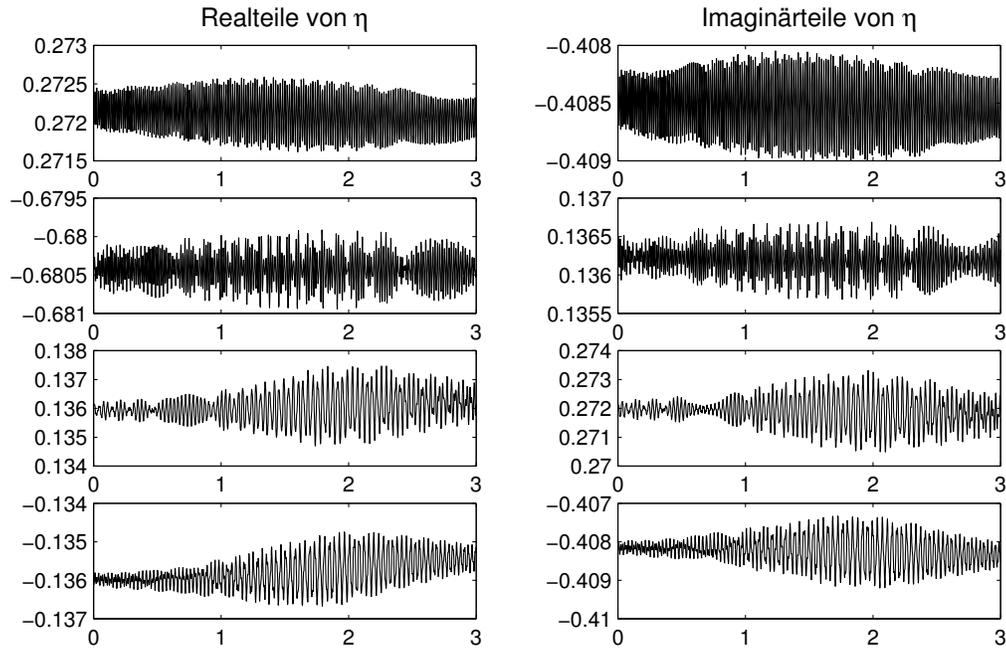


Abbildung 3.2: Real- und Imaginärteile der Lösung  $\eta(t)$  für  $\delta = 2$  und  $\varepsilon = 0.01$  auf dem Gesamtintervall  $[0, 3]$ .

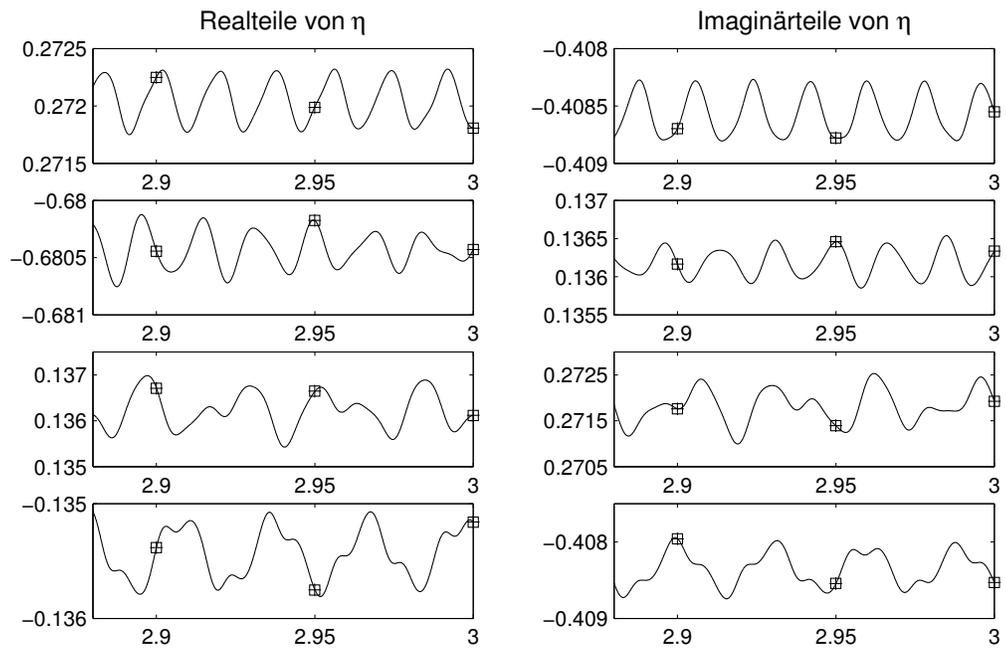


Abbildung 3.3: Zoom auf das letzte Teilstück des Intervalls: Exakte Lösung mit den Approximationen von Verfahren 4 (Kreuze) und 5 (Quadrate) für  $\delta = 2$ ,  $\varepsilon = 0.01$  und  $h = 0.05$ .

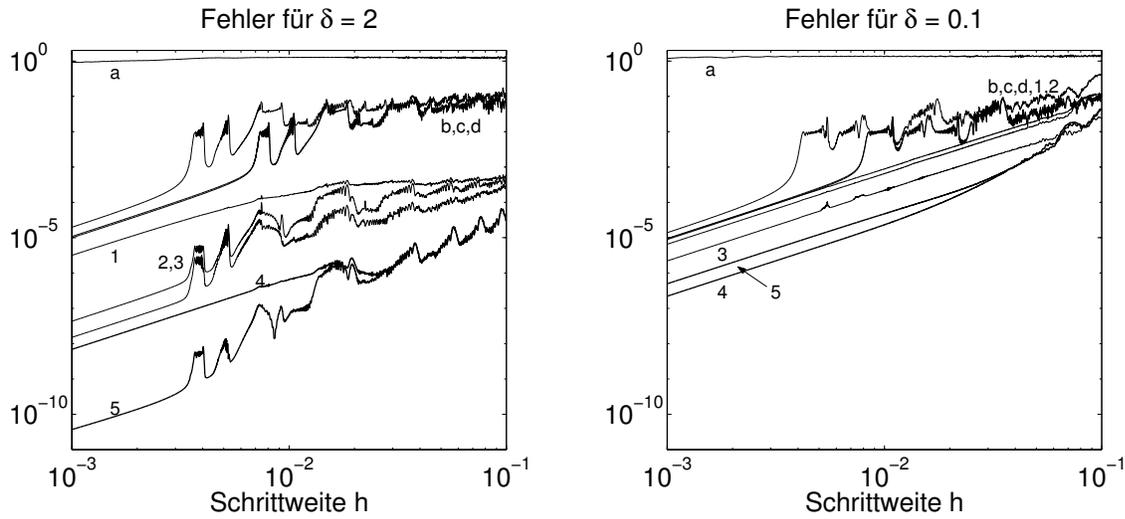


Abbildung 3.4: Fehler verschiedener Verfahren auf dem Gesamtintervall in Abhängigkeit von der Schrittweite. Dabei bezeichnen die Buchstaben a bis d die klassischen Trapez- und Mittelpunktsregeln aus Abschnitt 2.7.1, die Ziffern 1 bis 5 dagegen die neuen Integratoren. Links der adiabatische Fall ( $\delta = 2$ ), rechts der nicht-adiabatische ( $\delta = 0.1$ ). In beiden Fällen wurde  $\varepsilon = 0.01$  gewählt.

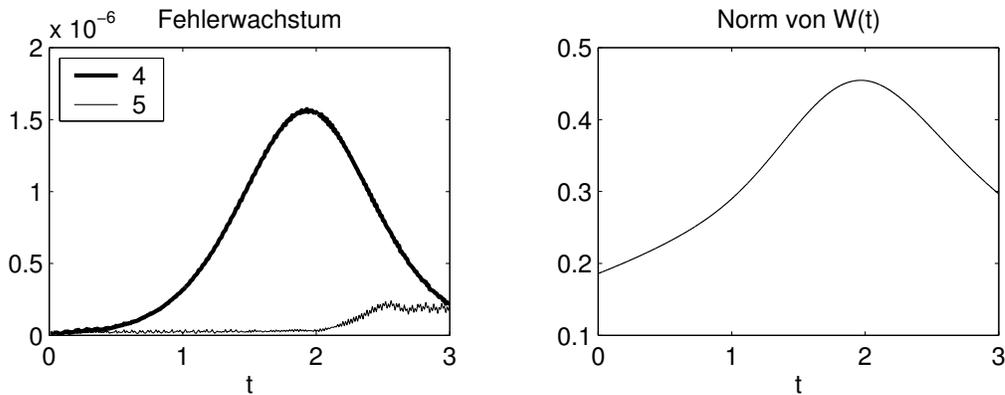


Abbildung 3.5: Links: Fehler von Verfahren 4 (dick) und 5 (normal) als Funktion von  $t$  im adiabatischen Fall ( $\delta = 2$ ,  $h = \varepsilon = 0.01$ ). Rechts: Vergleich mit  $t \mapsto \|W(t)\|$ .

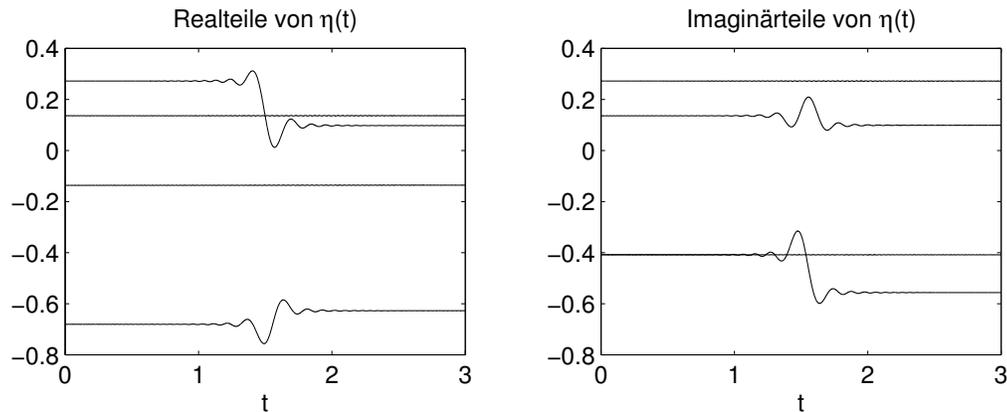


Abbildung 3.6: Exakte Lösung im nichtadiabatischen Fall auf der großen Skala ( $\delta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0.01$ ). Links die Realteile der vier Einträge von  $\eta(t)$ , rechts die Imaginärteile.

Verfahren 5 noch um ganze zwei Größenordnungen ab und nimmt erst dann die Gestalt einer Geraden an. Die genaue Ursache dieses Absinkens konnte nicht ermittelt werden.

Das unterschiedliche Fehlerverhalten der beiden Verfahren verdeutlicht auch Abbildung 3.5 (linke Seite), die den Fehler als Funktion der Zeit bei fester Schrittweite  $h = 0.01$  darstellt. Dabei fällt auf, dass der Fehler von Verfahren 4 zuerst wächst, aber ab  $t \approx 1.9$  wieder *zurückgeht* – eine erstaunliche Beobachtung, denn da jeder Schritt des Algorithmus auf den Eingabedaten aus früheren Schritten basiert, wäre zu erwarten, dass der Fehler kontinuierlich wächst oder annähernd gleich bleibt. Eine Ursache für dieses rätselhafte Phänomen könnte die Matrix  $W(t)$  sein, denn wie aus der rechten Seite von Abbildung 3.5 hervorgeht, besteht zwischen  $t \mapsto \|W(t)\|$  und dem Fehler von Verfahren 4 eine gewisse Ähnlichkeit. Die konkreten Zusammenhänge sind jedoch unklar.

### 3.5.2 Nichtadiabatischer Fall: $\delta = 0.1$

In Abbildung 3.6 sieht man, dass die Fastkreuzung der ersten beiden Eigenwerte wie im ersten numerischen Beispiel nichtadiabatische Übergänge auf einer großen Skala erzeugt. Dabei springen jedoch nur  $\eta_1(t)$  und  $\eta_2(t)$  auf ein neues Niveau, während die dritte und vierte Komponente von der Fastkreuzung kaum beeinflusst werden.

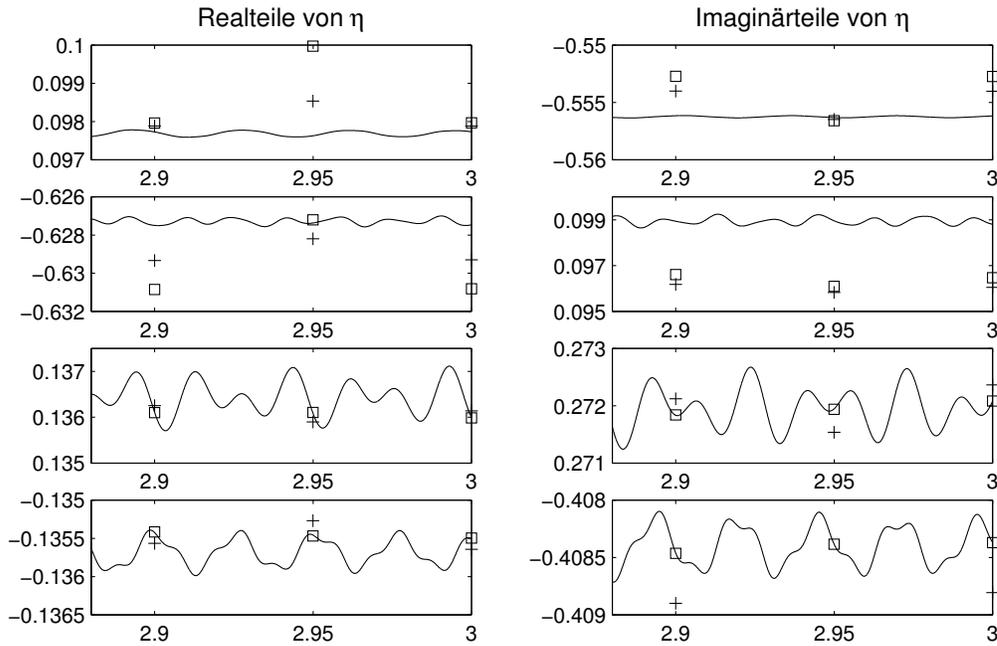


Abbildung 3.7: Exakte Lösung und Approximationen von Verfahren 4 (Kreuze) und 5 (Quadrate) am Ende des Intervalls, also nach Durchlaufen der Fastkreuzung. Dabei ist  $\delta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0.01$  und  $h = 0.05$ .

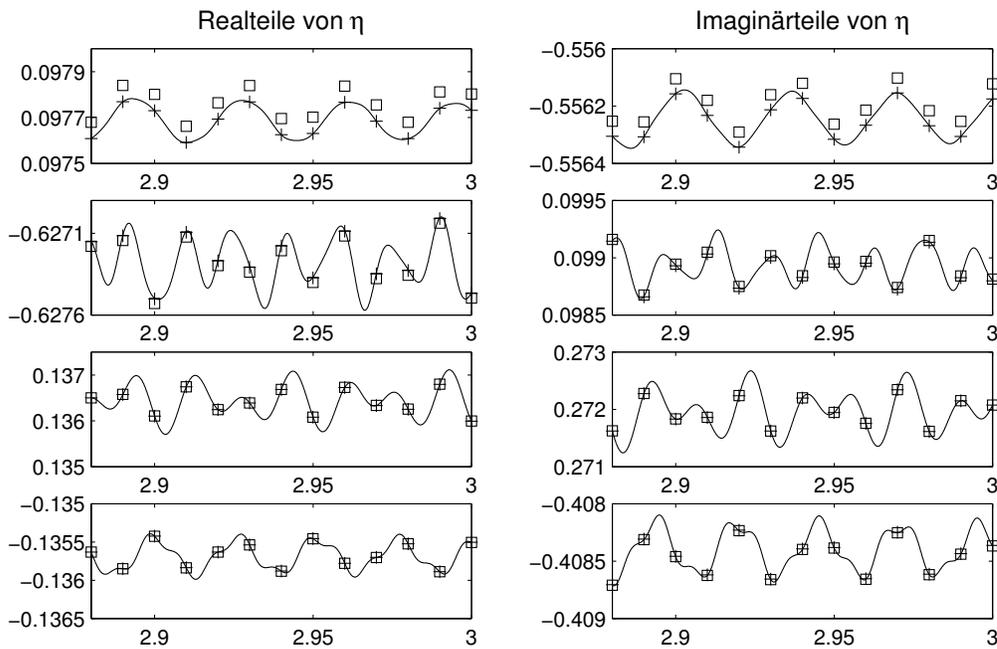


Abbildung 3.8: Gleiche Situation wie in Abbildung 3.7, aber bei kleinerer Schrittweite  $h = 0.01$ .

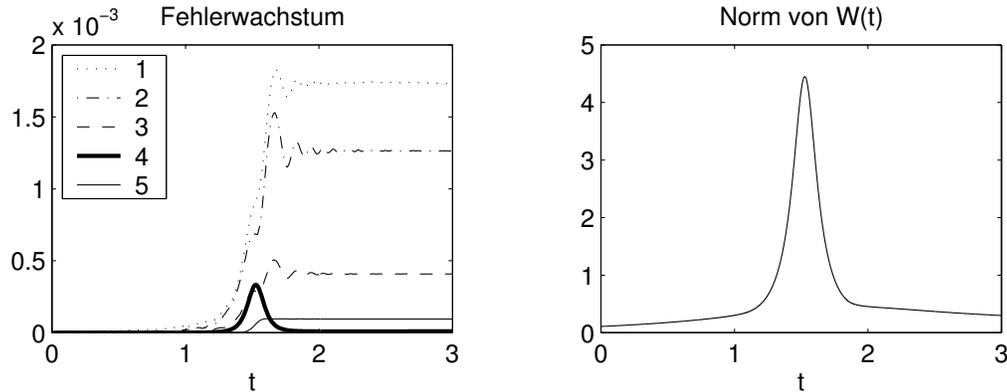


Abbildung 3.9: Links: Fehler der Verfahren 1 bis 5 als Funktion von  $t$  bei einer festen Schrittweite von  $h = \varepsilon = 0.01$  im nicht-adiabatischen Fall ( $\delta = 0.1$ ). Rechts: Vergleich mit  $t \mapsto \|W(t)\|$ .

Die beiden neuen Verfahren 4 und 5 geben dieses Verhalten korrekt wieder, können jedoch die Oszillationen nach den Übergängen nicht mehr so gut approximieren wie davor, wenn eine große Schrittweite gewählt wird (vgl. Abbildung 3.7). Erst bei einer kleineren Schrittweite von  $h \approx \varepsilon$  werden diese Oszillationen reproduziert (vgl. Abbildung 3.8).

Dass die Genauigkeit beim Durchlaufen der Fastkreuzung sinkt, hat im Wesentlichen drei Gründe. Erstens approximieren auch die neuen Integratoren die Koppelmatrix  $W(t + \theta h)$  zwischen den Gitterpunkten nur linear, obwohl sich diese im Bereich der Fastkreuzung schnell verändert (vgl. die rechte Seite von Abbildung 3.9). Zweitens enthalten beide Verfahren die Matrix  $D^-(\Lambda(t_n))$ , weshalb Fehlerterme mit dem Faktor  $1/(\lambda_1 - \lambda_2)$  multipliziert werden. Drittens verschlechtert sich die Approximation der Ableitungen durch die Differenzenquotienten (3.7), (3.8), (3.9) und (3.11), wenn sich die entsprechenden Größen nicht mehr glatt verhalten.

Trotzdem bewirken die Verfahren 4 und 5 auch im nichtadiabatischen Fall eine erhebliche Verbesserung gegenüber den klassischen Trapez- und Mittelpunktsregeln und sogar gegenüber den Verfahren 1 bis 3. Dies geht aus der rechten Graphik von Abbildung 3.4 hervor, in welcher der Fehler auf dem Gesamtintervall in Abhängigkeit von der Schrittweite aufgetragen ist. Im Gegensatz zur adiabatischen Situation liefert nun Verfahren 4 die genauesten Approximationen.

Dabei gibt die Fehlerfortpflanzung erneut Rätsel auf, denn während der Fehler der Verfahren 1, 2, 3 und 5 im Bereich des nichtadiabatischen Übergangs erwartungsgemäß um mehrere Größenordnungen in die Höhe springt und auf diesem Niveau bleibt, geht er bei Verfahren 4 nach Durchlaufen der Fastkreuzung wieder deutlich *zurück* (siehe Abbildung 3.9, linke Seite). Das gleiche Phänomen hatten wir schon in der adiabatischen Situation beobachtet, und wie zuvor scheint eine Verbindung zwischen dem Fehler und der Funktion  $t \mapsto \|W(t)\|$  zu bestehen, die auf der rechten Seite von Abbildung 3.9 dargestellt ist.

