

Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen für Vielelektronen-Atome in Neutronenstern-Magnetfeldern

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dirk Engel

aus Mülheim an der Ruhr

Hauptberichter: Prof. Dr. Günter Wunner
Mitberichter: Prof. Dr. Hanns Ruder

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2007



1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2007

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	5
Zusammenfassung	7
Abstract	9
1 Einleitung	11
1.1 Motivation	11
1.2 Aufbau der Arbeit	13
1.3 Förderung	14
2 Atome im Magnetfeld	15
2.1 Hamiltonoperator	15
2.2 Spin- und Landau-Zustände	17
2.3 Wasserstoff-Atom	18
2.4 Vielelektronen-Atome bei hohen Magnetfeldstärken	22
2.5 Einteilung der Magnetfeldstärken	23
2.6 Lösungsansätze für intensive Magnetfelder	24
3 Numerische Methoden	27
3.1 Finite-Elemente-Methode	27
3.2 Splines und B-Splines	31
3.3 Gauß-Quadraturen	36
4 Hartree-Fock-Verfahren	39
4.1 Grundlagen	39
4.2 Adiabatisches Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren	44
4.3 Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren	50
4.4 Allgemeines Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren	54
4.5 HFFER-Gesamtverfahren	62
5 Effektive Potentiale	65
5.1 Elektron-Kern-Potentiale	65
5.2 Adiabatisches Elektron-Kern-Potential	67
5.3 Elektron-Elektron-Potentiale	70

6 Oszillatorstärken	75
6.1 Grundlagen	75
6.2 Matrixelemente	78
7 Algorithmus und Implementierung	81
7.1 Startwellenfunktionen	81
7.2 Potentialberechnung	89
7.3 Programmablauf und Parallelisierung	91
7.4 Laufzeiten und Konvergenzverhalten	95
7.5 Implementierung und numerische Software	103
8 Ergebnisse und Diskussion	105
8.1 Helium	105
8.2 Grundzustände neutraler Atome	109
8.3 Angeregte Zustände und Dipolübergänge	113
8.4 Vergleich mit Literaturverfahren	119
9 Zusammenfassung und Ausblick	123
9.1 Zusammenfassung	123
9.2 Ausblick	125
Summary	127
A Atomare Einheiten	135
B Landau-Zustände	137
C Spezielle Funktionen	143
D Cluster-Computing	149
Literaturverzeichnis	153
Danksagung	159
Lebenslauf	161

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

α	Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante
β	Magnetischer Feldstärkeparameter ($\beta = B/B_0$)
β_Z	Z-Skalierter magn. Feldstärkeparameter ($\beta_Z = \beta/Z^2$)
\hbar	Reduziertes plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = 1$ a.u.)
λ	Magnetische Länge ($\lambda = 1/\sqrt{2\beta}$ a.u.)
λ_C	Reduzierte Compton-Wellenlänge des Elektrons ($\lambda_C = \alpha$ a.u.)
μ_0	Permeabilität des Vakuums ($\mu_0 = \pi\alpha^2$ a.u.)
ν	Longitudinale Quantenzahl
ω_c	Zyklotronfrequenz ($\omega_c = 4\beta$ a.u.)
ε_0	Permittivität des Vakuums ($\varepsilon_0 = 1/(4\pi)$ a.u.)
a_0	Bohr-Radius ($a_0 = 1$ a.u.)
a_L	Larmor-Radius ($a_L = 1/\sqrt{\beta}$ a.u.)
B	Magnetische Feldstärke
B_0	Magnetische Bezugsfeldstärke ($B_0 = \sqrt{2}$ a.u.)
c	Lichtgeschwindigkeit ($c = 2/\alpha$ a.u.)
e	Elementarladung ($e = \sqrt{2}$ a.u.)
E_∞	Rydberg-Energie ($E_\infty = 1$ a.u.)
f	Oszillatorstärke
K	Ordnung der B-Splines
M	Zahl der finiten Elemente
m	Magnetische Quantenzahl ($m = n - s$)
m_e	Elektronenmasse ($m_e = 1/2$ a.u.)
N	Elektronenzahl
n	Landau-Quantenzahl ($n = m + s$)
N_L	Maximale Landau-Quantenzahl ($n \leq N_L$)
n_p	Hauptquantenzahl
s	Radiale Quantenzahl ($s = n - m$)
Z	Kernladungszahl
z_{\max}	Maximale longitudinale z-Koordinate
1DHF	One-dimensional Hartree-Fock (method)
2DHF	Two-dimensional Hartree-Fock (method)
a.u.	Atomare (Rydberg-)Einheit
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
Anh.	Anhang

DF	Density functional (method)
DQMC	Diffusion quantum Monte Carlo (method)
Engl.	Englisch
EWP	Eigenwertproblem
FE	Finite-Elemente
FEM	Finite-Elemente-Methode
Gl.	Gleichung
HF	Hartree-Fock
HF FE	Hartree-Fock-Finite-Elemente-(Verfahren)
HFFEM	(Adiabatische) Hartree-Fock-Finite-Elemente-Methode
HFFER	Hartree-Fock-Finite-Elemente-Roothaan-(Verfahren)
HFR	Hartree-Fock-Roothaan-(Verfahren)
HPC	High performance computing
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
Kap.	Kapitel
LAN	Local area network
LAPACK	Linear algebra package
LGS	Lineares Gleichungssystem
MCPH3	Multi-config. perturbative hybrid Hartree-Hartree-Fock (method)
MPI	Message passing interface
OpenMP	Open multi-processing
SI	Système International d'Unités
Tab.	Tabelle
Vgl.	Vergleiche

Zusammenfassung

Die Interpretation thermischer Neutronensternspektren erfordert umfangreiche Datenbestände atomarer Dipolübergänge in intensiven Magnetfeldern. Zu diesem Zweck wird in der vorliegenden Arbeit die neue HFFER-Methode zur schnellen Berechnung der Wellenfunktionen, Energien und Oszillatorstärken von Atomen und Ionen mittlerer Kernladungszahl Z in Neutronenstern-Magnetfeldern $B \gtrsim 10^7 \text{T}$ entwickelt. Das gekoppelte System der Hartree-Fock-Gleichungen wird selbstkonsistent mit longitudinalen Wellenfunktionen und transversalen Amplituden der Landau-Zustände bis $n = 7$ gelöst. Bei dem präsentierten Ab-initio-Verfahren werden die transversalen Landau-Amplituden durch Lösung der Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen für jedes Elektron berechnet. Die longitudinalen Wellenfunktionen ergeben sich aus dem System der eindimensionalen Hartree-Fock-Gleichungen, die mithilfe der Finiten-Elemente-Methode in einer geeigneten B-Spline-Basis gelöst werden. Alle Algorithmen lassen sich sehr effizient parallelisiert auf einem Computercluster implementieren. Typischerweise benötigt die Berechnung eines Eisen-Grundzustands mit $N = 26$ Elektronen auf $p = N = 26$ Cluster-Prozessoren eine Laufzeit von unter 500 Sekunden. Die Arbeit präsentiert numerische Rechnungen für Grundzustände und verschiedene angeregte Zustände von Atomen und Ionen mit Kernladungszahlen $Z = 2, \dots, 26$ und $N = 2, \dots, 26$ Elektronen. Soweit möglich, werden die Ergebnisse einerseits mit früheren adiabatischen Rechnungen und andererseits mit neueren Quanten-Monte-Carlo-Simulationen verglichen.

Abstract

The interpretation of thermal neutron star spectra requires extensive data sets of atomic dipole transitions in intensive magnetic fields. For this purpose, the new HFFER method for the fast computation of wave functions, energies, and oscillator strengths of medium- Z atoms and ions at neutron star magnetic field strengths $B \gtrsim 10^7$ T is developed in this thesis. The coupled system of Hartree-Fock equations is solved self-consistently with longitudinal wave functions and transversal amplitudes of Landau states up to $n = 7$. In the presented ab-initio procedure the transversal Landau amplitudes are computed by solving the Hartree-Fock-Roothaan equations for each electron. The longitudinal wave functions result from the system of one-dimensional Hartree-Fock equations, which are solved by the finite element method in an appropriate B-spline basis. All algorithms can be implemented in a highly efficient parallel way on a computer cluster. Typically an iron ground state with $N = 26$ electrons is computed on $p = N = 26$ cluster processors using less than 500 seconds of run-time. Numerical calculations are presented for ground states, and different excited states of atoms and ions for nuclear charges $Z = 2, \dots, 26$ and $N = 2, \dots, 26$ electrons. If possible, the new results are compared with previous adiabatic calculations on the one hand, and recent quantum Monte Carlo simulations on the other.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Neutronensternen sind sehr kompakte, hochmagnetisierte kosmische Objekte. In ihnen konzentriert sich eine Masse von $1 - 2 M_{\odot}$ auf ein Kugelvolumen mit einem Radius von etwa $10 - 15$ km. Nur der Entartungsdruck der Neutronen im Innern verhindert den Kollaps zum Schwarzen Loch. Weil Neutronensterne sehr wahrscheinlich aus den Kernen kollabierter Sterne entstehen, ist mit einer extrem hohen Magnetfeldstärke (magnetische Flussdichte) in der Größenordnung von typischerweise $10^7 - 10^9$ T an ihrer Oberfläche zu rechnen: In idealen Leitern führen die Grundgleichungen der Magnetohydrodynamik auf die Erhaltung des magnetischen Flusses und damit zu einer „Mitnahme“ der Flusslinien beim stellaren Kollaps. Die Feldlinien konzentrieren sich auf das kompakte Objekt. Analog erklärt man die hohe Rotationsgeschwindigkeit vieler Neutronensterne mit der Drehimpulserhaltung und der geringen Ausdehnung nach dem Kollaps.

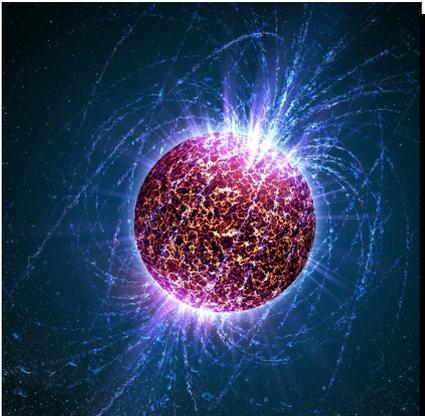


Abb. 1.1: Künstlerische Darst. eines isolierten Neutronensterns. Quelle: Casey Reed, Penn State.

Die beiden Röntgenobservatorien *Chandra* (NASA) und *XMM Newton* (ESA) haben Ende der 90er Jahre zum ersten Mal eine quantitative Beobachtung isolierter Neutronensterne ermöglicht. An der Oberfläche eines solchen Sterns befindet sich vermutlich eine heiße Atmosphärenschicht mit einer vertikalen Ausdehnung von $0,1 - 10$ cm und einer vergleichsweise „gewöhnlichen“ Massendichte zwischen $0,1 - 100$ g/cm³. Aufgrund der hohen Oberflächentemperatur von einigen 10^5 K liegt das thermische Spektrum im weichen Röntgenbereich ($E \approx 1$ keV). In den Spektren des Sterns 1E 1207.4-5209¹ und dreier weiterer isolierter Neutronensterne² konnten Absorptionsfeatures nachgewiesen werden.

Abbildung 1.2 zeigt das Emissionsspektrum des isolierten Neutronensterns 1E 1207.4-5209 nach einer statistischen Auswertung der Daten des ACIS-Detektors am Röntgenobservatorium *Chandra* aus [MORI und HAILEY 2002]. Das Röntgenspektrum weist ein Absorptionsfeature bei der Energie $E \approx 0,7$ keV und ein zweites Feature bei $E \approx 1,4$ keV auf. Es besteht

¹ Vgl. [SANWAL et al. 2002]. ² Vgl. [HABERL et al. 2003], [HABERL et al. 2004] und [VAN KERKWIJK et al. 2004].

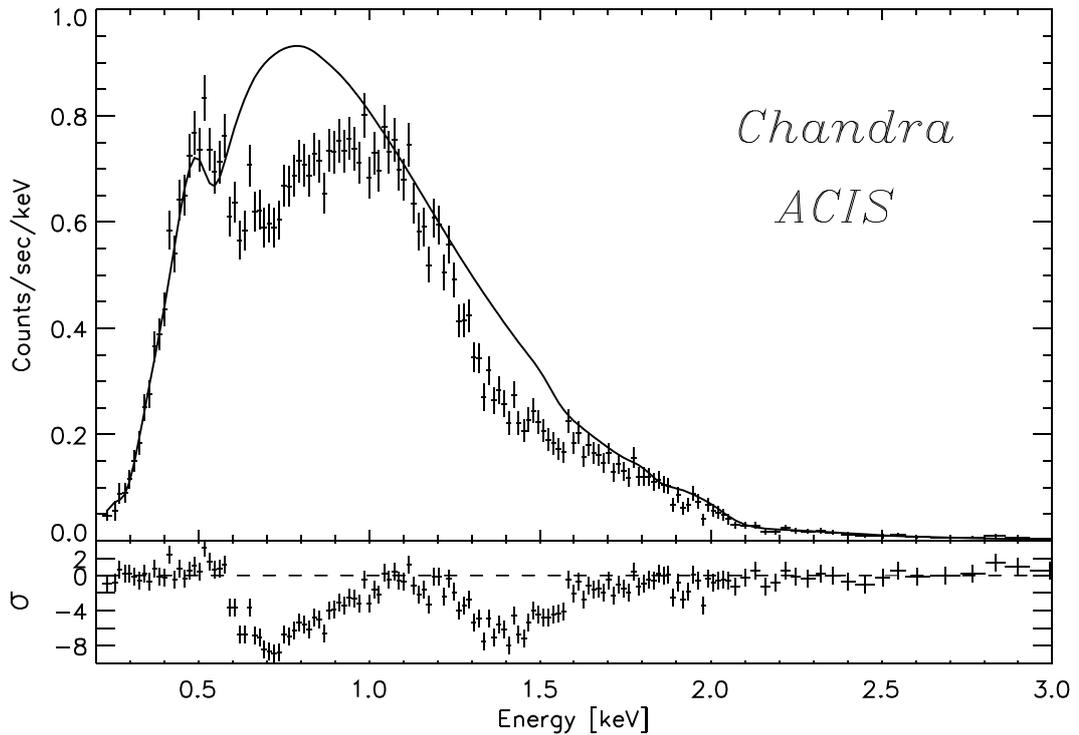


Abb. 1.2: Spektrum des isolierten Neutronensterns 1E 1207.4-5209: Die Daten wurden mit dem ACIS-Detektor (*Advanced CCD Imaging Spectrometer*) des Röntgenobservatoriums *Chandra* aufgenommen. Bei den Energien $E \approx 0,7$ keV und $E \approx 1,4$ keV liegen breite Absorptionsfeatures im thermischen Röntgenspektrum. Quelle: [MORI und HAILEY 2002].

die Möglichkeit, dass es sich bei den Absorptionsfeatures um zwei atomare Gebunden-gebunden-Übergänge handelt. Die hohe Variabilität der Magnetfeldstärke auf der Oberfläche des Sterns könnte die Breite der Absorptionslinien verursachen. Die magnetische Flussdichte ist an den Polen des Neutronensterns (engl. *hot spots*) sehr viel höher als am Äquator. Eine Analyse der Daten des Röntgenobservatoriums *XMM Newton*, das wenige Monate nach *Chandra* gestartet wurde, bestätigt diese beiden Absorptionsfeatures im Spektrum des Sterns 1E 1207.4-5209.¹

Zur Analyse eines Neutronenstern-Spektrums sind umfangreiche atomare Daten notwendig: Sowohl die Berechnung kompletter synthetischer Spektren² von Modellatmosphären als auch die Suche nach einzelnen Übergängen, die bestimmte Absorptionsfeatures erzeugen könnten, erfordern möglichst zuverlässige Berechnungen der Oszillatorstärken und Energien atomarer Übergänge in intensiven Magnetfeldern. Weil die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre nicht bekannt ist, kommen alle Elemente von Wasserstoff ($Z = 1$) bis Eisen ($Z = 26$) in allen Ionisationsstufen in Frage. Weil zu-

¹ Vgl. [MEREGETTI et al. 2002]. ² Vgl. [WERNER und DREIZLER 1998].

sätzlich für die Magnetfeldstärke nur Abschätzungen existieren und die atomaren Daten empfindlich von der Feldstärke abhängen, müssen große Bereiche der Magnetfeldstärke berücksichtigt werden.

Ein- und Zweielektronen-Atome in intensiven Magnetfeldern sind inzwischen gut verstanden und numerisch hinreichend schnell berechenbar.¹ Vielelektronen-Atome mit bis zu 26 Elektronen sind aber nach wie vor schwer berechenbar, und es gibt nur sehr wenige Ab-initio-Verfahren zur Berechnung der Wellenfunktionen. In dieser Arbeit wird ein parallelisiertes Verfahren vorgestellt, das sehr effizient die Zustände (Wellenfunktionen) von Vielelektronen-Atomen in intensiven Magnetfeldern berechnet. Es geht dabei über die bisher in der Literatur verwendeten adiabatischen Näherung hinaus und berücksichtigt den Einfluss der höheren Landau-Niveaus.

1.2 Aufbau der Arbeit

Im folgenden **Kapitel 2** werden die theoretisch-physikalischen Grundlagen von Atomen in starken Magnetfeldern kurz rekapituliert. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf die für diese Arbeit besonders relevanten Teilaspekte.¹ Die Quantenzahlen der Einteilchen-Orbitale und das Termschema der Vielelektronen-Atome leiten sich – wie bei den gewöhnlichen feldfreien Atomen auch – vom Einelektronen-Problem, also dem Wasserstoff-Atom ab. Die hohe Effizienz des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens beruht unter anderem auf einer Kombination spezieller numerischer Methoden – die wichtigsten davon erläutert das **Kapitel 3**. Nicht erwähnt bleiben Standard-Methoden der Linearen Algebra, wie etwa Verfahren zur Lösung von linearen Gleichungssystemen und Eigenwertproblemen, die als bekannt vorausgesetzt werden können und im Algorithmus durch Standard-Bibliotheken (z. B. LAPACK) realisiert sind.²

Nach diesen Vorbereitungen folgt das zentrale **Kapitel 4**. In einem einleitenden ersten Abschnitt werden die Grundlagen der verwendeten Hartree-Fock-Verfahren erläutert. Daran anschließend wird in drei logisch aufeinander aufbauenden Schritten das Gesamtverfahren entwickelt: Vom „adiabatischen Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren“ über das „Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren“ zum „nichtadiabatischen Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren“. Das „adiabatische Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren“ beruht auf dem HFFEM-Verfahren aus [KLEWS 2003] mit geänderter Potential-Berechnung. Statt der direkten Gauß-Integration wird die Entwicklung nach adiabatischen Einteilchen-Potentialen aus [PRÖSCHEL et al. 1982] verwendet. Die Potentialberechnung ist Gegenstand des folgenden **Kapitels 5**. Nach der Bestimmung der Wellenfunktionen und Energien können Dipol- und Oszillatorstärken für atomare Übergänge berechnet werden. Das **Kapitel 6** präsentiert die entsprechenden analytischen Ausdrücke für die Matrixelemente bei Berücksichtigung der Beiträge höherer Landau-Zustände.

¹ Für einen Überblick bis 1994 vgl. [RUDER et al. 1994]. ² Speziellere Verfahren von untergeordneter Bedeutung folgen an den jeweiligen Stellen im späteren Kap. 7.

In **Kapitel 7** wird der eigentliche Algorithmus und seine parallelisierte Implementierung vorgestellt: Programmabläufe, Parallelisierungsstrategien, Konvergenzverhalten und Laufzeiten stehen im Mittelpunkt. Die möglichst automatisierte Auswahl der richtigen Startwellenfunktionen ist für die routinemäßige Durchführung der Hartree-Fock-Iterationen unerlässlich. Der in früheren Arbeiten verwendete polynomiale Ansatz für die Startwellenfunktionen wird durch geeignet parametrisierte grob genäherte Wasserstoff-Wellenfunktionen aus [CANUTO und KELLY 1972] ersetzt.

Die Darstellung der in dieser Arbeit neu berechneten Ergebnisse folgt in **Kapitel 8**. Anhand verfügbarer Literaturwerte sind Vergleiche mit anderen Verfahren möglich: Die in [BÜCHELER et al. 2007] vorgestellten Quanten-Monte-Carlo-Simulationen (DQMC) nutzen den HFFEM-Code¹ und erlauben eine sehr genau Berechnung der *Grundzustandsenergien* verschiedener Elemente und Ionen. Der Vergleich mit den DQMC-Werten auf der einen und den in adiabatischer Näherung gewonnenen Werten auf der anderen Seite ermöglicht eine sinnvolle Einordnung der Resultate für die hier berechneten atomaren Grundzustände. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der Ergebnisse und einer Einordnung in Bezug auf alternative Ansätze, etwa dem MCPH3-Verfahren aus [MORI und HAILEY 2002].

Im letzten **Kapitel 9** werden die wichtigsten Inhalte zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Entwicklungen gegeben. Ein **Anhang** mit ergänzenden Angaben zum verwendeten atomaren Einheitensystem (A), zu den Landau-Zuständen in Oszillator-Darstellung (B), zu spezielleren in der Arbeit benötigten Funktionen (C) und zum Cluster-Computing im Allgemeinen und zum verwendeten Hochleistungscluster im Besonderen (D) schließt die Arbeit ab.

1.3 Förderung

Diese Arbeit wurde gefördert durch den Sonderforschungsbereich 382 „Verfahren und Algorithmen zur Simulation physikalischer Prozesse auf Höchstleistungsrechnern“. Sie entstand in Kooperation mit den Teilprojekten A15 „Numerische Methoden für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern“ (Dissertation [BÜCHELER 2007]) und A16 „Diskretisierung quantenmechanischer Mehrkörperprobleme“ (Dissertation [KLEWS 2003]).

¹ Vgl. [KLEWS 2003] und [ENGEL et al. 2007].

2 Atome im Magnetfeld

2.1 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator eines nichtrelativistischen N -Elektronen-Atoms mit Kernladungszahl Z im homogenen konstanten Magnetfeld \mathbf{B} ist im Schwerpunktsystem des Atomkerns

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m_e} (-i\hbar\nabla_i + e\mathbf{A}_i)^2 + \frac{e\hbar}{2m_e} \hat{\sigma}_i \mathbf{B} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.1)$$

Er entsteht aus dem feldfreien Hamiltonoperator durch „minimale Substitution“ des Vektorpotentials \mathbf{A}_i . Dadurch geht der Operator des kanonischen Impulses $(-i\hbar\nabla_i)$ in den Operator des kinetischen Impulses $(-i\hbar\nabla_i + e\mathbf{A}_i)$ über. Der Pauli-Term ($\sim \hat{\sigma}_i \mathbf{B}$) berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Spin und Magnetfeld. Die Pauli-Matrizen $\hat{\sigma}_i$ beschreiben auf nichtrelativistische Weise den Spin des i -ten Elektrons. Das Magnetfeld wird als klassisches Feld eingeführt. Es sei homogen und weise in z -Richtung. Unter Ausnutzung der Eichfreiheit für das Vektorpotential \mathbf{A}_i wählt man die symmetrische Eichung

$$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z \quad \text{und} \quad \mathbf{A}_i = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_i. \quad (2.2)$$

Nach Einsetzen des Vektorpotentials reduziert sich der Hamiltonoperator in Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z) auf

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial\rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial\varphi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - i\hbar \frac{eB}{2m_e} \frac{\partial}{\partial\varphi_i} + \frac{e^2 B^2 \rho_i^2}{8m_e} + \hbar \frac{eB}{2m_e} \hat{\sigma}_{z_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.3)$$

In SI-Einheiten ist der Operator weiterhin „unhandlich“ denn es gehen in die verschiedenen Terme immer wieder dieselben Naturkonstanten in unterschiedlichen Potenzen ein. Eine Transformation auf atomare Einheiten ist daher sinnvoll. Diese Arbeit übernimmt die Konventionen aus [RUDER et al. 1994] und verwendet atomare Rydberg-Einheiten¹. In atomaren Rydberg-Einheiten ist der Bohr-Radius a_0 die Längeneinheit und die Rydberg-Energie E_∞ die Energieeinheit. Ein anderes in der Atomphysik und Quantenchemie sehr verbreitetes System bilden die atomaren Hartree-Einheiten¹.