### 3.6 Adaptive Schrittweiten?

In Abschnitt 2.9 wurde erläutert, wie man die Integratoren mit einer Schrittweitensteuerung versehen kann, welche die Schrittweite  $h_{n+\frac{1}{2}} = \mu_{n+\frac{1}{2}}\rho$  in der kritischen Region der Fastkreuzung verkleinert. Eine solche adaptive Erweiterung ist nach dem gleichen Konzept auch bei den Verfahren 4 und 5 möglich. Leider hat sich in zahlreichen Tests aber gezeigt, dass dies die Genauigkeit im nichtadiabatischen Fall eher *verschlechtert* als verbessert. Der Preis für die Adaptivität besteht nämlich darin, dass die symmetrische Struktur der Verfahren verloren geht, weil der ‘‘Mittelpunkt’’  $t_n$  für  $h_{n-1/2} \neq h_{n+1/2}$  eben nicht mehr genau in der Mitte zwischen  $t_{n+1} = t_n + h_{n+1/2}$  und  $t_{n-1} = t_n - h_{n-1/2}$  liegt. Einige Fehlerterme, die bei konstanten Zeitschritten aufgrund von Symmetrien nahezu verschwinden, werden bei adaptiven Schrittweiten so groß, dass dieser Nachteil gegenüber dem Vorteil der Adaptivität überwiegt. Vor allem der Fehler, der durch das approximative Lösen der Integrale in Abschnitt 3.1.2 entsteht, reagiert empfindlich auf solche Asymmetrien.

# Kapitel 4

## Verfahren für gemischt quantenklassische Systeme

In Abschnitt 1.1 wurde skizziert, wie ein molekulares System bei der Modellierung in einen klassischen und einen quantenmechanischen Bereich aufgeteilt werden kann. Bisher beschäftigte sich diese Arbeit jedoch ausschließlich mit dem Quantenteil, d.h. mit der elektronischen Schrödingergleichung (1.4) bzw. (2.2). Das soll sich nun ändern: In diesem Kapitel gehen wir anhand des QCMD-Modells der Frage nach, wie ein gekoppeltes System von einer klassischen Differentialgleichung und einer oszillatorischen Schrödingergleichung numerisch behandelt werden kann.

### 4.1 Quantenklassische Molekulardynamik

Unter den Ansätzen, die klassische mit quantendynamischen Differentialgleichungen kombinieren, ist das als QCMD (*quantum-classical molecular dynamics*) bezeichnete Modell eines der bekanntesten [4, 5, 8, 9, 24, 25]. Die Gleichungen dieses Modells, das in anderen Forschergemeinden auch *mean field* oder *Ehrenfest model* genannt wird, lauten

$$\text{(QCMD)} \quad \begin{cases} M\ddot{y} &= -\nabla_y(\psi^* H(y)\psi) \\ i\dot{\psi} &= \frac{1}{\varepsilon} H(y)\psi \end{cases}$$

(vgl. Abschnitt 1.1). Die klassisch modellierten Partikel (z.B. die Atomkerne) laufen entlang einer Trajektorie  $t \mapsto y(t)$ , die einer Newtonschen Bewegungsglei-

chung folgt. Dagegen wird das Verhalten der “Quantenteilchen” (z.B. der Elektronen) durch die Wellenfunktion  $\psi(t)$  beschrieben, deren Evolution durch eine Schrödingergleichung vom Typ (1.4) festgelegt ist. Nach einer geeigneten Approximation im Raum sind  $\psi(t) \in \mathbb{C}^N$  bzw.  $y(t) \in \mathbb{R}^d$  zeitabhängige Vektoren und  $H(y) \in \mathbb{R}^{N \times N}$  eine Matrix.  $M = \text{diag}(m_1, \dots, m_N) \in \mathbb{R}^{d \times d}$  bezeichnet die Massematrix.

Da einerseits die Wellenfunktion  $\psi$  als Wahrscheinlichkeitsdichte in die Kraft der klassischen Bewegung (d.h. in die rechte Seite der ersten Differentialgleichung) eingeht und andererseits der Hamiltonian der Schrödingergleichung von  $y$  abhängt, handelt es sich um ein nichtlinear gekoppeltes System zweier Differentialgleichungen unterschiedlicher Natur. Wie zuvor oszilliert die Lösung der Schrödingergleichung aufgrund des kleinen Parameters  $\varepsilon$ , der wieder auf das Massenverhältnis von Kernen und Elektronen zurückgeht, auf einer Zeitskala von  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ . Die klassischen Positionen dagegen verändern sich sehr viel langsamer und könnten daher problemlos mit relativ großen Schrittweiten approximiert werden, wenn die klassische Bewegung nicht an die Quantenevolution gekoppelt wäre. Die Integration der oszillatorischen Schrödingergleichung ist also der kritische Teil des Gesamtproblems, denn hier entscheidet sich, welche Schrittweite und wieviel Rechenaufwand das System erfordert.

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von Verfahren für QCMD entwickelt [6, 14, 15, 25, 26, 27]. Alle diese Verfahren arbeiten jedoch nur dann zuverlässig, wenn die Oszillationen des Quantenteils durch viele Zeitschritte aufgelöst werden, d.h. wenn  $h \ll \varepsilon$  gewählt wird.

Trotzdem wurde das QCMD-Modell mit beachtlichem Erfolg bei der Simulation von verschiedenen chemischen Problemen eingesetzt (vgl. [8, 9, 24, 25] und die Referenzen darin). Fragen der Modellierung wurden in [4, 5, 9, 24, 25] ausführlich behandelt und brauchen daher nicht noch einmal diskutiert zu werden. Allerdings soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, dass dieser Ansatz leider auch einige schwerwiegende Schwachpunkte hat und aufgrund seines *mean-field*-Charakters in vielen Anwendungen falsche Resultate liefert [5, 9, 25]. Es ist jedoch nicht das Anliegen dieser Arbeit, QCMD als Modell zu rechtfertigen oder zu bewerten. QCMD dient hier lediglich als Beispiel für einen typischen und – aufgrund der Kopplung zwischen den beiden Gleichungen – mathematisch interessanten quantenklassischen Ansatz, als eine Art Modellproblem, an dem die für die elektronische Schrödingergleichung entwickelten Verfahren analysiert und die mit der quantenklassischen Kopplung ver-

bundenen Probleme studiert werden können. Dies geschieht nicht zuletzt in der Hoffnung, dass sich die dabei gewonnenen Erkenntnisse auf andere Situationen übertragen lassen. Tatsächlich ist etwa eine Übertragung der Ergebnisse auf die beim *surface hopping* verwendeten Gleichungen (1.2) und (1.3) unmittelbar möglich.

## 4.2 Umformulierung von QCMD

### 4.2.1 Voraussetzungen

Zunächst müssen die Voraussetzungen (V1) bis (V3) aus Abschnitt 2.6 folgendermaßen an die QCMD-Situation angepasst werden:

(V1') Für alle  $y \in \mathbb{R}^d$  ist  $H(y)$  eine reellwertige symmetrische  $N \times N$ -Matrix mit der Diagonalisierung  $H(y) = Q(y)\Lambda(y)Q(y)^T$ .

(V2') Es gibt eine von  $\varepsilon$  unabhängige Schranke  $dist(\Lambda) > 0$  derart, dass für jedes Eigenwertpaar  $\lambda_k$  und  $\lambda_l$

$$|\lambda_k(y) - \lambda_l(y)| \geq dist(\Lambda) \quad \forall y \in \mathcal{U}$$

gilt, wobei  $\mathcal{U} \subset \mathbb{R}^d$  eine Umgebung der Trajektorie  $\{y(t) \mid t \in [t_0, t_{end}]\}$  sei.

(V3') Die Funktionen  $y \mapsto Q(y)$  und  $y \mapsto \Lambda(y)$  sind in  $\mathcal{U}$  dreimal stetig differenzierbar und die Ableitungen bleiben dort unabhängig von  $y$  beschränkt.

### 4.2.2 Transformation des Systems

Analog zu Abschnitt 1.3 kann man die Diagonalisierung  $H(y) = Q(y)\Lambda(y)Q(y)^T$  verwenden, um durch die Transformation

$$Q(y(t))^T \psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi(t)\right) \eta(t) \quad (4.1)$$

eine neue Funktion  $\eta(t)$  zu definieren, wobei  $\Phi$  nun durch

$$\Phi(t) = \int_{t_0}^t \Lambda(y(s)) ds$$

gegeben ist. Setzt man diese Transformation in die QCMD-Gleichungen ein, so geht das System nach kurzer Rechnung in das neue Problem

$$\begin{cases} M\ddot{y} &= -\eta^* \left( [E(\Phi) + I] \bullet K(y) \right) \eta \\ \dot{\eta} &= \left( E(\Phi) \bullet W(y, \dot{y}) \right) \eta \end{cases} \quad (4.2)$$

mit dem Tensor

$$K(y) = Q(y)^T (\nabla_y H(y)) Q(y)$$

und der Matrix

$$W(y(t), \dot{y}(t)) = \left( \frac{d}{dt} Q(y(t)) \right)^T Q(y(t)) = \left( \nabla_y Q(y(t)) \dot{y}(t) \right)^T Q(y(t))$$

über. Die erste Gleichung in (4.2) ist dabei komponentenweise als

$$m_k \ddot{y}_k = -\eta^* \left( [E(\Phi) + I] \bullet \left( Q(y)^T \left( \frac{\partial}{\partial y_k} H(y) \right) Q(y) \right) \right) \eta$$

aufzufassen. Die zweite Gleichung des transformierten Systems (4.2) entspricht genau der Differentialgleichung (2.2), die im Mittelpunkt der vorherigen Kapitel stand.

### 4.2.3 Diskussion einer anderen QCMD-Variante

In (QCMD) werden die beiden gesuchten Funktionen  $\psi(t)$  und  $y(t)$  trotz der Kopplung als unabhängige Größen betrachtet. Deshalb wirkt die Ableitung  $\nabla_y$  in der klassischen Gleichung nur auf  $H(y)$ , nicht aber auf  $\psi(t)$ . Es gilt also

$$\nabla_y \left( \psi^* H(y) \psi \right) = \psi^* \nabla_y H(y) \psi, \quad (4.3)$$

und die Transformation (4.1) wird in die *rechte* Seite von (4.3) eingesetzt.

In der Literatur existiert allerdings auch eine Variante von QCMD, in der die Wellenfunktion  $\psi = \psi(t, y)$  in Abhängigkeit von  $y$  betrachtet wird (vgl. [5, 9, 25]). In diesem Fall müsste die Transformation (4.1) in die *linke* Seite von (4.3) eingesetzt und danach die Ableitung auf alle von  $y$  abhängigen Größen angewandt werden. Man würde dann

$$\begin{aligned}
& \nabla_y \left( \psi^*(t) H(y) \psi(t) \right) \\
&= \nabla_y \left( \eta^*(t) \exp \left( \frac{i}{\varepsilon} \Phi(t) \right) Q^T(y) H(y) Q(y) \exp \left( -\frac{i}{\varepsilon} \Phi(t) \right) \eta(t) \right) \\
&= \nabla_y \left( \eta^*(t) \exp \left( \frac{i}{\varepsilon} \Phi(t) \right) \Lambda(y) \exp \left( -\frac{i}{\varepsilon} \Phi(t) \right) \eta(t) \right) \\
&= \nabla_y \left( \eta^*(t) \Lambda(y) \eta(t) \right) \\
&= \sum_{k=1}^N |\eta_k(t)|^2 \nabla_y \lambda_k(y)
\end{aligned}$$

erhalten. In [5] wird jedoch überzeugend gegen diese Interpretation argumentiert.

#### 4.2.4 Wohlgestelltheit des transformierten Systems

Die Argumente für die Transformation wurden in Abschnitt 1.3 ausführlich diskutiert. Im Fall des gekoppelten Systems bietet sie darüber hinaus noch den zusätzlichen Vorteil, dass das transformierte Problem im Gegensatz zum ursprünglichen gleichmäßig in  $\varepsilon$  wohlgestellt ist.

**Theorem 3.** *Unter den Voraussetzungen (V1') bis (V3') ist das QCMD-Modell in der transformierten Form (4.2) gleichmäßig wohlgestellt. Betrachtet man die Lösungsfunktionen*

$$y(t) = y(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0), \quad \dot{y}(t) = \dot{y}(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0), \quad \eta(t) = \eta(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0)$$

in Abhängigkeit von den Anfangswerten

$$y(t_0) = y_0, \quad \dot{y}(t_0) = \dot{y}_0, \quad \eta(t_0) = \eta_0,$$

so bleibt die Ableitung nach den Anfangswerten für alle  $\varepsilon > 0$  beschränkt: Setzt man

$$\partial = \frac{\partial}{\partial(y_0, \dot{y}_0, \eta_0)},$$

so gilt für alle  $t \in [t_0, t_{end}]$

$$\|\partial y(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0)\| \leq C, \quad \|\partial \dot{y}(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0)\| \leq C, \quad \|\partial \eta(t, y_0, \dot{y}_0, \eta_0)\| \leq C,$$

wobei die Konstante  $C$  von  $\text{dist}(\Lambda)$  in (V2'), von den Schranken der Ableitungen in (V3') und von der Länge des Zeitintervalls abhängt, aber unabhängig von  $\varepsilon$  ist.

**Beweis:** Siehe Kapitel 7.

Zwar hängen auch die Lösungen  $y(t)$  und  $\psi(t)$  des ursprünglichen Systems (QCMD) stetig von den Anfangswerten  $y_0$  und  $\psi_0$  ab, doch aufgrund der Quantengleichung wirken sich dort Fehler in den Anfangsdaten umso stärker auf die Lösung aus, je kleiner der Wert von  $\varepsilon$  wird.

## 4.3 Verfahren für QCMD

### 4.3.1 Quantenteil

Die Lösungen  $y(t)$  und  $\psi(t)$  des gekoppelten Systems müssen parallel approximiert werden, indem nach dem Schema

$$y_{n-1} \longrightarrow \eta_{n-1} \longrightarrow y_n \longrightarrow \eta_n \longrightarrow y_{n+1} \longrightarrow \eta_{n+1} \longrightarrow \dots$$

abwechselnd eine Approximation der klassischen Gleichung und der Quantengleichung berechnet wird. Bei der Berechnung von  $\eta_n$  ist der Wert von  $y_n$  also schon verfügbar. Deshalb kann der Quantenteil mit den Verfahren 1 bis 3 integriert werden<sup>1</sup>, wobei man allerdings beachten muss, dass  $H$ ,  $Q$ ,  $\Lambda$ ,  $W$  usw. jetzt nicht mehr direkt von  $t$ , sondern von  $y$  abhängen. Zur Vereinfachung werden von nun an die Schreibweisen  $K_n = K(y_n)$ ,  $Q_n = Q(y_n)$  und  $\Lambda_n = \Lambda(y_n)$  verwendet. Bei  $\Phi_n$  und  $W_n$  ist die Sache allerdings komplizierter, denn  $\Phi_n$  ist über die Quadraturformel rekursiv definiert, und für  $W_n$  gilt

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{1}{2h} \left( Q(y_{n+1}) - Q(y_{n-1}) \right)^T Q(y_n) \\ \neq W(y_n, \dot{y}_n) &= \left( \nabla_{y_n} Q(y_n) \dot{y}_n \right)^T Q(y_n) \\ \neq W(y(t_n), \dot{y}(t_n)) &= \left( \frac{d}{dt} Q(y(t_n)) \right)^T Q(y(t_n)). \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Im Prinzip könnten auch die Verfahren 4 und 5 angewandt werden, doch anders als bei der Schrödingergleichung würden die Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation in der QCMD-Situation keine besseren Resultate liefern, was in Abschnitt 4.4 begründet wird.

### 4.3.2 Klassische Positionen

#### (a) Störmer-Verlet

Die wohl nächstliegende Methode, die klassische Gleichung

$$M\ddot{y}(t) = -\eta(t)^* \left( [E(\Phi) + I] \bullet K(y) \right) \eta(t)$$

aus (4.2) zu diskretisieren, beruht auf der Approximation von  $\ddot{y}(t)$  durch den symmetrischen Differenzenquotienten

$$\ddot{y}(t) \approx \frac{y(t+h) - 2y(t) + y(t-h)}{h^2}. \quad (4.4)$$

Ersetzt man  $\ddot{y}(t)$  mit Hilfe der Differentialgleichung, so führt dies auf das Störmer-Verlet-Verfahren

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = -M^{-1}h^2\eta_n^* \left( [E(\Phi_n) + I] \bullet K_n \right) \eta_n,$$

mit dem man ausgehend von  $y_{n-1}$ ,  $y_n$  und  $\eta_n$  den neuen Wert  $y_{n+1}$  berechnen kann, wenn  $\Phi(y_n)$  durch die Trapezregel

$$\Phi_{k+1} = \Phi_k + \frac{h}{2}(\Lambda_{k+1} + \Lambda_k)$$

angenähert wird. Leider zeigt dieses Verfahren ein relativ schlechtes Konvergenzverhalten (vgl. [15]), weil die zweite Ableitung von  $y$  oszillierende Exponentiale  $E(\Phi)$  enthält und daher das Einfrieren in der Mitte des Intervalls nur für  $h \ll \varepsilon$  eine vernünftige Approximation ergibt. Das gleiche Problem war schon in Abschnitt 2.2 bei der expliziten Mittelpunktsregel aufgetreten und in Verfahren 1 durch Integration über die oszillierenden Exponentiale gelöst worden. Dieser Ansatz greift auch bei der klassischen Bewegung.

#### (b) Mittelndes Störmer-Verlet-Verfahren

Es empfiehlt sich, wie in [15] nicht von (4.4), sondern der exakten Gleichung

$$y(t+h) - 2y(t) + y(t-h) = h^2 \int_{-1}^1 (1 - |\theta|) \ddot{y}(t + \theta h) d\theta \quad (4.5)$$

auszugehen, dann  $\ddot{y}(t + \theta h)$  wieder durch die Differentialgleichung zu ersetzen und die Phase  $E(\Phi(t_n + \theta h))$  mit Hilfe der Taylorentwicklung  $\Phi(t_n + \theta h) \approx \Phi_n + \theta h \Lambda_n$

zu approximieren, während die anderen Funktionen eingefroren werden. Das ergibt das Verfahren

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} &= h^2 M^{-1} f_n, \\
 f_n &= -\eta_n^* \left( \int_{-1}^1 (1 - |\theta|) \left( E(\Phi_n + \theta h \Lambda_n) + I \right) d\theta \bullet K_n \right) \eta_n.
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Das Integral in  $f_n$  kann analytisch berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 f_n &= -\eta_n^* \left( \left( I + E(\Phi_n) \bullet \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_n) \right) \right)^{\bullet 2} \right. \\
 &\quad \left. \bullet \left( E(h\Lambda_n) - 2E(0) + E(-h\Lambda_n) \right) \right) \bullet K_n \eta_n.
 \end{aligned}$$

### 4.3.3 Einschrittformulierung

Das Zweischrittverfahren (4.6) kann durch Hilfsvariablen  $u_{n+\frac{1}{2}}$  und  $u_n$  zu einem äquivalenten Einschrittverfahren umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 u_n &= u_{n-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} h M^{-1} f_n, \\
 u_{n+\frac{1}{2}} &= u_n + \frac{1}{2} h M^{-1} f_n, \\
 y_{n+1} &= y_n + h u_{n+\frac{1}{2}}.
 \end{aligned}$$

Die Hilfsvariablen

$$u_n = \frac{u_{n+\frac{1}{2}} + u_{n-\frac{1}{2}}}{2} = \frac{y_{n+1} - y_{n-1}}{2h}, \quad u_{n+\frac{1}{2}} = \frac{y_{n+1} - y_n}{h}$$

könnten als Näherungen für die Ableitungen  $\dot{y}(t_{n+\frac{1}{2}})$  und  $\dot{y}(t_n)$  betrachtet werden, wenn  $y(t)$  eine glatte Funktion wäre. Dies ist jedoch bei QCMD nicht der Fall. Da die oszillatorische Wellenfunktion in die zweite Ableitung von  $y(t)$  eingeht, liefern die Differenzenquotienten nur für kleine Schrittweiten  $h < \varepsilon$  vernünftige Approximationen (vgl. Abbildung 4.1 auf Seite 72).

### 4.3.4 Berechnung der Geschwindigkeiten

Wenn die Geschwindigkeiten  $\dot{y}$  benötigt werden, so können diese separat berechnet werden. Anstelle des Differenzenquotienten verwendet man dazu das Integral

$$\dot{y}(t+h) = \dot{y}(t-h) + h \int_{-1}^1 \ddot{y}(t+\theta h) d\theta \quad (4.7)$$

und ersetzt wie zuvor

$$\ddot{y}(t+\theta h) \approx -M^{-1}\eta_n^* \left( \left( E(\Phi_n + \theta h \Lambda_n) + I \right) \bullet K_n \right) \eta_n. \quad (4.8)$$

Dann wird das Integral analytisch berechnet, und man erhält das Verfahren

$$\begin{aligned} \dot{y}_{n+1} &= \dot{y}_{n-1} + hM^{-1}g_n, \\ g_n &= -\eta_n^* \left( \left[ E(\Phi_n) \bullet \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_n) \bullet (E(h\Lambda_n) - E(-h\Lambda_n)) + 2I \right] \bullet K_n \right) \eta_n. \end{aligned} \quad (4.9)$$

### 4.3.5 Startschritt

Der Startschritt für die klassische Gleichung kann wie in [15] aus der Taylorentwicklung

$$y(t+h) = y(t) + h\dot{y}(t) + h^2 \int_0^1 (1-\theta)\ddot{y}(t+\theta h) d\theta$$

konstruiert werden. Das Einsetzen der Differentialgleichung unter dem Integral führt zusammen mit der linearen Phasenapproximation und dem Einfrieren aller anderen Variablen auf

$$\begin{aligned} y_1 &= y_0 + h\dot{y}_0 + h^2 M^{-1} f_0, \\ f_0 &= -\eta_0^* \left( \int_0^1 (1-\theta) \left[ E(\theta h \Lambda_0) + I \right] d\theta \bullet K_0 \right) \eta_0, \end{aligned}$$

weil  $\Phi_0 = 0$  im ersten Schritt wegfällt. Das Integral wird wieder analytisch berechnet:

$$f_0 = -\eta_0^* \left( \left( \frac{1}{2} I + \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_0) \right)^{\bullet 2} \bullet (E(h\Lambda_0) - E(0)) - \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_0) \right) \bullet K_0 \right) \eta_0.$$

Ein Startschritt für die Geschwindigkeiten kann analog durchgeführt werden, indem man (4.8) mit  $n = 0$  in

$$\dot{y}(t+h) = \dot{y}(t) + h \int_0^1 \ddot{y}(t+\theta h) d\theta$$

einsetzt. Man erhält so

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= \dot{y}_0 + hM^{-1}g_0, \\ g_0 &= -\eta_0^* \left( \int_0^1 [E(\theta h\Lambda_0) + I] d\theta \bullet K_0 \right) \eta_0. \end{aligned}$$

## 4.4 Fehleranalyse

Welche Auswirkungen hat die Kopplung mit der klassischen Gleichung auf die Leistungsfähigkeit der Verfahren? Für die Numerik besteht ein entscheidender Unterschied zwischen der Schrödingergleichung und QCMD darin, dass der Hamiltonoperator nur im Fall der Schrödingergleichung exakt ausgewertet werden kann. Bei QCMD hängt  $H$  dagegen von den klassischen Positionen  $y$  ab, die durch das Verfahren (4.6) nur bis auf eine Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h)$  oder  $\mathcal{O}(h^2)$  berechnet werden können.<sup>2</sup> Die Verfahren für den Quantenteil erhalten jetzt also gestörte Eingabedaten  $H(y_n)$ ,  $\Lambda(y_n)$  und  $Q(y_n)$  anstelle der exakten Werte  $H(y(t_n))$ ,  $\Lambda(y(t_n))$  und  $Q(y(t_n))$ .

Das hat schwerwiegende Konsequenzen: Der Fehler wächst deutlich an, und anders als zuvor erreichen jetzt sogar die Integratoren mit quadratischer Phasenapproximation keine globale Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^2)$  mehr. Eine Voraussetzung dafür ist nämlich die sehr exakte Approximation  $\Phi_n = \Phi(t_n) + \mathcal{O}(h^4)$  durch die Simpsonregel, wie der Beweis von Theorem 2 in Kapitel 6 zeigen wird. Im Fall von QCMD kann  $\Phi(t_n) = \int_{t_0}^{t_n} \Lambda(y(s)) ds$  nicht mehr mit dieser hohen Präzision berechnet werden, weil anstelle von  $\Lambda(y(t))$  nur die Approximationen  $\Lambda(y_n) \approx \Lambda(y(t_n))$  zur Verfügung stehen und man eine Funktion, die man nur bis auf eine Unschärfe von  $\mathcal{O}(h)$  oder  $\mathcal{O}(h^2)$  “kennt”, unmöglich mit einer Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^4)$  integrieren kann. Daran

<sup>2</sup> In Theorem 4 wird die Aussage  $y(t_n) - y_n = \mathcal{O}(h)$  bewiesen, doch in den numerischen Beispielen scheint sich der Fehler in den klassischen Positionen eher wie  $\mathcal{O}(h^2)$  zu verhalten, und für  $h \leq \varepsilon$  gilt dies ohnehin.

ändert auch die beste Quadraturformel nichts. Daher ist es in der QCMD-Situation nicht sinnvoll, die Verfahren 4 und 5 zur Integration des Quantenteils zu verwenden, und in den Verfahren mit linearer Phasenapproximation kann  $\Phi_n$  statt mit der Simpsonregel auch mit der Trapezregel approximiert werden.

Als zweites großes Problem kommt bei QCMD hinzu, dass die höheren Ableitungen von  $y$  immer stärker oszillieren, weil die Wellenfunktion in der Kraft der klassischen Differentialgleichung auftritt. Da der Fehler der Differenzenquotienten für die Approximation von  $W(y(t_n))$ ,  $\dot{W}(y(t_n))$  oder  $\dot{\Lambda}(y(t_n))$  von den höheren Zeitableitungen der entsprechenden Größen abhängt, verschlechtert dies die Qualität der Näherungen zusätzlich.

**Theorem 4.** *Es seien  $\eta_n, y_n$  und  $\dot{y}_n$  die mit den Verfahren 1, 2 oder 3 in Kombination mit (4.6) und (4.9) an der Stelle  $t_n = t_0 + nh \leq t_{end}$  berechneten Approximationen. Unter den Voraussetzungen (V1') bis (V3') und (V4) gelten die Fehlerabschätzungen*

$$\begin{aligned} \|\eta(t_n) - \eta_n\| &\leq C_1 h, \\ \|y(t_n) - y_n\| &\leq C_2 h, \\ \|\dot{y}(t_n) - \dot{y}_n\| &\leq C_3 h. \end{aligned}$$

Die Konstanten  $C_j$  hängen von  $\text{dist}(\Lambda)$  in (V2'), von den Schranken der Ableitungen in (V3') und von der Länge des Zeitintervalls ab, sind aber unabhängig von  $\varepsilon, h$  und  $n \leq (t_{end} - t_0)/h$ .

**Beweis:** Siehe Kapitel 8.

## 4.5 Numerisches Beispiel

Um das Verhalten der Verfahren zu testen muss das Modellproblem aus Abschnitt 3.5 entsprechend erweitert werden. Wir betrachten wieder die Matrix aus (3.28), ersetzen aber  $t$  durch  $y$ , d.h.

$$H(y) = \begin{pmatrix} y+1 & \delta & 0 & 0 \\ \delta & 3-y & 2 & 0 \\ 0 & 2 & y-3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & h_{44}(y) \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

mit  $h_{44}(y) = -4 + 2 \cos((2y-1)\pi/10)$ . Zur Vereinfachung sei dabei  $y \in \mathbb{R}$  skalarwertig. Als Anfangswerte werden für die Position  $y(0) = 0$ , für den Impuls  $\dot{y}(0) = 1.5$  und für den Quantenteil derselbe Vektor wie in Abschnitt 3.5 gewählt. Weiter sei die Massematrix  $M = I$ , das Zeitintervall  $[t_0, t_{end}] = [0, 3]$  und  $\varepsilon = 0.01$ . Mit Hilfe des Parameters  $\delta$  kann wie gewohnt zwischen der adiabatischen und nichtadiabatischen Situation hin und her geschaltet werden.

Da sich der zusätzliche Aufwand, der in den Verfahren 4 und 5 zur Berechnung der Integrale betrieben wird, in der QCMD-Situation nicht mehr lohnt, werden in den folgenden Beispielen nur die Verfahren 1 bis 3 berücksichtigt. Sie werden mit einem traditionellen Löser verglichen, der die Positionen mit Störmer-Verlet und den Quantenteil mit der exponentiellen  $\psi$ -Mittelpunktsregel approximiert, d.h.

$$\begin{aligned} y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} &= -h^2 \psi_n^* \nabla H(y_n) \psi_n, \\ \psi_{n+1} &= \exp\left(-\frac{2ih}{\varepsilon} H(y_n)\right) \psi_{n-1}. \end{aligned} \tag{4.11}$$

#### 4.5.1 Adiabatischer Fall: $\delta = 2$

Abbildung 4.1 zeigt den durchschnittlichen Fehler auf dem Gesamtintervall in Abhängigkeit von der Schrittweite. In der linken Spalte ist das Verhalten im adiabatischen Fall dargestellt. Ein Vergleich mit Abbildung 3.4 auf Seite 54, wo der Fehler der reinen Schrödingergleichung aufgetragen wurde, verdeutlicht, dass sich die Genauigkeit im Quantenteil bei QCMD wie befürchtet verschlechtert. Erst ab  $h \leq \varepsilon$  setzt Konvergenz ein.

Die Genauigkeit des klassischen Teils erweist sich wie die des Quantenteils bei großen Schrittweiten als sehr empfindlich gegenüber dem Wert von  $h$ . Dennoch konvergiert das Verfahren in den Geschwindigkeiten und den Positionen schon für große Schrittweiten  $h > \varepsilon$ , und die Genauigkeit liegt bis  $h < \sqrt{\varepsilon}$  im Bereich von mindestens  $10^{-3}$  – ein durchaus akzeptables Ergebnis, da sich die klassische Evolution ja auf einer Skala von  $\mathcal{O}(1)$  vollzieht.

Dabei verhält sich der Fehler im klassischen Teil eher wie  $Ch^2$  als wie  $Ch$ . Das ist nicht verwunderlich: In einer nichtoszillatorischen Situation würde das klassische Störmer-Verlet-Verfahren eine Genauigkeit von  $\mathcal{O}(h^2)$  erreichen, weil die linearen Fehlerterme aufgrund der symmetrischen Form ausgelöscht werden. Beim Integrator (4.6) fallen die entsprechenden Terme nicht vollständig weg, bleiben aber klein,

solange keine Resonanz auftritt. Ein ähnlicher Effekt konnte ja auch im Quantenteil beobachtet werden; vgl. die Abschnitte 2.6 und 2.7.

In den Fehlerdiagrammen der Geschwindigkeiten (letzte Zeile) wurde zusätzlich der Fehler in den Hilfsgrößen aufgetragen: Die gestrichelte Linie zeigt die Differenz  $|\dot{y}(t_n) - u_n|$ , wobei zur Berechnung der  $u_n$  die Kombination aus (4.6) und Verfahren 3 verwendet wurde.<sup>3</sup> Hier sieht man, dass die durch (4.9) berechneten Werte wesentlich genauere Approximationen an die Ableitungen sind als die Hilfsgrößen, die letztendlich auf einem Differenzenquotienten basieren (vgl. Abschnitt 4.3.3). Andererseits geht daraus hervor, warum im Quantenteil erst für  $h < \varepsilon$  Konvergenz einsetzt, denn zur Berechnung von  $W_n$  müssen ähnliche positionsabhängige Differenzenquotienten verwendet werden.

Trotzdem bewirken die neuen Integratoren eine deutliche Verbesserung, wie der Vergleich mit dem traditionellen Verfahren belegt. Die Genauigkeit wird durch die neuen Integratoren um zwei Größenordnungen erhöht.

#### 4.5.2 Nichtadiabatischer Fall: $\delta = 0.1$

Wie schon im Fall der Schrödingergleichung sinkt die Genauigkeit aller Verfahren (rechte Spalte von Abbildung 4.1) durch die nichtadiabatischen Übergänge ab. Der Fehler der neuen Integratoren liegt jedoch deutlich unter dem von (4.11). Die Konvergenz verhält sich quadratisch in  $h$ , weil nun nicht mehr die Oszillationen, sondern die Sprünge auf der großen Skala den Hauptfehler erzeugen.

---

<sup>3</sup>Die Verfahren 1 und 2 liefern fast identische Werte, weil nicht die Qualität der Näherungen  $y_n$ , sondern die höheren Ableitungen von  $y(t)$  für den Fehler in den  $u_n$  ausschlaggebend sind.

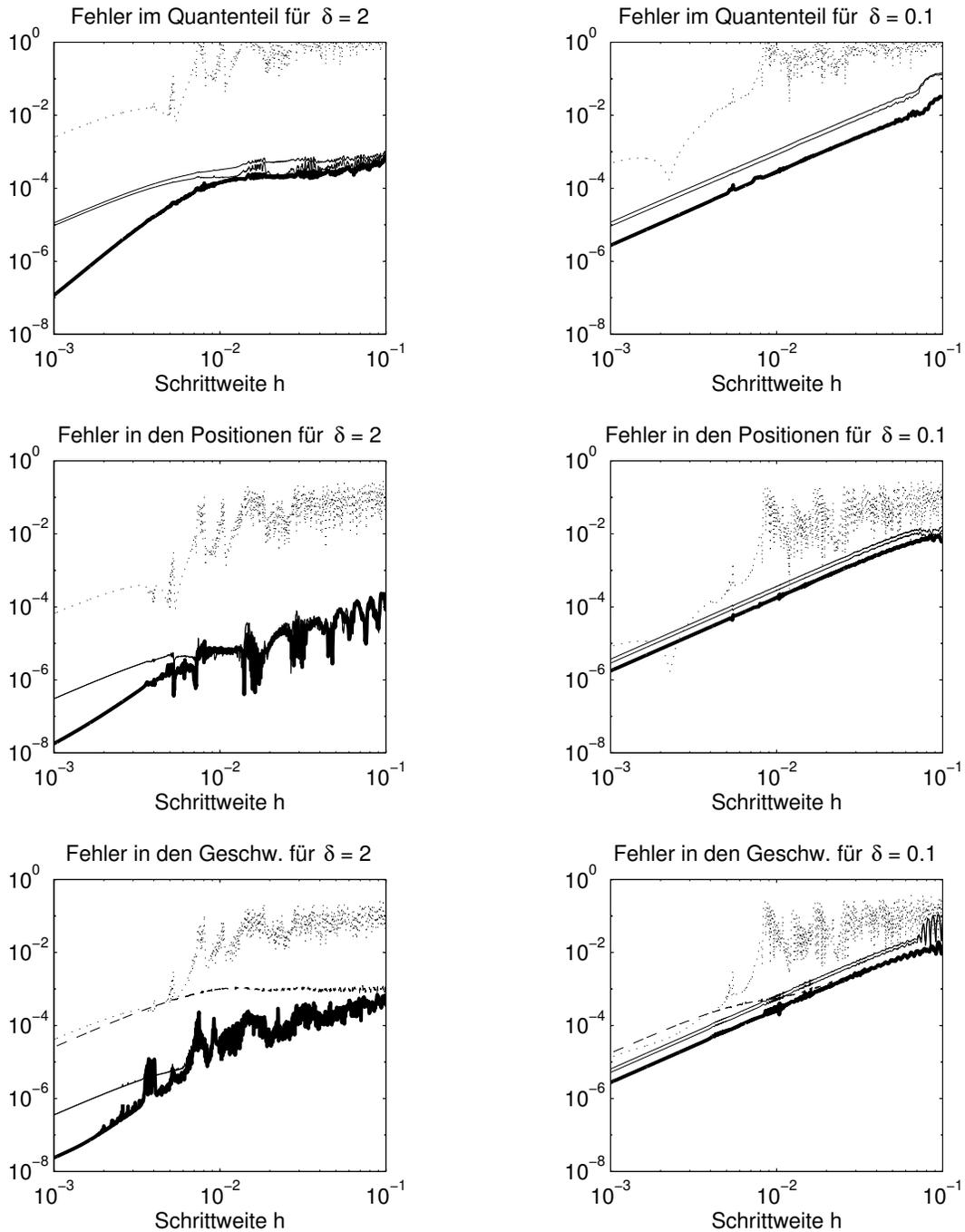


Abbildung 4.1: Fehler im Quantenvektor  $\eta$  (oben), in den Positionen  $y$  (Mitte) und den Geschwindigkeiten  $\dot{y}$  (unten) für  $\delta = 2$  (links) und  $\delta = 0.1$  (rechts). Vergleich der Verfahren 1, 2 (dünne Linien) und 3 (dicke Linie) mit dem traditionellen Löser (4.11) (gepunktete Linie). In den untersten beiden Schaubildern ist zusätzlich der Fehler  $|\dot{y}(t_n) - u_n|$  aufgetragen (gestrichelte Linie), wobei zur Berechnung der  $u_n$  die Kombination von (4.6) und Verfahren 3 verwendet wurde.

# Kapitel 5

## Beweis von Theorem 1: Fehleranalyse für die Verfahren mit linearer Phasenapproximation

Bei der Abschätzung des Fehlers, mit dem ein traditionelles Verfahren die Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung approximiert, richtet sich das Interesse meist nur auf die Frage, mit welcher Potenz die Schrittweite  $h$  als Faktor in den Fehlertermen auftritt. Alle anderen Größen werden in der Regel mehr oder weniger großzügig durch eine Konstante  $C$  abgeschätzt und nicht weiter beachtet. Ist der lokale Fehler eines stabilen Verfahrens durch  $Ch^{p+1}$  mit  $p \in \mathbb{N}$  beschränkt, so liefert ein Standardargument die Schranke  $Ch^p$  für den globalen Fehler.

Der Beweis von Theorem 1 weicht in zwei wichtigen Punkten von diesem Schema ab. Erstens tritt jetzt neben der Schrittweite  $h$  mit  $\varepsilon$  noch ein zweiter kleiner Parameter auf, den man im Auge behalten muss. So darf z.B. ein Ausdruck der Form  $Ch^2/\varepsilon$  nicht als  $\mathcal{O}(h^2)$ -Term verbucht werden, weil die Abschätzungen (2.22) und (2.23) ja für große Schrittweiten  $h > \varepsilon$  und von  $\varepsilon$  unabhängige Konstanten gelten sollen. Zweitens enthält der lokale Fehler der Verfahren neben den  $h^3$ -Termen, die sich nach dem typischen Schema aufsummieren, auch oszillatorische  $h^2$ -Terme, deren Resonanzverhalten durch den in (2.24) definierten Ausdruck  $\kappa$  in die Fehlerabschätzung eingehen soll. Dadurch entstehen erhebliche technische Schwierigkeiten.

Der Beweis besteht aus zwei Teilen. Zuerst muss gezeigt werden, dass der lokale Fehler der Verfahren 2 und 3 nur aus Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(h^2)$  und höher besteht und dass alle  $h^2$ -Terme eine Matrix von oszillierenden Exponentialfunktionen ent-

halten. Danach kann man beweisen, dass die Akkumulation dieser Terme tatsächlich auf die Definition von  $\kappa$  führt und der globale Fehler durch  $(C_1\kappa + C_2)h^2$  abgeschätzt werden kann.

## 5.1 Lokaler Fehler

**Lemma 1.** *Wenn die Voraussetzungen von Theorem 1 gegeben sind, so besteht der lokale Fehler der Verfahren 2 und 3 aus Termen der Ordnung  $\mathcal{O}(h^3)$  und aus oszillatorischen Termen der Form*

$$h^2 \left( E(\Phi(t_n + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_n \right) \eta(t_n), \quad \zeta \in \{-1, 0, 1\}, \quad (5.1)$$

wobei für die Matrizen  $\mathcal{R}_n$  die Abschätzungen

$$\|\mathcal{R}_n\| \leq C_3, \quad \|\mathcal{R}_n - \mathcal{R}_{n-1}\| \leq C_4 h \quad (5.2)$$

mit Konstanten  $C_3$  und  $C_4$  gelten.

**Beweis.**

### Schritt 1: Vorbereitung und Notation

(a) Die Differenz

$$E(\Phi(t + \theta h)) - E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \quad (5.3)$$

taucht im Beweis des Lemmas an so vielen Stellen auf, dass es sich lohnt, zuerst eine geeignetere Schreibweise einzuführen. In diesem Kapitel bezeichnet  $R = \text{diag}(r_j)$  das Restglied der Taylorentwicklung

$$\Phi(t + \mu) = \Phi(t) + \mu \Lambda(t) + \mu^2 R(t, \mu).$$

Damit wird die matrixwertige Funktion

$$F(t, x, R) = D(R(t, x)) \bullet \int_0^1 E(\theta x^2 R(t, x)) d\theta$$

definiert. Nach den Voraussetzungen von Theorem 1 ist  $F$  auf kompakten Intervallen beschränkt und bezüglich  $t$  stetig differenzierbar, wobei die entsprechende Ableitung unabhängig von  $\varepsilon$  beschränkt ist. Weil für  $x \neq 0$

$$F(t, x, R) = \frac{\varepsilon}{ix^2} \left( E(x^2 R(t, x)) - E(0) \right)$$

gilt, kann man (5.3) nun folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} E(\Phi(t + \theta h)) - E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) &= -\frac{i\theta^2 h^2}{\varepsilon} E(\Phi(t + \theta h)) \bullet F(t, \theta h, -R) \\ &= \frac{i\theta^2 h^2}{\varepsilon} E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet F(t, \theta h, R). \end{aligned}$$

(b) Im Beweis müssen oft Ausdrücke vom Typ

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} E(\theta h \Lambda) \bullet G(\theta) d\theta$$

abgeschätzt werden, wobei  $G$  für eine matrixwertige, stetig differenzierbare Funktion steht, deren Ableitung unabhängig von  $h$  und  $\varepsilon$  auf kompakten Intervallen beschränkt ist. Indem man (ähnlich wie im Abschnitt 1.4.1 über den Adiabatenatz)  $\frac{ih}{\varepsilon} D(\Lambda) \bullet \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda)$  einfügt und partiell integriert, erhält man

$$\begin{aligned} &\int_{\tau_1}^{\tau_2} E(\theta h \Lambda) \bullet \frac{ih}{\varepsilon} D(\Lambda) \bullet \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda) \bullet G(\theta) d\theta \\ &= \frac{\varepsilon}{ih} \left[ E(\theta h \Lambda) \bullet D^-(\Lambda) \bullet G(\theta) \right]_{\theta=\tau_1}^{\tau_2} - \frac{\varepsilon}{ih} \int_{\tau_1}^{\tau_2} E(\theta h \Lambda) \bullet D^-(\Lambda) \bullet \dot{G}(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (5.4)$$

und somit

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} E(\theta h \Lambda) \bullet G(\theta) d\theta = \mathcal{O}(\varepsilon/h) \quad (5.5)$$

auf beschränkten Intervallen  $[\tau_1, \tau_2]$ .