Im Folgenden entfällt häufig der Zusatz „Rydberg-“ und die Einheiten heißen einfach „atomare Einheiten“. Magnetfeldstärken werden durch den dimensionslosen Feldstärkeparameter β dargestellt:

$$\beta := \frac{B}{B_0} \quad \text{mit} \quad B_0 := \frac{2m_e^2 e^3}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} = \sqrt{2} \text{ a.u.} \quad (2.4)$$

Die Bezugfeldstärke B_0 ist gerade so gewählt, dass bei $B = B_0$ der Larmor-Radius a_L gerade gleich dem Bohr-Radius a_0 ist. Die Bedeutung des Larmor-Radius für das Elektron im Magnetfeld entspricht in etwa der Bedeutung des Bohr-Radius für das Elektron im Coulomb-Feld – sie ist eine charakteristische Länge, die sich in natürlicher Weise bei der Quantisierung des zugeordneten klassischen Problems ergibt. In atomaren Einheiten ergibt sich für die Abhängigkeit des Larmor-Radius von der Magnetfeldstärke der einfache Zusammenhang

$$a_L = \sqrt{\frac{2\hbar}{eB}} = \underbrace{\sqrt{\frac{2\hbar}{eB_0}}}_{=1 \text{ a.u.}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\beta}} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \text{ a.u.} \quad (2.5)$$

In atomaren Einheiten reduziert sich der Hamiltonoperator eines N -Elektronen-Atoms im Magnetfeld auf die Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[- \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - 2i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \beta^2 \rho_i^2 + 2\beta \hat{\sigma}_{z_i} - \frac{2Z}{|\mathbf{r}_i|} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.6)$$

Der Feldstärkeparameter β geht linear in den paramagnetischen ($\sim \partial/\partial\varphi_i$) und den Spin-Term ($\sim \hat{\sigma}_{z_i}$) und quadratisch in den diamagnetischen Term ($\sim \rho_i^2$) ein. Im Spin-Term bleibt nur die Pauli-Matrix für die z -Richtung relevant. Alle drei Terme treten auch beim freien Elektron im Magnetfeld auf, deren Lösung gerade die Landau-Zustände sind.

¹ Zu den atomaren Einheitensystemen vgl. Anh. A.

2.2 Spin- und Landau-Zustände

Der Hamiltonoperator in Gl. (2.6) besteht im Spin-Raum aus nur einem Term $\hat{h}_S = 2\beta\hat{\sigma}_z$. Teilchenindizes i entfallen in diesem Abschnitt, weil nur Einteilchen-Zustände betrachtet werden. In sehr starken Magnetfeldern ist die Energie fürs Umklappen eines Elektronenspins (engl. *spin flip*) so hoch ($= 4\beta$ a.u.), dass sich praktisch alle Elektronenspins statisch ausrichten und der Spin-Freiheitsgrad effektiv entfällt. Für den Spin-Term im Hamiltonoperator bedeutet das

$$\hat{h}_S |\chi_{-}\rangle = 2\beta \hat{\sigma}_z |\chi_{-}\rangle = 2\beta \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -2\beta |\chi_{-}\rangle = E_S |\chi_{-}\rangle. \quad (2.7)$$

Unter Berücksichtigung der Spin-Energie E_S darf der Hamiltonoperator auf den Ortsraum beschränkt werden.

Der paramagnetische und der diamagnetische Term ist gemeinsam mit den transversalen Teilen des Laplace-Operators gerade der Hamiltonoperator eines freien Elektrons im Magnetfeld:

$$\begin{aligned} \hat{h}_T \Phi_{nm}(\rho, \varphi) &= \left[- \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - 2i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \beta^2 \rho^2 \right] \Phi_{nm}(\rho, \varphi) \\ &= 4\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \Phi_{nm}(\rho, \varphi) = E_T \Phi_{nm}(\rho, \varphi) \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\hat{l}_z \Phi_{nm}(\rho, \varphi) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_{nm}(\rho, \varphi) = m \Phi_{nm}(\rho, \varphi). \quad (2.9)$$

Die transversalen Landau-Zustände¹ $\Phi_{nm}(\rho, \varphi)$ sind gerade die Eigenzustände zum transversalen Hamiltonoperator \hat{h}_T mit der Energie $E_T = 4\beta (n + 1/2)$, wobei die Landau-Quantenzahl n die Energie bestimmt. Der Grundzustand ($n = 0$) ist unendlichfach entartet. Gleichzeitig sind die Landau-Zustände Eigenzustände zur z -Komponente des Drehimpulsoperators \hat{l}_z . Aufgrund der Rotationssymmetrie um die z -Achse ist die Magnetquantenzahl m sowohl beim freien Elektron im Magnetfeld als auch beim Eielektronen-Atom im Magnetfeld eine gute Quantenzahl.

Die Grundzustandsenergie der Landau-Zustände $E_T = 2\beta$ entspricht gerade der Spin-Energie E_S mit umgekehrtem Vorzeichen. Man betrachtet daher nur noch den Summenoperator

$$\hat{h}_{TS} = \hat{h}_T + \hat{h}_S, \quad (2.10)$$

dessen Grundzustandsenergie verschwindet.

¹ Vgl. Anh. B.

2.3 Wasserstoff-Atom

Die Zustände des Wasserstoff-Atoms werden durch die Quantenzahlen (n, m, ν) charakterisiert. Eine Multikonfigurationsentwicklung in den Landau-Zuständen hat die Form

$$\psi(\rho, \varphi, z) = \sum_n \tilde{g}_{nm\nu}(z) \Phi_{nm}(\rho, \varphi). \quad (2.11)$$

Im Grenzfall hoher Feldstärken reduziert sich die Summe auf einen Summanden, und die Landau-Quantenzahl wird näherungsweise zu einer „guten Quantenzahl“, wobei Zustände mit $m > 0$ auf die höheren Landau-Niveaus $n > 0$ angehoben werden.¹ Die longitudinale Quantenzahl ν ist die Zahl der Knoten der Wellenfunktion in longitudinaler Richtung, also in Richtung der z -Achse. Aus ihr folgt direkt die z -Parität $\pi_z = (-1)^\nu$, die neben der Magnetquantenzahl m ebenfalls eine gute Quantenzahl darstellt und sich auf eine Spiegelung an der xy -Ebene bezieht.

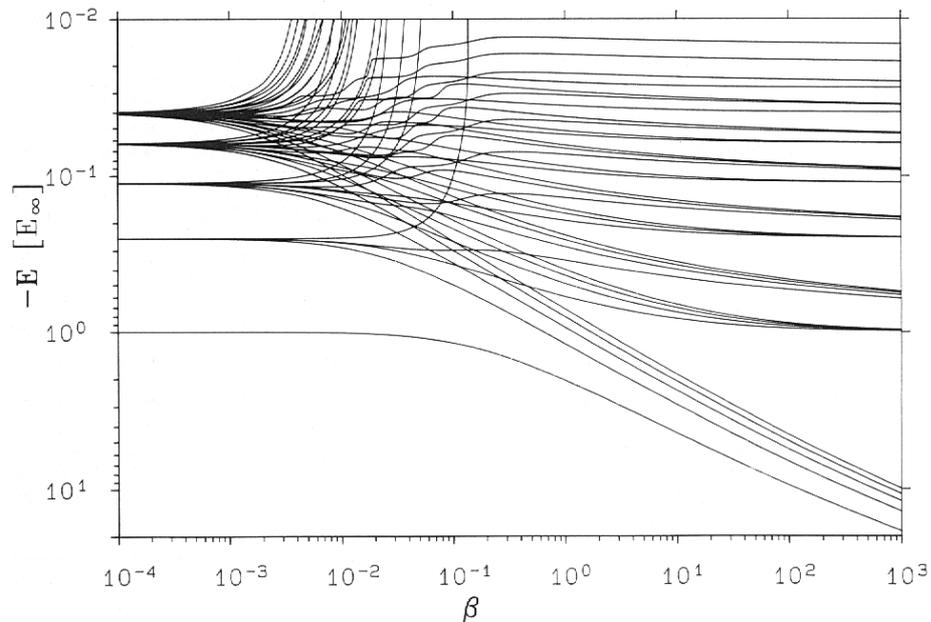


Abb. 2.1: Energien aller Wasserstoffzustände mit Hauptquantenzahlen $n_p \leq 5$ in Abhängigkeit vom Magnetfeldstärkeparameter β . Quelle: [RUDER et al. 1994].

Abbildung 2.1 zeigt die Lage der Energieniveaus eines Wasserstoff-Atoms in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. Die normale Anordnung auf der linken Seite (niedrige Feldstärken) wird für größere Werte von β komplett zerstört. Eine Interpretation ist erst möglich, wenn die Zuordnung der Quantenzahlen bekannt ist. Dazu sind in Abb. 2.2 die Termschemata für den feldfreien Fall (linke Seite) und den Fall $B \rightarrow \infty$ (rechte Seite)

¹ Vgl. [SIMOLA und VIRTAMO 1978], [FRIEDRICH 1982] und [RÖSNER et al. 1983].

gegenüber gestellt. Die Zustände mit positiver Magnetquantenzahl werden auf die höheren Landau-Niveaus gehoben. Den unterschiedlichen Hauptquantenzahlen n_p entsprechen unterschiedliche longitudinale Quantenzahlen ν . Die Zustände mit verschwindender oder negativer Magnetquantenzahl gehen mit $B \rightarrow \infty$ in die Zustände mit verschwindender Landau-Quantenzahl über. Eine Sonderstellung nehmen dabei die Zustände mit gerader Parität und niedrigstmöglicher Hauptquantenzahl ein: Sie werden zu den fest gebundenen Zuständen (engl. *tightly bound states*) mit besonders niedriger Energie und $\nu = 0$. Tatsächlich konvergiert ihre Energie für $B \rightarrow \infty$ logarithmisch gegen $-\infty$.

Mit diesen Zuordnungsregeln folgt die Interpretation der Wasserstoff-Energieniveaus aus Abb. 2.1. Im Grenzfall kleiner Feldstärken ergibt sich die Rydberg-Serie $E \sim 1/n_p^2$, die für steigende Feldstärken durch Korrekturen des linearen und quadratischen Zeeman-Effektes versehen werden muss. Bei $\beta \approx 10^{-2}$ findet die oben beschriebene Umordnung der Niveaus statt. Die Zustände eines m^π -Unterraumes mit $\nu > 0$ konvergieren auf der Hochfeldseite ebenfalls gegen eine Rydberg-Serie $E \sim 1/\tilde{\nu}^2$ mit $\tilde{\nu} = \nu/2$ für ν gerade und $\tilde{\nu} = (\nu+1)/2$ für ν ungerade. Man nennt die Zustände mit $\nu > 0$ daher auch wasserstoffähnliche Zustände (engl. *hydrogen-like states*). Im Limes großer Feldstärken ergeben sich also zwei Rydberg-Serien für gerade und ungerade wasserstoffähnliche Zustände, die jeweils aus Zuständen unterschiedlicher Magnetquantenzahl bestehen.

Die räumliche Ausdehnung einiger Zustände zeigt Abb. 2.3. Das Magnetfeld weist in die vertikale z -Richtung. Senkrecht zur Magnetfeldrichtung – dem entspricht hier die horizontale x -Richtung – werden alle Wellenfunktionen mit steigender Feldstärke gestaucht. Laut Zuordnungsregeln für große Feldstärken erhält man für die Zustände

$$\begin{aligned} (1 s_0) &\longrightarrow (n = 0, m = 0, \nu = 0) \\ (2 s_0) &\longrightarrow (n = 0, m = 0, \nu = 2) \\ (2 p_0) &\longrightarrow (n = 0, m = 0, \nu = 1) \\ (2 p_{-1}) &\longrightarrow (n = 0, m = -1, \nu = 0), \end{aligned}$$

wobei für die feldfreien Zustände die Nomenklatur $(n_p l_m)$ in Abb. 2.2 verwendet wird. Aus $(1 s_0)$ und $(2 p_{-1})$ werden bei hohen Feldstärken fest gebundene Zustände, die zusätzlich zur transversalen Stauchung noch eine longitudinale Stauchung erfahren.

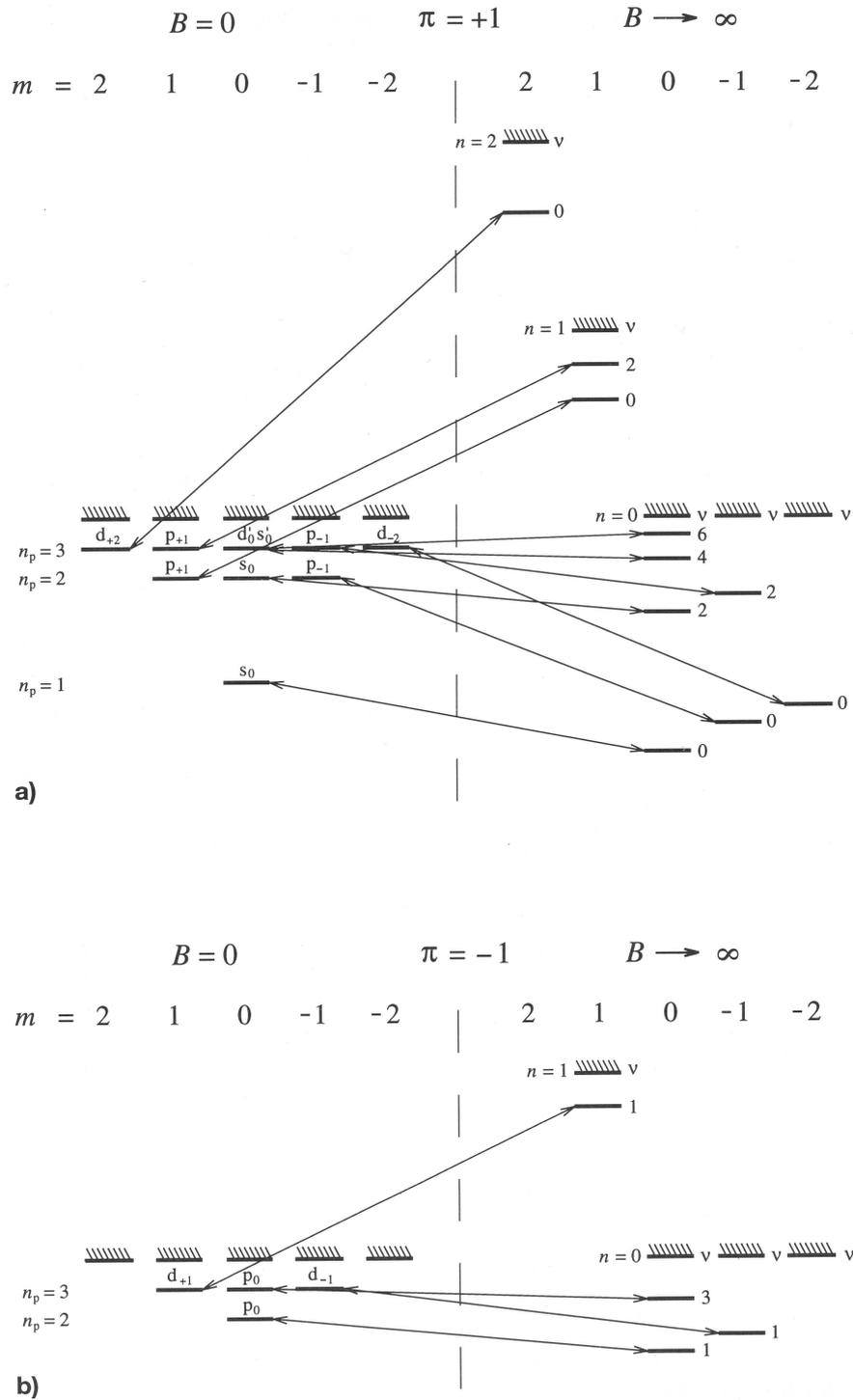


Abb. 2.2: Termschema von Wasserstoff für die Zustände mit $|m| \leq 2$ und gerader (a) und ungerader z -Parität (b) bei $B = 0$ und $B \rightarrow \infty$. Die Hauptquantenzahl ist mit n_p bezeichnet. Quelle: [RUDER et al. 1994].

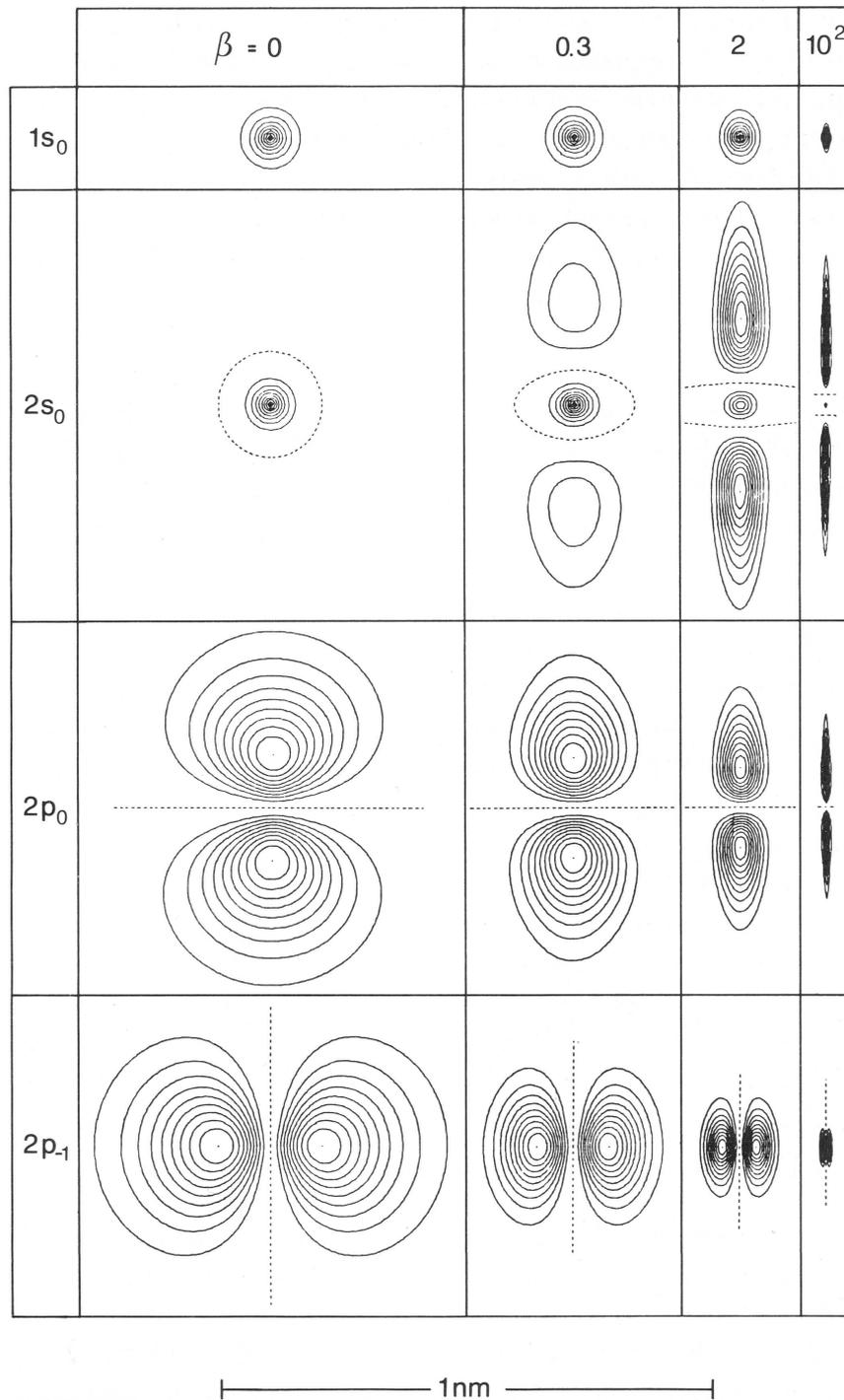


Abb. 2.3: Höhenlinien der Wahrscheinlichkeitsdichte einiger Wasserstoff-Zustände in der xz -Ebene bei vier Magnetfeldstärken. Quelle: [RUDER et al. 1994].

2.4 Vielelektronen-Atome bei hohen Magnetfeldstärken

Vielelektronen-Atom weisen bei hohen Magnetfeldstärken aufgrund der axialen Symmetrie noch zwei exakte Erhaltungsgrößen auf. Die z -Komponente des Gesamt-Drehimpulses und die Gesamt- z -Parität vertauschen mit dem Hamiltonoperator,

$$\left[\hat{H}, \sum_{i=1}^N \hat{l}_z^{(i)} \right] = 0 \quad \text{und} \quad \left[\hat{H}, \sum_{i=1}^N \hat{\pi}_z^{(i)} \right] = 0. \quad (2.12)$$

Weil bei hohen Feldstärken die Elektronenspins (vgl. Abschn. 2.2) als vollständig ausgerichtet angenommen werden können und damit der Spin-Anteil der Wellenfunktion immer symmetrisch ist, muss der Raum-Anteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Der Zustand im Ortsraum ist demnach eine Slaterdeterminante von Einelektronen-Wellenfunktionen, also

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_i(\rho_j, \varphi_j, z_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

In der Vielelektronen-Wellenfunktion werden die Orbitale für starke Magnetfelder durch die bekannten Wasserstoff-Quantenzahlen (m, ν) ausgewiesen, wobei die hohen Feldstärken eine Beschränkung auf Magnetquantenzahlen mit $m \leq 0$ nahelegen. Diese Annahme der „Ausrichtung der Bahndrehimpulse“ ist energetisch begründet und ganz analog zur Annahme der „Ausrichtung der Spins“.

Eine Konfiguration eines N -Elektronen-Atoms besteht hier also aus einer Folge von Orbitalen (m_i, ν_i) mit $i = 1, \dots, N$. Das innerste Orbital, also das Orbital mit niedrigster Energie ist $(m_i = 0, \nu_i = 0)$. Danach folgt in der Regel das nächste fest gebundene $(\nu_i = 0)$ Orbital, also $(m_i = -1, \nu_i = 0)$. Bei vorgegebener Magnetfeldstärke können so die ersten Grundzustandskonfigurationen der neutralen Atome und Ionen ab $N = 2$ abgeleitet werden. Beim „Auffüllen“ der $(m_i, \nu_i = 0)$ -Niveaus nach diesem Schema tritt an einem von der Magnetfeldstärke abhängigen m_i eine „Entartung“ auf: Es wird energetisch günstiger, die longitudinale Quantenzahl ν_i um eins zu erhöhen als die magnetische Quantenzahl m_i weiter zu verringern.

Tabelle 2.1 zeigt die Grundzustandskonfigurationen von neutralem Silizium bei drei verschiedenen Feldstärken. Während sich bei $B = 1 \cdot 10^8$ T alle Elektronen in einem Orbital mit $\nu_i = 0$ befinden, ist bei $B = 1 \cdot 10^8$ T bereits ein Elektron in einem Orbital mit $\nu_i = 1$, bei $B = 5 \cdot 10^7$ T sind es schon zwei Elektronen. Bei welcher Feldstärke und welchem Orbital der Übergang stattfindet, kann nur numerisch bestimmt werden.

Tab. 2.1: Grundzustandskonfiguration von neutralem Silizium ($Z = 14, N = 14$) bei den drei Magnetfeldstärken $B = 5 \cdot 10^7$ T, $B = 1 \cdot 10^8$ T und $B = 5 \cdot 10^8$ T. Die Orbitale (m_i, ν_i) sind energetisch aufsteigend angeordnet.

	$5 \cdot 10^7$ T	$1 \cdot 10^8$ T	$5 \cdot 10^8$ T
i	(m_i, ν_i)	(m_i, ν_i)	(m_i, ν_i)
1	(0,0)	(0,0)	(0,0)
2	(-1,0)	(-1,0)	(-1,0)
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
7	(-6,0)	(-6,0)	(-6,0)
8	(0,1)	(-7,0)	(-7,0)
9	(-7,0)	(-8,0)	(-8,0)
10	(-8,0)	(-9,0)	(-9,0)
11	(-9,0)	(-10,0)	(-10,0)
12	(-10,0)	(0,1)	(-11,0)
13	(-11,0)	(-11,0)	(-12,0)
14	(1,1)	(-12,0)	(-13,0)

2.5 Einteilung der Magnetfeldstärken

Mit Blick auf das Wasserstoff-Atom ($Z = 1$) werden die Magnetfeldstärken häufig in vier Bereiche (engl. *regimes*) unterteilt:¹

- ❶ **Schwache Magnetfelder:** Die Kugelsymmetrie des Coulomb-Potentials überwiegt. Magnetfeld-Terme können als kleine Störung der sphärischen Wellenfunktionen betrachtet werden. $a_L \gg a_0 \Leftrightarrow B_0 \gg B$
 \Rightarrow Linearer und quadratischer Zeeman-Effekt
- ❷ **Intensive Magnetfelder:** Die Zylindersymmetrie des Magnetfeldes überwiegt. Coulomb-Potential kann als kleine Störung der zylindrischen Wellenfunktionen betrachtet werden. $a_L \ll a_0 \Leftrightarrow B_0 \ll B$
 \Rightarrow Adiabatische Näherung
- ❸ **Intermediäre (starke) Magnetfelder:** Weder die eine noch die andere Symmetrie dominiert. $a_L \approx a_0 \Leftrightarrow B_0 \approx B$
 \Rightarrow Bereich der Nichtintegrität, perturbative Zugänge versagen.
- ❹ **Relativistische Magnetfelder:** Die Zyklotron-Energie $\hbar\omega_c$ überschreitet die Elektron-Ruheenergie $m_e c^2$. $\lambda = a_L/\sqrt{2} \leq \lambda_C = \alpha a_0 \Leftrightarrow B_{\text{crit}} = B_0/(2\alpha^2) \leq B$
 \Rightarrow Relativistische Effekte

¹ Vgl. [RUDER et al. 1994].