(c) Wie aus der Herleitung der Verfahren in Abschnitt 2.3 bzw. 2.4 hervorgeht, kann die exakte Lösung in der Form

$$\eta(t_{n+1}) = \eta(t_{n-1}) + h \alpha(t_n) + h \beta(t_n) + h^2 \gamma(t_n)$$

mit

$$\begin{aligned}
\alpha(t_n) &= \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W_n \right) \eta(t_n) d\theta, \\
\beta(t_n) &= \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet (W(t_n + \theta h) - W_n) \right) \eta(t_n + \theta h) d\theta, \\
\gamma(t_n) &= \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W_n \right) \\
&\quad \cdot \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W(t_n + \sigma h) \right) \eta(t_n + \sigma h) d\sigma d\theta
\end{aligned}$$

geschrieben werden, während die Verfahren nach einem Schritt mit exakten Eingangsdaten die Approximationen

$$\eta(t_{n-1}) + h \mathcal{A}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{C}_n \eta(t_n), \quad (\text{Verfahren 2})$$

$$\eta(t_{n-1}) + h \mathcal{A}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{B}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{C}_n \eta(t_n) \quad (\text{Verfahren 3})$$

liefern. Der lokale Fehler der beiden Verfahren ist also

$$h \left( \alpha(t_n) - \mathcal{A}_n \eta(t_n) \right) + h \beta(t_n) + h^2 \left( \gamma(t_n) - \mathcal{C}_n \eta(t_n) \right) \quad (\text{Verf. 2}),$$

$$h \left( \alpha(t_n) - \mathcal{A}_n \eta(t_n) \right) + h \left( \beta(t_n) - h \mathcal{B}_n \eta(t_n) \right) + h^2 \left( \gamma(t_n) - \mathcal{C}_n \eta(t_n) \right) \quad (\text{Verf. 3})$$

und muss nun Term für Term abgeschätzt werden. Dabei sei der Einfachheit halber  $t = t_n$  bis zum Ende dieses Abschnitts.

### Schritt 2: Der Fehler $\alpha(t) - \mathcal{A}_n \eta(t)$

(a) Der Fehler im ersten Term des Verfahrens lautet

$$\begin{aligned}
&h(\alpha(t) - \mathcal{A}_n \eta(t)) \\
&= h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t + \theta h)) \bullet W_n \right) \eta(t) d\theta \\
&\quad - h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \eta(t) d\theta
\end{aligned}$$

$$= h \left( E(\Phi(t)) \bullet \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} \theta^2 h^2 F(t, \theta h, R) d\theta \bullet W_n \right) \eta(t). \quad (5.6)$$

Durch eine partielle Integration nach dem Schema (5.4) erhält man daraus

$$h(\alpha(t) - \mathcal{A}_n \eta(t)) = h^2 \left( E(\Phi(t) + h\Lambda(t)) \bullet F(t, h, R) \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n \right) \eta(t) \quad (5.7)$$

$$- h^2 \left( E(\Phi(t) - h\Lambda(t)) \bullet F(t, -h, R) \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n \right) \eta(t) \quad (5.8)$$

$$- h^2 \left( \int_{-1}^1 E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 F(t, \theta h, R(t, \theta h)) \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n d\theta \right) \eta(t). \quad (5.9)$$

Setzt man nun die Gleichungen

$$\begin{aligned} E(\Phi(t) \pm h\Lambda(t)) \bullet F(t, \pm h, R) &= -E(\Phi(t \pm h)) \bullet F(t, \pm h, -R), \\ \frac{d}{d\theta} \theta^2 F(t, \theta h, R(t, \theta h)) &= E(\theta^2 h^2 R(t, \theta h)) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t, \theta h)) \end{aligned}$$

ein, so zeigt sich, dass die drei Ausdrücke (5.7), (5.8) und (5.9) die Form

$$h^2 \left( E(\Phi(t + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_n \right) \eta(t)$$

mit  $\zeta \in \{-1, 0, 1\}$  und

$$\mathcal{R}_n = F(t, h, -R) \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n \quad \text{in (5.7),}$$

$$\mathcal{R}_n = F(t, -h, -R) \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n \quad \text{in (5.8),}$$

$$\mathcal{R}_n = \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t) + \theta^2 h^2 R(t, \theta h)) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t, \theta h)) d\theta \bullet D^-(\Lambda(t)) \bullet W_n \quad \text{in (5.9)}$$

annehmen. Dies entspricht der Aussage des Lemmas, doch es bleibt zu zeigen, dass jeder der Restterme die Eigenschaft  $\|\mathcal{R}_n - \mathcal{R}_{n-1}\| \leq Ch$  besitzt.

**(b)** Man rechnet leicht nach, dass  $D^-(\Lambda(t+h)) - D^-(\Lambda(t)) = \mathcal{O}(h)$  und  $W_{n+1} - W_n = \mathcal{O}(h)$  gilt. Da die partielle Ableitung von  $F$  nach der Zeit beschränkt ist, gilt

außerdem  $F(t+h, \pm h, -R) - F(t, \pm h, -R) = \mathcal{O}(h)$ . Somit erfüllen also (5.7) und (5.8) die Bedingungen (5.2). Bei (5.9) wird die Sache etwas komplizierter. Hier muss nachgewiesen werden, dass

$$\int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t+h) + \theta^2 h^2 R(t+h, \theta h)\right) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t+h, \theta h)) d\theta \\ - \int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t) + \theta^2 h^2 R(t, \theta h)\right) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t, \theta h)) d\theta = \mathcal{O}(h).$$

Dazu wird diese Differenz in drei Teile aufgespalten:

$$\int_{-1}^1 \left( E(\theta h \Lambda(t+h)) - E(\theta h \Lambda(t)) \right) \\ \bullet E(\theta^2 h^2 R(t+h, \theta h)) \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t+h, \theta h)) d\theta \quad (5.10)$$

$$+ \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t)) \bullet \left( E(\theta^2 h^2 R(t+h, \theta h)) - E(\theta^2 h^2 R(t, \theta h)) \right) \\ \bullet \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t+h, \theta h)) d\theta \quad (5.11)$$

$$+ \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t)) \bullet E(\theta^2 h^2 R(t, \theta h)) \\ \bullet \left( \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t+h, \theta h)) - \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t, \theta h)) \right) d\theta. \quad (5.12)$$

Wegen  $E(\theta^2 h^2 R(t+h, \theta h)) - E(\theta^2 h^2 R(t, \theta h)) = \mathcal{O}(h^3/\varepsilon)$  und der Voraussetzung  $h^2 < \varepsilon$  hat der zweite Term (5.11) die Ordnung  $\mathcal{O}(h)$ . Dies gilt auch für den dritten Term (5.12), weil  $R$  nach Voraussetzung genügend oft differenzierbar und unabhängig von  $\varepsilon$  ist. Der erste Term (5.10) erfordert dagegen noch etwas mehr Mühe. Setzt man

$$G(t, \theta h) = \frac{d}{d\theta} \theta^2 D(R(t+h, \theta h)) \quad (5.13)$$

und bezeichnet mit  $\tilde{R} = \text{diag}(\tilde{r}_j)$  den Restterm in  $\Lambda(t+\mu) = \Lambda(t) + \mu \tilde{R}(t, \mu)$ , so ergibt eine partielle Integration von (5.10)

$$\begin{aligned}
& \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t)) \bullet \left( E(\theta h^2 \tilde{R}(t, h)) - E(0) \right) \\
& \quad \bullet E(\theta^2 h^2 R(t + h, \theta h)) \bullet G(t, \theta h) \, d\theta \\
= & \left[ \int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t)) \bullet G(t, \sigma h) \, d\sigma \right. \\
& \quad \left. \bullet \left( E(\theta h^2 \tilde{R}(t, h)) - E(0) \right) \bullet E(\theta^2 h^2 R(t + h, \theta h)) \right]_{\theta=-1}^1 \quad (5.14)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
- & \int_{-1}^1 \int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t)) \bullet G(t, \sigma h) \, d\sigma \\
& \quad \bullet \frac{d}{d\theta} \left( E(\theta h^2 \tilde{R}(t, h)) - E(0) \right) \bullet E(\theta^2 h^2 R(t + h, \theta h)) \, d\theta. \quad (5.15)
\end{aligned}$$

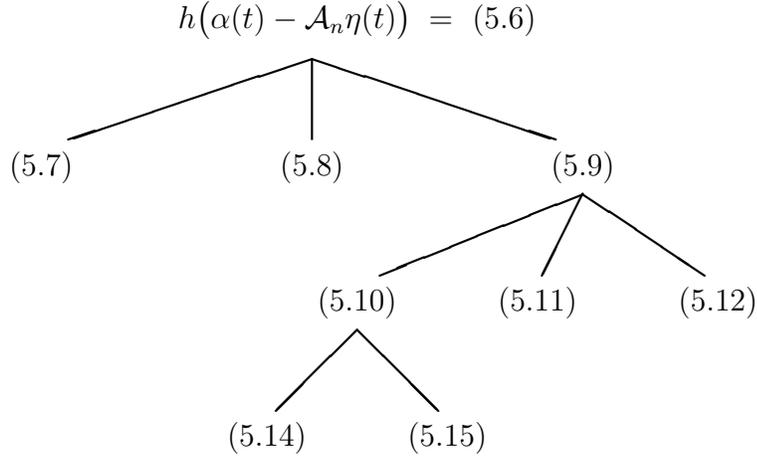
Wie im Beispiel (5.5) erhält man nun

$$\int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t)) \bullet G(t, \sigma h) \, d\sigma = \mathcal{O}(\varepsilon/h),$$

und eine kleine Nebenrechnung zeigt, dass andererseits

$$\begin{aligned}
E(\theta h^2 \tilde{R}(t, h)) - E(0) &= \mathcal{O}(h^2/\varepsilon), \\
\frac{d}{d\theta} \left( E(\theta h^2 \tilde{R}(t, h)) - E(0) \right) \bullet E(\theta^2 h^2 R(t + h, \theta h)) &= \mathcal{O}(h^2/\varepsilon)
\end{aligned}$$

gilt. Wenn man die Puzzleteile jetzt wieder zusammensetzt, sieht man, dass (5.10) die Ordnung  $\mathcal{O}(h)$  besitzt, dass also (5.9) und somit (5.6) die im Lemma angegebene Form haben. Zur Veranschaulichung ist die Aufteilung der Terme in der folgenden Abbildung skizziert.



### Schritt 3: Der Fehler $\gamma(t) - \mathcal{C}_n \eta(t)$

(a) Ersetzt man in  $h^2 \mathcal{C}(t)$  die Zwischenwerte  $\eta(t + \sigma h)$  und  $W(t + \sigma h)$  durch  $\eta(t)$  und  $W_n$ , so entsteht nur ein Fehler von  $\mathcal{O}(h^3)$ . Deshalb genügt es zunächst, den folgenden Ausdruck abzuschätzen:

$$\begin{aligned}
 & \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t + \theta h)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\Phi(t + \sigma h)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta \\
 & - \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\Phi(t) + \sigma h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta \\
 = & \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet \frac{i\theta^2 h^2}{\varepsilon} F(t, \theta h, R) \bullet W_n \right) \\
 & \cdot \int_0^\theta \left( E(\Phi(t + \sigma h)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta \\
 & + \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \\
 & \cdot \int_0^\theta \left( E(\Phi(t) + \sigma h \Lambda(t)) \bullet \frac{i\sigma^2 h^2}{\varepsilon} F(t, \sigma h, R) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta.
 \end{aligned}$$

Nach dem Muster von (5.4) führt man nun in beiden Termen eine partielle Integration des äußeren oder inneren Integrals durch. Da die Stammfunktion von  $E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t))$  den Faktor  $\varepsilon/h$  enthält, gewinnt man nach Kürzen mit dem bereits vorhandenen  $h^2/\varepsilon$  eine weitere  $h$ -Potenz, was zusammen mit dem Vorfaktor  $h^2$  einen Fehler von  $\mathcal{O}(h^3)$  ergibt.

(b) Der zweite Approximationsschritt bei der Herleitung bestand darin, anstelle der vollen Summe in (2.16) nur den Summanden mit  $k = l$  zu berücksichtigen. Anders formuliert bedeutet das,  $\eta(t)$  in (2.15) nicht mit der vollen Matrix

$$\int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t) + \theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\Phi(t) + \sigma h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta, \quad (5.16)$$

sondern nur mit deren Diagonale zu multiplizieren. Da (5.16) nach der Rechenregel (3.23) identisch ist mit

$$\left( E(\Phi(t)) + I \right) \bullet \left( \int_{-1}^1 \left( E(\theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\sigma h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta \right),$$

hat der dabei entstandene Fehler also die Form

$$h^2 \left( E(\Phi(t)) \bullet \mathcal{R}_n \right) \eta(t)$$

mit

$$\mathcal{R}_n = \int_{-1}^1 \left( E(\theta h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) \int_0^\theta \left( E(\sigma h \Lambda(t)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta.$$

Nach (5.2) muss man nun noch  $\mathcal{R}_n - \mathcal{R}_{n-1} = \mathcal{O}(h)$  zeigen. Dazu benötigt man die Taylorentwicklung  $\Lambda(t + \mu) = \Lambda(t) + \mu \tilde{R}(t, \mu)$ , zwei partielle Integrationen und etwas Geduld.

#### Schritt 4: Der Fehler $\beta(t)$ bzw. $\beta(t) - h \mathcal{B}_n \eta(t)$

##### (a) Verfahren 2

Zur Vervollständigung des Beweises muss im Fall von Verfahren 2 gezeigt werden, dass die Aussage auch auf den Ausdruck  $h\beta(t)$  zutrifft. Wegen  $W(t + \theta h) - W_n =$

$\mathcal{O}(h)$  kann man die Differenz als  $W(t+\theta h) - W_n = hG(t, \theta h)$  mit einer auf kompakten Intervallen beschränkten Funktion  $G(t, \theta h)$  schreiben (die nichts mit der ebenfalls mit  $G$  bezeichneten Funktion aus (5.13) zu tun hat). Dies in  $\beta(t)$  eingesetzt ergibt

$$\begin{aligned} h\beta(t) &= h^2 \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t+\theta h)) \bullet G(t, \theta h) \right) \eta(t+\theta h) d\theta \\ &= h^2 \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t+\theta h)) \bullet G(t, \theta h) \right) \eta(t) d\theta + \mathcal{O}(h^3) \\ &= h^2 \left( E(\Phi(t)) \bullet \mathcal{R}_n \right) \eta(t) + \mathcal{O}(h^3) \end{aligned}$$

mit

$$\mathcal{R}_n = \int_{-1}^1 E\left(\theta h \Lambda(t) + \theta^2 h^2 R(t, \theta h)\right) \bullet G(t, \theta h) d\theta.$$

Um die Eigenschaft  $\|\mathcal{R}_n - \mathcal{R}_{n-1}\| \leq Ch$  nachzuweisen ist eine längere Rechnung erforderlich, doch da dieser Restterm im wesentlichen dieselbe Struktur hat wie jener in (5.9), kann der Beweis analog zu der Rechnung aus Schritt 2 (b) geführt werden.

### (b) Verfahren 3

Im Fall von Verfahren 3 bleibt  $h\beta(t) - h^2 \mathcal{B}_n \eta(t) = \mathcal{O}(h^3)$  zu zeigen. Dazu teilt man die Differenz zuerst in zwei Teile:

$$\begin{aligned} &h\beta(t) - h^2 \mathcal{B}_n \eta(t) \\ &= h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t+\theta h)) \bullet (W(t+\theta h) - W_n) \right) \eta(t) d\theta \\ &\quad - h^2 \int_{-1}^1 \left( E(\Phi_n + \theta \Lambda(t)) \bullet \theta \dot{W}_n \right) \eta(t) d\theta + \mathcal{O}(h^3) \\ &= h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t+\theta h)) \bullet (W(t+\theta h) - W_n - \theta h \dot{W}_n) \right) \eta(t) d\theta \\ &\quad + h^2 \int_{-1}^1 \left( \left[ E(\Phi(t+\theta h)) - E(\Phi_n + \theta h \Lambda(t)) \right] \bullet \theta \dot{W}_n \right) \eta(t) d\theta + \mathcal{O}(h^3). \end{aligned}$$

Wegen  $W(t) - W_n = \mathcal{O}(h^2)$  und  $\dot{W}(t) - \dot{W}_n = \mathcal{O}(h)$  gilt

$$W(t + \theta h) - W_n - \theta h \dot{W}_n = \mathcal{O}(h^2),$$

und eine letzte partielle Integration ergibt ähnlich wie in Schritt 2 (a)

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 \left[ E(\Phi(t + \theta h)) - E(\Phi_n + \theta h \Lambda(t)) \right] \theta \, d\theta \\ &= E(\Phi(t)) \bullet \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda(t)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} \theta^3 h^2 F(t, \theta h, R) \, d\theta = \mathcal{O}(h). \end{aligned}$$

Damit ist das Lemma bewiesen. ■

## 5.2 Fehlerakkumulation

Zuerst müssen die beiden Zweischrittverfahren als Einschrittverfahren in einem Raum mit doppelter Dimension dargestellt werden. Dies erfordert einige neue Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} v(t_{k+1}) &= \begin{pmatrix} \eta(t_{k+1}) \\ \eta(t_k) \end{pmatrix}, \quad v_{k+1} = \begin{pmatrix} \eta_{k+1} \\ \eta_k \end{pmatrix}, \quad \mathcal{J} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \\ \mathcal{M}_k &= \begin{pmatrix} \mathcal{A}_k + h\mathcal{C}_k & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{für Verfahren 2,} \\ \mathcal{M}_k &= \begin{pmatrix} \mathcal{A}_k + h\mathcal{B}_k + h\mathcal{C}_k & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{für Verfahren 3.} \end{aligned}$$

In dieser Notation nehmen die Verfahren 2 und 3 die Gestalt

$$v_{k+1} = (\mathcal{J} + h\mathcal{M}_k)v_k \tag{5.17}$$

an. Der lokale Fehler in der Einschrittformulierung wird mit

$$d_{n+1} = (\mathcal{J} + h\mathcal{M}(t_n))v(t_n) - v(t_{n+1}) \tag{5.18}$$

bezeichnet, wobei  $\mathcal{M}(t_n)$  genauso definiert ist wie  $\mathcal{M}_n$ , doch mit dem exakten Wert  $\Phi(t_n)$  anstelle der Approximation  $\Phi_n$  in den Ausdrücken  $\mathcal{A}_n$  und  $\mathcal{B}_n$ . (In  $\mathcal{C}_n$  tritt  $\Phi_n$

nicht auf.) Für den globalen Fehler  $e_n = v_n - v(t_n)$  folgt dann aus (5.17) und (5.18) die Rekursion

$$\begin{aligned}
e_{n+1} &= v_{n+1} - v(t_{n+1}) \\
&= (\mathcal{J} + h\mathcal{M}_n)v_n - (\mathcal{J} + h\mathcal{M}(t_n))v(t_n) + d_{n+1} \\
&= \mathcal{J}e_n + h\mathcal{M}_ne_n + d_{n+1} + c_{n+1}
\end{aligned} \tag{5.19}$$

mit  $c_{n+1} = h(\mathcal{M}_n - \mathcal{M}(t_n))v(t_n)$ .

**Lemma 2.** *Mit den obigen Bezeichnungen hat die Fehlerrekursion für alle  $n \geq 1$  die Form*

$$e_{n+1} = \mathcal{J}^ne_1 + h \sum_{k=1}^n \mathcal{J}^{n-k} \mathcal{M}_k e_k + \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} d_k + \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} c_k. \tag{5.20}$$

**Beweis** durch Induktion. Für  $n = 1$  wird die rechte Seite von (5.20) zu

$$\begin{aligned}
&\mathcal{J}^1 e_1 + h\mathcal{J}^0 \mathcal{M}_1 e_1 + \mathcal{J}^0 d_2 + \mathcal{J}^0 c_2 \\
&= \mathcal{J}^1 e_1 + h\mathcal{M}_1 e_1 + (\mathcal{J} + h\mathcal{M}(t_1))v(t_1) - v(t_2) + h(\mathcal{M}_1 - \mathcal{M}(t_1))v(t_1) \\
&= \mathcal{J}^1 e_1 + h\mathcal{M}_1 e_1 + \mathcal{J}v(t_1) - v(t_2) + h\mathcal{M}_1 v(t_1) \\
&= (\mathcal{J}^1 + h\mathcal{M}_1)(e_1 + v(t_1)) - v(t_2) \\
&= v_2 - v(t_2) \\
&= e_2,
\end{aligned}$$

und aus der Induktionsannahme

$$e_n = \mathcal{J}^{n-1} e_1 + h \sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{J}^{n-1-k} \mathcal{M}_k e_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n-k} d_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n-k} c_k$$

folgt mit (5.19)

$$\begin{aligned}
e_{n+1} &= \mathcal{J}e_n + h\mathcal{M}_n e_n + d_{n+1} + c_{n+1} \\
&= \mathcal{J} \left( \mathcal{J}^{n-1}e_1 + h \sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{J}^{n-1-k} \mathcal{M}_k e_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n-k} d_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n-k} c_k \right) \\
&\quad + h\mathcal{M}_n e_n + d_{n+1} + c_{n+1} \\
&= \left( \mathcal{J}^n e_1 + h \sum_{k=1}^{n-1} \mathcal{J}^{n-k} \mathcal{M}_k e_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n+1-k} d_k + \sum_{k=2}^n \mathcal{J}^{n+1-k} c_k \right) \\
&\quad + h\mathcal{M}_n e_n + d_{n+1} + c_{n+1} \\
&= \mathcal{J}^n e_1 + h \sum_{k=1}^n \mathcal{J}^{n-k} \mathcal{M}_k e_k + \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} d_k + \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} c_k. \quad \blacksquare
\end{aligned}$$

**Lemma 3.** Für die letzte Summe in (5.20) gilt die Abschätzung

$$\left\| \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} c_k \right\| \leq Ch^3.$$

**Beweis.** Wegen  $c_{k+1} = h(\mathcal{M}_k - \mathcal{M}(t_k))v(t_k)$  genügt es nach Definition von  $\mathcal{M}_k$  bzw.  $\mathcal{M}(t_k)$ , den Ausdruck

$$hA(t_k) \bullet \left( E(\Phi_k) - E(\Phi(t_k)) \right) \bullet W_k + h^2 B(t_k) \bullet \left( E(\Phi_k) - E(\Phi(t_k)) \right) \bullet \dot{W}_k$$

zu betrachten. Durch die Verwendung der Simpsonregel entsteht nur ein Fehler von  $\Phi_n - \Phi(t_n) = \mathcal{O}(h^4)$ , d.h.

$$\left\| E(\Phi_k) - E(\Phi(t_k)) \right\| \leq C \frac{h^4}{\varepsilon}. \quad (5.21)$$

Weil aber gleichzeitig  $A(t_n) = \mathcal{O}(\varepsilon/h)$  und  $B(t_n) = \mathcal{O}(\varepsilon/h)$  ist, folgt  $c_k = \mathcal{O}(h^4)$  und damit die Behauptung des Lemmas.  $\blacksquare$

**Lemma 4.** Es gibt Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  derart, dass

$$\left\| \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} d_k \right\| \leq (C_1 \kappa + C_2) h^2, \quad (5.22)$$

wobei  $\kappa$  der Ausdruck aus (2.24) ist.

**Beweis.** Nach Definition von  $\mathcal{J}$  und  $d_k$  genügt es,

$$\left\| \sum_{\substack{1 \leq k \leq n \\ k \text{ gerade}}} \left( h\mathcal{A}_k + h^2\mathcal{B}_k + h^2\mathcal{C}_k \right) \eta(t_k) + \eta(t_{k-1}) - \eta(t_{k+1}) \right\| \leq (C_1\kappa + C_2)h^2$$

(mit  $\mathcal{B}_k = 0$  im Fall von Verfahren 2) sowie dieselbe Abschätzung für die Summe über ungerade  $k$  zu beweisen, was aber analog geschehen kann. Dabei darf ohne Einschränkung angenommen werden, dass  $n$  gerade ist. Nun kommt der Punkt, an dem wir auf das so mühsam erarbeitete Resultat aus dem ersten Teil des Kapitels zurückgreifen können. Nach Lemma 1 besteht der lokale Fehler der beiden Verfahren aus Termen der Form (5.1) und aus Termen höherer Ordnung. Da die Summe über letztere in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(h^2)$  liegt, bleibt zu zeigen, dass für  $\zeta \in \{-1, 0, 1\}$

$$\left\| \sum_{k=1}^{n/2} \left( E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2k} \right) \eta(t_{2k}) \right\| \leq C\kappa \quad (5.23)$$

gilt, dass sich also die  $\mathcal{O}(h^2)$ -Fehlerterme dank ihrer oszillatorischen Natur nicht aufsummieren, solange keine Resonanzen auftreten. Als wichtiges Hilfsmittel wird dazu die Formel der partiellen Summation

$$\sum_{k=1}^m x_{2k} y_{2k} = \left( \sum_{j=1}^m x_{2j} \right) y_{2m} - \sum_{k=1}^{m-1} \left( \sum_{j=1}^k x_{2j} \right) (y_{2(k+1)} - y_{2k}) \quad (5.24)$$

benötigt, die durch Induktion bewiesen werden kann. Angewandt auf die Summe in (5.23) hat sie die Gestalt

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{n/2} \left( E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2k} \right) \eta(t_{2k}) \\ &= \left( \sum_{k=1}^{n/2} \left( E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2k} \right) \right) \eta(t_n) \\ & \quad - \sum_{k=1}^{n/2-1} \left( \sum_{j=1}^k \left( E(\Phi(t_{2j} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2j} \right) \right) \left( \eta(t_{2(k+1)}) - \eta(t_{2k}) \right). \end{aligned}$$

Wegen  $\eta(t_{2(k+1)}) - \eta(t_{2k}) = \mathcal{O}(h)$  und  $nh < t_{end} - t_0$  muss nur

$$\left\| \sum_{k=1}^m \left( E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2k} \right) \right\| \leq C\kappa$$

für alle  $m \leq n$  gezeigt werden. Durch eine erneute partielle Summation erhält man

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^m \left( E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \bullet \mathcal{R}_{2k} \right) \\ &= \left( \sum_{k=1}^m E(\Phi(t_{2k} + \zeta h)) \right) \bullet \mathcal{R}_{2m} - \sum_{k=1}^{m-1} \left( (\mathcal{R}_{2(k+1)} - \mathcal{R}_{2k}) \bullet \sum_{j=1}^k E(\Phi(t_{2j} + \zeta h)) \right). \end{aligned}$$

Da nach Lemma 1  $\|\mathcal{R}_{2(k+1)} - \mathcal{R}_{2k}\| \leq 2C_4 h$  gilt, bleibt dieser Ausdruck nach Definition von  $\kappa$  durch  $C\kappa$  beschränkt. Damit ist (5.23) und somit (5.22) bewiesen. ■

Kombiniert man Lemma 2 mit den Lemmata 3 und 4, so erhält man für alle  $1 \leq n \leq (t_{end} - t_0)/h$

$$\|e_{n+1}\| \leq \|\mathcal{J}^n e_1\| + (C_1 \kappa + C_2) h^2 + h \sum_{k=2}^n \|\mathcal{J}^{n-k}\| \cdot \|\mathcal{M}_k\| \cdot \|e_k\| + \mathcal{O}(h^3).$$

Durch partielle Integration kann man wie in Teil I des Beweises nachrechnen, dass der Fehler des Startschritts  $\eta_1 - \eta(t_1) = \mathcal{O}(h^2)$  beträgt, was in der Einschrittformulierung  $e_1 = \mathcal{O}(h^2)$  impliziert. Mit  $M = \max_k \|\mathcal{M}_k\|$  und  $\|\mathcal{J}\| = 1$  führt dies auf

$$\|e_{n+1}\| \leq (C_1 \kappa + C_2) h^2 + hM \sum_{k=2}^n \|e_k\|,$$

und mit dem diskreten Gronwall-Lemma aus dem Anhang (Lemma 7) folgt

$$\|e_{n+1}\| \leq (C_1 \kappa + C_2) h^2 e^{(t_{end} - t_0)M},$$

was wegen  $\|\eta(t_n) - \eta_n\| \leq \|e_n\|$  der Fehlerabschätzung (2.22) aus Theorem 1 entspricht. Die zweite Abschätzung (2.23) folgt mit  $h^2 < \varepsilon$  unmittelbar aus

$$\begin{aligned} \psi_n &= Q(t_n) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi_n\right) \eta_n, \\ \psi(t_n) &= Q(t_n) \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \Phi(t_n)\right) \eta(t_n) \end{aligned}$$

und dem Simpson-Fehler  $\Phi_n - \Phi(t_n) = \mathcal{O}(h^4)$ . Damit ist der Beweis von Theorem 1 abgeschlossen. ■

# Kapitel 6

## Beweis von Theorem 2: Fehleranalyse für die Verfahren mit quadratischer Phasenapproximation

Obwohl die Verfahren 4 und 5 komplizierter als ihre Vorgänger sind, fällt der Beweis der Fehlerabschätzung nun deutlich kürzer aus. Das liegt daran, dass der lokale Fehler jetzt keine oszillatorischen  $\mathcal{O}(h^2)$ -Terme mehr enthält, deren Akkumulationsverhalten besonders berücksichtigt werden muss. Daher kann die Fehlerpropagation mit einem Standardargument abgehandelt werden, so dass es im Wesentlichen genügt, den lokalen Fehler abzuschätzen.

### 6.1 Beweis für Verfahren 4

Sei  $n \in \mathbb{N}$  fest. Man muss zeigen, dass

$$\left\| \eta(t_{n+1}) - \left( \eta(t_{n-1}) + h \mathcal{A}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{B}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{C}_n \eta(t_n) \right) \right\| \leq C h^3, \quad (6.1)$$

dass sich der lokale Fehler also unabhängig von  $\varepsilon$  wie  $\mathcal{O}(h^3)$  verhält. Die Aussage von Theorem 2 folgt dann aus dem diskreten Gronwall-Lemma, und die Abschätzung für  $\psi$  ergibt sich wie am Ende des vorherigen Kapitels aus der Transformation (1.7) und der Genauigkeit der Simpsonregel.

### 6.1.1 Vorbereitung

Im Beweis wird die folgende Notation verwendet:

- Die Ausdrücke  $\widehat{\alpha}_n, \widehat{\beta}_n$  und  $\widehat{\gamma}_n$  seien so definiert wie (3.4), (3.5) und (3.6), jedoch mit  $W_n$  anstelle von  $W(t_n)$  und  $\dot{W}_n$  anstelle von  $\dot{W}(t_n)$ .
- Die Ausdrücke  $\check{\alpha}_n, \check{\beta}_n$  und  $\check{\gamma}_n$  seien so definiert wie (3.13), (3.14) und (3.15), jedoch mit  $\Phi(t_n)$  anstelle von  $\Phi_n$  und  $\dot{\Lambda}(t_n)$  anstelle von  $\dot{\Lambda}_n$ .

Damit kann der lokale Fehler in vier Teile zerlegt werden:

$$\begin{aligned} \eta(t_{n+1}) &- \left( \eta(t_{n-1}) + h \mathcal{A}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{B}_n \eta(t_n) + h^2 \mathcal{C}_n \eta(t_n) \right) \\ &= \eta(t_{n+1}) - \left( \eta(t_{n-1}) + h \widehat{\alpha}_n \eta(t_n) + h^2 \widehat{\beta}_n \eta(t_n) + h^2 \widehat{\gamma}_n \eta(t_n) \right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$+ \left( h \widehat{\alpha}_n + h^2 \widehat{\beta}_n + h^2 \widehat{\gamma}_n \right) \eta(t_n) - \left( h \check{\alpha}_n + h^2 \check{\beta}_n + h^2 \check{\gamma}_n \right) \eta(t_n) \quad (6.3)$$

$$+ \left( h \check{\alpha}_n + h^2 \check{\beta}_n + h^2 \check{\gamma}_n \right) \eta(t_n) - \left( h \widetilde{\alpha}_n + h^2 \widetilde{\beta}_n + h^2 \widetilde{\gamma}_n \right) \eta(t_n) \quad (6.4)$$

$$+ \left( h \widetilde{\alpha}_n + h^2 \widetilde{\beta}_n + h^2 \widetilde{\gamma}_n \right) \eta(t_n) - \left( h \mathcal{A}_n + h^2 \mathcal{B}_n + h^2 \mathcal{C}_n \right) \eta(t_n). \quad (6.5)$$

Dabei ist (6.2) die Differenz, die durch das Einfrieren von  $\eta(t_n + \sigma h) \approx \eta(t_n)$  und durch das Ersetzen der Zwischenwerte von  $W$  via (3.3), (3.7) und (3.8) entsteht. Das Einsetzen der Taylorentwicklung (3.10) für  $\Phi(t_n + \theta h)$  verursacht den Fehler (6.3). Die Approximation von  $\Phi(t_n)$  durch die Simpsonregel (3.12) und von  $\dot{\Lambda}(t_n)$  durch den Differenzenquotienten (3.11) ergibt (6.4), während (6.5) von der näherungsweisen Berechnung der Integrale in Abschnitt 3.1.2 herrührt. Zur Vereinfachung bezeichnet  $C$  im Folgenden mehrere verschiedene Konstanten, die keine besondere Rolle spielen. Außerdem werden die Kurzschreibweisen

$$\|W\|, \quad \|\ddot{\Lambda}\|, \quad \|Q^{(3)}\|, \quad \text{usw.}$$

für die Ausdrücke

$$\sup_t \|W(t)\|, \quad \sup_t \|\ddot{\Lambda}(t)\|, \quad \sup_t \left\| \frac{d^3}{dt^3} Q(t) \right\|, \quad \text{usw.}$$

verwendet, wobei das Supremum jeweils über alle  $t \in [t_0, t_{end}]$  gebildet wird. Die Abhängigkeit des Fehlers von diesen Größen erklärt, warum die Genauigkeit der Verfahren im nichtadiabatischen Fall zurückgeht, denn hier wachsen die entsprechenden Normen deutlich an.

### 6.1.2 Abschätzung von (6.2)

Man rechnet leicht die Schranken

$$\begin{aligned}\|W(t_n) - W_n\| &\leq Ch^2\|Q^{(3)}\|, \\ \|\dot{W}(t_n) - \dot{W}_n\| &\leq Ch\|Q^{(3)}\|\end{aligned}$$

für die Näherungen (3.7) und (3.8) nach und erhält damit

$$\begin{aligned}\|W(t_n + \theta h) - W_n - \theta h\dot{W}_n\| &\leq Ch^2\left(\|Q^{(3)}\| + \|\ddot{W}\|\right), \\ \|W(t_n + \theta h) - W_n\| &\leq Ch\|\dot{W}\| + \mathcal{O}(h^2).\end{aligned}$$

Für  $|\sigma| \leq 1$  folgt aus

$$\eta(t_n + \sigma h) - \eta(t_n) = h \int_0^\sigma \left(E(\Phi(t_n + \xi h)) \bullet W(t_n + \xi h)\right) \eta(t_n + \xi h) d\xi$$

die Abschätzung  $\|\eta(t_n + \sigma h) - \eta(t_n)\| \leq h\|W\|$ . Diese Ungleichungen zeigen, dass (6.2) durch

$$Ch^3\left(\|Q^{(3)}\| + \|\ddot{W}\| + \|\dot{W}\|\|W\| + \|W\|^3\right) + \mathcal{O}(h^4)$$

abgeschätzt werden kann.

### 6.1.3 Abschätzung von (6.3)

Analog zu Kapitel 5 bezeichnet  $\theta^3 h^3 R(t, \theta h)$  von nun an das Restglied der Taylorentwicklung (3.10), d.h. es gilt

$$\Phi(t + \theta h) = \Phi(t) + \theta h\Lambda(t) + \frac{1}{2}\theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t) + \theta^3 h^3 R(t, \theta h)$$

und  $\|R(t, \theta h)\| \leq C\|\ddot{\Lambda}\|$ . Damit wird ähnlich wie zuvor eine matrixwertige und bezüglich  $t$  stetig differenzierbare Funktion

$$F(t, x) = D(R(t, x)) \bullet \int_0^1 E(\xi x^3 R(t, x)) d\xi$$

definiert, die durch

$$\|F(t, x)\| = C\|R(t, x)\| \leq C\|\ddot{\Lambda}\| \tag{6.6}$$

beschränkt ist. Da für  $x \neq 0$

$$F(t, x) = \frac{\varepsilon}{ix^3} \left( E(x^3 R(t, x)) - E(0) \right)$$

gilt, kann man mit dieser Definition einen Teil der Differenz (6.3) in die Form

$$\begin{aligned} & \left( h \widehat{\alpha}_n + h^2 \widehat{\beta}_n \right) - \left( h \check{\alpha}_n + h^2 \check{\beta}_n \right) \\ &= h E(\Phi(t_n)) \bullet \int_{-1}^1 E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) d\theta \bullet W_n \end{aligned}$$

bringen und partiell integrieren:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) d\theta \\ &= \left[ \int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t_n)) d\sigma \bullet E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) \right]_{\theta=-1}^1 \\ & \quad - \int_{-1}^1 \int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t_n)) d\sigma \bullet \frac{d}{d\theta} \left( E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) \right) d\theta. \end{aligned}$$

Mit

$$\int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t_n)) d\sigma = \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \left[ E(\theta h \Lambda(t_n)) - E(-h \Lambda(t_n)) \right]$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\theta} \left( E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) \right) \\ &= \frac{i}{\varepsilon} \theta h^2 D(\dot{\Lambda}(t_n)) \bullet E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i\theta^3 h^3}{\varepsilon} F(t_n, \theta h) \\ & \quad + E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{ih^3}{\varepsilon} \frac{d}{d\theta} (\theta^3 F(t_n, \theta h)) \end{aligned}$$

ergibt dies die Abschätzung

$$\left\| \left( h \widehat{\alpha}_n + h^2 \widehat{\beta}_n \right) \eta(t_n) - \left( h \check{\alpha}_n + h^2 \check{\beta}_n \right) \eta(t_n) \right\| \leq C \frac{\|\ddot{\Lambda}\| \|W\|}{\text{dist}(\Lambda)} h^3 + \mathcal{O}(h^4).$$

Dabei wurden neben der Voraussetzung  $h \leq \sqrt{\varepsilon}$  die Ungleichungen

$$\begin{aligned} \|D(\dot{\Lambda}(t_n))\| &\leq C, \\ \|D^-(\Lambda(t_n))\| &\leq C/\text{dist}(\Lambda), \\ \|F(t_n, \theta h)\| &\leq C\|\ddot{\Lambda}\|, \\ \left\| \frac{d}{d\theta} (\theta^3 F(t_n, \theta h)) \right\| &\leq \|F(t_n, \theta h)\| + \mathcal{O}(h) \end{aligned}$$

benutzt. Die Differenz  $\hat{\gamma}_n - \check{\gamma}_n$  kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} &\int_{-1}^1 \left( E \left( \Phi(t_n) + \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i}{\varepsilon} \theta^3 h^3 F(t_n, \theta h) \bullet W_n \right) \\ &\quad \cdot \int_0^\theta \left( E(\Phi(t_n + \sigma h)) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta \\ &+ \int_{-1}^1 \left( E \left( \Phi(t_n) + \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet W_n \right) \\ &\quad \cdot \int_0^\theta \left( E \left( \Phi(t_n) + \sigma h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \sigma^2 h^2 \dot{\Lambda}(t_n) \right) \bullet \frac{i}{\varepsilon} \sigma^3 h^3 F(t_n, \sigma h) \bullet W_n \right) d\sigma d\theta, \end{aligned}$$

woraus hervorgeht, dass

$$\|\hat{\gamma}_n - \check{\gamma}_n\| \leq Ch\|\ddot{\Lambda}\| \|W\|^2 + \mathcal{O}(h^2).$$

Insgesamt ist (6.3) also durch

$$Ch^3\|\ddot{\Lambda}\| \left( \|W\|/\text{dist}(\Lambda) + \|W\|^2 \right) + \mathcal{O}(h^4)$$

beschränkt.

#### 6.1.4 Abschätzung von (6.4)

Für die Fehler der Simpsonregel (3.12) und des Differenzenquotienten (3.11) hat man

$$\begin{aligned} \|\Phi(t_n) - \Phi_n\| &\leq Ch^4\|\partial^3\Lambda\|, \\ \|\dot{\Lambda}(t) - \dot{\Lambda}_n\| &\leq Ch^2\|\partial^3\Lambda\|. \end{aligned}$$

Daraus folgt mit der Voraussetzung  $h^2 \leq \varepsilon$  direkt, dass

$$\|\ddot{\alpha}_n - \tilde{\alpha}_n\| \leq Ch^2 \|\partial^3 \Lambda\| \|W\|,$$

und da  $\|\check{\beta}_n - \tilde{\beta}_n\|$  und  $\|\check{\gamma}_n - \tilde{\gamma}_n\|$  nur Fehler höherer Ordnung hinzufügen, ergibt dies sofort die Abschätzung  $Ch^3 \|\partial^3 \Lambda\| \|W\| + \mathcal{O}(h^4)$  für (6.4).