Die Charakterisierung des Bereichs der intensiven Magnetfelder wird im Fall höherer Kernladungszahlen $Z > 1$ zu

$$a_L \ll a_Z \quad \Leftrightarrow \quad B_0 \ll B/Z^2. \quad (2.14)$$

Insbesondere rücken durch den Faktor $1/Z^2$ selbst für sehr große Magnetfelder die inneren Elektronen von Vielelektronen-Atomen näher an den Bereich intermediärer Feldstärken heran, während die äußeren Elektronen weiterhin den Bedingungen eines intensiven Magnetfeldes unterliegen. Bezogen auf den dimensionslosen Z -skalierten Feldstärkeparameter $\beta_Z = \beta/Z^2$ haben intensive Magnetfelder zur Folge, dass $\beta_Z \gg 1$ ist.

Klassisch bedeuten die adiabatische Näherung und $\beta_Z \gg 1$, dass die schnelle transversale Zyklotronbewegung der Elektronen und die langsame durch die Coulomb-Kraft bestimmte longitudinale Bewegung dynamisch voneinander getrennt betrachtet werden können. Nicht mehr – wie im Fall der schwachen Felder – das kugelsymmetrische Coulombfeld des Atomkerns, sondern das zylindersymmetrische äußere Magnetfeld dominiert die Elektronenbewegung. Einzig in longitudinaler Richtung bestimmt die relativ schwache Coulombkraft die Dynamik, denn die Lorentzkraft wirkt nicht entlang des Magnetfeldes. Aufgrund des Größenverhältnisses zwischen Coulombkraft und Lorentzkraft ist für $\beta_Z \gg 1$ die longitudinale Bewegung langsam im Vergleich zur schnellen transversalen Bewegung.

Grundsätzlich gibt es aber keine scharfen Grenzen: Je weiter die Feldstärke in den intermediären Bereich liegt, desto schlechter wird jede Entwicklung mit Zylindersymmetrie. Multikonfigurationsrechnungen mit mehreren Slaterdeterminanten unterschiedlicher Konfigurationen erhöhen die Genauigkeit wieder. Auf der anderen Seite sind Entwicklungen mit Kugelsymmetrie in diesem Bereich mit ähnlichen Problemen verbunden.

Ergebnisse nichtrelativistischer adiabatischer Rechnungen können bis weit in den relativistischen Magnetfeldbereich hinein näherungsweise gültig bleiben:¹ Die relativistischen Effekte sind zunächst klein und beschränken sich auf die (schnelle) transversale Bewegung, deren Wellenfunktion im adiabatischen Ansatz ohnehin eingefroren wird. Die longitudinale Bewegung, deren Wellenfunktion den adiabatischen Zustand wesentlich bestimmt, bleibt nichtrelativistisch.

In dieser Arbeit geht es um den Bereich der intensiven Magnetfeldstärken. In der Literatur ist gelegentlich auch von „sehr starken Magnetfeldern“ die Rede, um sie von den starken Feldern des Übergangsbereichs zu unterscheiden.

2.6 Lösungsansätze für intensive Magnetfelder

Bei sehr großen Magnetfeldstärken bietet sich eine Entwicklung der Wellenfunktionen nach Landau-Zuständen an. Das Vorgehen entspricht der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen im feldfreien sphärischen Fall.

¹ Eine Rechnung für Wasserstoff befindet sich in [LINDGREN und VIRTAMO 1979].

Unter der Voraussetzung intensiver Magnetfelder ist der einfachste Lösungsansatz für die Einelektronen-Wellenfunktion

$$\psi^{\text{ad}}(\rho, \varphi, z) = g_{m\nu}^{\text{ad}}(z) \Phi_{0m}(\rho, \varphi). \quad (2.15)$$

Bei diesem adiabatischen Lösungsansatz wird für den transversalen Anteil der Wellenfunktion der Landau-Zustand zu den Quantenzahlen $n = 0$ und m gewählt, also zum energetisch niedrigsten Landau-Zustand bei vorgegebener Magnetquantenzahl m . Nur der longitudinale Anteil $g_{m\nu}^{\text{ad}}(z)$ bleibt numerisch zu ermitteln.

Der allgemeinste Ansatz ist eine volle Entwicklung nach Landau-Zuständen, also

$$\tilde{\psi}(\rho, \varphi, z) = \sum_{n=0}^{N_L} \tilde{g}_{nm\nu}(z) \Phi_{nm}(\rho, \varphi), \quad (2.16)$$

wobei zu jeweils vorgegebenen Quantenzahlen (m, ν) pro Landau-Kanal eine longitudinale Wellenfunktion $\tilde{g}_{nm\nu}(z)$ zu bestimmen bleibt.

In dieser Arbeit wird ein dritter Ansatz (Separationsansatz oder Amplitudenansatz) verfolgt, der allgemeiner ist als der adiabatische Ansatz, aber einschränkender als die volle Entwicklung:

$$\psi(\rho, \varphi, z) = g_{m\nu}(z) \sum_{n=0}^{N_L} t_{nm\nu} \Phi_{nm}(\rho, \varphi). \quad (2.17)$$

Er beruht auf der Tatsache, dass beim Wasserstoffatom im intensiven Magnetfeld die longitudinalen Wellenfunktionen $\tilde{g}_{nm\nu}(z)$ der vollen Entwicklung in allen Landau-Kanälen eine ähnliche Struktur aufweisen.¹ Für jedes (m, ν) -Orbital ist mit dem neuen Ansatz nur eine (über alle Kanäle gemittelte) Wellenfunktion $g_{m\nu}(z)$ und ein Satz von Landau-Amplituden $t_{nm\nu}$ für $n = 0, \dots, N_L$ (doppelt) selbstkonsistent zu bestimmen. Die Wellenfunktion setzt die Separabilität zwischen longitudinalem und transversalem Anteil voraus. N_L ist die maximal berücksichtigte Landau-Quantenzahl. In dieser Arbeit wird typischerweise $N_L = 7$ gewählt. Mit $N_L = 0$ erhält man wieder den adiabatischen Fall.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit den verschiedenen Lösungsansätzen häufig der Begriff „adiabatische Näherung“² verwendet; in der Regel ist der oben beschriebene adiabatische Ansatz gemeint. In der vorliegenden Arbeit bezeichnet das Adjektiv „adiabatisch“ in diesem Sinne immer den Fall $N_L = 0$. Die Idee der adiabatischen Näherung in Form einer Trennung von longitudinaler und transversaler Bewegung ist letztlich aber auch im hier verwendeten Separationsansatz enthalten.

Die Linearität im Separationsansatz aus Gl. (2.17) ist einer der Hauptgründe für die relativ niedrigen Laufzeiten des hier vorgestellten Verfahrens. In der Regel wären sie nur mit einem adiabatischem Ansatz (Gl. (2.15)) zu erreichen. Eine volle Entwicklung (Gl. (2.16)) für Atome mit höheren Elektronenzahlen bis $N = 26$ wurde numerisch in

¹ Vgl. [RUDER et al. 1994]. ² Er wurde von Schiff und Snyder in [SCHIFF und SNYDER 1939] geprägt.

ganzer Allgemeinheit noch nicht umgesetzt. Das hybride MCPH3-Verfahren¹ verwendet ebenfalls einen Separationsansatz, verzichtet aber auf die Selbstkonsistenz bei der Lösung.

¹ Vgl. Abschn. 8.4 oder [MORI und HAILEY 2002].

3 Numerische Methoden

3.1 Finite-Elemente-Methode

Die einzelnen longitudinalen Wellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ der Elektronen im N -Elektronen-Atom (Gl. (2.17)) werden mithilfe der Finiten-Elemente-Methode (FEM) berechnet. Weil es sich dabei um eine eindimensionale Gleichung (auf der z -Achse) handelt, wird im Folgenden nur noch die eindimensionale Finite-Elemente-Methode betrachtet. Einen allgemeinen Überblick über FEM bietet [BRAESS 2003]. Die Finite-Elemente-Methode soll anhand eines eindimensionalen Standardbeispiels der FEM-Literatur erläutert werden. Das zu lösende elliptische Randwertproblem bestehe aus einer inhomogenen verallgemeinerten Helmholtzgleichung auf dem Einheitsintervall. Auf dieselbe Form wird später auch die eindimensionale Hartree-Fock-Gleichung für die longitudinalen Wellenfunktionen gebracht. Sie lautet

$$\begin{aligned} -g''(z) + c(z)g(z) = h(z) \quad \text{mit} \quad g \in C^2([0, 1]) & \quad (3.1) \\ \text{und } c, f \text{ stetig mit } c(z) \geq 0, z \in [0, 1] & \\ \text{und } g(0) = g(1) = 0. & \end{aligned}$$

Gesucht wird eine Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung mit den gegebenen Randbedingungen auf dem Einheitsintervall. Bei der mehrdimensionalen FEM würde es sich typischerweise um eine partielle Differentialgleichung handeln.

Dazu wird das Randwertproblem in ein Variationsproblem umgewandelt: Die Differentialgleichung hat bereits die eulersche Form, d. h. es handelt sich um die zum Variationsproblem gehörige Eulergleichung

$$\hat{L}g = h \quad (3.2)$$

mit einem selbstadjungierten, positiv definiten linearen Operator \hat{L} . Mithilfe der daraus abgeleiteten symmetrischen positiven Bilinearform $a(v, w)$ und des linearen Funktionals $l(v)$ werden in einem späteren Schritt die Variationsgleichung definiert:

$$a(v, w) := (\hat{L}v, w) \quad \text{und} \quad l(v) := (h, v) \quad \text{mit} \quad v \in V. \quad (3.3)$$

Das Skalarprodukt (\cdot, \cdot) bezieht sich allgemein auf den entsprechenden Sobolew-Raum¹

¹ Allgemeiner wird für $k \geq 0$ das Skalarprodukt im Sobolew-Raum über die i -ten Ableitungen als $(v, w)_k := \sum_{i=0}^k \int_a^b v^{(i)}(x) \cdot w^{(i)}(x) dx$ definiert, vgl. dazu [BRAESS 2003].

V der Funktionen v . Hier ist speziell

$$V = \{v \in C^2([0, 1]) \mid v(0) = v(1) = 0\} \quad \text{und} \quad (v, w) = \int_0^1 v w \, dz. \quad (3.4)$$

Die Umwandlung der zu lösenden Differentialgleichung folgt durch lineare Algebra:

$$\hat{L} g - h = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (\hat{L} g - h, v) = 0 \quad \text{für alle } v \in V \quad (3.5)$$

$$\Leftrightarrow \quad a(g, v) = l(v) \quad \text{für alle } v \in V. \quad (3.6)$$

Die letzte Gleichung wird als „Variationsgleichung“ bezeichnet. Nun besagt der sogenannte Charakterisierungssatz, dass die Aussage der Variationsgleichung (3.6) zum folgenden Variationsproblem äquivalent ist:

$$J(v) := \frac{1}{2} a(v, v) - l(v) \quad \text{Variationsfunktional} \quad (3.7)$$

$$J(g) = \inf_{v \in V} J(v) \quad \Leftrightarrow \quad a(g, v) = l(v) \quad \forall v \in V. \quad (3.8)$$

Für das oben genannte Beispiel der inhomogenen verallgemeinerten Helmholtzgleichung (3.1) ist das Variationsfunktional $J(v)$ (auch „Energiefunktional“ genannt) nach partieller Integration der zweiten Ableitung gegeben durch

$$J(g) = \frac{1}{2} a(g, g) - l(g) = \frac{1}{2} \int_0^1 (g(z)')^2 + c(z)(g(z))^2 \, dz - \int_0^1 h(z)g(z) \, dz. \quad (3.9)$$

Die Bilinearform $a(g, g)$ und das lineare Funktional $l(g)$ liegen als Integrale auf dem Einheitsintervall vor. Die gesuchte Lösungsfunktion g minimiert das Variationsfunktional $J(g)$ und gleichzeitig erfüllt sie die Variationsgleichung (3.6).

Im Ritz-Galerkin-Verfahren – das der Finite-Elemente-Methode zugrunde liegt – wird eine Diskretisierung im Sobolew-Raum eingeführt. Das Variationsproblem bzw. die Variationsgleichung wird in einem endlichdimensionalen Teilraum V_0 gelöst. Es seien also Teilraum und Basis durch

$$V_0 \subset V \quad \text{mit} \quad \dim V_0 = n \quad \text{und} \quad v_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i b_i \quad \forall v_0 \in V_0 \quad (3.10)$$

fest vorgegeben. Dann bleibt das diskretisierte Variationsproblem im endlichdimensionalen Teilraum V_0 zu lösen:

$$J(g_0) = \inf_{v_0 \in V_0} J(v_0) \quad \Leftrightarrow \quad a(g_0, v_0) = l(v_0) \quad \forall v_0 \in V_0. \quad (3.11)$$

Die exakte Lösung $g \in V$ wird also durch eine diskretisierte Lösung $g_0 \in V_0$ approximiert. Setzt man die Basis-Darstellung in die Variationsgleichung ein, so ergibt sich ein inhomogenes lineares Gleichungssystem (LGS) für die Koeffizienten α_i der gesuchten Lösung g_0 :

$$\begin{aligned} g_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i b_i &\Leftrightarrow \sum_{i=1}^n a(b_i, b_j) \alpha_i = l(b_j) \quad \text{für } j = 1, \dots, n \\ &\Leftrightarrow \mathcal{A} \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{b} \quad \text{LGS.} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die Matrix \mathcal{A} und der Vektor \mathbf{b} des Gleichungssystems aus den Linearformen der Basis-Funktionen b_i gebildet, also

$$(\mathcal{A})_{ij} = a(b_i, b_j) = \int_0^1 b'_i(z) b'_j(z) + c(z) b_i(z) b_j(z) \, dz \quad (3.13)$$

$$(\mathbf{b})_j = l(b_j) = \int_0^1 h(z) b_j(z) \, dz. \quad (3.14)$$

In der FEM-Literatur wird die Matrix \mathcal{A} oft „Systemmatrix“ genannt. Der Vektor \mathbf{b} wird in dieser Arbeit analog als „Systemvektor“ bezeichnet. Die insbesondere in der ingenieurwissenschaftlichen Literatur geläufigen Bezeichnungen „Steifigkeitsmatrix“ und „Ladevektor“ sollen hier nicht verwendet werden.

Die Genauigkeit der genäherten Variationslösung g_0 hängt wesentlich von der Basiswahl ab. Bei der Finiten-Elemente-Methode wird eine „zweite Diskretisierung“ auf dem Integrationsgebiet der Linearformen durchgeführt. Für das eindimensionale Beispiel wählt man dazu eine gewöhnliche Partition¹ des Einheitsintervalls in M Teilintervalle:

$$I_m \subset [0, 1] \quad \text{mit} \quad \bigcup_{m=1}^M I_m = [0, 1] \quad (3.15)$$

$$\text{und für } m \neq m' : \quad I_m \cap I_{m'} = \begin{cases} \emptyset \\ \{z_m\} \quad \text{Knotenpunkt.} \end{cases} \quad (3.16)$$

Auf den Teilintervallen werden die Integrationen in geeigneten (lokalen) Basen getrennt voneinander durchgeführt. Wenn die Basis $b_i(z)$ global auf $[0, 1]$ definiert ist, erhält man schließlich für die FEM-Systemmatrix und den FEM-Systemvektor:

¹ In zwei oder mehr Dimensionen spricht man von „Triangulierung“.

$$a(b_i, b_j) = \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} b'_i(z) b'_j(z) + c(z) b_i(z) b_j(z) dz \right] \quad (3.17)$$

$$l(b_j) = \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} h(z) b_j(z) dz \right]. \quad (3.18)$$

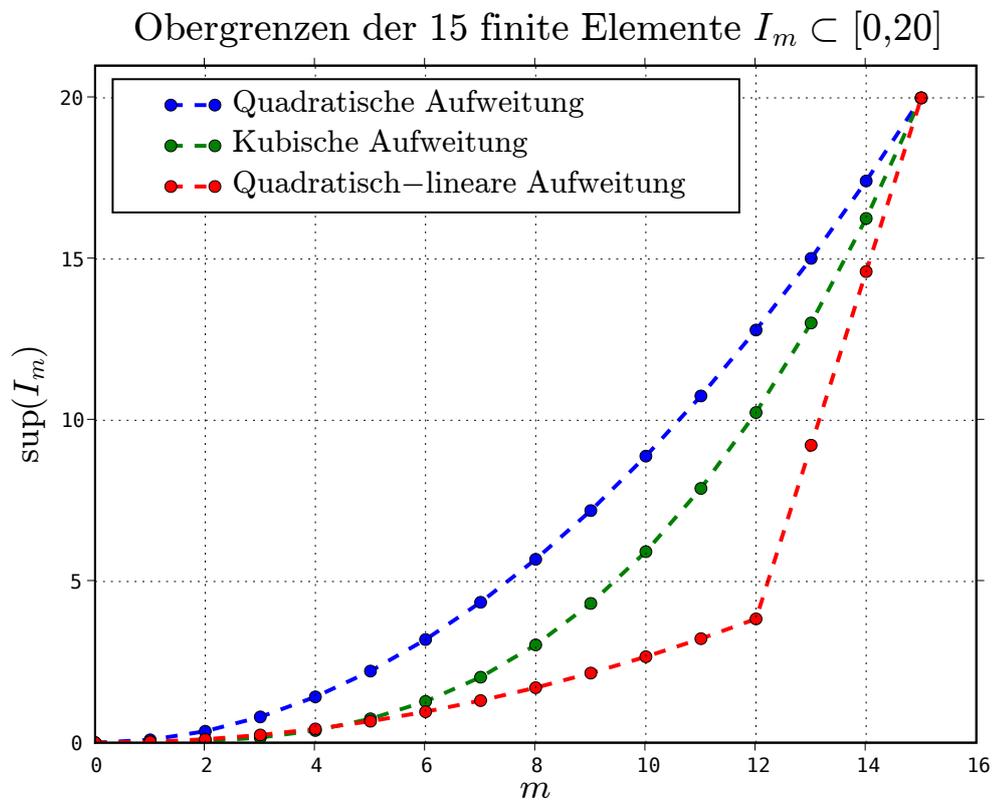


Abb. 3.1: Drei Typen der Finite-Elemente-Partitionen $\{I_m\}$. Die Partitionen zerlegen das Intervall $[0, 20]$ auf der z -Achse in $M = 15$ finite Elemente. Gezeigt sind für jeden Typ der Verlauf der Obergrenzen $\sup(I_m)$ der Elemente.

Üblicherweise werden die Teilintervalle I_m der Partition „finite Elemente“ genannt. Insbesondere in der mathematisch orientierten Literatur ist die Sprechweise oft anders als hier: Dort heißen die Basisfunktionen b_i der „ersten Diskretisierung“ bereits „finite Elemente“. Abbildung 3.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten FEM-Partitionen der z -Achse: quadratisch (blau), kubisch (grün) und quadratisch-linear (rot). Bei der quadratischen

Aufweitung sind die Knotenpunkte der Intervalle durch eine quadratische Funktion gegeben. Im Innern (d. h. nahe am Ursprung) liegen die Intervalle also dichter als am Rand. Im Falle der quadratisch-linearen Partition ist der Unterschied in der Aufweitung noch extremer. Die kubische Aufweitung nimmt eine Mittelstellung ein.

3.2 Splines und B-Splines

Als Basis-Funktionen auf den finiten Elementen werden B-Splines verwendet. In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Eigenschaften von B-Splines kurz aufgezählt und erläutert werden. Wegen einer detaillierteren Darstellung sei auf die Monographie [DE BOOR 2001] verwiesen. B-Splines sind stückweise Polynome auf einem Intervall mit bestimmten Anschlussbedingungen bzgl. der Glattheit an den Übergängen der einzelnen Intervallstücke. Die „Übergänge“ werden durch einen Knotenvektor definiert, in dem jeder Knoten auch mehrfach vorkommen darf. Man spricht von der „Multiplizität“ $\#t_i$ eines Knotens:

$$\mathbf{t} = (t_1, \dots, t_{n+k}) \quad \text{mit} \quad a \leq t_i \leq t_{i+1} \leq b. \quad (3.19)$$

Die Ordnung eines B-Splines ist die Ordnung des entsprechenden Polynoms auf dem jeweiligen Intervallstück. Dabei ist die Ordnung im Unterschied zum Grad so definiert, dass Polynome der Ordnung k alle Polynome umfasst, deren Grad $< k$ ist. Für $k = 1$ sind die B-Splines definiert als

$$B_{i1}(z) := \chi_{[t_i, t_{i+1}[}(z) = \begin{cases} 1 & \text{falls } z \in [t_i, t_{i+1}[\\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.20)$$

B-Splines erster Ordnung sind also einfach die charakteristischen Funktionen der Intervallstücke, und falls zwei Knoten zusammen fallen (mehrfache Knoten), dann verschwindet die Funktion:

$$t_i = t_{i+1} \quad \Rightarrow \quad B_{i1} = \chi_\emptyset = 0. \quad (3.21)$$

Auf der ersten Ordnung aufbauend ist die allgemeine Definition eines B-Splines k -ter Ordnung durch

$$B_{ik} := \omega_{ik} B_{i(k-1)} + (1 - \omega_{(i+1)k}) B_{(i+1)(k-1)} \quad (3.22)$$

$$\omega_{ik}(z) := \begin{cases} \frac{z-t_i}{t_{i+k-1}-t_i}, & \text{falls } t_i \neq t_{i+k-1} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.23)$$

gegeben. Der Faktor ω_{ik} erhöht den Grad des Polynoms um eins. Es gibt genau n B-Splines der Ordnung k zu vorgegebenem Knotenvektor $\mathbf{t} = (t_1, \dots, t_{n+k})$. Je nach Kontext entfallen der Knotenvektor und die Ordnung in der Bezeichnung der B-Splines:

$$B_{ikt} \equiv B_{ik} \equiv B_i. \quad (3.24)$$

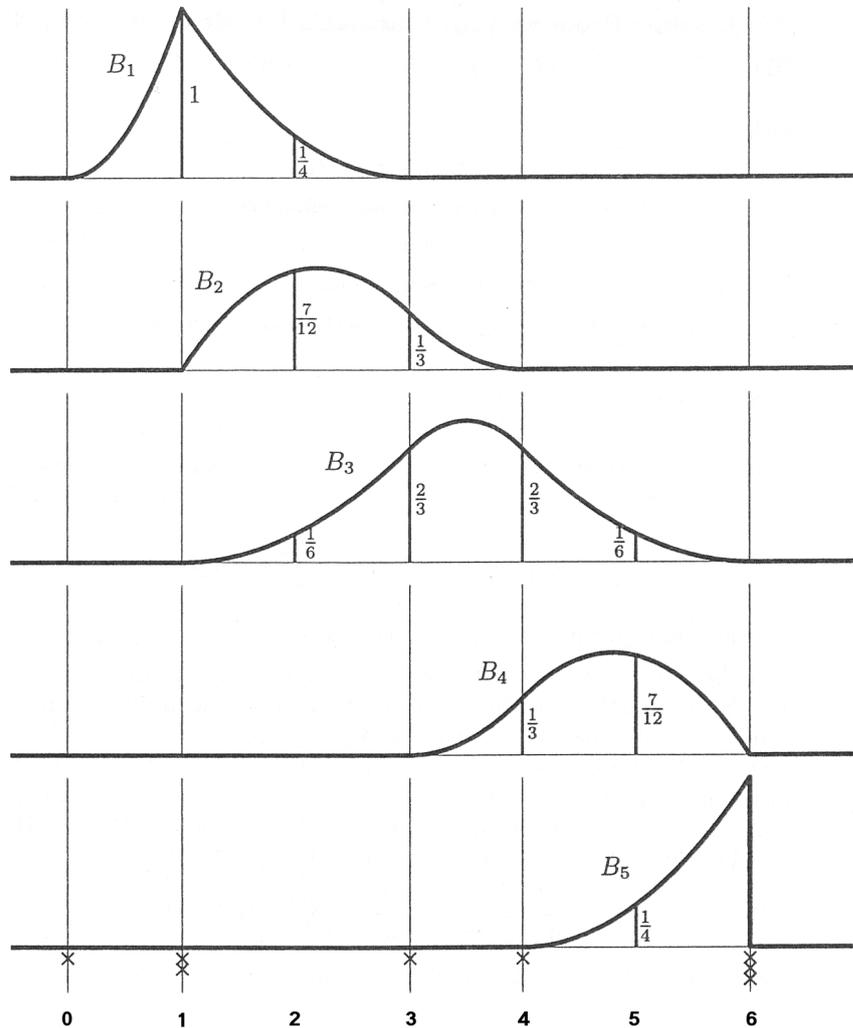


Abb. 3.2: Die fünf quadratische B-Splines ($k = 3$) zum vorgegebenen Knotenvektor $\mathbf{t} = (0, 1, 1, 3, 4, 6, 6, 6)$. Die Knoten sind mit ihren Multiplizitäten unten durch Kreuze (\times) markiert und die Zerlegung der Eins wird durch die rationalen Brüche angedeutet. Quelle: [DE BOOR 2001].