### 6.1.5 Abschätzung von (6.5)

Der Fehler aus (3.16) kann durch einfache Rechnungen umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 \theta E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) d\theta - \mathcal{T}_3(t_n) \\ &= - \int_{-1}^1 E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) \\ & \quad \bullet \left( \theta \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda(t_n)) - \left( \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda(t_n)) \right)^{\bullet 2} \right) \bullet \theta \frac{ih^2}{\varepsilon} D(\dot{\Lambda}_n) d\theta \\ &= -h D^-(\Lambda(t_n)) \bullet D(\dot{\Lambda}_n) \\ & \quad \bullet \int_{-1}^1 \left( \theta E(\theta h \Lambda(t_n)) + E(-h \Lambda(t_n)) - \int_{-1}^{\theta} E(\sigma h \Lambda(t_n)) d\sigma \right) \bullet \theta E \left( \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) d\theta, \end{aligned}$$

woraus man die Abschätzung

$$\left\| \int_{-1}^1 \theta E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) d\theta - \mathcal{T}_3(t_n) \right\| \leq C \frac{h}{\text{dist}(\Lambda)} \quad (6.7)$$

erhält. Aus Gleichung (3.21) folgt, dass

$$\left\| \int_{-1}^1 E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) d\theta - \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) \right\| \leq C \frac{h}{\text{dist}(\Lambda)} \quad (6.8)$$

bzw. mit (6.7), dass

$$\begin{aligned} & \left\| \int_{-1}^1 E \left( \theta h \Lambda(t_n) + \frac{1}{2} \theta^2 h^2 \dot{\Lambda}_n \right) d\theta - \right. \\ & \quad \left. \left( \frac{\varepsilon}{ih} D^-(\Lambda(t_n)) \bullet \mathcal{T}_1(t_n) - h D^-(\Lambda(t_n)) \bullet D(\dot{\Lambda}_n) \bullet \mathcal{T}_3(t_n) \right) \right\| \leq C \left( \frac{h}{\text{dist}(\Lambda)} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Setzt man nun die Abschätzungen (6.7) und (6.9) ein, so führt dies auf

$$\left\| \left( h\tilde{\alpha}_n + h^2\tilde{\beta}_n \right) \eta(t_n) - \left( h\mathcal{A}_n + h^2\mathcal{B}_n \right) \eta(t_n) \right\| \leq Ch^3 \left( \frac{\|W\|}{\text{dist}(\Lambda)^2} + \frac{\|\dot{W}\|}{\text{dist}(\Lambda)} \right).$$

Analog kann

$$\left\| h^2 \tilde{\gamma}_n \eta(t_n) - h^2 \mathcal{C}_n \eta(t_n) \right\| \leq Ch^3 \|W\|^2 \left( \frac{1 + \text{dist}(\Lambda)}{\text{dist}(\Lambda)^2} \right)$$

gezeigt werden. Damit ist die Aussage (6.1) bewiesen. Durch ähnliche Argumente kann man nachweisen, dass die Genauigkeit des Startschritts im Bereich von  $\mathcal{O}(h^2)$  liegt.

### 6.1.6 Globaler Fehler

Für die Fehlerakkumulation gilt – mit den Bezeichnungen aus Kapitel 5 – die Formel (5.20), wobei nun allerdings  $c_k = 0$  ist, weil der Fehler der Simpsonregel schon in den lokalen Fehler aufgenommen wurde. Lemma 4 wird jetzt nicht mehr benötigt, weil die lokalen Fehler  $d_k$  jetzt in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(h^3)$  liegen und man daher direkt

$$\left\| \sum_{k=2}^{n+1} \mathcal{J}^{n+1-k} d_k \right\| = \mathcal{O}(h^2)$$

verwenden kann. Die Fehlerabschätzung für Verfahren 4 folgt dann aus dem diskreten Gronwall-Lemma (Lemma 7 aus dem Anhang). ■

## 6.2 Beweis für Verfahren 5

Der lokale Fehler, der durch das Abschneiden der Magnus-Reihe entsteht, liegt in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(h^4)$  (vgl. [17, 18]). Alle anderen Fehler, die von den verschiedenen Taylorentwicklungen, Differenzenquotienten, der Simpsonregel und dem näherungsweise Lösen der Integrale herrühren, können wie im vorherigen Abschnitt abgeschätzt werden, da die dabei auftretenden Terme im Wesentlichen dieselben sind. ■

# Kapitel 7

## Beweis von Theorem 3: Gleichmäßige Wohlgestelltheit der transformierten Version von QCMD

Unter den gegebenen Voraussetzungen muss die Stabilitätsabschätzung

$$\|\partial y(t)\| + \|\partial \dot{y}(t)\| + \|\partial \eta(t)\| \leq \alpha + C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| + \|\partial \dot{y}(s)\| + \|\partial \eta(s)\| ds \quad (7.1)$$

mit  $\varepsilon$ -unabhängigen Schranken  $C$  und  $\alpha$  bewiesen werden. Die Aussage des Theorems folgt dann aus dem kontinuierlichen Gronwall-Lemma (Lemma 8 im Anhang).

Die wesentliche Schwierigkeit tritt an den Stellen auf, wo Terme der Form  $E(\Phi)$  abgeleitet werden, denn dabei entsteht ein Faktor  $1/\varepsilon$ . Um die von  $\varepsilon$  unabhängige Wohlgestelltheit zu beweisen muss dieser Faktor wieder ausgeglichen werden, indem man ausnützt, dass die  $E(\Phi)$ -Terme stets unter einem Integral stehen und man durch (partielle) Integration einen Faktor  $\varepsilon$  zurückgewinnen kann.

## 7.1 Klassischer Teil

Aus der Gleichung

$$\dot{y}(t) = \dot{y}_0 + \int_{t_0}^t \ddot{y}(s) ds = \dot{y}_0 - \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( [E(\Phi(s)) + I] \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \quad (7.2)$$

für die Geschwindigkeiten folgt sofort die Abschätzung

$$\|\partial \dot{y}(t)\| \leq \|\partial \dot{y}_0\| + C \int_{t_0}^t \|\partial \eta(s)\| ds + C \int_{t_0}^t \|\partial K(y(s))\| ds \quad (7.3)$$

$$+ \left\| \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \right\| \quad (7.4)$$

für die Ableitung nach den Anfangsdaten. Wegen

$$\|\partial \dot{y}_0\| \leq C, \quad \int_{t_0}^t \|\partial K(y(s))\| ds \leq C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| ds \quad (7.5)$$

muss nur noch der Integralterm (7.4) untersucht werden. Durch Einsetzen der Nebenrechnung

$$\begin{aligned} \partial E(\Phi(s)) &= \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \right] \\ &= \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \\ &\quad + E(\Phi(s)) \bullet D(\Lambda(y(s))) \bullet \partial D^-(\Lambda(y(s))) \end{aligned} \quad (7.6)$$

erhält man

$$\begin{aligned} &\int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \\ &= \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \\ &\quad + \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( E(\Phi(s)) \bullet D(\Lambda(y(s))) \bullet \partial D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds. \end{aligned}$$

Die Norm des zweiten Integrals kann durch

$$C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| ds$$

abgeschätzt werden, doch das erste Integral erfordert etwas mehr Mühe. Eine partielle Integration, bei welcher der Term

$$\partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right]$$

integriert und alle anderen Terme abgeleitet werden, ergibt

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \\ &= \left[ \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) \right]_{s=t_0}^t \\ & \quad - \int_{t_0}^t \dot{\eta}^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \\ & \quad - \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} \frac{d}{ds} \left[ D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right] \right) \eta(s) ds \\ & \quad - \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet K(y(s)) \right) \dot{\eta}(s) ds. \end{aligned}$$

Man gewinnt dadurch also einen Faktor  $\varepsilon$ . Weil andererseits die Ableitung  $\partial E(\Phi(s))$  wegen

$$\|\partial \Phi(s)\| \leq \int_{t_0}^s \|\partial \Lambda(y(\sigma))\| d\sigma \leq C \int_{t_0}^s \|\partial y(\sigma)\| d\sigma$$

durch

$$\|\partial E(\Phi(s))\| \leq \frac{1}{\varepsilon} \|D(\partial \Phi(s))\| \bullet \|E(\Phi(s))\| \leq \frac{C}{\varepsilon} \int_{t_0}^s \|\partial y(\sigma)\| d\sigma \quad (7.7)$$

abgeschätzt werden kann, gilt insgesamt

$$\left\| \int_{t_0}^t \eta^*(s) \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet K(y(s)) \right) \eta(s) ds \right\| \leq C \int_{t_0}^t \|\partial y(\sigma)\| d\sigma. \quad (7.8)$$

Dabei wurde verwendet, dass  $\dot{\eta}(s)$  und  $\dot{y}(s)$  unabhängig von  $\varepsilon$  beschränkt sind. Dies folgt direkt aus (7.2),  $\|\eta(t)\| = 1$  und der Differentialgleichung für  $\eta$  in (4.2). Setzt man (7.5) und (7.8) in (7.3) und (7.4) ein, so erhält man

$$\|\partial \dot{y}(t)\| \leq C + C \int_{t_0}^t \|\partial \eta(s)\| + \|\partial y(s)\| ds. \quad (7.9)$$

Das liefert dann auch gleich die gleichmäßige Wohlgestellttheit der Positionen, denn

$$\partial y(t) = \partial y(t_0) + \int_{t_0}^t \partial \dot{y}(s) ds. \quad (7.10)$$

## 7.2 Quantenteil

Wendet man die Ableitung  $\partial$  auf die Gleichung

$$\eta(t) = \eta(t_0) + \int_{t_0}^t \left( E(\Phi(s)) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds$$

an, so erhält man mit Hilfe der Produktregel und der Nebenrechnung (7.6)

$$\begin{aligned} \partial \eta(t) = \partial \eta(t_0) + \int_{t_0}^t & \left( \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \right. \\ & \left. \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} + \int_{t_0}^t & \left( \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \right. \\ & \left. \bullet \partial \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$+ \int_{t_0}^t \left( E(\Phi(s)) \bullet \partial W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \quad (7.13)$$

$$+ \int_{t_0}^t \left( E(\Phi(s)) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \partial \eta(s) ds. \quad (7.14)$$

Für die Abschätzung des ersten Integrals muss wie im klassischen Teil partiell integriert werden:

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t \left( \partial \left[ E(\Phi(s)) \bullet \frac{i}{\varepsilon} D(\Lambda(y(s))) \right] \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \\ &= \left[ \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) \right]_{s=t_0}^t \\ & \quad - \int_{t_0}^t \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} \frac{d}{ds} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \\ & \quad - \int_{t_0}^t \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet \frac{d}{ds} W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \eta(s) ds \\ & \quad - \int_{t_0}^t \left( \partial E(\Phi(s)) \bullet \frac{\varepsilon}{i} D^-(\Lambda(y(s))) \bullet W(y(s), \dot{y}(s)) \right) \dot{\eta}(s) ds. \end{aligned}$$

Wegen (7.7) können alle diese Terme und damit auch (7.11) durch

$$C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| ds$$

abgeschätzt werden. Die Integrale (7.12) und (7.14) sind durch

$$C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| + \|\partial \eta(s)\| ds$$

beschränkt. Bleibt also noch das dritte Integral (7.13): Weil

$$\begin{aligned} W(y(s), \dot{y}(s)) &= \frac{d}{dt} Q(y(s))^T Q(y(s)) \\ &= \dot{y}^T(s) \nabla Q(y(s))^T Q(y(s)) \end{aligned}$$

und somit

$$\|\partial W(y(s), \dot{y}(s))\| \leq C\|\partial \dot{y}(s)\| + C\|\partial y(s)\|$$

gilt, kann (7.13) durch

$$C \int_{t_0}^t \|\partial \dot{y}(s)\| + \|\partial y(s)\| ds$$

abgeschätzt werden, so dass man insgesamt die Stabilitätsungleichung

$$\|\partial \eta(t)\| \leq \alpha + C \int_{t_0}^t \|\partial y(s)\| + \|\partial \dot{y}(s)\| + \|\partial \eta(s)\| ds$$

für den Quantenteil erhält. Zusammen mit (7.9) und (7.10) liefert dies (7.1). ■

# Kapitel 8

## Beweis von Theorem 4: Stabilität und Fehleranalyse der Verfahren für QCMD

*Nothing shocks me. I'm a scientist.*

Harrison Ford, als *Indiana Jones*

Zunächst zwei Vereinfachungen: Weil die Massematrix  $M$  lediglich ein konstanter Faktor ist, der problemlos in alle Rechnungen dieses Kapitels eingefügt werden könnte, wird sie von nun an weggelassen, d.h. ohne Einschränkung der Allgemeinheit sei  $M = I$ . Außerdem werden alle Beweise nur für den Fall geführt, dass der Quantenteil des Systems mit Verfahren 1 integriert wird, weil die in den Verfahren 2 und 3 zusätzlich enthaltenen Terme höherer Ordnung die Argumentation nicht beeinträchtigen. Dabei wird  $\Phi_n$  sowohl im Quanten- als auch im klassischen Teil mit der Trapezregel approximiert.

### 8.1 Notation und Fehlerakkumulation

Für die Darstellung der Fehlerakkumulation benötigt man wieder eine Einschrittformulierung des Verfahrens. Daher setzt man die fünf exakten bzw. approximierten Vektoren zu langen Vektoren

$$\begin{aligned}
v(t_n)^T &= \left( y(t_n)^T, y(t_{n-1})^T, \eta(t_n)^T, \eta(t_{n-1})^T, \text{diag}(\Phi(t_n))^T \right), \\
v_n^T &= \left( y_n^T, y_{n-1}^T, \eta_n^T, \eta_{n-1}^T, \text{diag}(\Phi_n)^T \right)
\end{aligned} \quad n \geq 1,$$

im Raum  $\mathbb{R}^{2d} \times \mathbb{C}^{2N} \times \mathbb{R}^N$  zusammen. Nun könnten die beiden gekoppelten Zweischrittverfahren für den klassischen und den Quantenteil als abstraktes ‘‘Metaverfahren’’ mit einer Funktion  $F(v_n) = v_{n+1}$  formuliert werden. Leider genügt das aber noch nicht, denn um die Stabilität des Verfahrens zu untersuchen, muss man die Approximationen in Abhängigkeit von den Anfangswerten betrachten. Daher können wir es nicht vermeiden, die Notation noch etwas komplizierter zu machen und die folgende Verfahrensfunktion zu definieren:

$$F_k^n(v) = \left( y_n^T, y_{n-1}^T, \eta_n^T, \eta_{n-1}^T, \text{diag}(\Phi_n)^T \right)^T \in \mathbb{R}^{2d} \times \mathbb{C}^{2N} \times \mathbb{R}^N$$

sei der Vektor von Approximationen, den man erhält, wenn man  $n - k$  Schritte ausgehend vom Startwert  $v$  zur Zeit  $t_k$  durchführt ( $n \geq k \geq 1$ ). Nach dieser Definition gilt  $F_k^n(v) = F_j^n(F_k^j(v))$  und  $F_n^n(v) = v$ . Die Fehlerakkumulation nimmt damit die Form

$$\begin{aligned}
v_n - v(t_n) &= F_1^n(v_1) - F_n^n(v(t_n)) \\
&= F_1^n(v_1) - F_1^n(v(t_1)) + F_1^n(v(t_1)) - F_n^n(v(t_n)) \\
&= F_1^n(v_1) - F_1^n(v(t_1)) + \sum_{k=1}^{n-1} \left( F_k^n(v(t_k)) - F_{k+1}^n(v(t_{k+1})) \right) \\
&= F_1^n(v_1) - F_1^n(v(t_1)) + \sum_{k=1}^{n-1} \left( F_{k+1}^n(F_k^{k+1}(v(t_k))) - F_{k+1}^n(v(t_{k+1})) \right)
\end{aligned}$$

an. Jetzt muss man die Stabilität des Verfahrens nachweisen und den lokalen Fehler sowie den Fehler des Startschritts abschätzen.

**Satz 1 (Stabilität).** *Unter den Voraussetzungen von Theorem 4 gibt es eine von  $\varepsilon, h$  und  $n \leq (t_{\text{end}} - t_0)/h$  unabhängige Konstante  $C$  mit*

$$\begin{aligned}
\left\| F_{k+1}^n \left( F_k^{k+1}(v(t_k)) \right) - F_{k+1}^n(v(t_{k+1})) \right\| &\leq C \left\| F_k^{k+1}(v(t_k)) - v(t_{k+1}) \right\|, \\
\left\| F_1^n(v_1) - F_1^n(v(t_1)) \right\| &\leq C \left\| v_1 - v(t_1) \right\|.
\end{aligned}$$

**Satz 2 (Lokaler Fehler und Startschritt).** *Unter den Voraussetzungen von Theorem 4 gelten für den lokalen Fehler und den Fehler des Startschritts die Abschätzungen*

$$\begin{aligned} \left\| F_k^{k+1}(v(t_k)) - v(t_{k+1}) \right\| &\leq Ch^2, \\ \left\| v_1 - v(t_1) \right\| &\leq Ch \end{aligned}$$

mit einer von  $\varepsilon$  unabhängigen Konstanten  $C$ .

Der Beweis von Satz 2 bereitet keine besonderen Schwierigkeiten und wird in Abschnitt 8.2 nachgeliefert. Das Hauptproblem besteht im Nachweis der Stabilität: Der Beweis von Satz 1 erstreckt sich über mehrere Abschnitte (8.3 bis 8.6) und wird uns bis zum Ende des Kapitels beschäftigen.

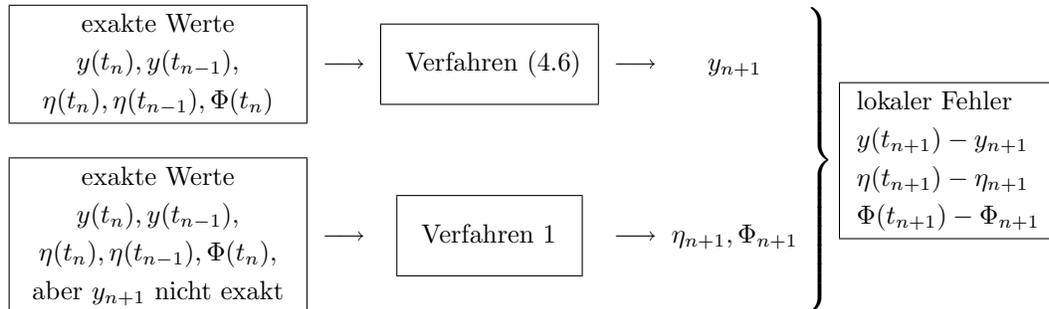
Aus diesen beiden Sätzen folgt sofort die Aussage von Theorem 4, denn durch Einsetzen von

$$\begin{aligned} \left\| F_{k+1}^n \left( F_k^{k+1}(v(t_k)) \right) - F_{k+1}^n(v(t_{k+1})) \right\| &\leq C \left\| F_k^{k+1}(v(t_k)) - v(t_{k+1}) \right\| \leq C h^2, \\ \left\| F_1^n(v_1) - F_1^n(v(t_1)) \right\| &\leq C \left\| v_1 - v(t_1) \right\| \leq Ch \end{aligned}$$

in die Fehlerakkumulation sieht man, dass  $\left\| v_n - v(t_n) \right\| \leq Ch$ . ■

## 8.2 Lokaler Fehler

Im Allgemeinen versteht man unter dem lokalen Fehler bekanntlich den Fehler, der durch einen Schritt des Integrators bei exakten Startwerten entsteht. Was aber soll dieser Begriff im Fall des “Metaverfahrens” für das gekoppelte System bedeuten? Es genügt *nicht*, den lokalen Fehler von Verfahren 1 bzw. des Verfahrens (4.6) *getrennt* zu betrachten. Stattdessen muss man den Fehler untersuchen, der entsteht, wenn ausgehend von exakten Daten zuerst ein Schritt mit (4.6) und dann – mit der Approximation  $y_{n+1}$  anstelle des exakten  $y(t_{n+1})$  – einen Schritt mit Verfahren 1 ausgeführt wird.



Im klassischen Teil betrachtet man also tatsächlich den lokalen Fehler des Teilverfahrens (4.6), im Quantenteil dagegen *nicht* den lokalen Fehler von Verfahren 1.

### (a) Klassische Positionen

Aus den beiden Gleichungen (4.5) und (4.6) kann man mühelos erkennen, dass sich der lokale Fehler  $y_{n+1} - y(t_{n+1})$  bei exakten Startwerten  $y_n = y(t_n)$  und  $y_{n-1} = y(t_{n-1})$  im Bereich von  $\mathcal{O}(h^2)$  bewegt. Nach dem gleichen Muster wie in den Kapiteln 5 und 6 könnte sogar  $y_{n+1} - y(t_{n+1}) = \mathcal{O}(h^3)$  gezeigt werden.

### (b) Geschwindigkeiten

Wie in Schritt 2 (a) in Kapitel 5.1 beweist man durch partielle Integration

$$\int_{-1}^1 E(\Phi(t_n + \theta h)) d\theta - \int_{-1}^1 E(\Phi(t_n) + \theta h \Lambda(y(t_n))) d\theta = \mathcal{O}(h), \quad (8.1)$$

wobei die in der  $\mathcal{O}$ -Notation verborgene Konstante nur von  $\ddot{y}$  abhängt. Mit

$$\eta(t_n + \theta h) = \eta(t_n) + \mathcal{O}(\theta h), \quad K(y(t_n + \theta h)) = K(y(t_n)) + \mathcal{O}(\theta h)$$

geht daraus hervor, dass das Einsetzen der Näherung (4.8) in die Gleichung (4.7) einen Fehler von  $\mathcal{O}(h^2)$  verursacht.