Abbildung 3.2 zeigt für den Knotenvektor $\mathbf{t} = (0, 1, 1, 3, 4, 6, 6, 6)$ der Dimension 8 die B-Splines 3. Ordnung. Es gibt $8 - 3 = 5$ B-Splines. An der zweiten Stelle ist ein doppelter Knoten (Multiplizität $\#t_2 = \#t_3 = 2$) und an der letzten Stelle ein dreifacher (Multiplizität $\#t_6 = \#t_7 = \#t_8 = 3$). Die Multiplizität der Knoten bestimmt die Anzahl der Glattheitsbedingungen (Stetigkeitsbedingungen) ν_i an diesen Stellen. Je höher die Multiplizität an einem Knoten, desto weniger Glattheitsbedingungen gibt es. Es gilt allgemein die Summenregel

$$\nu_i + \#t_i = k \quad \text{und} \quad 1 \leq \#t_i \leq k. \tag{3.25}$$

Im Beispiel aus Abb. 3.2 sind die Funktionen fast überall stetig-differenzierbar, aber in $t_2 = t_3$ sind die B-Splines B_1 und B_2 nur noch stetig, aber nicht mehr differenzierbar. Bei $t_6 = t_7 = t_8$ ist B_4 ebenfalls nur noch stetig und B_5 hat dort eine Sprungstelle.

Die Träger eines B-Splines k -ter Ordnung erstrecken sich immer auf genau k Teilintervalle, denn einerseits gilt

$$B_{ik}(z) = 0 \quad \text{für} \quad z \notin [t_i, t_{i+k}], \quad (3.26)$$

und andererseits ist

$$B_{ik}(z) > 0 \quad \text{für} \quad z \in]t_i, t_{i+k}[. \quad (3.27)$$

B-Splines haben also jeweils nur einen „lokalen“ Einfluss auf bestimmte wenige Teilstücke des Gesamtintervalls. Auf dem Basisintervall $[t_k, t_{n+1}]$ bilden die B-Splines eine Zerlegung der Eins, das heißt

$$\sum_{i=1}^n B_{ik}(z) = 1 \quad \text{für} \quad z \in I_{kt} := [t_k, t_{n+1}]. \quad (3.28)$$

So addieren sich in Abb. 3.2 etwa die Werte an der Stelle 2 (im zweiten Teilintervall) von B_1 , B_2 und B_3 zu $1/4 + 7/12 + 1/6 = 1$. Außerhalb des Basisintervalls $[t_3, t_6] = [1, 6]$ gilt diese Regel nicht. Im ersten Teilintervall $[0, 1]$ ist nur $B_1 \leq 1$ von Null verschieden.

B-Splines ermöglichen auf dem Basisintervall eine „Entwicklung“ stückweise stetiger Funktionen, also

$$f(z) = \sum_{i=1}^n \alpha_i B_{ik}(z) \quad \text{für} \quad z \in I_{kt}. \quad (3.29)$$

Die so dargestellten Funktionen heißen Splines¹ und sind stückweise Polynome einer bestimmten Ordnung auf einem Intervall mit gewissen Glattheitsbedingungen an den Übergängen der Intervallstücke. B-Splines bilden eine Basis² im Vektorraum der Splines einer bestimmten Ordnung bei vorgegebenem Knotenvektor.

Aus den Koeffizienten α_i einer Funktion $f(z)$ folgt direkt die Basisdarstellung der Ableitung der Funktion auf dem Basisintervall, denn

$$\frac{d}{dz} f(z) = (k-1) \sum_{i=1}^{n+1} \frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i(k-1)}(z) \quad \text{für} \quad z \in I_{kt} \quad (3.30)$$

$$\text{mit} \quad \alpha_0 := 0 =: \alpha_{n+1}.$$

In numerischen Algorithmen stellt sich häufig folgende Aufgabe: Auf einem Intervall $[a, b]$ bestehend aus M Teilstücken sollen Funktionen im Innern möglichst glatt mit möglichst

¹ Definition aus [DE BOOR 2001]. ² Das „B“ in „B-Spline“ steht für „Basis“, vgl. [DE BOOR 2001].

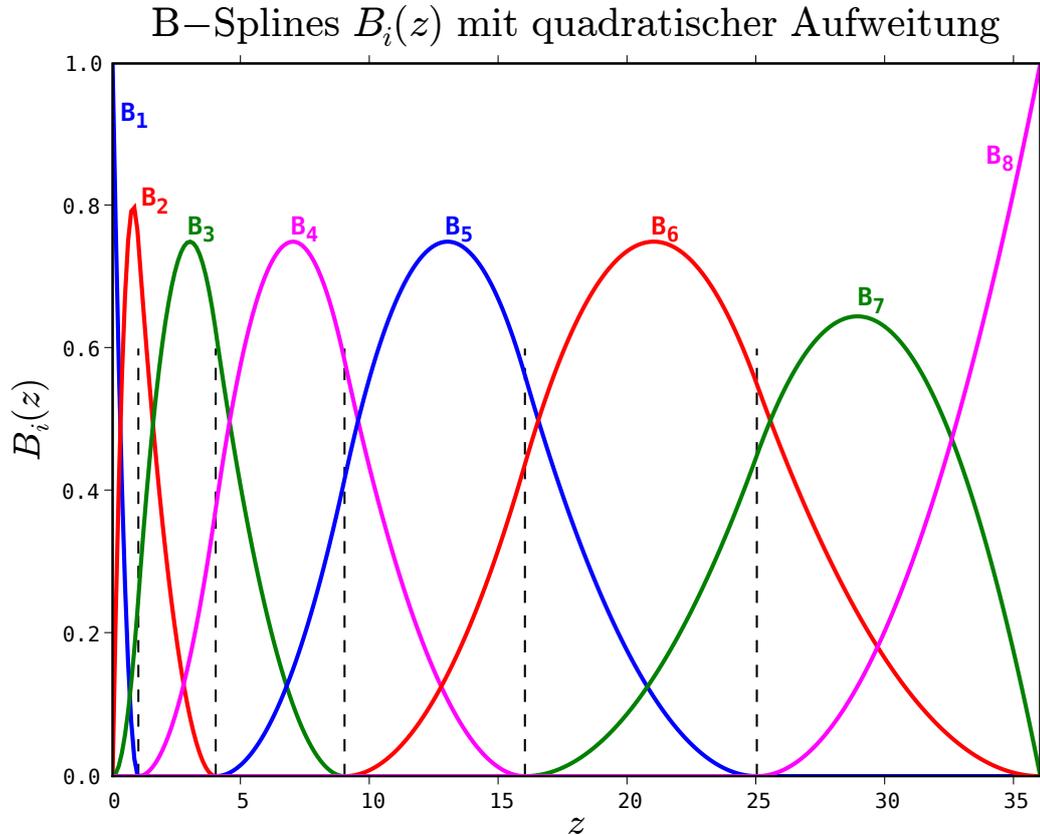


Abb. 3.3: Die acht quadratischen B-Splines ($k = 3$) zum quadratisch aufgeweiteten Knotenvektor $\mathbf{t} = (0, 0, 0, 1, 4, 9, 16, 25, 36, 36, 36)$. Die finiten Elemente liegen zwischen den gestrichelten Linien. An den Rändern bei $z = 0$ und $z = 36$ befinden sich dreifache Knoten.

wenigen freien Koeffizienten aus stückweisen Polynomen als Splines näherungsweise dargestellt werden. Die Glattheitsanforderung wird durch die Ordnung k der B-Splines festgelegt: Im Innern entspricht die Glattheit der darstellenden Funktionen dem Raum $C^{k-2}([a, b])$, sie sind also auf dem Intervall $]a, b[$ $(k - 2)$ -mal stetig differenzierbar. An den beiden Rändern werden dazu k -fache und im Innern einfache Knoten gesetzt. Der Knotenvektor hat dann die Dimension $M - 1 + 2k$, die B-Spline-Basis hat die Dimension $M - 1 + k$. Abbildung 3.3 zeigt diese Situation mit 6 quadratisch aufgeweiteten Teilintervallen zwischen $z = 0$ und $z = 36$. Es ergeben sich 8 B-Splines, die innen (nahe $z = 0$) dichter liegen als außen. Es können damit stückweise Polynome zweiten Grades aus dem Funktionenraum $C^1([0, 36[)$ dargestellt werden. Die Benennung der B-Splines ist in der Literatur nicht einheitlich, richtet sich aber typischerweise nach dem Grad und nicht nach der Ordnung der Polynome. So ist etwa in [OEVEL 1996] der Parameter k

nicht die Ordnung, sondern der Grad (= Ordnung minus eins) der B-Splines.

Von einer „vollständigen Spline-Interpolation“ spricht man, wenn auf einem Intervall $[a, b]$ die gesuchte Spline-Funktion an den Rändern z_j ($j = 0, \dots, M$) der M Teilintervalle durch eine andere Funktion $g(z)$ vorgegeben (Datenpunkte) wird und die Ordnung $k = 2p$ eine gerade Zahl ist. An den Rändern des Intervalls $[a, b]$ werden neben den Funktionswerten $g(a)$ und $g(b)$ zusätzlich noch die ersten $p - 1$ Ableitungen $g^{(1)}(a)$, $g^{(1)}(b)$ etc. vorgegeben. Das somit vollständig bestimmte Interpolationsproblem¹ führt auf ein inhomogenes lineares Gleichungssystem für die $M + k - 1$ B-Spline-Koeffizienten. Es besteht aus den $M + 1$ Gleichungen

$$g(z_j) = \sum_{i=1}^n \alpha_i B_{ik}(z_j) \quad \text{für } j = 0, \dots, M, \quad (3.31)$$

die durch die $2 \cdot (p - 1) = k - 2$ Randbedingungen für $g^{(1)}(a)$ bis $g^{(p-1)}(a)$ und $g^{(1)}(b)$ bis $g^{(p-1)}(b)$ ergänzt werden. Bei kubischen B-Splines ($k = 4$) ist $p = 2$ und es werden an den Rändern a und b jeweils nur die erste Ableitung vorgegeben. Die durch eine vollständige Spline-Interpolation berechnete Spline-Funktion

$$f(z) = \sum_{i=1}^n \alpha_i B_{ik}(z) \quad (3.32)$$

ist bezüglich der p -ten Ableitung die beste quadratische Approximation von $g(z)$ und die glatteste aller Spline-Funktionen in dem Sinne, dass

$$\int_a^b (f^{(p)}(z) - g^{(p)}(z))^2 dz = \min \quad (3.33)$$

$$\text{und} \quad \int_a^b (f^{(p)}(z))^2 dz = \min. \quad (3.34)$$

Im später vorgestellten Algorithmus werden B-Splines der Ordnung $k = 6$ auf $M = 15$ bis ca. $M = 20$ finiten Elementen mit quadratischer, kubischer oder quadratisch-linearer Aufweitung verwendet. Der im später entwickelten HFFER-Programm² verwendete Programm-Parameter K repräsentiert die feste Ordnung der B-Splines und hat in den in dieser Arbeit präsentierten Rechnungen den Wert 6. Im Gegensatz dazu sind M und die Art der Finite-Elemente-Aufweitung variabel und dem jeweiligen atomaren Zustand angepasst. Die sich daraus ergebende Anzahl der B-Spline-Koeffizienten zur Darstellung einer longitudinalen Einteilchen-Wellenfunktion ist $M + K - 1 = M + 5$.

¹ Vgl. [DE BOOR 2001] oder [OEVEL 1996]. ² Vgl. Kap. 7.

3.3 Gauß-Quadraturen

Gauß-Quadraturen ermöglichen eine numerisch sehr effiziente Integration mit hoher Konvergenzgeschwindigkeit, sofern die Integranden hinreichend glatt und Polynomen ähnlich sind. An dieser Stelle sollen einige Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gauß-Quadraturen kurz erläutert werden. Für weitergehende Fragen sei auf die Standard-Literatur der numerischen Mathematik, also etwa [SCHWARZ und KÖCKLER 2004], verwiesen.

Mithilfe der Gauß-Quadratur lässt sich ein Integral durch eine endliche Summe approximieren, es soll also gelten

$$\int_a^b f(x) \omega(x) dx \approx \sum_{i=1}^n w_i f(x_i). \quad (3.35)$$

Dabei hängt die Quadratur von der Gewichtsfunktion $\omega(x)$, dem Normintervall $[a, b]$ und der Ordnung n ab. Die Gewichtsfunktion legt die Gewichte w_i und die Stützstellen x_i der Summation eindeutig fest. Zur Gewichtsfunktion $\omega(x)$ gehört in „natürlicher Weise“ ein orthonormiertes Polynomsystem $\{p_n\}$ mit entsprechendem Skalarprodukt:

$$\langle p_i, p_j \rangle_\omega = \int_a^b p_i(x) p_j(x) \omega(x) dx = \delta_{ij} \quad \text{für } i, j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.36)$$

Dabei sei p_n ein Polynom n -ten Grades. Es hat n Nullstellen x_i

$$p_n(x_i) = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.37)$$

die die Stützstellen der Gauß-Quadratur (Gl. (3.35)) bilden. Die Gewichte w_i ergeben sich als Lösung der n linearen Gleichungen

$$\begin{aligned} p_0(x_1) w_1 + p_0(x_2) w_2 + \dots + p_0(x_n) w_n &= \int_a^b p_0(x) \omega(x) dx & (3.38) \\ p_1(x_1) w_1 + p_1(x_2) w_2 + \dots + p_1(x_n) w_n &= 0 \\ p_2(x_1) w_1 + p_2(x_2) w_2 + \dots + p_2(x_n) w_n &= 0 \\ &\vdots \\ p_{n-1}(x_1) w_1 + p_{n-1}(x_2) w_2 + \dots + p_{n-1}(x_n) w_n &= 0. & (3.39) \end{aligned}$$

Es lässt sich zeigen¹, dass die Gauß-Quadratur bis zum Polynomgrad $2n - 1$ exakt ist,

¹ Vgl. [SCHWARZ und KÖCKLER 2004].

also

$$\int_a^b p_j(x) \omega(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i p_j(x_i) \quad \text{für } j = 0, 1, \dots, 2n - 1. \quad (3.40)$$

Für andere Funktionen liefert die Gauß-Quadratur eine schnelle Konvergenz, solange die Funktion $f(x)$ einem Polynom „hinreichend ähnlich“ ist. Pole, auch solche außerhalb des Integrationsintervalls $[a, b]$, können die Konvergenz erheblich verlangsamen. Je näher die Pole am Integrationsintervall liegen, desto stärker ist in der Regel die „Störung“. Zur Umgehung dieses Problems wurden Erweiterungen¹ der gewöhnlichen Gauß-Quadratur auf rationale Funktionen entwickelt. In dieser Arbeit treten solche Pole bei der Potentialberechnung durch die Coulomb-Singularität im Integranden auf. Das „Pol-Problem“ wird durch ein Verzicht auf eine Gauß-Quadratur in den kritischen Bereichen umgangen.²

Je nach Normintervall der Integration wählt man in der Regel ein anderes Polynomsystem $\{p_n\}$ zur Durchführung der Quadratur. Eine Integration auf dem Normintervall $[0, \infty]$ wird durch die Gewichte und Stützstellen der Laguerre-Polynome $L_n(x)$ ermöglicht. Die Gewichtsfunktion ist dabei $\omega(x) = \exp(-x)$. Auf dem Normintervall $[-1, 1]$ bieten sich die Legendre-Polynome $P_n(x)$ mit der Gewichtsfunktion $\omega(x) = 1$ an. Für andere endliche Intervalle $[a, b]$ genügt eine Transformation der Integrationsgrenzen auf das Normintervall $[-1, 1]$, denn es gilt

$$\int_a^b f(x) dx = \int_{-1}^1 g(y) dy \quad (3.41)$$

mit $y := \frac{2}{b-a} \left(x - \frac{a+b}{2} \right), \quad x = \frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} y$

und $g(x) := \frac{b-a}{2} f \left(\frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2} x \right).$

Auf den Laguerre-Polynomen $L_n(x)$ basierende Integrationen heißen „Gauß-Laguerre-Quadraturen“ und solche, die mithilfe der Legendre-Polynome $P_n(x)$ durchgeführt werden, heißen „Gauß-Legendre-Quadraturen“.

¹ Vgl. [GAUTSCHI et al. 2000]. ² Vgl. Abschn. 5.2.

4 Hartree-Fock-Verfahren

In diesem Kapitel werden die Hartree-Fock-Rechnungen für N -Elektronen-Atome in intensiven Magnetfeldern vorgestellt. Der Ansatz

$$\psi_{m\nu}(\rho, \varphi, z) = g_{m\nu}(z) \sum_{n=0}^{N_L} t_{nm\nu} \Phi_{nm}(\rho, \varphi) \quad (4.1)$$

für die Wellenfunktionen legt ein zweistufiges Vorgehen nahe: In einer longitudinalen Variationsrechnung werden mit fest vorgegebenen „eingefrorenen“ Landau-Amplituden $t_{nm\nu}$ die longitudinalen Wellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ selbstkonsistent bestimmt. Dann folgt in einer transversale Variationsrechnung die Berechnung der Landau-Amplituden bei „eingefrorenen“ longitudinalen Wellenfunktionen. Beide Rechnungen werden so lange wiederholt, bis die Gesamtenergie des N -Elektronen-Atoms gegen ein Minimum konvergiert. Das Verfahren beruht auf einer wechselseitigen Variation der longitudinalen und der transversalen Anteile der Wellenfunktionen. Die Variationsrechnung führt für jedes Elektron longitudinal auf eine Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung und transversal auf eine Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung.

In den folgenden fünf Abschnitten werden die Grundlagen der Hartree-Fock-Theorie, die adiabatische longitudinale Rechnung, die transversale Rechnung, die nichtadiabatische longitudinale Rechnung und das Gesamtverfahren vorgestellt. Eine gute Einführung in die allgemeine Hartree-Fock-Theorie (HF-Theorie) geben [MESSIAH 1985], [FRIEDRICH 2006] und [MAYER 2003].

4.1 Grundlagen

Der Hamiltonoperator eines N -Teilchen-Systems bestehe aus Einteilchen- und Zweiteilchen-Termen:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(i)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \hat{w}^{(i,j)}. \quad (4.2)$$

Die Summation der Zweiteilchen-Terme $\hat{w}^{(i,j)}$ erstreckt sich über alle Paare unterschiedlicher Teilchen ohne Doppelzählung ($i < j$).

Die Grundannahme der fermionischen Hartree-Fock-Theorie ist die Darstellung des N -Teilchen-Systems als antisymmetrisiertes Produkt von orthonormalen Einteilchen-

Zuständen. Im Falle eines bosonischen Systems wäre die Antisymmetrisierung durch eine Symmetrisierung zu ersetzen. Es bezeichne $|\lambda\rangle^{(i)}$ denjenigen Einteilchen-Zustand, in dem sich das Teilchen i im Orbital λ befindet. Damit lässt sich der N -Teilchen-Zustand darstellen als die Summe

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sgn}(\sigma) |\alpha\rangle^{(\sigma(1))} |\beta\rangle^{(\sigma(2))} \dots |\zeta\rangle^{(\sigma(N))} \quad (4.3)$$

mit $\langle \lambda | \mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$ für $|\lambda\rangle, |\mu\rangle = |\alpha\rangle, \dots, |\zeta\rangle$

über alle Permutation $\sigma \in S_N$ der Zahlen $1, \dots, N$. Die Menge S_N heißt „symmetrische Gruppe“ der Menge $\{1, \dots, N\}$. Die Antisymmetrisierung erfolgt durch den Vorzeichenwechsel im Faktor $\text{sgn}(\sigma)$. Das Signum der Permutation $\text{sgn}(\sigma)$ ist $(+1)$ für gerade und (-1) für ungerade Permutationen. Im Ortsraum erhält man mit dieser Darstellung direkt die Slaterdeterminante aus Gl. (2.13).

Der N -Teilchen-Eigenzustand $|\Psi\rangle$ ist per definitionem normiert und soll so bestimmt werden, dass er Eigenzustand zum N -Teilchen-Hamiltonoperator \hat{H} mit Eigenwert E wird:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (4.4)$$

Die Einteilchen- und Zweiteilchen-Beiträge $\langle \hat{H}_1 \rangle$ bzw. $\langle \hat{H}_2 \rangle$ zum Energie-Erwartungswert können allein aus den Matrixelementen der Ein- und Zweiteilchen-Zuständen bestimmt werden:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \langle \hat{H}_1 \rangle + \langle \hat{H}_2 \rangle \quad (4.5)$$

$$\langle \hat{H}_1 \rangle = \sum_{\lambda} {}^{(1)}\langle \lambda | \hat{h}^{(1)} | \lambda \rangle^{(1)} \quad (4.6)$$

$$\langle \hat{H}_2 \rangle = \sum_{\lambda < \mu} {}^{(1)}\langle \lambda | {}^{(2)}\langle \mu | \hat{w}^{(1,2)} | \lambda \rangle^{(1)} | \mu \rangle^{(2)} - {}^{(1)}\langle \lambda | {}^{(2)}\langle \mu | \hat{w}^{(1,2)} | \mu \rangle^{(1)} | \lambda \rangle^{(2)}. \quad (4.7)$$

Im zweiten Ausdruck der Gl. (4.7) ist auf der einen Seite des Matrixelementes die Zuordnung zwischen dem Teilchenindex und dem Orbital vertauscht. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können die Teilchenindizes auf die Werte 1 und 2 in den Zweiteilchen-Termen und auf den Wert 1 in den Einteilchen-Termen gesetzt werden. Wenn nur Einteilchen-Terme auftreten, kann der Index auch ganz entfallen.

Das volle Eigenwertproblem ist äquivalent zur Forderung der Stationarität des Energiefunktionals unter der Nebenbedingung der Orthonormierung der Einteilchen-Wellenfunktionen. Letztere erfordert die Einführung von Lagrange-Parametern, die durch Basiswechsel ohne Einschränkung der Allgemeinheit als diagonal angenommen werden können.¹

¹ Vgl. [MESSIAH 1985].

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \iff \delta E[\Psi] - \sum_{\lambda,\mu} \epsilon_{\lambda\mu} \delta\langle\mu|\lambda\rangle = 0 \quad (4.8)$$

$$\iff \delta E[\Psi] - \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \delta\langle\lambda|\lambda\rangle = 0. \quad (4.9)$$

Der Parameter ϵ_{λ} erweist sich als Einteilchen-Energie zum Orbital λ . Nach Durchführung der Variation in den Bra-Vektoren des Energiefunktional ergeben sich die Hartree-Fock-Gleichungen für die Ket-Vektoren:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{(1)}|\lambda\rangle^{(1)} + \sum_{\mu \neq \lambda}^{(2)} \langle\mu|\hat{w}^{(1,2)}|\mu\rangle^{(2)}|\lambda\rangle^{(1)} \\ - \sum_{\mu \neq \lambda}^{(2)} \langle\mu|\hat{w}^{(1,2)}|\lambda\rangle^{(2)}|\mu\rangle^{(1)} = \epsilon_{\lambda}|\lambda\rangle^{(1)}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Hierbei ist die „Verdoppelung“ der Zweiteilchen-Terme bei der Summation zu beachten, die dadurch entsteht, dass bei der Variation jeder Einteilchen-Zustand im zu variierenden Zweiteilchen-Zustand doppelt auftritt. Die Gleichungen (4.10) können im Allgemeinen nur iterativ für alle besetzten Orbitale (bzw. Teilchen) λ gelöst werden.

Eine Summation der Einteilchen-Energien ϵ_{λ} führt nach Abzug der halben Wechselwirkungsenergie $\langle\hat{H}_2\rangle$ zur Gesamtenergie:

$$\sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} = \langle\hat{H}_1\rangle + 2 \langle\hat{H}_2\rangle = E[\Psi] + \langle\hat{H}_2\rangle. \quad (4.11)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich mithilfe des Fockoperators \hat{F} abstrakt schreiben als

$$\hat{F}|\lambda\rangle = \epsilon_{\lambda}|\lambda\rangle. \quad (4.12)$$

Hierbei ist aber zu beachten, dass der Operator selbst von der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen abhängt und dass er im Austausch-Term die Orbitale λ und μ vertauscht. Der Teilchen-Austausch macht den Fockoperator zu einem nichtlokalen Operator.

Unter der Voraussetzung, dass die Einteilchen-Zustände $|\lambda\rangle$ eine Linearkombination endlich vieler orthonormierter Basis-Zustände $|\phi_n\rangle$ bilden, gelangt man zu einem endlichdimensionalen Eigenwertproblem. Es gelte für die Einteilchen-Ket-Vektoren $|\lambda\rangle$ die Darstellung

$$|\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{N_L} c_n |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \langle\phi_k|\phi_n\rangle = \delta_{kn} \quad \text{und} \quad \sum_{n=0}^{N_L} |c_n|^2 = 1 \quad (4.13)$$

und für die davon unterschiedenen Bra-Vektoren $\langle \lambda' |$ eine andere Darstellung mit anderem Koeffizienten

$$\langle \lambda' | = \sum_{k=0}^{N_L} d_k^* \langle \phi_k |. \quad (4.14)$$

Die Matrixelemente des Fockoperators bzgl. der Basis-Vektoren ergeben sich aus der Hartree-Fock-Gleichung (4.12) durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} \langle \lambda' | \hat{F} | \lambda \rangle &= \sum_{n,k=0}^{N_L} d_k^* c_n \underbrace{\langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle}_{(\mathcal{F})_{kn}} = \epsilon_\lambda \sum_{n,k=0}^{N_L} d_k^* c_n \underbrace{\langle \phi_k | \phi_n \rangle}_{\delta_{kn}} \\ &= \epsilon_\lambda \sum_{n=0}^{N_L} d_n^* c_n. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Man gelangt so zu einer Matrixgleichung für die Fockmatrix \mathcal{F} und die Koeffizientenvektoren der Basis-Darstellung:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^\dagger \cdot \mathcal{F} \cdot \mathbf{c} &= \epsilon_\lambda \mathbf{d}^\dagger \cdot \mathbf{c} \\ \Leftrightarrow \underbrace{\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^\dagger}_1 \cdot \mathcal{F} \cdot \mathbf{c} &= \epsilon_\lambda \underbrace{\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^\dagger}_1 \cdot \mathbf{c}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Durch Multiplikation mit dem Koeffizientenvektor \mathbf{d} von links ergeben sich die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen für die Koeffizienten in der orthonormierten Basis:

$$\mathcal{F} \mathbf{c} = \epsilon_\lambda \mathbf{c}. \quad (4.17)$$

Analog zur Hartree-Fock-Gleichung ist auch hier zu beachten, dass die Fockmatrix durch die Zweiteilchen-Terme von ihren eigenen Lösung und damit von den Koeffizienten abhängt. Sie ist iterativ zu lösen, beginnend bei einem Start-Koeffizientenvektor. Für jedes Teilchen ergibt sich eine Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung und damit ein Eigenwertproblem. Weil die Matrizen hier reell-symmetrisch sind, ergeben sich reelle Eigenwerte und Eigenvektoren. Der niedrigste Eigenwert liefert die minimale Einteilchen-Energie und damit den gesuchten Koeffizientenvektor der Entwicklung.¹

In der Quantenchemie liegt bei der Linearkombination von Molekül-Orbitalen aus Atom-Orbitalen im Allgemeinen keine orthogonale Basis vor. Dadurch bleibt auf der rechten Seite von Gl. (4.15) eine Überlappmatrix stehen und die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen werden zu verallgemeinerten Eigenwertgleichungen.² Im Gegensatz dazu ist in dieser Arbeit die Überlappmatrix gleich der Einheitsmatrix. Eine zusätzliche Orthogonalisierung der Zustände entfällt.

¹ Vgl. [MAYER 2003] oder [ROOTHAAN 1951]. ² Vgl. etwa [LEVINE 2000].

Der Hamiltonoperator des N -Elektronen-Atoms im intensiven Magnetfeld β (vgl. Gl. (2.6)) hat die allgemeine Form aus Gl. (4.2):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{\text{TS}}^{(i)} + \hat{h}_{\text{K}}^{(i)} + \hat{h}_{\text{V}}^{(i)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.18)$$

Die Zweiteilchen-Wechselwirkung ist in diesem Fall die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektron i und j . Die Einteilchen-Terme setzen sich im einzelnen – wie in Kap. 2 beschrieben – aus dem transversalen (Landau-)Term, dem (effektiv konstanten) Spin-Term, der longitudinalen kinetischen Energie und der Coulomb-Abstoßung zwischen dem Atomkern mit der Ladungszahl Z und den einzelnen Elektronen:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{TS}}^{(i)} &= \hat{h}_{\text{T}}^{(i)} + \hat{h}_{\text{S}}^{(i)} \\ \hat{h}_{\text{T}}^{(i)} &= - \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right) - 2i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \beta^2 \rho_i^2 \\ \hat{h}_{\text{S}}^{(i)} &= 2\beta \hat{\sigma}_{z_i} \\ \hat{h}_{\text{K}}^{(i)} &= - \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \\ \hat{h}_{\text{V}}^{(i)} &= - \frac{2Z}{|\mathbf{r}_i|}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Die Eielektronen-Orbitale werden durch die (negative) magnetische Quantenzahl m und der longitudinalen (Knoten-) Quantenzahl ν charakterisiert. Es handelt sich bei den Orbitalen um eine Linearkombination von Produkten aus longitudinalen Elektronen- und transversalen Landau-Zuständen:

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle &= |m\nu\rangle = \sum_{n=0}^{N_{\text{L}}} t_{nm\nu} |nm\nu\rangle \\ \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle &= \langle \mathbf{r} | m\nu \rangle = g_{m\nu}(z) \sum_{n=0}^{N_{\text{L}}} t_{nm\nu} \Phi_{nm}(\rho, \varphi). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Die Variationsaufgabe im Sinne der Hartree-Fock-Theorie bezieht sich für jedes Orbital (m, ν) auf die selbstkonsistente Bestimmung einerseits der longitudinalen Wellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ und andererseits der transversalen Landau-Amplituden $t_{nm\nu}$.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren beruht auf einer Kombination aus Hartree-Fock- und Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen. Abwechselnd werden die longitudinalen Wellenfunktionen und die transversalen Landau-Amplituden bis zum Energie-Minimum variiert. Es beginnt mit einer longitudinalen adiabatischen Rechnung. Dabei können

die in den Dissertationen [KLEWS 2003] und [PRÖSCHEL 1982] geleisteten Vorarbeiten nützlich verwendet werden.¹

4.2 Adiabatisches Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren

4.2.1 Hartree-Fock-Gleichung

Mit dem adiabatischen Amplitudenvektor

$$\mathbf{t}^{\text{ad}} := (1, 0, \dots, 0) \quad (4.21)$$

für alle Landau-Amplituden reduziert sich der Separationsansatz aus Gl. (4.1) auf

$$\psi_{m_i\nu_i}(\rho, \varphi, z) = \Phi_{0m_i}(\rho, \varphi) g_{m_i\nu_i}(z). \quad (4.22)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen (4.10) reduzieren sich auf ein System eindimensionaler Integro-Differentialgleichungen für die longitudinalen Wellenfunktionen (im Abschn. 4.4.2 wird die Variationsrechnung explizit für den allgemeineren nichtadiabatischen Fall durchgeführt):

$$\begin{aligned} \left[-\frac{d^2}{dz_1^2} + V_{m_i}^{(0,0)}(z_1) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j\nu_j}(z_2) g_{m_j\nu_j}(z_2) U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \right] g_{m_i\nu_i}(z_1) \\ = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{m_j\nu_j}(z_1) \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j\nu_j}(z_2) g_{m_i\nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Die Potentialfunktionen $V_{m_i}^{(0,0)}(z)$, $U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2)$, $A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2)$ enthalten dabei die transversalen Landau-Zustände

$$\Phi_{nm}(\mathbf{r}^\perp) = \langle \mathbf{r}^\perp | nm \rangle \quad (4.24)$$

für den adiabatischen Fall $n = 0$.

Die adiabatischen effektiven Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Potentiale sind definiert durch

¹ Es sei angemerkt, dass Pröschel die numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen nicht mithilfe der Finiten-Elemente-Methode, sondern mit der Numerov-Methode durchführt, vgl. dazu auch [FROESE-FISCHER 1977].

$$\begin{aligned}
 V_{m_i}^{(0,0)}(z) &:= \langle 0m_i | \frac{-2Z}{|\mathbf{r}|} | 0m_i \rangle \\
 &= -2Z \int \frac{\Phi_{0m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \Phi_{0m_i}(\mathbf{r}^\perp)}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r}^\perp
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
 U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) &:= {}^{(1)}\langle 0m_i | {}^{(2)}\langle 0m_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | 0m_i \rangle^{(1)} | 0m_j \rangle^{(2)} \\
 &= 2 \iint \frac{\Phi_{0m_i}^*(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{0m_j}^*(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{0m_i}(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{0m_j}(\mathbf{r}_2^\perp)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1^\perp d\mathbf{r}_2^\perp
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

$$\begin{aligned}
 A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) &:= {}^{(1)}\langle 0m_i | {}^{(2)}\langle 0m_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | 0m_i \rangle^{(2)} | 0m_j \rangle^{(1)} \\
 &= 2 \iint \frac{\Phi_{0m_i}^*(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{0m_j}^*(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{0m_i}(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{0m_j}(\mathbf{r}_1^\perp)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1^\perp d\mathbf{r}_2^\perp.
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

Der Magnetfeldstärke-Parameter β ist in den effektiven Potentialen in Form der Längenskalierung der z -Koordinaten enthalten: Sie ist durch das Verhältnis von Larmor-Radius und Bohr-Radius (atomare Längeneinheit) gegeben, $a_L = 1/\sqrt{\beta}$, so dass sich folgende Skalierungseigenschaft bzgl. β ergibt:

$$V_{m_i}^{(0,0)}(z) \mapsto \sqrt{\beta} V_{m_i}^{(0,0)}(\sqrt{\beta} z) \tag{4.28}$$

$$U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) \mapsto \sqrt{\beta} U_{m_i m_j}^{(00,00)}(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2) \tag{4.29}$$

$$A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) \mapsto \sqrt{\beta} A_{m_i m_j}^{(00,00)}(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2). \tag{4.30}$$

Wenn die Potentiale für $\beta = 1$ vorliegen, folgen die Ausdrücke für $\beta \neq 1$ aus den Termen der rechten Seite. Die explizite Form der Potentiale ist Gegenstand von Kap. 5. Im Anhang der Dissertation [PRÖSCHEL 1982] ist der wesentliche Teil der Rechnung explizit enthalten.

In Anlehnung an die nützliche Schreibweise aus [PRÖSCHEL 1982] und [PRÖSCHEL et al. 1982] folgt eine übersichtlichere Darstellung der Hartree-Fock-Gleichungen durch die Definition der Integralfunktionen

$$Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1) := \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_j \nu_j}(z_2) U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \tag{4.31}$$

$$X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1) := \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \tag{4.32}$$

für die Integrale über das direkte Elektron-Elektron-Potential und das Elektron-Elektron-Austauschpotential:

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}^{(0,0)}(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) \right] g_{m_i \nu_i}(z) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{m_j \nu_j}(z) X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) \quad (4.33)$$

Im N -Elektronen-Atom sind diese Gleichungen selbstkonsistent für jedes Elektron mit den Quantenzahlen (m_i, ν_i) zu lösen. Die Summationen über die Integralfunktionen repräsentieren die Coulomb-Wechselwirkung mit den anderen Elektronen mit den Quantenzahlen (m_j, ν_j) .

4.2.2 Paritätseigenschaft

Weil die z -Parität

$$g_{m_i \nu_i}(-z) = (-1)^{\nu_i} g_{m_i \nu_i}(z) \quad (4.34)$$

eine Symmetrie des Systems und damit der longitudinalen Wellenfunktionen ist, können alle Integrationen auf Integrale über der positiven z -Achse zurückgeführt werden. Dabei nutzt man die Tatsache, dass das effektive Elektron-Kern-Potential eine Funktion von $|z|$ und die beiden effektiven Elektron-Elektron-Potentiale Funktionen von $|z_1 - z_2|$ sind.

Die Integralfunktionen $Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z)$ sind immer gerade und lassen sich auf der positiven z -Achse allein bestimmen:

$$\begin{aligned} Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1) &= \int_{-\infty}^{\infty} (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \\ &= \int_0^{\infty} (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \\ &\quad + \int_0^{\infty} (g_{m_j \nu_j}(-z_2))^2 U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, -z_2) dz_2 \\ &= \int_0^{\infty} (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 \left[U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) + U_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, -z_2) \right] dz_2 \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$= Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(-z_1). \quad (4.36)$$

Auch die Integralfunktionen $X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z)$ können über der positiven z -Achse berechnet werden, allerdings ist ihre Parität entweder gerade oder ungerade:

$$\begin{aligned}
 X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1) &= \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \\
 &= \int_0^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) dz_2 \\
 &\quad + \int_0^{\infty} g_{m_j \nu_j}(-z_2) g_{m_i \nu_i}(-z_2) A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, -z_2) dz_2 \\
 &= \int_0^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_i \nu_i}(z_2) \left[A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, z_2) \right. \\
 &\quad \left. + (-1)^{\nu_i + \nu_j} A_{m_i m_j}^{(00,00)}(z_1, -z_2) \right] dz_2 \tag{4.37}
 \end{aligned}$$

$$= (-1)^{\nu_i + \nu_j} X_{m_i m_j}^{(00,00)}(-z_1). \tag{4.38}$$

Für die Integrale gerader Funktionen $G(z)$ gilt ganz allgemein

$$G(-z) = G(z) \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} G(z) dz = 2 \int_0^{\infty} G(z) dz \tag{4.39}$$

und diese Regel ist anwendbar auf die immer wieder auftretenden geraden Produkte von Funktionen:

$$G(z) = \begin{cases} g_{m_i \nu_i}(z) g_{m_i \nu_i}(z) \\ g_{m_i \nu_i}(z) \frac{d^2}{dz^2} g_{m_i \nu_i}(z) \\ g_{m_i \nu_i}(z) V_{m_i}^{(0,0)}(z) g_{m_i \nu_i}(z) \\ g_{m_i \nu_i}(z) Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) g_{m_i \nu_i}(z) \\ g_{m_j \nu_j}(z) X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) g_{m_i \nu_i}(z). \end{cases} \tag{4.40}$$

4.2.3 Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung

Die longitudinale Hartree-Fock-Gleichung

$$\underbrace{\left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}^{(0,0)}(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) \right]}_{c_i(z)} g_i(z) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_j(z) \underbrace{X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z)}_{h_i(z)} \tag{4.41}$$

hat bereits die Form der inhomogenen verallgemeinerten Helmholtzgleichung aus dem Abschn. 3.1:

$$-g_i''(z) + c_i(z) g_i(z) = h_i(z). \quad (4.42)$$

Für jedes Elektron i gehen also die „Inhomogenität“ $h_i(z)$ und die „verallgemeinerte Konstante“ $c_i(z)$ in die Finite-Elemente-Gleichungen ein:

$$h_i(z) := \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_j(z) X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z), \quad (4.43)$$

$$c_i(z) := V_{m_i}^{(0,0)}(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z). \quad (4.44)$$

Zur Anwendung der Finiten-Elemente-Methode ist der Übergang zu einem endlichdimensionalen Teilraum nötig. Dazu wird die z -Achse in M finite Elemente geteilt und mit dem dadurch entstehenden Knotenvektor $M + K - 1$ B-Splines der Ordnung K definiert.¹ Die longitudinalen Wellenfunktionen können nun nach B-Splines entwickelt werden:

$$g_i(z) = \sum_{k=1}^{M+K-1} \alpha_{ik} B_k(z). \quad (4.45)$$

Für jedes Elektron i ergibt sich aus den B-Splines und den Linearformen der Finite-Elemente-Methode eine Systemmatrix \mathcal{A}_i und ein Systemvektor \mathbf{b}_i :

$$a_i(B_k, B_l) := \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} B_k'(z) B_l'(z) + c_i(z) B_k(z) B_l(z) dz \right] =: (\mathcal{A}_i^{\text{ad}})_{kl} \quad (4.46)$$

$$\text{und } l_i(B_k) := \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} h_i(z) B_k(z) dz \right] =: (\mathbf{b}_i^{\text{ad}})_k. \quad (4.47)$$

Die Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichungen sind ein System aus N linearen Gleichungssystemen (LGS) für die $M + K - 1$ Koeffizienten der B-Spline-Entwicklung:

$$\boxed{\mathcal{A}_i^{\text{ad}} \boldsymbol{\alpha}_i^{\text{ad}} = \mathbf{b}_i^{\text{ad}} \quad \text{LGS für } i = 1, \dots, N.} \quad (4.48)$$

¹ Vgl. Abschn. 3.2.

Beginnend bei einer Startwellenfunktion werden die Gleichungen (4.48) für jedes Elektron iterativ gelöst. Nach jeder Iteration bestimmt die Energie des errechneten Zustands die Konvergenz der Iteration.

4.2.4 Energiegleichung

Multiplikation und anschließende Integration der Hartree-Fock-Gleichungen führen für jedes Elektron zur Energiegleichung:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i\nu_i}(z) \left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}^{(0,0)}(z) \right] g_{m_i\nu_i}(z) dz \\ &\quad + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i\nu_i}(z) Y_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) g_{m_i\nu_i}(z) dz \\ &\quad - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j\nu_j}(z) X_{m_i m_j}^{(00,00)}(z) g_{m_i\nu_i}(z) dz \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$= \epsilon_i^{(KV)} + \epsilon_i^{(U)} + \epsilon_i^{(A)}. \quad (4.50)$$

Die Eielektronen-Energie ϵ_i setzt sich aus den Beiträgen der kinetischen Energie und des effektiven Elektron-Kern-Potentials $\epsilon_i^{(KV)}$, des direkten Elektron-Elektron-Potentials $\epsilon_i^{(U)}$ und des Elektron-Elektron-Austauschpotentials $\epsilon_i^{(A)}$ zusammen.

Die repulsive Elektron-Elektron-Wechselwirkung liefert einen positiven, deren Austausch-Wechselwirkung (eigentlich handelt es sich um den Austauschterm der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) einen negativen Beitrag:

$$\epsilon_i < 0, \quad \epsilon_i^{(KV)} < 0, \quad \epsilon_i^{(U)} > 0, \quad \epsilon_i^{(A)} < 0 \quad . \quad (4.51)$$

Aus den Beiträgen der Eielektronen-Energie ergibt sich nach Abzug der halben Wechselwirkungsenergie die Gesamtenergie:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(KV)} + \frac{1}{2} \left(\epsilon_i^{(U)} + \epsilon_i^{(A)} \right). \quad (4.52)$$

Aus der Negativität des Beitrages der Austauschwechselwirkung folgt die Positivität der Bilinearform aus Gl. (4.46) und damit die Anwendbarkeit der Finiten-Elemente-Methode. Für ein Elektron i im Orbital (m_i, ν_i) ist der Wert der Bilinearform gerade gleich der negativen Austausch-Energie:

$$a_i(g_{m_i\nu_i}, g_{m_i\nu_i}) = -\epsilon_i + \epsilon_i^{(KV)} + \epsilon_i^{(U)} = -\epsilon_i^{(A)} > 0. \quad (4.53)$$

4.3 Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren

4.3.1 Entwicklung nach Landau-Zuständen

Die Landau-Amplituden werden in einer transversalen Rechnung bei eingefrorenen longitudinalen Wellenfunktionen bestimmt. Mit der Entwicklung nach den orthonormierten Landau-Zuständen

$$\begin{aligned}\psi_{m_i\nu_i}(\rho, \varphi, z) &= \sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} \Phi_{n_i m_i}(\rho, \varphi) g_{m_i \nu_i}(z) \\ &= g_{m_i \nu_i}(z) \sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} \Phi_{n_i m_i}(\rho, \varphi)\end{aligned}\quad (4.54)$$

$$= \langle \mathbf{r} | m_i \nu_i \rangle \quad (4.55)$$

sind die Voraussetzungen (Gl.(4.13)) für das Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren erfüllt. Denn für die Eielektronen-Zustände

$$|m_i \nu_i\rangle = \sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} |n_i m_i \nu_i\rangle \quad (4.56)$$

gilt wegen der Orthogonalität der Landau-Zustände in der Landau-Quantenzahl n_i und der Normierung der longitudinalen Wellenfunktionen $g_{m_i \nu_i}(z)$

$$\langle n_i m_i \nu_i | n'_i m_i \nu_i \rangle = \delta_{n_i n'_i} \quad \text{und} \quad \sum_{n_i=0}^{N_L} |t_{n_i m_i \nu_i}|^2 = 1. \quad (4.57)$$

4.3.2 Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung

Die Fockmatrix für das i -te Elektron mit den Quantenzahlen (m_i, ν_i) ergibt sich aus dem Fockoperator \hat{F} und den Basiszuständen $|n_i m_i \nu_i\rangle$ der einzelnen Landau-Kanäle:

$$\begin{aligned}\langle n_i m_i \nu_i | \hat{F} | n'_i m_i \nu_i \rangle &= F_{n_i n'_i} \\ &= {}^{(1)}\langle n_i m_i \nu_i | \hat{h}^{(1)} | n'_i m_i \nu_i \rangle^{(1)} \\ &\quad + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N {}^{(1)}\langle n_i m_i \nu_i | {}^{(2)}\langle m_j \nu_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | m_j \nu_j \rangle^{(2)} | n'_i m_i \nu_i \rangle^{(1)} \\ &\quad - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N {}^{(1)}\langle n_i m_i \nu_i | {}^{(2)}\langle m_j \nu_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | m_j \nu_j \rangle^{(1)} | n'_i m_i \nu_i \rangle^{(2)}.\end{aligned}\quad (4.58)$$

Dabei ist $\hat{h}^{(1)}$ die Summe der Eielektronen-Anteile des Hamiltonoperators aus Gl. (4.18). Die Hartree-Fock-Summation der Zweiteilchen-Terme erstreckt sich über alle anderen Elektronen der Konfiguration. Dabei treten wie im letzten Abschnitt (Gleichungen (4.25), (4.26) und (4.27)) effektive Coulomb-Potentiale auf – nun werden aber nicht nur die adiabatischen Potentiale für $n = 0$ benötigt, sondern auch die nichtadiabatischen Verallgemeinerungen in den höheren Landau-Kanälen $n > 0$:

$$\begin{aligned} V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) &:= \langle n_i m_i | \frac{-2Z}{|\mathbf{r}|} | n'_i m_i \rangle \\ &= -2 Z \int \frac{\Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp)}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r}^\perp \end{aligned} \quad (4.59)$$

$$\begin{aligned} U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) &:= {}^{(1)} \langle n_i m_i | {}^{(2)} \langle n_j m_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | n'_i m_i \rangle^{(1)} | n'_j m_j \rangle^{(2)} \\ &= 2 \iint \frac{\Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{n_j m_j}^*(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{n'_j m_j}(\mathbf{r}_2^\perp)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1^\perp d\mathbf{r}_2^\perp \end{aligned} \quad (4.60)$$

$$\begin{aligned} A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) &:= {}^{(1)} \langle n_i m_i | {}^{(2)} \langle n_j m_j | \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | n'_i m_i \rangle^{(2)} | n'_j m_j \rangle^{(1)} \\ &= 2 \iint \frac{\Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}_1^\perp) \Phi_{n_j m_j}^*(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}_2^\perp) \Phi_{n'_j m_j}(\mathbf{r}_1^\perp)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1^\perp d\mathbf{r}_2^\perp. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Wie im adiabatischen Fall, gelten auch hier dieselben Beziehungen (Gleichungen (4.28), (4.29) und (4.30)) für die Skalierungen des Feldstärkeparameters β :

$$V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) \mapsto \sqrt{\beta} V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(\sqrt{\beta} z) \quad (4.62)$$

$$U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \mapsto \sqrt{\beta} U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2) \quad (4.63)$$

$$A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \mapsto \sqrt{\beta} A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2). \quad (4.64)$$

Die Matrizen für das i -te Elektron setzen sich additiv aus den fünf Anteilen der Hartree-Fock-Gleichung zusammen. Für die einzelnen Matrixelemente gilt also

$$F_{n_i n'_i} = F_{n_i n'_i}^{(\text{TS})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{K})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{V})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{U})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{A})}, \quad (4.65)$$

was in Matrixschreibweise

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^{(\text{TS})} + \mathcal{F}^{(\text{K})} + \mathcal{F}^{(\text{V})} + \mathcal{F}^{(\text{U})} + \mathcal{F}^{(\text{A})} \quad (4.66)$$

bedeutet. Dabei sind die ersten drei Summanden die Matrixelemente aus den Eielektronen-Termen des Fockoperators und damit gegeben durch

$$F_{n_i n'_i}^{(\text{TS})} = 4\beta n_i \cdot \delta_{n_i n'_i} \quad (4.67)$$

$$F_{n_i n'_i}^{(\text{K})} = - \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z) \frac{d^2}{dz^2} g_{m_i \nu_i}(z) dz \cdot \delta_{n_i n'_i} \quad (4.68)$$

$$F_{n_i n'_i}^{(\text{V})} = \int_{-\infty}^{\infty} (g_{m_i \nu_i}(z))^2 V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) dz, \quad (4.69)$$

wobei $\mathcal{F}^{(\text{TS})}$ die kombinierte transversale und Spin-Energie, $\mathcal{F}^{(\text{K})}$ die longitudinale kinetische Energie und $\mathcal{F}^{(\text{V})}$ die Coulomb-Energie im Kernfeld repräsentieren.