### (c) Quantenteil

Bei exakten Startwerten  $\eta(t_n), \eta(t_{n-1}), y(t_n), y(t_{n-1})$  und  $\Phi(t_n)$  entsteht im Quantenteil der Fehler

$$\begin{aligned} \eta(t_{n+1}) - \eta_{n+1} &= h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n + \theta h)) \bullet W(y(t_n + \theta h), \dot{y}(t_n + \theta h)) \right) \eta(t_n + \theta h) d\theta \\ &\quad - h \int_{-1}^1 \left( E(\Phi(t_n) + \theta h \Lambda(y(t_n))) \bullet W_n \right) \eta(t_n) d\theta. \end{aligned}$$

Für die  $W$ -Differenzen kann man aus

$$\begin{aligned} &W(y(t_n + \theta h), \dot{y}(t_n + \theta h)) \\ &= W(y(t_n), \dot{y}(t_n)) + h \int_0^\theta \frac{d}{dt} W(y(t_n + \sigma h), \dot{y}(t_n + \sigma h)) d\sigma, \\ &W(y(t_n), \dot{y}(t_n)) \\ &= \frac{1}{2h} \left( Q(y(t_{n+1})) - Q(y(t_{n-1})) \right)^T Q(y(t_n)) + \frac{h}{2} \int_{-1}^1 \int_0^\tau \frac{d^2}{dt^2} Q(y(t_n + \sigma h)) d\sigma d\tau, \\ &W_n = \frac{1}{2h} \left( Q(y_{n+1}) - Q(y(t_{n-1})) \right)^T Q(y(t_n)) \end{aligned}$$

mit  $y_{n+1} = y(t_{n+1}) + \mathcal{O}(h^2)$  die Fehlerschranke

$$\|W(y(t_n + \theta h), \dot{y}(t_n + \theta h)) - W_n\| \leq C\theta h$$

herleiten, wobei die Konstante ebenfalls nur von  $\ddot{y}$  abhängt. Mit (8.1) und  $\eta(t_n + \theta h) = \eta(t_n) + \mathcal{O}(\theta h)$  ergibt dies wie gewünscht  $\|\eta(t_{n+1}) - \eta_{n+1}\| \leq Ch^2$ .

#### (d) Trapezregel

Der Fehler der Trapezregel nach einem Schritt ist bei exakten  $y$ -Werten bekanntlich durch

$$\left\| \Phi(t_{n+1}) - \Phi(t_n) - \frac{h}{2} \left( \Lambda(y(t_{n+1})) + \Lambda(y(t_n)) \right) \right\| \leq Ch^3$$

beschränkt, wobei die Konstante (nur) von  $\ddot{y}$  abhängt. Bei der Berechnung von  $\Phi_{n+1}$  wird zwar anstelle des exakten Werts  $y(t_{n+1})$  die Approximation  $y_{n+1} = y(t_{n+1}) + \mathcal{O}(h^2)$  verwendet, doch weil der dadurch entstehende Fehler ebenfalls in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(h^3)$  liegt, erhält man  $\|\Phi(t_{n+1}) - \Phi_{n+1}\| \leq Ch^3$ .

**(e) Startschritt**

Nach dem gleichen Muster leitet man die entsprechenden Fehlerschranken für den Startschritt her. ■

**8.3 Stabilität: Vorüberlegungen**

Um Satz 1 zu beweisen genügt es, die Ableitung von  $F_j^n(x)$  nach den Anfangsdaten  $x$  zu untersuchen und zu zeigen, dass sie durch eine von  $x$  und  $\varepsilon$  unabhängige Konstante  $C$  beschränkt ist, d.h.  $\|\partial F_j^n(x)\| \leq C$ . Wegen

$$\begin{aligned} F_j^n(v) - F_j^n(w) &= \int_0^1 \frac{d}{ds} F_j^n(sv + (1-s)w) ds \\ &= \int_0^1 \partial F_j^n(sv + (1-s)w) ds (v - w) \end{aligned}$$

folgt dann sofort die Beziehung

$$\|F_j^n(v) - F_j^n(w)\| \leq C \|v - w\|.$$

Dabei darf (und muss) allerdings vorausgesetzt werden, dass die Anfangsdaten  $x$ ,  $v$  und  $w$  “sinnvoll” sind: Für die  $y$ - und  $\eta$ -Komponenten des Vektors

$$x = \left( y_j^T, y_{j-1}^T, \eta_j^T, \eta_{j-1}^T, \text{diag}(\Phi_j)^T \right)^T$$

(und entsprechend für  $v$  und  $w$ ) müssen die Bedingungen

$$y_j - y_{j-1} = \mathcal{O}(h), \quad \eta_j - \eta_{j-1} = \mathcal{O}(h) \quad (8.2)$$

gelten. Das leuchtet ein: Wenn die Startwerte  $y_j$  und  $y_{j-1}$  bzw.  $\eta_j$  und  $\eta_{j-1}$  “zu weit” voneinander entfernt sind, kann man nicht mehr erwarten, dass sich das Verfahren stabil verhält. Offensichtlich erfüllen die Anfangsdaten aus der Behauptung von Satz 1 die Bedingung (8.2). Ohne Einschränkung der Allgemeinheit darf man  $j = 1$  annehmen.

**Ziel für den Rest des Kapitels:**

Zu zeigen ist, dass für alle  $n$  die Ungleichung

$$\|\partial y_{n+1}\| + \|\partial \eta_{n+1}\| + \|\partial \Phi_{n+1}\| \leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} \left( \|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \Phi_k\| \right) \quad (8.3)$$

gilt, denn mit dem diskreten Gronwall-Lemma (Lemma 7 im Anhang) ergibt dies die Behauptung von Satz 1.

Gleichung (8.3) kann als diskretes Analogon zu (7.1) betrachtet werden. Auch die Hauptschwierigkeit bleibt dieselbe wie in Kapitel 7: Durch Terme der Form  $\partial E(\Phi_k)$  entsteht ein Faktor  $1/\varepsilon$ , der ausgeglichen werden muss, indem man an anderer Stelle einen Faktor  $\varepsilon$  gewinnt. Während dies in Kapitel 7 durch partielle Integrationen erreicht werden konnte, ist es in der diskreten Situation die Technik der partiellen Summation, die Entsprechendes leisten soll.

## 8.4 Der diskrete Adiabatensatz

Das Charakteristische an der transformierten Quantenvariablen  $\eta(t)$  besteht darin, dass sie sich im adiabatischen Fall nur innerhalb eines sehr kleinen Wertebereichs bewegt: Nach dem Adiabatensatz (vgl. Abschnitt 1.4.1) gilt im Fall der Schrödingergleichung  $\eta(t) = \eta(t_0) + \mathcal{O}(\varepsilon)$ , und dasselbe Resultat kann völlig analog auch für die Lösung  $\eta(t)$  des gekoppelten Systems (4.2) bewiesen werden. Für den Beweis der Stabilität benötigt man eine diskrete Version des Adiabatensatzes, d.h. man muss zeigen, dass auch die Approximationen  $\eta_n$  in einer  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ -Umgebung des Startwertes  $\eta_0$  bleiben. Dies ist das Ziel dieses Abschnitts.

**Lemma 5.** *Unter den Voraussetzungen von Theorem 4 bleiben die Hilfsgrößen und die Quantenvektoren beschränkt, d.h. für alle  $1 \leq n \leq (t_{\text{end}} - t_0)/h$  ist  $\|\eta_n\| \leq C$ ,  $\|u_{n+\frac{1}{2}}\| \leq C$  und somit  $y_{n+1} - y_n = hu_{n+\frac{1}{2}} = \mathcal{O}(h)$ .*

**Beweis.** Überträgt man die Notation aus Abschnitt 5.2 auf das gekoppelte System (4.2), so erhält man für  $v_n^T = (\eta_n^T, \eta_{n-1}^T)$

$$v_n = \prod_{j=1}^{n-1} (\mathcal{J} + h\mathcal{M}_j) v_1$$

und wegen  $\|\mathcal{J} + h\mathcal{M}_j\| \leq 1 + Ch$  die Schranke

$$\|v_n\| \leq (1 + Ch)^n \|v_1\| \leq e^{C(t_{\text{end}} - t_0)} \|v_1\|.$$

Die Hilfsgrößen beruhen auf der Rekursion

$$u_{n+\frac{1}{2}} = u_{n-\frac{1}{2}} + hf_n = u_{\frac{1}{2}} + h \sum_{k=1}^n f_k.$$

Da die  $f_k$  unabhängig von  $k$  beschränkt sind und  $\|u_{\frac{1}{2}}\| \leq C$  nach Voraussetzung (8.2) gilt, folgt  $\|u_{n+\frac{1}{2}}\| \leq C$ . ■

**Lemma 6.** Sei  $A : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}^{N \times N}$  eine zweimal stetig differenzierbare matrixwertige Funktion mit  $\max_y \|\nabla A(y)\| \leq C$  und  $\max_y \|\nabla^2 A(y)\| \leq C$ . Dann ist

$$\|A(y_{n+1}) - 2A(y_n) + A(y_{n-1}))\| \leq Ch^2$$

und damit auch

$$\|A(y_{n+3}) - 2A(y_{n+1}) + A(y_{n-1}))\| \leq Ch^2.$$

**Beweis.** Sei  $p(s)$  das Interpolationspolynom durch  $p(1) = y_{n+1}$ ,  $p(0) = y_n$  und  $p(-1) = y_{n-1}$ :

$$\begin{aligned} p(s) &= y_{n+1} + (s-1)(y_{n+1} - y_n) + \frac{1}{2}s(s-1)(y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}), \\ p'(s) &= \frac{1}{2}(y_{n+1} - y_{n-1}) + s(y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}), \\ p''(s) &= y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}. \end{aligned}$$

Damit kann man die linke Seite als Integral

$$A(y_{n+1}) - 2A(y_n) + A(y_{n-1}) = \int_{-1}^1 (1 - |s|) \frac{d^2}{ds^2} A(p(s)) ds$$

schreiben. Die Kettenregel liefert

$$\begin{aligned} \max_{|s| \leq 1} \left\| \frac{d^2}{ds^2} A(p(s)) \right\| &\leq \max_y \|\nabla^2 A(y)\| \left( \max_{|s| \leq 1} \|p'(s)\| \right)^2 \\ &\quad + \max_y \|\nabla A(y)\| \left( \max_{|s| \leq 1} \|p''(s)\| \right), \end{aligned}$$

und weil  $\max_{|s| \leq 1} \|p'(s)\| = \mathcal{O}(h)$  nach Lemma 5 und  $\max_{|s| \leq 1} \|p''(s)\| = \mathcal{O}(h^2)$  nach Konstruktion des Verfahrens gilt, folgt daraus die Behauptung. ■

**Satz 3 (Diskreter Adiabatensatz).** Falls  $\eta_1 - \eta_0 = \mathcal{O}(\varepsilon)$ , so gilt für alle  $1 \leq n \leq (t_{\text{end}} - t_0)/h$  ebenfalls  $\eta_n - \eta_0 = \mathcal{O}(\varepsilon)$  und somit auch  $\eta_{n+1} - \eta_n = \mathcal{O}(\varepsilon)$ .

**Beweis.** Es genügt, für jede gerade Zahl  $n$  die Abschätzungen

$$\|\eta_{n+1} - \eta_1\| \leq C\varepsilon, \quad \|\eta_n - \eta_0\| \leq C\varepsilon \quad (8.4)$$

zu beweisen. Wegen  $\|\eta_1 - \eta_0\| \leq C\varepsilon$  ergibt dies die Aussage des Satzes. Die Rekursion für die  $\eta_k$  lautet

$$\eta_{n+1} - \eta_1 = hM_n\eta_n + \eta_{n-1} - \eta_1 = h \sum_{k=1}^{n/2} M_{2k}\eta_{2k} \quad (8.5)$$

mit der Matrix

$$\begin{aligned} M_{2k} &= E(\Phi_{2k}) \bullet \int_{-1}^1 E(\theta h \Lambda_{2k}) d\theta \bullet W_{2k} \\ &= E(\Phi_{2k}) \bullet \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_{2k}) \right) \bullet [E(h\Lambda_{2k}) - E(-h\Lambda_{2k})] \bullet W_{2k}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Weil  $\Phi_j$  durch die Trapezregel berechnet wird, kann man die Umformungen

$$\begin{aligned} \Phi_{2k} + h\Lambda_{2k} &= \Phi_{2k+1} - \frac{h}{2}(\Lambda_{2k+1} - \Lambda_{2k}), \\ \Phi_{2k} - h\Lambda_{2k} &= \Phi_{2k-1} - \frac{h}{2}(\Lambda_{2k} - \Lambda_{2k-1}) \end{aligned} \quad (8.7)$$

bzw.

$$\begin{aligned} &E(\Phi_{2k}) \bullet \left( E(h\Lambda_{2k}) - E(-h\Lambda_{2k}) \right) \\ &= E(\Phi_{2k+1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k+1} - \Lambda_{2k})\right) - E(\Phi_{2k-1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k} - \Lambda_{2k-1})\right) \end{aligned}$$

durchführen. Dies setzt man zusammen mit (8.6) in (8.5) ein und sortiert die Summanden nach Indizes von  $E(\Phi_k)$ :

$$\begin{aligned} &\eta_{n+1} - \eta_1 \\ &= \frac{\varepsilon}{i} \sum_{k=1}^{n/2} \left( D^-(\Lambda_{2k}) \bullet \left[ E(\Phi_{2k+1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k+1} - \Lambda_{2k})\right) \right] \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -E(\Phi_{2k-1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k} - \Lambda_{2k-1})\right) \bullet W_{2k} \eta_{2k} \\
= & \frac{\varepsilon}{i} \sum_{k=1}^{n/2} \left[ \left( D^-(\Lambda_{2k-2}) \bullet E(\Phi_{2k-1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k-1} - \Lambda_{2k-2})\right) \bullet W_{2k-2} \right) \eta_{2k-2} \right. \\
& \left. - \left( D^-(\Lambda_{2k}) \bullet E(\Phi_{2k-1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k} - \Lambda_{2k-1})\right) \bullet W_{2k} \right) \eta_{2k} \right] \quad (8.8)
\end{aligned}$$

$$+ \frac{\varepsilon}{i} \left( D^-(\Lambda_n) \bullet E(\Phi_{n+1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{n+1} - \Lambda_n)\right) \bullet W_n \right) \eta_n \quad (8.9)$$

$$- \frac{\varepsilon}{i} \left( D^-(\Lambda_0) \bullet E(\Phi_1) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_1 - \Lambda_0)\right) \bullet W_0 \right) \eta_0. \quad (8.10)$$

Offensichtlich sind die beiden Korrekturterme (8.9) und (8.10) von Ordnung  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ . Nun muss also noch gezeigt werden, dass sich die Differenzen in (8.8) wie  $\mathcal{O}(h)$  verhalten und die Summe daher beschränkt bleibt. Mit Lemma 5 und 6 erhält man

$$\begin{aligned}
& \|D^-(\Lambda_{2k}) - D^-(\Lambda_{2k-2})\| \leq Ch, \\
& \|\eta_{2k} - \eta_{2k-2}\| = h \|M_{2k-1} \eta_{2k-1}\| \leq Ch, \\
& \left\| E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k} - \Lambda_{2k-1})\right) - E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{2k-1} - \Lambda_{2k-2})\right) \right\| \\
& \leq C \frac{h}{\varepsilon} \|\Lambda_{2k} - 2\Lambda_{2k-1} + \Lambda_{2k-2}\| \leq C \frac{h^3}{\varepsilon} \leq Ch.
\end{aligned}$$

Weil  $Q_{2k+1} - Q_{2k-1} = \mathcal{O}(h)$  und  $Q_{2k+1} - 2Q_{2k-1} + Q_{2k-3} = \mathcal{O}(h^2)$  nach Lemma 5 und 6 gilt, erhält man für die Differenzen der  $W_j$

$$\begin{aligned}
W_{2k} - W_{2k-2} &= \frac{1}{2h} (Q_{2k+1} - Q_{2k-1})^T Q_{2k} - \frac{1}{2h} (Q_{2k-1} - Q_{2k-3})^T Q_{2k-2} \\
&= \frac{1}{2h} (Q_{2k+1} - Q_{2k-1})^T (Q_{2k} - Q_{2k-2}) \\
&\quad + \frac{1}{2h} (Q_{2k+1} - 2Q_{2k-1} + Q_{2k-3})^T Q_{2k-2} \\
&= \mathcal{O}(h).
\end{aligned}$$

Folglich verhält sich auch der Term (8.8) wie  $\mathcal{O}(\varepsilon)$ , woraus die erste der beiden Aussagen (8.4) hervorgeht; die zweite kann analog bewiesen werden.  $\blacksquare$

## 8.5 Stabilität des klassischen Teils

Der Beweis vereinfacht sich, wenn man den klassischen Teil in der Einschrittformulierung betrachtet und zuerst eine Gronwallungleichung für die Hilfsgrößen  $u_{n+\frac{1}{2}}$  herleitet. Daraus ergibt sich dann unmittelbar die Stabilität der klassischen Positionen  $y_n$ .

### (a) Aufteilung der Kraft

Die Hilfsgrößen  $u_{n+\frac{1}{2}}$  können als Summe

$$u_{n+\frac{1}{2}} = u_{\frac{1}{2}} + h \sum_{k=1}^n f_k \quad (8.11)$$

mit der Kraft

$$f_k = -\eta_k^* \left( \left( I + \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_k) \right)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet \left( E(h\Lambda_k) - 2E(0) + E(-h\Lambda_k) \right) \right) \bullet K_k \right) \eta_k$$

dargestellt werden. Durch eine ähnliche Umformung wie in (8.7) kann man  $f_k$  in drei Teile zerlegen:

$$\begin{aligned} f_k &= f_k^{(1)} + f_k^{(2)} + f_k^{(3)}, \\ f_k^{(1)} &= -\eta_k^* (I \bullet K_k) \eta_k, \\ f_k^{(2)} &= -\eta_k^* \left( \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_k) \right)^{\bullet 2} \bullet \left[ E(\Phi_{k+1}) \bullet \left( E\left(-\frac{\hbar}{2}(\Lambda_{k+1} - \Lambda_k)\right) - E(0) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + E(\Phi_{k-1}) \bullet \left( E\left(-\frac{\hbar}{2}(\Lambda_k - \Lambda_{k-1})\right) - E(0) \right) \right] \bullet K_k \right) \eta_k, \\ f_k^{(3)} &= -\eta_k^* \left( \left( \frac{\varepsilon}{i\hbar} D^-(\Lambda_k) \right)^{\bullet 2} \bullet \left[ E(\Phi_{k+1}) - 2E(\Phi_k) + E(\Phi_{k-1}) \right] \bullet K_k \right) \eta_k. \end{aligned}$$

### (b) Ableitungen $\partial f_k^{(1)}$ und $\partial f_k^{(2)}$ abschätzen

Die Ableitung von  $f_k^{(1)}$  kann durch

$$\left\| \partial f_k^{(1)} \right\| \leq C \|\partial \eta_k\| + C \|\partial y_k\|$$

abgeschätzt werden. Für  $\partial f_k^{(2)}$  erhält man

$$\begin{aligned} \left\| \partial f_k^{(2)} \right\| &\leq C \|\partial \eta_k\| + C \|\partial y_k\| \\ &\quad + C \left( \frac{\varepsilon}{h} \right)^2 \left\| \partial \left[ E(\Phi_{k+1}) \bullet \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_{k+1} - \Lambda_k) \right) - E(0) \right) \right] \right\| \\ &\quad + C \left( \frac{\varepsilon}{h} \right)^2 \left\| \partial \left[ E(\Phi_{k-1}) \bullet \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_k - \Lambda_{k-1}) \right) - E(0) \right) \right] \right\|. \end{aligned}$$

Die Produktregel liefert

$$\begin{aligned} &\left\| \partial \left[ E(\Phi_{k+1}) \bullet \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_{k+1} - \Lambda_k) \right) - E(0) \right) \right] \right\| \\ &= \|\partial E(\Phi_{k+1})\| \cdot \left\| \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_{k+1} - \Lambda_k) \right) - E(0) \right) \right\| \\ &\quad + \|E(\Phi_{k+1})\| \cdot \left\| \partial \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_{k+1} - \Lambda_k) \right) - E(0) \right) \right\| \\ &\leq \frac{C}{\varepsilon} \|\partial \Phi_{k+1}\| \cdot \frac{h}{\varepsilon} \|\Lambda_{k+1} - \Lambda_k\| + C \frac{h}{\varepsilon} \|\partial \Lambda_{k+1} - \partial \Lambda_k\| \\ &\leq C \frac{h^2}{\varepsilon^2} \|\partial \Phi_{k+1}\| + C \frac{h}{\varepsilon} (\|\partial y_{k+1}\| + \|\partial y_k\|), \end{aligned}$$

weil nach Lemma 5

$$\|\Lambda_{k+1} - \Lambda_k\| \leq C \|y_{k+1} - y_k\| \leq Ch$$

gilt. Analog kann man für den anderen Term die Ungleichung

$$\begin{aligned} &\left\| \partial \left[ E(\Phi_{k-1}) \bullet \left( E \left( -\frac{h}{2} (\Lambda_k - \Lambda_{k-1}) \right) - E(0) \right) \right] \right\| \\ &\leq C \frac{h^2}{\varepsilon^2} \|\partial \Phi_{k-1}\| + C \frac{h}{\varepsilon} (\|\partial y_k\| + \|\partial y_{k-1}\|) \end{aligned}$$

herleiten. Insgesamt erhält man damit

$$\left\| \partial f_k^{(2)} \right\| \leq C \left( \|\partial y_{k+1}\| + \|\partial y_k\| + \|\partial y_{k-1}\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \Phi_{k+1}\| + \|\partial \Phi_{k-1}\| \right).$$