Die Berechnung der Zweiteilchen-Fockmatrixelemente ist wesentlich aufwendiger, weil über die anderen Elektronen und deren Landau-Kanäle zu summieren ist. In diesen Termen tritt auch die für jede Hartree-Fock-Theorie typische rekursive Abhängigkeit der Lösungsgleichung von der Lösung – also hier von den Landau-Amplituden – auf. Die direkte Coulomb-Energie des i -ten Elektrons im Feld anderen Elektronen liefert die Fockmatrix $F^{(\text{U})}$:

$$\begin{aligned} F_{n_i n'_i}^{(\text{U})} &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq i}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \langle n_i m_i \nu_i |^{(1)} \langle n_j m_j \nu_j | \cdot \\ &\quad \cdot \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |n'_j m_j \nu_j \rangle^{(2)} |n'_i m_i \nu_i \rangle^{(1)} \\ &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq i}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (g_{m_i \nu_i}(z_1))^2 (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 \cdot \\ &\quad \cdot U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) dz_1 dz_2. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Ganz analog wird der Beitrag der Austausch-Energie $\mathcal{F}^{(\text{A})}$ gebildet, wobei das negative Vorzeichen aus dem Fockoperator bereits in die Definition der Fockmatrixelemente eingeht:

$$\begin{aligned}
 F_{n_i n'_i}^{(A)} &= - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j, n'_j \leq N_L}} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \langle n_i m_i \nu_i |^{(1)} \langle n_j m_j \nu_j | \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |n'_j m_j \nu_j\rangle^{(1)} |n'_i m_i \nu_i\rangle^{(2)} \\
 &= - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j, n'_j \leq N_L}} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z_1) g_{m_j \nu_j}(z_2) \cdot \\
 &\quad \cdot g_{m_j \nu_j}(z_1) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) dz_1 dz_2. \quad (4.71)
 \end{aligned}$$

Bei allen Integrationen über der z -Achse können die Paritätseigenschaften aus Abschn. 4.2.2 genutzt werden. Die Überlegungen zur z -Parität der effektiven Potentiale gelten unverändert auch für den nichtadiabatischen Fall.

Eine Iteration der transversale Rechnung besteht nun für das i -te Elektron aus zwei Schritten: Dem Aufbau der Fockmatrix gemäß

$$\mathcal{F}_i = \mathcal{F}_i^{(\text{TS})} + \mathcal{F}_i^{(\text{K})} + \mathcal{F}_i^{(\text{V})} + \mathcal{F}_i^{(\text{U})} + \mathcal{F}_i^{(\text{A})} \quad (4.72)$$

und der Lösung des dem Fockoperator zugeordneten Eigenwertproblems (EWP). Letzteres ist die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung

$$\boxed{\mathcal{F}_i \mathbf{t}_i = \epsilon_i \mathbf{t}_i \quad \text{EWP} \quad \text{für} \quad i = 1, \dots, N.} \quad (4.73)$$

Der Eigenvektor zum niedrigsten Eigenwert ϵ_i liefert den neuen Landau-Amplitudenvektor \mathbf{t}_i für die Fockmatrix \mathcal{F}_i der folgenden Iteration. In der ersten Iteration beginnt das Verfahren mit dem adiabatischen Amplitudenvektor $\mathbf{t}_i = \mathbf{t}^{\text{ad}} = (1, 0, \dots, 0)$ für alle Elektronen i .

4.3.3 Energiegleichung

Die Hartree-Fock-Roothaan-Iterationen werden bis zur Konvergenz der Gesamtenergie wiederholt. Wie in der longitudinalen Rechnung liefert die Integration der Hartree-Fock-Gleichungen die Einteilchen-Energien, aus deren Summe – nach Subtraktion der halben Wechselwirkungsenergien – die Gesamtenergie folgt. Weil die Integration wieder auf die Fockmatrizen führt, ergibt sich:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} \left(F_{n_i n'_i}^{(\text{TS})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{K})} + F_{n_i n'_i}^{(\text{V})} + \frac{1}{2} F_{n_i n'_i}^{(\text{U})} + \frac{1}{2} F_{n_i n'_i}^{(\text{A})} \right) \quad (4.74)$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(\text{TS})} + \epsilon_i^{(\text{K})} + \epsilon_i^{(\text{V})} + \frac{1}{2} \epsilon_i^{(\text{U})} + \frac{1}{2} \epsilon_i^{(\text{A})}. \quad (4.75)$$

Im Gegensatz zur adiabatischen longitudinalen Energiegleichung berücksichtigt die transversale Energiegleichung die Amplituden der höheren Landau-Zustände.

4.4 Allgemeines Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren

4.4.1 Selbstkonsistenz des Gesamtverfahrens

Bis hierher besteht das Hartree-Fock-Verfahren aus zwei getrennten Teilen: Einer adiabatischen Bestimmung der longitudinalen Wellenfunktionen (Adiabatisches HFFE-Verfahren) und einer zweiten Rechnung, in der die Landau-Amplituden auf der Grundlage der adiabatischen longitudinalen Wellenfunktionen berechnet werden (HFR-Verfahren). Das Gesamtverfahren wird selbstkonsistent, wenn die longitudinale Rechnung die Landau-Amplituden der transversalen Rechnung berücksichtigt (Allgemeines HFFE-Verfahren).

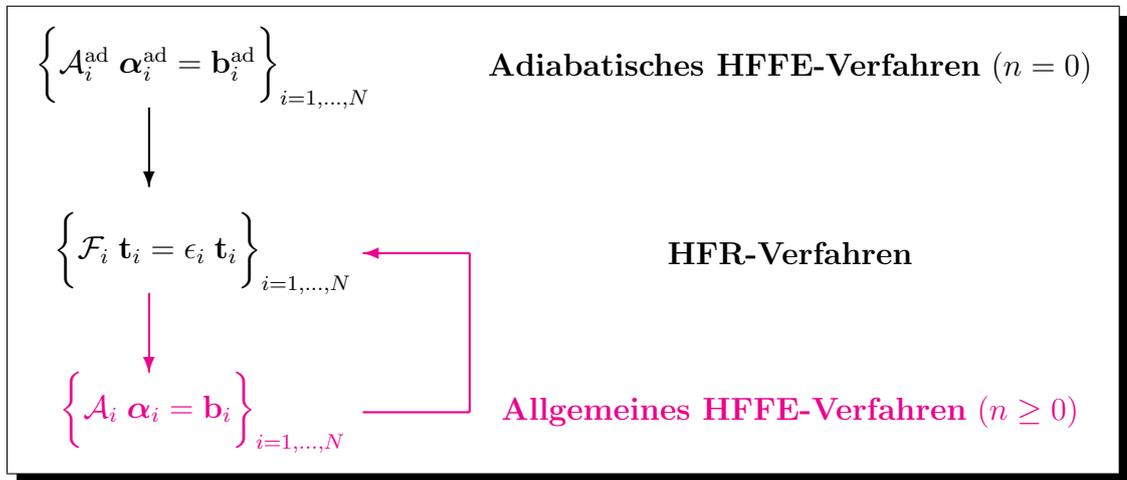


Abb. 4.1: Ablaufdiagramm eines selbstkonsistenten Gesamtverfahrens

Abbildung 4.1 zeigt das Ablaufdiagramm der bisher entwickelten Teilverfahren (schwarz) und das noch fehlende allgemeine HFFE-Verfahren (magenta). Mit ihm ist eine selbstkonsistente Lösung möglich, wenn mit den neu berechneten (nichtadiabatischen) longitudinalen Wellenfunktionen erneut eine transversale HFR-Rechnung durchgeführt wird.

Nach wenigen Wiederholungen dieser Art konvergieren das HFFE-Verfahren und das HFR-Verfahren gegen eine Lösung minimaler Energie.

4.4.2 Variationsrechnung

Die allgemeine Variationsgleichung (4.9) für das Energiefunktional der Hartree-Fock-Theorie ist im Ortsraum

$$\delta\langle\Psi, \hat{H}\Psi\rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \delta\langle\psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}), \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r})\rangle = 0. \quad (4.76)$$

Im Lösungsansatz (Gl. (4.1)) der longitudinalen Wellenfunktion seien die transversalen Landau-Amplituden fest vorgegeben, werden also nicht variiert:

$$\psi_{m_i\nu_i}(\rho, \varphi, z) = g_{m_i\nu_i}(z) \sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} \Phi_{n_i m_i}(\rho, \varphi). \quad (4.77)$$

Mit dem Hamiltonoperator (vgl. Gl. (4.18) bzw. Gl. (2.6)) des N -Elektronen-Atoms

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{\text{TS}}^{(i)} + \hat{h}_{\text{K}}^{(i)} + \hat{h}_{\text{V}}^{(i)} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.78)$$

ist das Energiefunktional gleich

$$\begin{aligned} \langle\Psi, \hat{H}\Psi\rangle &= \sum_{i=1}^N \int \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}) \left(\hat{h}_{\text{TS}}^{(1)} + \hat{h}_{\text{K}}^{(1)} + \hat{h}_{\text{V}}^{(1)} \right) \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^N \iint \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{m_j\nu_j}^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}_1) \psi_{m_j\nu_j}(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^N \iint \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{m_j\nu_j}^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}_2) \psi_{m_j\nu_j}(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Weil die Amplituden nicht variiert werden, vereinfachen sich die Ausdrücke bereits vor der Durchführung der Variation. So reduziert sich das Skalarprodukt der Normierungsnebenbedingung in Gl. (4.76) auf

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{m_i \nu_i}(\mathbf{r}), \psi_{m_i \nu_i}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle \cdot \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} \underbrace{\langle \Phi_{n_i m_i}(\mathbf{r}^\perp), \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp) \rangle}_{=\delta_{n_i n'_i}} \\
 &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle \cdot \underbrace{\sum_{n_i=0}^{N_L} (t_{n_i m_i \nu_i})^2}_{=1} \\
 &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle
 \end{aligned} \tag{4.80}$$

und damit auf das gewöhnliche longitudinale Skalarprodukt. Ebenso ist das Funktional des transversalen und Spin-Anteils, das aus dem Einelektronen-Hamiltonoperator $\hat{h}_{\text{TS}}^{(1)}$ gebildet wird, proportional zum longitudinalen Skalarprodukt:

$$\begin{aligned}
 &\int \psi_{m_i \nu_i}^*(\mathbf{r}) \hat{h}_{\text{TS}}^{(1)} \psi_{m_i \nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle \cdot \\
 &\quad \cdot \int \left(\sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i} \Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \right) \underbrace{\hat{h}_{\text{TS}}^{(1)} \left(\sum_{n'_i=0}^{N_L} t_{n'_i m_i \nu_i} \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp) \right)}_{=\sum_{n'_i} (4\beta n'_i) t_{n'_i m_i \nu_i} \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp)} \, d\mathbf{r}^\perp \\
 &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle \cdot \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} (4\beta n'_i) \underbrace{\int \Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp) \, d\mathbf{r}^\perp}_{=\delta_{n_i n'_i}} \\
 &= \langle g_{m_i \nu_i}(z), g_{m_i \nu_i}(z) \rangle \cdot \underbrace{4\beta \sum_{n_i=0}^{N_L} (t_{n_i m_i \nu_i})^2 n_i}_{=:\epsilon_i^{(\text{TS})}}.
 \end{aligned} \tag{4.81}$$

Hierbei ist $\epsilon_i^{(\text{TS})}$ wieder der im letzten Abschnitt definierte transversale und Spin-Beitrag zur Einelektronen-Energie aus Gl. (4.75). Im Falle der traditionellen adiabatischen Näherung folgt $\epsilon_i^{(\text{TS})} \rightarrow 0$. Im Funktional der longitudinalen kinetischen Energie fallen die Landau-Amplituden ganz heraus:

$$\begin{aligned}
 & \int \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}) \hat{h}_K^{(1)} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= - \int \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= - \int g_{m_i\nu_i}(z) \frac{d^2}{dz^2} g_{m_i\nu_i}(z) \, dz \cdot \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} \underbrace{\int \Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp) \, d\mathbf{r}^\perp}_{=\delta_{n_i n'_i}} \\
 &= - \int g_{m_i\nu_i}(z) \frac{d^2}{dz^2} g_{m_i\nu_i}(z) \, dz \cdot \sum_{n_i=0}^{N_L} (t_{n_i m_i \nu_i})^2 \\
 &= - \int g_{m_i\nu_i}(z) \frac{d^2}{dz^2} g_{m_i\nu_i}(z) \, dz \\
 &= \langle g_{m_i\nu_i}(z), -\frac{d^2}{dz^2} g_{m_i\nu_i}(z) \rangle. \tag{4.82}
 \end{aligned}$$

Hingegen legt das Funktional der potentiellen Coulomb-Energie im Kernfeld die Neudefinition des entsprechenden effektiven Potentials nahe:

$$\begin{aligned}
 & \int \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}) \hat{h}_V^{(1)} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= \int \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}) \frac{-2Z}{|\mathbf{r}|} \psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
 &= \int (g_{m_i\nu_i}(z))^2 \left(\sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} \Phi_{n_i m_i}^*(\mathbf{r}^\perp) \right) \frac{-2Z}{|\mathbf{r}|} \left(\sum_{n'_i=0}^{N_L} t_{n'_i m_i \nu_i} \Phi_{n'_i m_i}(\mathbf{r}^\perp) \right) \, d\mathbf{r} \\
 &= \int (g_{m_i\nu_i}(z))^2 \underbrace{\left(\sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) \right)}_{=: V_{m_i}(z)} \, dz \\
 &= \langle g_{m_i\nu_i}(z), V_{m_i}(z) g_{m_i\nu_i}(z) \rangle. \tag{4.83}
 \end{aligned}$$

Im effektiven Potential $V_{m_i}(z)$ werden die Beiträge der Landau-Kanäle entsprechend ihrer Amplituden berücksichtigt. Im Falle der adiabatischen Näherung gilt $V_{m_i}(z) \rightarrow V_{m_i}^{(0,0)}(z)$. Ganz analog erfolgt die Berechnung der Zweielektronen-Funktionale. Das Funktional der direkten Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist

$$\begin{aligned}
 & \iint \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{m_j\nu_j}^*(\mathbf{r}_2)\frac{2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}_1)\psi_{m_j\nu_j}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \iint (g_{m_i\nu_i}(z_1))^2(g_{m_j\nu_j}(z_2))^2 \cdot \\
 & \quad \cdot \underbrace{\left(\sum_{n_i,n'_i,n_j,n'_j=0}^{N_L} t_{n_im_i\nu_i}t_{n'_im_i\nu_i}t_{n_jm_j\nu_j}t_{n'_jm_j\nu_j}U_{m_im_j}^{(n_in_j,n'_in'_j)}(z_1,z_2) \right)}_{=:U_{m_im_j}(z_1,z_2)} dz_1 dz_2 \\
 &= \langle g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2), U_{m_im_j}(z_1,z_2)g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2) \rangle, \tag{4.84}
 \end{aligned}$$

und das entsprechende Funktional der Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 & \iint \psi_{m_i\nu_i}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{m_j\nu_j}^*(\mathbf{r}_2)\frac{2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\psi_{m_i\nu_i}(\mathbf{r}_2)\psi_{m_j\nu_j}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \iint g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2)g_{m_j\nu_j}(z_1)g_{m_i\nu_i}(z_2) \cdot \\
 & \quad \cdot \underbrace{\left(\sum_{n_i,n'_i,n_j,n'_j=0}^{N_L} t_{n_im_i\nu_i}t_{n'_im_i\nu_i}t_{n_jm_j\nu_j}t_{n'_jm_j\nu_j}A_{m_im_j}^{(n_in_j,n'_in'_j)}(z_1,z_2) \right)}_{=:A_{m_im_j}(z_1,z_2)} dz_1 dz_2 \\
 &= \langle g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2), A_{m_im_j}(z_1,z_2)g_{m_i\nu_i}(z_2)g_{m_j\nu_j}(z_1) \rangle. \tag{4.85}
 \end{aligned}$$

In beiden Fällen gelangt man durch Neudefinition der effektiven Potentiale zu Funktionalen, die dieselbe Form haben wie im adiabatischen Fall. Auch hier gilt adiabatisch $U_{m_im_j}(z_1,z_2) \rightarrow U_{m_im_j}^{(00,00)}(z_1,z_2)$ und $A_{m_im_j}(z_1,z_2) \rightarrow A_{m_im_j}^{(00,00)}(z_1,z_2)$. Damit reduziert sich die Variation des Energiefunktional auf den Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \delta\langle\Psi, \hat{H}\Psi\rangle &= \delta \left[\sum_{i=1}^N \langle g_{m_i\nu_i}(z), (\epsilon_i^{(\text{TS})} - \frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}(z)) g_{m_i\nu_i}(z) \rangle \right] \\
 &+ \frac{1}{2} \delta \left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_1), U_{m_im_j}(z_1,z_2)g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2) \rangle \right] \\
 &- \frac{1}{2} \delta \left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2), A_{m_im_j}(z_1,z_2)g_{m_i\nu_i}(z_2)g_{m_j\nu_j}(z_1) \rangle \right]. \tag{4.86}
 \end{aligned}$$

Er ist äquivalent zu den Ausdrücken der adiabatischen Rechnung¹ und unterscheidet sich nur in der zusätzlichen festen (transversalen) Energie $\epsilon_i^{(\text{TS})}$ und in der Neudefinition der effektiven Potentiale unter Berücksichtigung der eingefrorenen Landau-Amplituden. Die Durchführung der Variation auf der adjungierten (linken) Seite in den Skalarprodukten des Energiefunktional führt auf

$$\begin{aligned}
 \delta\langle\Psi, \hat{H}\Psi\rangle &= \sum_{i=1}^N \langle\delta g_{m_i\nu_i}(z), (\epsilon_i^{(\text{TS})} - \frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}(z)) g_{m_i\nu_i}(z)\rangle \\
 &+ \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^N \langle\delta g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2), U_{m_im_j}(z_1, z_2)g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2)\rangle \\
 &- \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^N \langle\delta g_{m_i\nu_i}(z_1)g_{m_j\nu_j}(z_2), A_{m_im_j}(z_1, z_2)g_{m_i\nu_i}(z_2)g_{m_j\nu_j}(z_1)\rangle, \quad (4.87)
 \end{aligned}$$

wobei der Faktor 2 in den Zweielektronen-Skalarprodukten berücksichtigt, dass über alle Orbitale summiert wird und in der Variation der Zweielektronen-Zustände jedes Orbital doppelt auftritt. Für die Variationsgleichung mit Nebenbedingung erhält man nach Ausführung der Skalarprodukte:

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{i=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta g_{m_i\nu_i}(z) \left[\epsilon_i^{(\text{TS})} - \frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}(z) - \epsilon_i \right] g_{m_i\nu_i}(z) dz \right. \\
 &+ \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} \delta g_{m_i\nu_i}(z) g_{m_i\nu_i}(z) Y_{m_im_j}(z) dz \\
 &\left. - \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} \delta g_{m_i\nu_i}(z) g_{m_j\nu_j}(z) X_{m_im_j}(z) dz \right]. \quad (4.88)
 \end{aligned}$$

Dabei werden hier – ganz analog zum adiabatischen Fall – die Integralfunktionen $Y_{m_im_j}(z)$ und $X_{m_im_j}(z)$ eingeführt. Weil die Integralgleichung für alle Variationen $\delta g_{m_i\nu_i}(z)$ gültig sein soll, verschwinden bereits die Beiträge aller Summanden in den äußeren eckigen Klammern ohne Integration und Multiplikation mit der variierten Funktion.

¹ Vgl. dazu [KLEWS 2003] und [PRÖSCHEL 1982].

4.4.3 Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung und Energiegleichung

Mit den Erkenntnissen des letzten Abschnitts folgt also für die longitudinale Hartree-Fock-Gleichung bei eingefrorenen beliebigen Landau-Amplituden:

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + \epsilon_i^{(\text{TS})} + V_{m_i}(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{m_i m_j}(z) \right] g_{m_i \nu_i}(z) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{m_j \nu_j}(z) X_{m_i m_j}(z). \quad (4.89)$$

Die in der Gleichung auftretenden Funktionen enthalten die festen Landau-Amplituden und konvergieren im adiabatischen Grenzfall gegen die entsprechenden im Abschn. 4.2 definierten adiabatischen Pendanten:

$$Y_{m_i m_j}(z_1) := \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_j \nu_j}(z_2) U_{m_i m_j}(z_1, z_2) dz_2 \quad (4.90)$$

$$X_{m_i m_j}(z_1) := \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}(z_1, z_2) dz_2 \quad (4.91)$$

$$U_{m_i m_j}(z_1, z_2) := \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \quad (4.92)$$

$$A_{m_i m_j}(z_1, z_2) := \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \quad (4.93)$$

$$V_{m_i}(z) := \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) \quad (4.94)$$

$$\epsilon_i^{(\text{TS})} := 4\beta \sum_{n_i=0}^{N_L} (t_{n_i m_i \nu_i})^2 n_i. \quad (4.95)$$

In der Energiegleichung ist die zusätzliche transversale Energie $\epsilon^{(\text{TS})}$ der höheren Landau-Kanäle zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_i &= \epsilon_i^{(\text{TS})} + \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z) \left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_{m_i}(z) \right] g_{m_i \nu_i}(z) dz \\
 &\quad + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z) Y_{m_i m_j}(z) g_{m_i \nu_i}(z) dz \\
 &\quad - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_j \nu_j}(z) X_{m_i m_j}(z) g_{m_i \nu_i}(z) dz
 \end{aligned} \tag{4.96}$$

$$= \epsilon_i^{(\text{TS})} + \epsilon_i^{(\text{KV})} + \epsilon_i^{(\text{U})} + \epsilon_i^{(\text{A})}. \tag{4.97}$$

Das Konvergenzkriterium des allgemeinen Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahrens bezieht sich auf die Gesamtenergie des Atoms:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(\text{TS})} + \epsilon_i^{(\text{KV})} + \frac{1}{2} \left(\epsilon_i^{(\text{U})} + \epsilon_i^{(\text{A})} \right). \tag{4.98}$$

Die allgemeine Hartree-Fock-Gleichung führt wie im adiabatischen Fall direkt auf die Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung: Sie hat die Form einer inhomogenen verallgemeinerten Helmholtzgleichung (Gl. (4.42)). Nach den Neudefinitionen

$$h_i(z) := \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_j(z) X_{m_i m_j}(z) \tag{4.99}$$

$$c_i(z) := \epsilon^{(\text{TS})} + V_{m_i}(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{m_i m_j}(z) \tag{4.100}$$

der Inhomogenität und der „verallgemeinerten Konstanten“ in der Helmholtzgleichung und der Neudefinition der Bilinearform (Gl. (4.46)) und die Linearform (Gl. (4.47)) ergeben sich für jedes Elektron in der B-Spline-Basis eine Systemmatrix und ein Systemvektor:

$$(\mathcal{A}_i)_{kl} := \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} B'_k(z) B'_l(z) + c_i(z) B_k(z) B_l(z) dz \right] \tag{4.101}$$

$$(\mathbf{b}_i)_k := \sum_{m=1}^M \left[\int_{I_m} h_i(z) B_k(z) dz \right]. \tag{4.102}$$

Sie berücksichtigen den Einfluss der höheren Landau-Zustände. Die allgemeine Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung

$$\mathcal{A}_i \boldsymbol{\alpha}_i = \mathbf{b}_i \quad \text{LGS} \quad \text{für} \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.103)$$

reduziert sich im adiabatischen Grenzfall $t_i \rightarrow \mathbf{t}^{\text{ad}} = (1, 0, \dots, 0)$ für alle Elektronen i auf Gl.(4.48). Im numerischen Algorithmus wird das allgemeine Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren auch für den adiabatischen Spezialfall verwendet.

4.5 HFFER-Gesamtverfahren

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Ablauf des Gesamtverfahrens: Es beginnt mit der Berechnung geeigneter adiabatischer Startwellenfunktionen. Die B-Spline-Koeffizienten $\boldsymbol{\alpha}_i^{\text{start}}$ werden durch B-Spline-Interpolation aus Wasserstoff-Näherungslösungen errechnet. Mit festen adiabatischen Amplituden \mathbf{t}^{ad} erfolgt zunächst eine rein adiabatische longitudinale Rechnung. Nach erfolgter Energiekonvergenz liefert der Algorithmus die Lösungen des rein adiabatischen HFFEM-Verfahrens. Das HFFEM-Verfahren ist der „Vorläufer“ des hier vorgestellten Verfahrens; wichtige Teile des Programm-Codes¹ konnten übernommen werden. Bei nichtadiabatischer Rechnung werden daraus durch alternierende transversale HFR- und longitudinale HFFE-Rechnungen nach erfolgter Energiekonvergenz für jedes Elektron i ein selbstkonsistenter Satz von B-Spline-Koeffizienten und Landau-Amplituden $(\boldsymbol{\alpha}_i, \mathbf{t}_i)$ berechnet.

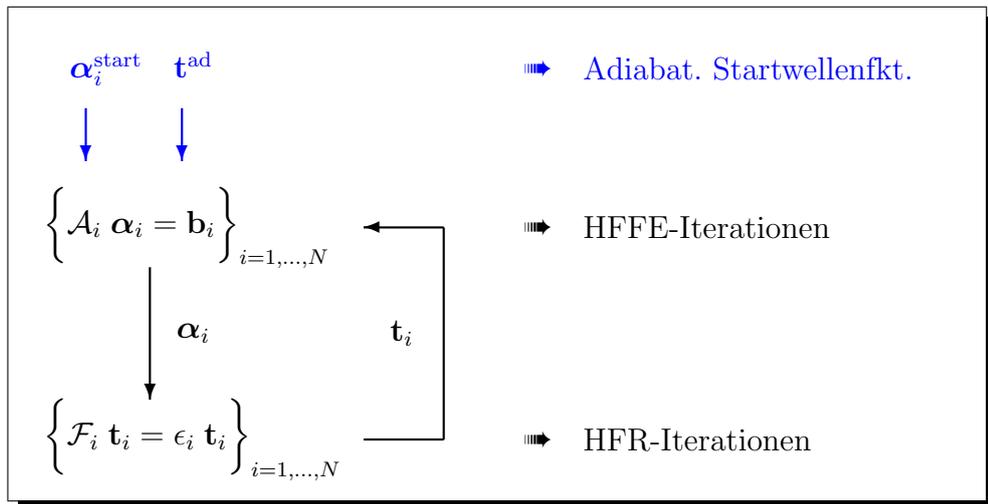


Abb. 4.2: Ablaufdiagramm des HFFER-Gesamtverfahrens

¹ Vgl. [KLEWS 2003].

Die Idee des Gesamtverfahrens beruht auf der Tatsache, dass eine abwechselnde Variation von Teilen der Parameter unter Konstanthaltung des jeweils anderen Teils äquivalent zu einer Variation aller Parameter ist. Im Folgenden soll das Gesamtverfahren mit „HFFER“ bezeichnet werden, was einer abkürzenden Schreibweise für die Kombination aus „HFFE“ und „HFR“ gleichkommt.

In Kap. 7 wird das bis hierher mathematisch-abstrakt gefasste HFFER-Verfahren zu einem programmierbaren HFFER-Algorithmus konkretisiert. Dazu ist aber zunächst eine leistungsfähiges Verfahren zur Berechnung der effektiven Potentiale notwendig, das Gegenstand des folgenden Kap. 5 ist.

5 Effektive Potentiale

Die Berechnung der effektiven Potentiale der Elektron-Kern- und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung erfolgt – bis auf geringfügige Modifikationen – durch die in [PRÖSCHEL et al. 1982] und [PRÖSCHEL 1982] vorgeschlagene Methode¹. Dazu bietet sich die Oszillator-Darstellung $|ns\rangle$ der Landau-Zustände an: Die transversalen Landau-Zustände werden durch zwei unabhängige Oszillator-Algebren dargestellt, deren Quantenzahlen n und s gerade die Landau-Quantenzahl n bzw. die „radiale Quantenzahl“ s sind. Die Differenz ergibt die magnetische Quantenzahl $m = n - s$. Im Anhang B werden einige Grundlagen zur Oszillator-Darstellung der Landau-Zustände zusammengefasst.

5.1 Elektron-Kern-Potentiale

Im Folgenden bezeichne $|ns\rangle$ einen Landau-Zustand. Der Larmor-Radius $a_L = 1/\sqrt{\beta}$ sei die Längeneinheit. Das effektive Elektron-Kern-Potential

$$\tilde{V}_{ss'}^{nn'}(z) := \langle ns | \frac{1}{|\mathbf{r}|} |n's'\rangle \quad (5.1)$$

ist wegen der Rotationssymmetrie des Coulomb-Potentials nur dann von Null verschieden, wenn die Magnetquantenzahl erhalten ist:

$$\tilde{V}_{ss'}^{nn'} \neq 0 \iff m = n - s = n' - s' = m' \quad (5.2)$$

Das adiabatische Elektron-Kern-Potential spielt eine zentrale Rolle und ergibt sich für $n = n' = 0$. Die verbleibende Quantenzahl $s = s' = -m = -m'$ ist die negative magnetische Quantenzahl des mit dem Kern wechselwirkenden Elektrons:

$$\tilde{V}_s(z) := \tilde{V}_{ss}^{00}(z) \quad (5.3)$$

Im Ortsraum sind die Landau-Zustände Produkte aus Exponential- und Laguerre-Funktionen:

$$\langle \mathbf{r}^\perp | ns \rangle = \Phi_{n,n-s}(\rho, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp[i(n-s)\varphi] I_{ns}(\rho^2). \quad (5.4)$$

Die orthonormierten Laguerre-Funktionen² werden dabei durch die Rodrigues-Formel oder äquivalent in polynomialer Schreibweise dargestellt:

¹ Vgl. ergänzend dazu [SIMOLA und VIRTAMO 1978] und [VIRTAMO 1976]. ² Vgl. Anh. C.

$$I_{ns}(x) = \frac{1}{\sqrt{n!s!}} \exp\left(\frac{x}{2}\right) x^{\frac{s-n}{2}} \frac{d^s}{dx^s} [x^n \exp(-x)] \quad (5.5)$$

$$= \sqrt{\frac{s!}{n!}} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \sum_{k=0}^{\min(s,n)} \frac{(-1)^{s-k}}{(s-k)!} \binom{n}{k} x^{\frac{n+s}{2}-k}. \quad (5.6)$$

Unter Ausnutzung der Laplace-Transformation kann das Coulomb-Potential als Integral der Besselfunktion J_0 dargestellt werden:¹

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} = \int_0^\infty \exp(-k|z|) J_0(k\rho) dk. \quad (5.7)$$

Mit der Beziehung von Sokolow und Ternow² für die Integrale über eine Bessel- (J_n) und zwei Laguerre-Funktionen (I_{ab})

$$\int_0^\infty I_{ab}(x) I_{cd}(x) J_{(a-b)-(c-d)}(2\sqrt{xy}) dx = I_{ac}(y) I_{bd}(y) \quad (5.8)$$

führt eine kurze Rechnung³ auf den Integral-Ausdruck

$$\tilde{V}_{ss'}^{nn'}(z) = \int_0^\infty \exp(-k|z|) I_{ss'}\left(\frac{k^2}{4}\right) I_{nn'}\left(\frac{k^2}{4}\right) dk. \quad (5.9)$$

Das adiabatische Elektron-Kern-Potential⁴ nimmt damit die Form

$$\tilde{V}_s(z) = \frac{2}{s!} \int_0^\infty \rho^{2s} \frac{\exp(-\rho^2)}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \rho d\rho \quad (5.10)$$

an. Es dient als „Basis“ einer Entwicklung aller anderen Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Potentiale. Für die allgemeinen Elektron-Kern-Potentiale führt der Entwicklungsansatz

$$\tilde{V}_{ss'}^{nn'}(z) = \sum_{r=|m|}^{n+n'-m} \tilde{b}(s, s', n, n'; r) \tilde{V}_r(z) \quad (5.11)$$

¹ Vgl. [GRADSHTEYN und RYZHIK 1965]. ² Vgl. [SOKOLOV und TERNOV 1968]. ³ Vgl. Anhang der Dissertation [PRÖSCHEL 1982]. ⁴ In Abschn. 5.2 folgt die numerische Auswertung dieses Integrals.

auf die Koeffizienten¹

$$\tilde{b}(s, s', n, n'; r) = \sqrt{\frac{s!s'!}{n!n'!}} \frac{(-1)^{r+|m|} r!}{(r+|m|)!} \sum_{\substack{k=0 \\ k+k'=r-|m|}}^n \sum_{k'=0}^{n'} \binom{n}{k} \binom{n'}{k'} \binom{r+|m|}{k+|m|}. \quad (5.12)$$

Die Summation erstreckt sich über alle r -Quantenzahlen $|m| \leq r \leq n + n' - m$ des adiabatischen Potentials² und die Koeffizienten enthalten die wesentliche Abhängigkeit von den Quantenzahlen n, n', s, s' . Es gibt zwei grundsätzliche Symmetrien, eine bezüglich der Vertauschung von n - und s -Quantenzahlen und eine bezüglich der Vertauschung von gestrichenen und ungestrichenen Quantenzahlen:

$$\tilde{V}_{ss'}^{nn'} = \tilde{V}_{nn'}^{ss'} = \tilde{V}_{n'n}^{s's} = \tilde{V}_{s's}^{n'n}. \quad (5.13)$$

Unter Berücksichtigung der Vorfaktoren, der Längeneinheit $a_L = 1/\sqrt{\beta}$ und der festen Magnetquantenzahl m können die in Kap. 4 definierten Elektron-Kern-Potentiale aus den oben entwickelten Potentialen berechnet werden. In Kap. 4 wurden die Potentiale „physikalisch“ mit festen Magnetquantenzahlen der beteiligten Elektronen definiert. Zur Unterscheidung tragen die in diesem Kapitel rein „mathematisch“ definierten Potentiale eine Tilde:

$$V_m^{(n,n')}(z) = -2Z\sqrt{\beta} \tilde{V}_{(n-m)(n'-m)}^{nn'}(\sqrt{\beta}z). \quad (5.14)$$

5.2 Adiabatisches Elektron-Kern-Potential

Das für die Entwicklung der effektiven Potentiale benötigte adiabatischen Elektron-Kern-Potential hat – wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt – die Form

$$\begin{aligned} \tilde{V}_s(z) &= \langle 0s | \frac{1}{|\mathbf{r}|} | 0s \rangle \\ &= \frac{2}{s!} \int_0^\infty \rho^{2s} \frac{\exp(-\rho^2)}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \rho \, d\rho \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$= \frac{1}{s!} \int_0^\infty \frac{x^s}{\sqrt{x + z^2}} \exp(-x) \, dx. \quad (5.16)$$

Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf des Potentials $V_s(z)$ für verschiedene Werte der Quantenzahl s . Für große z konvergiert das Potential asymptotisch gegen $1/z$. Aufgrund der Darstellung aus Gl. (5.16) bietet sich eine Gauß-Laguerre-Quadratur³ des Integrals an:

¹ Vgl. [PRÖSCHEL et al. 1982]. ² Gemeint ist damit das Elektron-Kern-Potential für den adiabatischen Fall $n = n' = 0$. ³ Vgl. Abschn. 3.3.

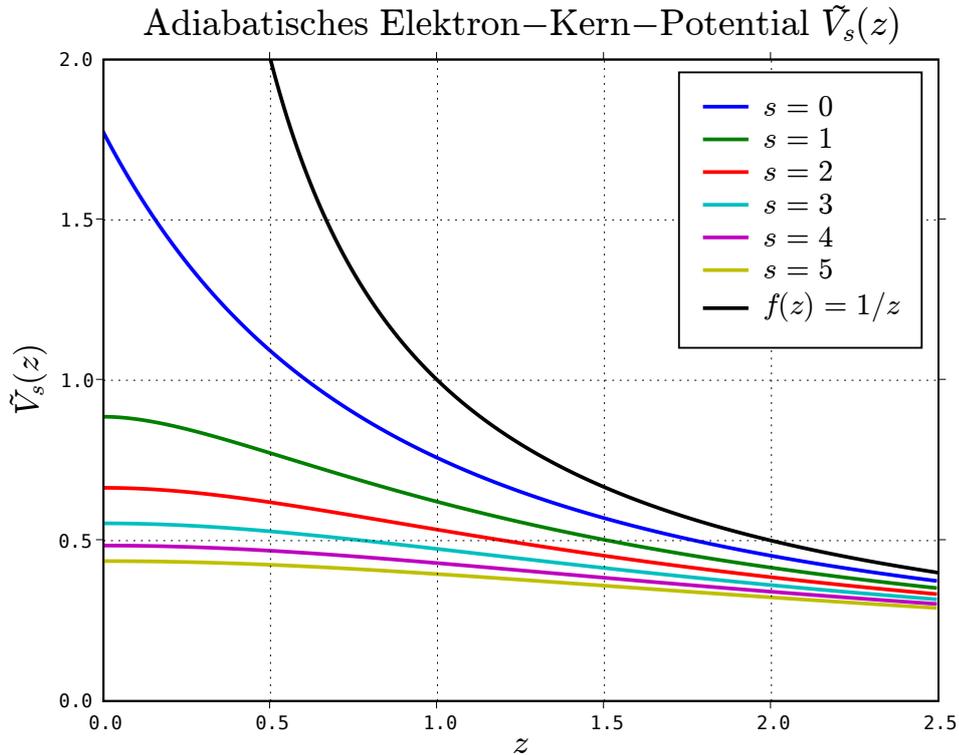


Abb. 5.1: Adiabatisches Elektron-Kern-Potential $\tilde{V}_s(z)$ für die Quantenzahlen $s = 0, \dots, 5$ und zum Vergleich die Asymptote $f(z) = \frac{1}{z}$ (schwarze Kurve).

$$\tilde{V}_s(z) = \int_0^{\infty} \underbrace{\frac{1}{s!} \frac{x^s}{\sqrt{x+z^2}}}_{h(x)} \underbrace{\exp(-x)}_{\omega(x)} dx$$

$$\approx \sum_{i=1}^n w_i h(x_i). \quad (5.17)$$

In Abb. 5.2 ist der Integrand des adiabatischen Potentials für zwei verschiedene z -Werte und zwei verschiedene s -Quantenzahlen zu sehen. Die Konvergenzgeschwindigkeit der Gauß-Laguerre-Quadratur sinkt für kleine Werte von z und s rapide ab. Der anfängliche Anstieg des Integranden (rote Kurve, $s = 1$) wird sehr steil, weil die Coulomb-Singularität näher ans Integrationsintervall $[0, \infty]$ heranrückt. Größere s -Quantenzahlen (magentafarbene Kurve, $s = 5$) schwächen den Effekt wieder ab.

Für kleine Werte von z und s wird daher statt der Gauß-Laguerre-Quadratur die bekannte Darstellung¹ des Integrals aus den Ableitungen der exponentiell skalierten kom-

¹ Vgl. [PRÖSCHEL et al. 1982].

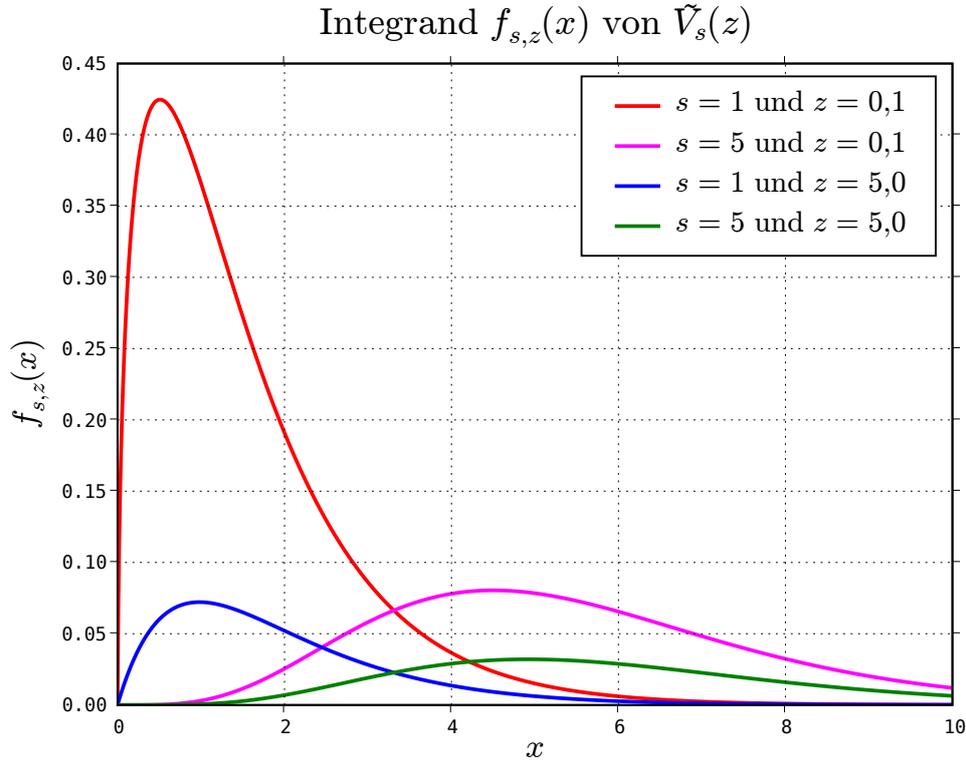


Abb. 5.2: Integrand $f_{s,z}(x) = (x^s)/(\sqrt{x+z^2}) \cdot \exp(-x)/s!$ des adiabatischen Elektron-Kern-Potentials $\tilde{V}_s(z) = \int f_{s,z}(x) dx$ für die Koordinaten $z = 5,0$ und $z = 0,1$ und die Quantenzahlen $s = 1$ und $s = 5$.

plementären Fehlerfunktion

$$\operatorname{erfcx}(z) := \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z) \quad (5.18)$$

verwendet. Die Benennung der Funktion ist nicht einheitlich, hier wird der Name „erfcx“ aus der im Programm eingesetzten numerischen Bibliothek gebraucht, der gleichzeitig der Name dieser Funktion in Matlab ist. Der Ausdruck

$$\tilde{V}_s(z) = \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^s \frac{(-1)^k s!}{2^{2k} (k!)^2 (s-k)!} \frac{d^{2k}}{dz^{2k}} [\operatorname{erfcx}(z)] \quad (5.19)$$

kann analytisch ausgewertet werden, denn die Ableitungen von $\operatorname{erfcx}(z)$ ergeben ein Polynom und ein Produkt aus einem anderen Polynom und $\operatorname{erfcx}(z)$:

$$\frac{d^n}{dz^n} \operatorname{erfcx}(z) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \tilde{H}_{n-1}(z) + \bar{H}_n(z) \operatorname{erfcx}(z). \quad (5.20)$$

Die rekursive Definition¹ der Polynome \bar{H}_n und \tilde{H}_n ähnelt der Bildung der Hermite-Polynome H_n :

$$\bar{H}_0(x) = \tilde{H}_0(x) = 1 \quad (5.21)$$

$$\bar{H}_1(x) = \tilde{H}_1(x) = 2x \quad (5.22)$$

$$\bar{H}_n(x) = 2x \bar{H}_{n-1}(x) + 2(n-1) \bar{H}_{n-2}(x) \quad (5.23)$$

$$\tilde{H}_n(x) = 2x \tilde{H}_{n-1}(x) + 2n \tilde{H}_{n-2}(x) \quad (5.24)$$

Nach Einsetzen der Ableitungen in Gl. (5.19) ergibt sich eine numerisch leicht berechenbare Darstellung des adiabatischen Elektron-Kern-Potentials $\tilde{V}_s(z)$ für kleine Werte von z und s .

Aufgrund des asymptotischen ($z \rightarrow \infty$) Verhaltens (schwarze Kurve in Abb. 5.1) bietet sich für große Werte von z eine Taylor-Entwicklung von $1/z =: y$ an:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_s^\infty(y) &:= \frac{1}{s!} \int_0^\infty \frac{y}{\sqrt{y^2 x + 1}} x^s \exp(-x) dx \\ &= \tilde{V}_s^\infty(0) + y \left. \frac{d}{dy} \tilde{V}_s^\infty \right|_{y=0} + \frac{y^2}{2!} \left. \frac{d^2}{dy^2} \tilde{V}_s^\infty \right|_{y=0} + \frac{y^3}{3!} \left. \frac{d^3}{dy^3} \tilde{V}_s^\infty \right|_{y=0} + \dots \end{aligned} \quad (5.25)$$

Man erhält so die asymptotische Entwicklung² des adiabatischen Potentials

$$\begin{aligned} \tilde{V}_s(z) \approx \frac{1}{|z|} &\left[1 - \frac{1}{2} (s+1)_1 \frac{1}{z^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} (s+1)_2 \frac{1}{z^4} \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{5}{6} (s+1)_3 \frac{1}{z^6} \pm \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Sie erlaubt für große z -Werte eine numerisch effiziente Auswertung. Die indizierten Klammer-Ausdrücke stellen Pochhammer-Symbole³ dar.

5.3 Elektron-Elektron-Potentiale

Analog zur Berechnung der Elektron-Kern-Potentiale erfolgt die Berechnung der Elektron-Elektron-Potentiale

$$\tilde{U}_{s_1 s_2, s'_1 s'_2}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2}(z_1, z_2) := {}^{(1)}\langle n_1 s_1 | {}^{(2)}\langle n_2 s_2 | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | n'_1 s'_1 \rangle^{(1)} | n'_2 s'_2 \rangle^{(2)}. \quad (5.27)$$

¹ Vgl. Anh. C. ² Vgl. [PRÖSCHEL et al. 1982]. ³ Vgl. Anh. C.

Hier sind zwei Elektronen (1 und 2) zu berücksichtigen, für die aufgrund der Rotations-symmetrie um die z -Achse die Summe der Magnetquantenzahlen erhalten sein muss:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{s_1 s_2, s'_1 s'_2}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2} \neq 0 &\iff m_1 + m_2 = (n_1 - s_1) + (n_2 - s_2) \\ &= (n'_1 - s'_1) + (n'_2 - s'_2) = m'_1 + m'_2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Wie beim Einelektronen-Fall (Gl. (5.7)) liefert eine Laplace-Transformation – nun aber in Kombination mit dem Summationstheorem für Besselfunktionen – den Integralausdruck für den Zweielektronen-Coulomb-Term:¹

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int_0^\infty \exp(-k|z_1 - z_2|) \sum_{m=-\infty}^\infty \exp(im|\varphi_1 - \varphi_2|) J_m(k\rho_1) J_m(k\rho_2) dk. \quad (5.29)$$

Von der Summe verbleibt nach der Integration nur der Term mit $m = 0$. Mithilfe der Beziehung von Sokolow und Ternow (Gl. (5.8)) führt eine kurze Rechnung² auf das Potential

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{s_1 s_2, s'_1 s'_2}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2}(z_1, z_2) &= \int_0^\infty \exp(-k|z_1 - z_2|) I_{s_1 s'_1} \left(\frac{k^2}{4} \right) I_{s'_2 s_2} \left(\frac{k^2}{4} \right) \\ &\quad \cdot I_{n_1 n'_1} \left(\frac{k^2}{4} \right) I_{n'_2 n_2} \left(\frac{k^2}{4} \right) dk. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Nun wird wieder das Produkt aus vier Laguerre-Funktionen nach einer Laguerre-Funktion entwickelt:³

$$\begin{aligned} I_{s_1 s'_1} \left(\frac{k^2}{4} \right) I_{s'_2 s_2} \left(\frac{k^2}{4} \right) I_{n_1 n'_1} \left(\frac{k^2}{4} \right) I_{n'_2 n_2} \left(\frac{k^2}{4} \right) \\ = \exp \left(\frac{-k^2}{4} \right) \sum_{r=0}^q c(s_1, s_2, s'_1, s'_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2; r) I_{rr} \left(\frac{k^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (5.31)$$

wobei die Summation bei $r = 0$ beginnt und bis $r = q$ läuft. Die natürliche Zahl q ist die halbe Summe der acht Quantenzahlen des Potentials:

$$\begin{aligned} q &:= \frac{1}{2} (n_1 + n_2 + n'_1 + n'_2 + s_1 + s_2 + s'_1 + s'_2) \\ &= n_1 + n_2 + n'_1 + n'_2 - m_1 - m_2 \\ &= \frac{s_1 + s'_1}{2} + \frac{s_2 + s'_2}{2} + \frac{n_1 + n'_1}{2} + \frac{n_2 + n'_2}{2}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

¹ Vgl. [GRADSHTEYN und RYZHIK 1965] ² Vgl. den Anhang der Dissertation [PRÖSCHEL 1982].

³ Letztlich handelt es sich um eine Entwicklung nach Laguerre-Polynomen $L_r(k^2/2)$, vgl. [PRÖSCHEL et al. 1982].