### (c) Summe über $\partial f_k^{(3)}$ abschätzen

Beim dritten Teil der Kraft wird die Situation etwas komplizierter, denn man muss jetzt ausnützen, dass in (8.11) über die  $f_k$  und damit auch über die  $f_k^{(3)}$  summiert

wird. Zuerst sortiert man die Summe wieder nach den Indizes von  $E(\Phi_k)$ :

$$\begin{aligned}
-h \sum_{k=1}^n f_k^{(3)} &= \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \eta_k^* \left( D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet \left[ E(\Phi_{k+1}) - 2E(\Phi_k) + E(\Phi_{k-1}) \right] \bullet K_k \right) \eta_k \\
&= \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \eta_k^* \left( D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet \left[ E(\Phi_{k+1}) - E(\Phi_k) \right] \bullet K_k \right) \eta_k \\
&\quad + \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \eta_k^* \left( D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet \left[ E(\Phi_{k-1}) - E(\Phi_k) \right] \bullet K_k \right) \eta_k \\
&= \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \left[ \eta_{k-1}^* \left( D^-(\Lambda_{k-1})^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_{k-1} \right) \eta_{k-1} \right. \\
&\quad \left. - \eta_k^* \left( D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_k \right) \eta_k \right] \quad (8.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+ \frac{\varepsilon^2}{h} \eta_n^* \left( D^-(\Lambda_n)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_{n+1}) \bullet K_n \right) \eta_n \\
&- \frac{\varepsilon^2}{h} \eta_0^* \left( D^-(\Lambda_0)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_1) \bullet K_0 \right) \eta_1 \\
&+ \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \left[ \eta_{k+1}^* \left( D^-(\Lambda_{k+1})^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_{k+1} \right) \eta_{k+1} \right. \\
&\quad \left. - \eta_k^* \left( D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_k \right) \eta_k \right] \quad (8.13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+ \frac{\varepsilon^2}{h} \eta_1^* \left( D^-(\Lambda_1)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_0) \bullet K_1 \right) \eta_1 \\
&- \frac{\varepsilon^2}{h} \eta_{n+1}^* \left( D^-(\Lambda_{n+1})^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_n) \bullet K_{n+1} \right) \eta_{n+1}.
\end{aligned}$$

Die Ableitungen der vier Korrekturterme, die außerhalb der Summen (8.12) und (8.13) stehen, können problemlos abgeschätzt werden. Beim ersten dieser Terme erhält man beispielsweise

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon^2}{h} \left\| \partial \left( \eta_n^* \left( D^-(\Lambda_n)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_{n+1}) \bullet K_n \right) \eta_n \right) \right\| &\leq \frac{\varepsilon^2}{h} C (\|\partial \eta_n\| + \|\partial y_n\| + \|\partial \Phi_{n+1}\|/\varepsilon) \\
&\leq C\varepsilon (\|\partial \eta_n\| + \|\partial y_n\|) + C \|\partial \Phi_{n+1}\| \\
&\leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} (\|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\|),
\end{aligned}$$

weil man aufgrund der Trapezregel die Ungleichung

$$\|\partial \Phi_{n+1}\| \leq \|\partial \Phi_1\| + h \sum_{k=1}^{n+1} \|\partial \Lambda_k\| \leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} \|\partial y_k\| \quad (8.14)$$

herleiten kann. Für die Ableitung der ersten Summe (8.12) sieht man durch Anwendung der Produktregel:

$$\begin{aligned}
& \frac{\varepsilon^2}{h} \sum_{k=1}^n \left\| \partial \left[ \eta_{k-1}^* (D^-(\Lambda_{k-1})^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_{k-1}) \eta_{k-1} \right. \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. \left. - \eta_k^* (D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet E(\Phi_k) \bullet K_k) \eta_k \right] \right\| \\
&= \frac{\varepsilon^2}{h} C \sum_{k=1}^n \left( \|\partial y_k\| + \|\partial y_{k-1}\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \eta_{k-1}\| \right) \\
&+ \frac{\varepsilon^2}{h} C \sum_{k=1}^n \left\| \eta_{k-1}^* (D^-(\Lambda_{k-1})^{\bullet 2} \bullet \partial E(\Phi_k) \bullet K_{k-1}) \eta_{k-1} \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. - \eta_k^* (D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} \bullet \partial E(\Phi_k) \bullet K_k) \eta_k \right\|. \tag{8.15}
\end{aligned}$$

Wie zuvor kann nun der Faktor  $\frac{1}{\varepsilon}$ , der in (8.15) durch die Ableitung

$$\|\partial E(\Phi_k)\| \leq \frac{C}{\varepsilon} \|\partial \Phi_k\|$$

entsteht, durch die Differenz ausgeglichen werden, denn Satz 3 und Lemma 5 belegen, dass

$$\begin{aligned}
\eta_k - \eta_{k-1} &= \mathcal{O}(h), \\
D^-(\Lambda_k)^{\bullet 2} - D^-(\Lambda_{k-1})^{\bullet 2} &= \mathcal{O}(h), \\
K_k - K_{k-1} &= \mathcal{O}(h).
\end{aligned}$$

Die erste Summe (8.12) kann also durch

$$\varepsilon C \sum_{k=1}^n \left( \|\partial y_k\| + \|\partial y_{k-1}\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \eta_{k-1}\| + \|\partial \Phi_k\| \right)$$

abgeschätzt werden. Der Leser kann sich davon überzeugen, dass man eine ähnliche Schranke auch für die zweite Summe (8.13) herleiten kann. Zusammen führt dies auf das Resultat

$$\|\partial u_{n+\frac{1}{2}}\| \leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} \left( \|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \Phi_k\| \right)$$

für die Hilfsgrößen.

### (d) Stabilität der klassischen Positionen

Da die Positionen via

$$y_{n+1} = y_1 + h \sum_{k=1}^n u_{k+\frac{1}{2}}$$

auf die Hilfsgrößen zurückgeführt werden können, ist die Gronwallgleichung

$$\|\partial y_n\| \leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} \left( \|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \Phi_k\| \right) \quad (8.16)$$

für die Positionen eine direkte Konsequenz.

## 8.6 Stabilität des Quantenteils

Viele Vorarbeiten wurden schon im Beweis des diskreten Adiabatensatzes (Satz 3) geleistet. Ohne Einschränkung kann man wieder davon ausgehen, dass  $n$  eine gerade Zahl ist.

Um eine Schranke für  $\partial \eta_{n+1}$  herzuleiten gehen wir zurück zu den Gleichungen (8.8), (8.9) und (8.10) und wenden die Ableitung auf alle Terme an. Im Fall des ersten Korrekturterms (8.9) führt das auf

$$\begin{aligned} & \left\| \frac{\varepsilon}{i} \partial \left( D^-(\Lambda_n) \bullet E(\Phi_{n+1}) \bullet E\left(-\frac{\hbar}{2}(\Lambda_{n+1} - \Lambda_n)\right) \bullet W_n \right) \eta_n \right\| \\ & \leq \varepsilon C \left( \|\partial y_n\| + \|\partial \eta_n\| + \frac{1}{\varepsilon} \|\partial \Phi_{n+1}\| + \frac{\hbar}{\varepsilon} (\|\partial y_{n+1}\| + \|\partial y_n\|) + \|\partial W_n\| \right). \end{aligned}$$

Nun muss  $\|\partial W_n\|$  abgeschätzt werden. Wegen

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{1}{2h} \int_0^1 \frac{d}{ds} Q(sy_{n+1} + (1-s)y_{n-1})^T ds Q(y_n) \\ &= \frac{1}{2h} \int_0^1 \nabla Q(sy_{n+1} + (1-s)y_{n-1})^T ds (y_{n+1} - y_{n-1}) Q(y_n) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^1 \nabla Q(sy_{n+1} + (1-s)y_{n-1})^T ds (u_{n+\frac{1}{2}} + u_{n-\frac{1}{2}}) Q(y_n) \end{aligned}$$

erhält man mit der Kettenregel

$$\begin{aligned} \|\partial W_n\| &\leq C \left\| \max_x \nabla^2 Q(x) \right\| (\|\partial y_{n+1}\| + \|\partial y_{n-1}\|) \\ &\quad + C \|\partial u_{n+\frac{1}{2}}\| + C \|\partial u_{n-\frac{1}{2}}\| + C \|\partial y_n\| \\ &\leq C \left( \|\partial y_{n+1}\| + \|\partial y_n\| + \|\partial y_{n-1}\| + \|\partial u_{n+\frac{1}{2}}\| + \|\partial u_{n-\frac{1}{2}}\| \right). \end{aligned}$$

Aus (8.14) und der Stabilität der Hilfsgrößen folgt für die Ableitung des ersten Korrekturterms (8.9) die Schranke

$$\begin{aligned} &\left\| \frac{\varepsilon}{i} \partial \left( D^-(\Lambda_n) \bullet E(\Phi_{n+1}) \bullet E\left(-\frac{h}{2}(\Lambda_{n+1} - \Lambda_n)\right) \bullet W_n \right) \eta_n \right\| \\ &\leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} (\|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\|). \end{aligned}$$

Der zweite Korrekturterm bereitet keine Schwierigkeiten. Schließlich muss man die Ableitung von (8.8) abschätzen. Dabei können die  $1/\varepsilon$ -Faktoren aus der Ableitung  $\partial \Phi_{2k-1}$  wieder durch die Differenzen der übrigen Terme ausgeglichen werden, weil diese jeweils in der Größenordnung von  $\mathcal{O}(h)$  liegen, wie bereits im Beweis des diskreten Adiabatenatzes gezeigt wurde. Insgesamt erhält man also die Ungleichung

$$\|\partial \eta_{n+1}\| \leq C + Ch \sum_{k=1}^{n+1} (\|\partial y_k\| + \|\partial \eta_k\| + \|\partial \Phi_k\|) \quad (8.17)$$

für den Quantenteil. Die drei Resultate (8.16), (8.17) und (8.14) ergeben zusammen die Behauptung (8.3). Damit ist der Beweis von Satz 1 und folglich auch der von Theorem 4 abgeschlossen.  $\blacksquare$

# Kapitel 9

## Anhang

Die folgenden Ungleichungen sind wohl bekannt, wurden aber in den vorherigen Kapiteln an verschiedenen Stellen benutzt und werden hier zum Nachschlagen angegeben.

**Lemma 7 (diskretes Gronwall-Lemma).** Sei  $a_0, \dots, a_n, Ch \geq 0, \alpha \geq a_0$  und

$$a_m \leq \alpha + Ch \sum_{k=0}^{m-1} a_k \quad (9.1)$$

für alle  $m \in \mathbb{N}$ . Dann gilt

$$a_n \leq \alpha e^{nhC}.$$

**Beweis** durch Induktion. Der Fall  $n = 0$  ist klar nach Voraussetzung. Für den Induktionsschritt  $(n - 1) \rightarrow n$  erhält man nach Induktionsannahme

$$a_n \leq \alpha + Ch \sum_{k=0}^{n-1} a_k \leq \alpha + Ch \sum_{k=0}^{n-1} \alpha e^{khC}.$$

Da  $\sum_{k=0}^{n-1} e^{khC}$  die Untersumme des Integrals  $\int_0^n e^{Chx} dx$  ist, folgt daraus

$$a_n \leq \alpha + Ch\alpha \int_0^n e^{Chx} dx = \alpha + Ch\alpha \frac{1}{Ch} (e^{Chn} - 1) = \alpha e^{Chn}. \quad \blacksquare$$

Gilt statt (9.1) nur

$$a_m \leq \alpha + Ch \sum_{k=0}^m a_k, \quad \forall m,$$

so kann man analog die Abschätzung

$$a_n \leq \frac{\alpha}{1 - Ch} e^{\left(\frac{C}{1-Ch} nh\right)}$$

herleiten, falls  $1 - Ch > 0$ .

**Lemma 8 (kontinuierliches Gronwall-Lemma).** Sei  $a(t) \geq 0$  eine reellwertige Funktion mit  $\alpha \geq a(t_0)$  und

$$a(t) \leq \alpha + C \int_{t_0}^t a(s) ds.$$

Dann gilt  $a(t) \leq \alpha e^{C(t-t_0)}$ .

**Beweis.** Nach Voraussetzung ist

$$\frac{Ca(\tau)}{\alpha + C \int_{t_0}^{\tau} a(s) ds} \leq C,$$

und durch Integration von  $t_0$  bis  $t$  erhält man

$$\int_{t_0}^t \frac{Ca(\tau)}{\alpha + C \int_{t_0}^{\tau} a(s) ds} d\tau \leq C(t - t_0). \quad (9.2)$$

Da im Zähler des Integranden die Ableitung des Nenners steht, gilt

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t \frac{Ca(\tau)}{\alpha + C \int_{t_0}^{\tau} a(s) ds} d\tau &= \left[ \ln \left( \alpha + C \int_{t_0}^{\tau} a(s) ds \right) \right]_{t_0}^t \\ &= \ln \left( \alpha + C \int_{t_0}^t a(s) ds \right) - \ln(\alpha). \end{aligned}$$

Setzt man dies in (9.2) ein, so folgt daraus

$$\ln \left( \alpha + C \int_{t_0}^t a(s) ds \right) \leq C(t - t_0) + \ln(\alpha)$$

und durch Exponieren erhält man

$$\alpha + C \int_{t_0}^t a(s) ds \leq e^{C(t-t_0)+\ln(\alpha)} = \alpha e^{C(t-t_0)}.$$

# Literaturverzeichnis

- [1] H. J. C. Berendsen, *Molecular dynamics simulations: The limits and beyond*, in [8], 1999, 3-36.
- [2] S. Blanes und P. C. Moan, *Splitting methods for the time-dependent Schrödinger equation*, Phys. Lett. A 265 (2000), 35-42.
- [3] M. Born und V. Fock, *Beweis des Adiabatenatzes*, Z. Phys. 51 (1928), 165-180.
- [4] F. A. Bornemann und Ch. Schütte, *On the singular limit of the quantum-classical molecular dynamics model*, SIAM J. Appl. Math. 59 (1999), 1208-1224.
- [5] F. A. Bornemann, P. Nettesheim und Ch. Schütte, *Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics*, J. Chem. Phys. 105 (1996), 1074-1083.
- [6] F. A. Bornemann, P. Nettesheim, B. Schmidt und Ch. Schütte, *An explicit and symplectic integrator for quantum-classical molecular dynamics*, Chem. Phys. Lett. 256 (1996), 581-588.
- [7] Y. C. de Verdière, M. Lombardi, J. Pollet, *The microlocal Landau-Zener formula*. Ann. Inst. Henri Poincaré, Phys. Théor. 71 (1999), 95-127.
- [8] P. Deuffhard, J. Hermans, B. Leimkuhler, A. E. Mark, S. Reich, R. D. Skeel, eds., *Computational molecular dynamics: challenges, methods, ideas*, Lecture Notes in Computational Science and Engineering 4, Springer, Berlin, 1999.
- [9] N. L. Doltsinis, *Nonadiabatic dynamics: Mean-field and surface hopping*, in: J. Grotendorst, D. Marx und A. Muramatsu, eds., *Quantum simulations of*

- complex many-body systems: From theory to algorithms*, John von Neumann Institute for Computing, Forschungszentrum Jülich, 2002, 377-397.
- [10] C. Fermanian-Kammerer und C. Lasser, *Wigner measures and codimension two crossings*, erscheint im J. Math. Phys.
- [11] G. A. Hagedorn, *Proof of the Landau-Zener formula in an adiabatic limit with small eigenvalue gaps*, Commun. Math. Phys. 136 (1991), 433-449.
- [12] W. Heisenberg, *Der unanschauliche Quantensprung*, in: W. Heisenberg, *Gesammelte Werke / Collected Works*, Abteilung C, Band I, *Physik und Erkenntnis 1927 - 1955*, hrsg. von W. Blum, H.-P. Dürr und H. Rechenberg, Piper, München und Zürich, 1984, S. 330-332.
- [13] M. Hochbruck und Ch. Lubich, *On Magnus integrators for time-dependent Schrödinger equations*, erscheint in SIAM J. Numer. Anal.
- [14] M. Hochbruck und Ch. Lubich, *A bunch of time integrators for quantum/classical molecular dynamics*, in [8], 1999, 421-432.
- [15] M. Hochbruck und Ch. Lubich, *Exponential integrators for quantum-classical molecular dynamics*, BIT 39 (1999), 620-645.
- [16] A. Iserles, *Think globally, act locally: solving highly-oscillatory ordinary differential equations*, Appl. Num. Anal. 43 (2002), 145-160.
- [17] A. Iserles, H. Z. Munthe-Kaas, S. P. Nørsett und A. Zanna, *Lie-group methods*, Acta Numer. 9 (2000), 215-365.
- [18] A. Iserles und S. P. Nørsett, *On the solution of linear differential equations in Lie groups*, Phil. Trans. Royal Soc. A 357 (1999), 983-1020.
- [19] T. Jahnke, *Accurate long-time-step integrators for almost-adiabatic quantum dynamics*, eingereicht beim SIAM J. Sci. Comput. (SISC).
- [20] T. Jahnke und Ch. Lubich, *Numerical integrators for quantum dynamics close to the adiabatic limit*, Numerische Mathematik 94 (2003), 289-314.
- [21] T. Jahnke und Ch. Lubich, *Error bounds for exponential operator splittings*, BIT 40 (2000), 735-744.

- [22] L. Landau, *Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen*, Phys. Z. Sowjetunion 1 (1932), 88-98.
- [23] W. Magnus, *On the exponential solution of differential equations for a linear operator*, Comm. Pure Appl. Math. VII (1954), 649-673.
- [24] D. Marx und J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*, in: J. Grotendorst, ed., *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, John von Neumann Institute for Computing, Forschungszentrum Jülich, 2000, 329-477.
- [25] P. Nettesheim, *Mixed quantum-classical dynamics: A unified approach to mathematical modelling and numerical simulation*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000.
- [26] P. Nettesheim und S. Reich, *Symplectic multiple-time-stepping integrators for quantum-classical molecular dynamics*, in [8], 1999, 412-420.
- [27] P. Nettesheim und Ch. Schütte, *Numerical integrators for quantum-classical molecular dynamics*, in [8], 1999, 396-411.
- [28] E. E. Nikitin, *Theory of non-adiabatic transitions, Recent development of the Landau-Zener-(linear) model*, in: H. Hartmann, ed., *Chemische Elementarprozesse* Springer, Berlin, 1968, 43-77.
- [29] W. Pauli, *Wissenschaftlicher Briefwechsel mit Bohr, Einstein, Heisenberg u.a.*, Band I: 1919-1929, hrsg. von A. Hermann, K. v. Meyenn und V. F. Weisskopf, Springer, Berlin, 1979.
- [30] S. Teufel, *Adiabatic perturbation theory in quantum dynamics*, Habilitationsschrift, Zentrum Mathematik, Technische Universität München, 2002.
- [31] J. C. Tully, *Molecular dynamics with electronic transitions*, J. Chem. Phys. 93 (1990), 1061-1071.
- [32] J. C. Tully und R. K. Preston, *Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of  $H^+$  with  $D_2$* , J. Chem. Phys. 55 (1971), 562-572.

- [33] D. R. Yarkony, *Conical intersections: The new conventional wisdom*, J. Phys. Chem. A 105 (2001), 6277-6293.
- [34] C. Zener, *Nonadiabatic crossing of energy levels*. Proc. R. Soc London, Ser. A 137 (1932), 696-702.

# Danke

Christian Lubich hat den Anstoß zu dieser Dissertation gegeben und mich bei meiner Arbeit an diesem Thema mit großem Engagement unterstützt. Er war immer bereit, über Schwierigkeiten und Fortschritte zu diskutieren und mir mit seiner reichen Erfahrung zur Seite zu stehen. Für seine exzellente Betreuung bedanke ich mich herzlich.

Viele Freunde und Kollegen haben die Entstehung dieser Arbeit mit Interesse verfolgt und durch zahlreiche Vorschläge und Anregungen, aber auch durch Kritik bereichert. Dafür danke ich

Christof Schütte, Illia Horenko und Wilhelm Huisinga (Berlin),  
Caroline Lasser und Stefan Teufel (München),  
Arieh Iserles und Jitse Niesen (Cambridge),  
Nikos Doltsinis (Bochum),  
Claude Le Bris, Yvon Maday und Frédéric Legoll (Paris),  
Philippe Chartier und Erwan Faou (Rennes),  
Xinyuan Wu (Nanjing)  
und natürlich den Tübingern Achim Schädle, Thomas Stumpp,  
Rebecca Roy, Mathias Fröhlich, Katina Lorenz und Udo Riese.

Diese Dissertation wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1095 *Analysis, Modeling and Simulation of Multiscale Problems* finanziell gefördert. Dies hat erheblich zu den hervorragenden Arbeitsbedingungen beigetragen, wofür ich mich ausdrücklich bedanke.

# Lebenslauf

22.8.1972	geboren in Waiblingen
1979 - 1992	Grundschule und Gymnasium in Ostfildern-Nellingen
19.5.1992	Abitur
1992 - 1993	Zivildienst
1993 - 2000	Studium der Mathematik und Germanistik an der Eberhard-Karls Universität in Tübingen
September 1995 - März 1996	Auslandssemester an der University of Sussex/England im Rahmen des Erasmus-Austauschprogramms
31.5.2000	Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
seit Juni 2000	Doktorand und wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Tübingen