Nach Einsetzen in den Integralausdruck für die Elektron-Elektron-Potentiale erhält man die Potential-Entwicklung

$$\tilde{U}_{s_1 s_2, s'_1 s'_2}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2}(z_1, z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{r=0}^q \tilde{c}(s_1, s_2, s'_1, s'_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2; r) \tilde{V}_r \left(\frac{|z_1 - z_2|}{\sqrt{2}} \right). \quad (5.33)$$

Sie ist ganz in Analogie zur entsprechenden Entwicklung der Elektron-Kern-Potentiale zu sehen. Die Koeffizienten hängen von den acht Quantenzahlen $(s_1, s_2, s'_1, s'_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2)$ des Potentials und der Summationsquantenzahl r mit $0 \leq r \leq q$ ab:

$$\begin{aligned} & \tilde{c}(s_1, s_2, s'_1, s'_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2; r) \\ &= \int_0^\infty \exp\left(\frac{x}{2}\right) I_{rr}(x) I_{s_1 s'_1}\left(\frac{x}{2}\right) I_{s'_2 s_2}\left(\frac{x}{2}\right) I_{n_1 n'_1}\left(\frac{x}{2}\right) I_{n'_2 n_2}\left(\frac{x}{2}\right) dx. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Für die explizite Gestalt der \tilde{c} -Koeffizienten wird in dieser Arbeit der Ausdruck

$$\begin{aligned} \tilde{c}(s_1, s_2, s'_1, s'_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2; r) &= \frac{1}{r!} \sqrt{\frac{s'_1! s_2! n'_1! n_2!}{s_1! s'_2! n_1! n'_2!}} \\ &\cdot \sum_{i, j, k, l} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^{q-i-j-k-l} \frac{(-1)^{(s'_1-i)+(s_2-j)+(n'_1-k)+(n_2-l)}}{(s'_1-i)! (s_2-j)! (n'_1-k)! (n_2-l)!} \right. \\ &\cdot \left. \binom{s_1}{i} \binom{s'_2}{j} \binom{n_1}{k} \binom{n'_2}{l} (q-i-j-k-l)! (i+j+k+l-q)_r \right] \end{aligned} \quad (5.35)$$

mit den Summationsgrenzen

$$\begin{aligned} i &= 0, \dots, \min(s_1, s'_1) & j &= 0, \dots, \min(s_2, s'_2) \\ k &= 0, \dots, \min(n_1, n'_1) & l &= 0, \dots, \min(n_2, n'_2) \end{aligned} \quad (5.36)$$

verwendet. Er ist äquivalent zum entsprechenden Ausdruck in [PRÖSCHEL et al. 1982]. Das Pochhammer-Symbol $(i+j+k+l-q)_r$ verschwindet für $|i+j+k+l-q| < r$, weil $i+j+k+l-q \leq 0$ ist und die aufsteigende Fakultät die Null durchläuft. Gleichung (5.35) der \tilde{c} -Koeffizienten ergibt sich aus der Polynom-Darstellung der Laguerre-Polynome und der Laguerre-Funktionen

$$L_s^{n-s}(x) = \sum_{k=0}^{\min(s,n)} \binom{n}{k} \frac{(-x)^{s-k}}{(s-k)!}, \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} I_{ns}(x) &= \sqrt{\frac{s!}{n!}} \exp\left(\frac{-x}{2}\right) x^{\frac{n-s}{2}} L_s^{n-s}(x) \\ &= \sqrt{\frac{s!}{n!}} \exp\left(\frac{-x}{2}\right) x^{\frac{n-s}{2}} \sum_{k=0}^{\min(s,n)} \binom{n}{k} \frac{(-x)^{s-k}}{(s-k)!}. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Setzt man diese in die Gl. (5.34) ein und führt die Integration unter Berücksichtigung der Integraldarstellung der Gammafunktion bzw. der Fakultät

$$\int_0^{\infty} \exp(-x) x^a dx = \Gamma(a+1) = a! \quad \text{für } a \in \mathbb{N} \quad (5.39)$$

durch, so ergibt sich für jede Laguerre-Funktion eine geschachtelte Summation:

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{x}{2}\right) I_{rr}(x) I_{s_1 s'_1}\left(\frac{x}{2}\right) I_{s_2 s'_2}\left(\frac{x}{2}\right) I_{n_1 n'_1}\left(\frac{x}{2}\right) I_{n'_2 n_2}\left(\frac{x}{2}\right) dx \\ &= \sqrt{\frac{s'_1! s_2! n'_1! n_2!}{s_1! s'_2! n_1! n'_2!}} \sum_{i,j,k,l} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^{q-i-j-k-l} \binom{s_1}{i} \binom{s'_2}{j} \binom{n_1}{k} \binom{n'_2}{l} \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{(-1)^{(s'_1-i)+(s_2-j)+(n'_1-k)+(n_2-l)}}{(s'_1-i)!(s_2-j)!(n'_1-k)!(n_2-l)!} \sum_{\sigma=0}^r \binom{r}{\sigma} \frac{(-1)^{r-\sigma}}{(r-\sigma)!} \underbrace{\int_0^{\infty} \exp(-x) x^a dx}_{a!} \right]. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Die natürliche Zahl a der letzten σ -Summation ist dabei gegeben durch

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{s_1 + s'_1}{2} - i\right) + \left(\frac{s_2 + s'_2}{2} - j\right) + \left(\frac{n_1 + n'_1}{2} - k\right) + \left(\frac{n_2 + n'_2}{2} - l\right) + r - \sigma \\ &= q - i - j - k - l + r - \sigma \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (5.41)$$

Mit der allgemeinen Relation für je zwei natürliche Zahlen $n, m \in \mathbb{N}$

$$\sum_{\tilde{k}=0}^n (-1)^{\tilde{k}} \binom{n}{n-\tilde{k}} \frac{(m+\tilde{k})!}{\tilde{k}!} = \frac{\Gamma(1+m)}{\Gamma(1+n)} \cdot \frac{\Gamma(n-m)}{\Gamma(-m)} \quad (5.42)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{k=0}^n (-1)^{n-k} \binom{n}{k} \frac{(m+n-k)!}{(n-k)!} = \frac{m!}{n!} (-m)_n \quad (5.43)$$

lässt sich die σ -Summation ganz auflösen, denn es ist

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma=0}^r (-1)^{r-\sigma} \binom{r}{\sigma} \frac{(q-i-j-k-l+r-\sigma)!}{(r-\sigma)!} \\ = \frac{(q-i-j-k-l)!}{r!} (i+j+k+l-q)_r. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Nach der Umformung der σ -Summation in ein Pochhammer-Symbol und einen Quotienten aus zwei Fakultäten ergibt sich Gl. (5.35) und damit die verwendete Darstellung der \tilde{c} -Koeffizienten.

Neben den beiden Symmetrien der Elektron-Kern-Potentiale kommt bei den Elektron-Elektron-Potentiale die Symmetrie bzgl. Vertauschung der Teilchenindizes 1 und 2 auf beiden Seiten (also Bra- und Ket-Seite) hinzu, so dass insgesamt gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{s_1 s_2, s'_1 s'_2}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2} &= \tilde{U}_{s_2 s_1, s'_2 s'_1}^{n_2 n_1, n'_2 n'_1} = \tilde{U}_{s'_1 s'_2, s_1 s_2}^{n'_1 n'_2, n_1 n_2} = \tilde{U}_{s'_2 s'_1, s_2 s_1}^{n'_2 n'_1, n_2 n_1} \\ &= \tilde{U}_{n_1 n_2, n'_1 n'_2}^{s_1 s_2, s'_1 s'_2} = \tilde{U}_{n_2 n_1, n'_2 n'_1}^{s_2 s_1, s'_2 s'_1} = \tilde{U}_{n'_1 n'_2, n_1 n_2}^{s'_1 s'_2, s_1 s_2} = \tilde{U}_{n'_2 n'_1, n_2 n_1}^{s'_2 s'_1, s_2 s_1}. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Bei festen Magnetquantenzahlen m_1 und m_2 der beteiligten Elektronen und unter Berücksichtigung der Vorfaktoren und der Längeneinheit $a_L = 1/\sqrt{\beta}$ ergeben sich für die Potentiale aus Kap. 4 die Relationen

$$U_{m_1 m_2}^{(n_1 n_2, n'_1 n'_2)}(z_1, z_2) = 2\sqrt{\beta} \tilde{U}_{(n_1-m_1)(n_2-m_2), (n'_1-m_1)(n'_2-m_2)}^{n_1 n_2, n'_1 n'_2} \left(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2 \right) \quad (5.46)$$

$$A_{m_1 m_2}^{(n_1 n_2, n'_1 n'_2)}(z_1, z_2) = 2\sqrt{\beta} \tilde{U}_{(n_1-m_1)(n_2-m_2), (n'_2-m_2)(n'_1-m_1)}^{n_1 n_2, n'_2 n'_1} \left(\sqrt{\beta} z_1, \sqrt{\beta} z_2 \right), \quad (5.47)$$

wobei das Austauschpotential A entsprechend seiner Definition durch Vertauschung der Quantenzahlen auf einer der beiden Seiten (Bra- oder Ket-Seite) von \tilde{U} charakterisiert ist.

6 Oszillatorstärken

Neben den Energiedifferenzen sind die Oszillatorstärken der atomaren Übergänge für die Berechnung oder Auswertung von Neutronenstern-Spektren relevant. Nachdem die Wellenfunktionen der Zustände in den Hartree-Fock-Rechnungen konvergiert sind, können daraus die Oszillatorstärken bestimmt werden. Die hier vorgestellten Rechnungen basieren auf [RUDER et al. 1994], [THURNER et al. 1993] und [KLEWS 2003]. Die allgemeine Theorie elektromagnetischer Dipolübergänge ist z. B. in [FRIEDRICH 2006] vertieft dargestellt.

6.1 Grundlagen

Zur Untersuchung des elektromagnetischen Dipolübergangs zwischen zwei Vielteilchen-Zuständen Ψ und Ψ' sei der erste Zustand gegeben durch die Slaterdeterminante der Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_i(\rho_j, \varphi_j, z_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (6.1)$$

mit dem Separationsansatz für die höheren Landau-Zustände

$$\psi_i(\rho, \varphi, z) = g_{m_i \nu_i}(z) \sum_{n_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} \Phi_{n_i m_i}(\rho, \varphi). \quad (6.2)$$

Der Zustand wird für jedes Teilchen $i = 1, \dots, N$ durch einen Satz von Quantenzahlen (m_i, ν_i) charakterisiert. Der zweite am Übergang beteiligte Zustand sei

$$\Psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi'_i(\rho_j, \varphi_j, z_j)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi'_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi'_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi'_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi'_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (6.3)$$

mit den Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\psi'_i(\rho, \varphi, z) = g'_{m'_i \nu'_i}(z) \sum_{n'_i=0}^{N_L} t'_{n'_i m'_i \nu'_i} \Phi_{n'_i m'_i}(\rho, \varphi) \quad (6.4)$$

und dem Satz von Quantenzahlen (m'_i, ν'_i) .

Die Überlappmatrix \mathcal{S} der beiden Zustände Ψ und Ψ' ist definiert durch die Matrix der Skalarprodukte der Einteilchen-Orbitale:

$$(\mathcal{S}^{\Psi'\Psi})_{i,j} := \langle \psi'_i | \psi_j \rangle. \quad (6.5)$$

Das Skalarprodukt der N -Elektronen-Zustände Ψ und Ψ' ist gegeben durch die Determinante¹ der Überlappmatrix

$$\langle \Psi' | \Psi \rangle = \det(\langle \psi'_i | \psi_j \rangle) = \det(\mathcal{S}^{\Psi'\Psi}). \quad (6.6)$$

Mit \mathcal{T} sei die Transponierte der inversen Überlappmatrix \mathcal{S} bezeichnet:

$$\mathcal{T}^{\Psi'\Psi} := ((\mathcal{S}^{\Psi'\Psi})^{-1})^T. \quad (6.7)$$

Für einen elektromagnetischen Dipolübergang zwischen Ψ und Ψ' mit einer Änderung der Gesamtmagnetquantenzahl $\Delta M = q$ ist das Dipolmatrixelement – genauer gesagt die sphärische Komponente q des Dipolmatrixelements – definiert als

$$p_{\Psi'\Psi}^{(q)} = \langle \Psi' | \sum_{i=1}^N \hat{r}_i^{(q)} | \Psi \rangle. \quad (6.8)$$

Dabei sind $\hat{r}_i^{(q)}$ die Komponenten des als sphärischen Tensoroperator² erster Stufe dargestellten Ortsoperators des i -ten Elektrons. Die drei Komponenten entsprechen den drei Arten des Dipolübergangs und sind definiert durch

$$\text{Lineare Polarisation : } \hat{r}_i^{(0)} = z_i \quad (6.9)$$

$$\text{Rechtszirkulare Polarisation : } \hat{r}_i^{(+1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x_i + iy_i) = -(b_i + a_i^\dagger) \quad (6.10)$$

$$\text{Linkszirkulare Polarisation : } \hat{r}_i^{(-1)} = +\frac{1}{\sqrt{2}}(x_i - iy_i) = +(b_i^\dagger + a_i), \quad (6.11)$$

wobei die Erzeugungs- (a_i^\dagger und b_i^\dagger) und Vernichtungsoperatoren (a_i und b_i) die Oszillatoralgebren³ den transversalen Landau-Zustand des i -ten Elektrons eindeutig kennzeichnen: Es gelten die gewöhnlichen Auf- und Absteige-Regeln für die Zustände $|ns\rangle$. Unter Weglassen des Elektronenindex i ist

$$a |ns\rangle = \sqrt{n} |(n-1) s\rangle \quad (6.12)$$

$$a^\dagger |ns\rangle = \sqrt{n+1} |(n+1) s\rangle \quad (6.13)$$

$$b |ns\rangle = \sqrt{s} |n (s-1)\rangle \quad (6.14)$$

$$b^\dagger |ns\rangle = \sqrt{s+1} |n (s+1)\rangle. \quad (6.15)$$

¹ Vgl. [MAYER 2003]. ² Vgl. [MESSIAH 1985]. ³ Vgl. Anh. B oder [CANUTO und VENTURA 1977].

Das Betragsquadrat des Dipolmatrixelements $p^{(q)}$ wird als „Dipolstärke“ bezeichnet,

$$d_{\Psi'\Psi}^{(q)} = |p_{\Psi'\Psi}^{(q)}|^2 \quad (6.16)$$

und nach Multiplikation mit $2m_e/\hbar^2$ und der Energie des Übergangs ergibt sich daraus die dimensionslose Oszillatorstärke:

$$f_{\Psi'\Psi}^{(q)} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \hbar\omega_{\Psi'\Psi} d_{\Psi'\Psi}^{(q)} = \frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\Psi'} - E_{\Psi}) d_{\Psi'\Psi}^{(q)}. \quad (6.17)$$

In atomaren Rydberg-Einheiten ist erhält man den einfachen Ausdruck

$$f_{\Psi'\Psi}^{(q)} = (E_{\Psi'} - E_{\Psi}) d_{\Psi'\Psi}^{(q)}. \quad (6.18)$$

Mithilfe der Überlappmatrix \mathcal{S} und der transponierten Inversen \mathcal{T} dieser Matrix kann man das Dipolmatrixelement aus einer Summe über die Einelektronen-Matrixelemente berechnen¹:

$$p_{\Psi'\Psi}^{(q)} = \langle \Psi' | \sum_{j=1}^N \hat{r}_j^{(q)} | \Psi \rangle = \det(\mathcal{S}^{\Psi'\Psi}) \sum_{i,j=1}^N \langle \psi'_i | \hat{r}_j^{(q)} | \psi_j \rangle (\mathcal{T}^{\Psi'\Psi})_{ij}. \quad (6.19)$$

Hierbei handelt es sich um eine Anwendung des Determinanten-Entwicklungssatzes von Laplace

$$\det(\mathcal{M}) = \sum_{i=1}^n (\mathcal{M})_{ij} \underbrace{[(-1)^{i+j} \det(\mathcal{M}^{(i,j)})]}_{(\text{adj}(\mathcal{M}))^t}, \quad (6.20)$$

wobei die Adjunkte der Matrix \mathcal{M}

$$(\text{adj}(\mathcal{M}))_{ij} := (-1)^{i+j} \det(\mathcal{M}^{(j,i)}) \quad (6.21)$$

als Produkt ihrer Determinante und ihrer Inversen dargestellt wird:

$$\text{adj}(\mathcal{M}) = \det(\mathcal{M}) \cdot \mathcal{M}^{-1}. \quad (6.22)$$

Gleichung (6.19) erlaubt es, die Oszillatorstärke eines Dipolüberganges zu berechnen, wenn die Überlappmatrixelemente $\langle \psi'_i | \psi_j \rangle$ und die Einelektronen-Dipolmatrixelemente $\langle \psi'_i | \hat{r}_j^{(q)} | \psi_j \rangle$ bekannt sind. Übergänge mit $\Delta M = q = 0$ entsprechen einer Dipolstrahlung mit linearer Polarisation parallel zur z -Achse. Hingegen sind Übergänge mit $\Delta M = q = \pm 1$ mit einer rechtszirkular bzw. linkszirkular polarisierten Dipolstrahlung verbunden.

¹ Vgl. [FRIEDRICH 2006] oder [MAYER 2003].

6.2 Matricelemente

Im Gegensatz zu [RUDER et al. 1994] und [THURNER et al. 1993] werden die Dipol-Rechnungen in gewöhnlichen atomaren Einheiten (und nicht in Z -skalierten atomaren Einheiten) durchgeführt. Die Überlappmatricelemente ergeben sich unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Landau-Zustände:

$$\begin{aligned} \langle \psi'_i | \psi_j \rangle &= \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \sum_{n'_i=0}^{N_L} \sum_{n_j=0}^{N_L} t'_{n'_i m'_i \nu'_i} t_{n_j m_j \nu_j} \underbrace{\langle n'_i m'_i | n_j m_j \rangle}_{\delta_{n'_i n_j} \delta_{m'_i m_j}} \\ &= \delta_{m'_i m_j} \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \left[\sum_{n=0}^{N_L} t'_{nm m'_i \nu'_i} t_{nm m_j \nu_j} \right]. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Dabei ist der Faktor in eckigen Klammern im Fall der adiabatischen Näherung ($N_L = 0$) gleich eins. Eine fast identische Rechnung führt auf die Einelektronen-Dipolmatricelemente für die Übergänge mit $\Delta M = q = 0$, denn es ist

$$\begin{aligned} \langle \psi'_i | \hat{r}^{(0)} | \psi_j \rangle &= \langle g'_{m'_i \nu'_i} | z | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \sum_{n'_i=0}^{N_L} \sum_{n_j=0}^{N_L} t'_{n'_i m'_i \nu'_i} t_{n_j m_j \nu_j} \underbrace{\langle n'_i m'_i | n_j m_j \rangle}_{\delta_{n'_i n_j} \delta_{m'_i m_j}} \\ &= \delta_{m'_i m_j} \langle g'_{m'_i \nu'_i} | z | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \left[\sum_{n=0}^{N_L} t'_{nm m'_i \nu'_i} t_{nm m_j \nu_j} \right]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Auch hier tritt der Faktor in eckigen Klammern nur im nichtadiabatischen Fall auf.

Die sphärischen Komponenten des Dipoloperators mit zirkularer Polarisierung führen zu einer Änderung der Landau- und Magnetquantenzahlen. Aus ihrer Darstellung durch die Auf- und Absteige-Operatoren der Landau-Zustände (Gl. (6.11)) folgt in atomaren Einheiten

$$\hat{r}^{(+1)} | nm \rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}\beta} \left[\sqrt{n+1} |(n+1)(m+1)\rangle + \sqrt{n-m} |n(m+1)\rangle \right] \quad (6.25)$$

$$\hat{r}^{(-1)} | nm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\beta} \left[\sqrt{n} |(n-1)(m-1)\rangle + \sqrt{n-m+1} |n(m-1)\rangle \right]. \quad (6.26)$$

Der Vorfaktor resultiert aus der Längenskalierung der Landau-Zustände in Oszillator-Darstellung (vgl. Gl. (B.6)), sie ist gleich der magnetischen Länge¹ $\lambda = a_L / \sqrt{2} = 1 / \sqrt{2} \beta$. Setzt man diese Relationen in die Definition der Einelektronen-Dipolmatricelemente ein, so erhält man für $\Delta M = q = +1$ die Beziehung

¹ Vgl. Anh. B oder [CANUTO und VENTURA 1977].

$$\begin{aligned}
 \langle \psi'_i | \hat{r}^{(+1)} | \psi_j \rangle &= \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \left(\frac{-1}{\sqrt{2\beta}} \right) \sum_{n'_i=0}^{N_L} \sum_{n_j=0}^{N_L} t'_{n'_i m'_i \nu'_i} t_{n_j m_j \nu_j} \cdot \\
 &\cdot \sqrt{n_j + 1} \underbrace{\langle n'_i m'_i | (n_j + 1)(m_j + 1) \rangle}_{\delta_{n'_i(n_j+1)} \delta_{m'_i(m_j+1)}} + \sqrt{n_j - m_j} \underbrace{\langle n'_i m'_i | n_j(m_j + 1) \rangle}_{\delta_{n'_i n_j} \delta_{m'_i(m_j+1)}} \\
 &= \delta_{m'_i(m_j+1)} \left(\frac{-1}{\sqrt{2\beta}} \right) \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \\
 &\cdot \left[\sum_{n=0}^{N_L} \sqrt{n+1} t'_{(n+1)m'_i \nu'_i} t_{nm'_j \nu'_j} + \sum_{n=0}^{N_L} \sqrt{n-m_j} t'_{nm_i \nu_i} t_{nm_j \nu_j} \right]. \quad (6.27)
 \end{aligned}$$

Im adiabatischen Fall ($N_L = 0$) reduziert sich der Ausdruck in den eckigen Klammern auf $\sqrt{|m_j|}$. Die analoge Rechnung für Übergänge mit $\Delta M = q = -1$ liefert

$$\begin{aligned}
 \langle \psi'_i | \hat{r}^{(-1)} | \psi_j \rangle &= \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right) \sum_{n'_i=0}^{N_L} \sum_{n_j=0}^{N_L} t'_{n'_i m'_i \nu'_i} t_{n_j m_j \nu_j} \cdot \\
 &\cdot \sqrt{n_j} \underbrace{\langle n'_i m'_i | (n_j - 1)(m_j - 1) \rangle}_{\delta_{n'_i(n_j-1)} \delta_{m'_i(m_j-1)}} + \sqrt{n_j - m_j + 1} \underbrace{\langle n'_i m'_i | n_j(m_j - 1) \rangle}_{\delta_{n'_i n_j} \delta_{m'_i(m_j-1)}} \\
 &= \delta_{m'_i(m_j-1)} \left(\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right) \langle g'_{m'_i \nu'_i} | g_{m_j \nu_j} \rangle \cdot \\
 &\cdot \left[\sum_{n=1}^{N_L} \sqrt{n} t'_{(n-1)m'_i \nu'_i} t_{nm'_j \nu'_j} + \sum_{n=0}^{N_L} \sqrt{n-m_j+1} t'_{nm_i \nu_i} t_{nm_j \nu_j} \right]. \quad (6.28)
 \end{aligned}$$

Hier reduziert sich im adiabatischen Grenzfall ($N_L = 0$) der Faktor in eckigen Klammern auf den Term $\sqrt{|m_j - 1|} = \sqrt{|m'_i|}$.

7 Algorithmus und Implementierung

In diesem Kapitel sollen die algorithmischen und programmiertechnischen Details des HFFER-Verfahrens (bestehend aus Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren und Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren) erläutert werden. Es ermöglicht die Erstellung umfangreicher atomarer Datensätze für Vielelektronen-Atome in intensiven Magnetfeldern, die über die adiabatische Approximation hinausgehen.

7.1 Startwellenfunktionen

Die HFFER-Verfahren beginnt mit einem Satz B-Spline-Koeffizienten zur Darstellung der adiabatischen Startwellenfunktionen. Bei vorgegebener longitudinaler Wellenfunktion für jedes Elektron erfolgt dazu eine vollständige Spline-Interpolation im Sinne von Abschnitt 3.2 mit B-Splines der Ordnung $K = 6$ auf den M finiten Elementen unter Berücksichtigung der ersten beiden Ableitungen an den beiden Rändern $z = 0$ und $z = z_{\max}$.

Im Unterschied zum polynomialen Ansatz

$$g_i(z) = \left(\sum_{j=0}^{\nu_i} b_{ij} z^j \right) \exp(-a_i |z|) \quad (7.1)$$

aus [KLEWS 2003] erwiesen sich die grob genäherten Lösungen des Wasserstoff-Problems bei gleicher Magnetfeldstärke als besonders robust und gut geeignet, auch höher angeregte Zustände zu berechnen.

Der polynomiale Ansatz erfordert für jeden Knoten in der Wellenfunktion einen zusätzlichen (apriori nicht bestimmbar) freien Parameter.¹ Der Wasserstoff-Ansatz kommt im optimalen Fall ganz ohne zusätzliche Parameter aus.² Ein typischer angeregter Zustand benötigt pro Zustandstyp (gerade oder ungerade Knotenzahl) die Vorgabe nur eines freien Parameters, was eine erhebliche Vereinfachung – insbesondere auch im Hinblick auf eine mögliche spätere Automatisierung – darstellt.

In den folgenden beiden Unterabschnitten sollen in aller Kürze die Berechnungen der grob genäherten Wasserstoffwellenfunktionen gemäß [CANUTO und KELLY 1972] skizziert werden. Vorfaktoren wurden dabei ignoriert, weil im HFFER-Code eine eigene Routine zur Normierung der Wellenfunktion enthalten ist.

¹ Vgl. dazu auch [PRSKALO 2007]. ² Vgl. Abschn. 7.1.3.

7.1.1 Fest gebundene Zustände

Für die fest gebundenen Zustände¹ mit den Quantenzahlen ($m \leq 0, \nu = 0$) wird eine Variationsrechnung mit einer Testfunktion $\psi_m(\mathbf{r})$ durchgeführt, die longitudinal die Form

$$g_0(z) \sim \exp\left(-\frac{\lambda^2 z^2}{2 a_L^2}\right) \quad (7.2)$$

hat. Der Variationsparameter λ bleibt zu bestimmen. Dazu wird das Funktional der Gesamtenergie bei gegebener Magnetfeldstärke (bzw. Larmor-Radius a_L)

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int \left(\frac{dg_0}{dz}\right)^2 dz - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_m(\mathbf{r})|^2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} d^3\mathbf{r} \quad (7.3)$$

ausgewertet und bezüglich λ variiert. Das führt auf eine transzendente Gleichung für die Lösung $\lambda = \lambda_m$:

$$\left.\frac{\partial E_m}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=\lambda_m} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_m = \frac{4 a_L}{a_0 \sqrt{\pi}} \left[\ln\left(\frac{2}{\lambda_m}\right) - 1 - \frac{1}{2} A_m \right] \quad (7.4)$$

$$\text{mit } A_0 := 0 \quad \text{und} \quad A_m := \sum_{k=1}^{-m} \frac{1}{k} \quad \text{für } m \leq -1.$$

Sie wird im Programm mithilfe des Brent-Verfahrens² numerisch gelöst. Die Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke ist im Larmor-Radius enthalten.

7.1.2 Wasserstoffähnliche Zustände

Die Berechnung der geraden und ungeraden wasserstoffähnlichen Zustände³ mit den Quantenzahlen ($m \leq 0, \nu > 0$) beruht auf der eindimensionalen Schrödingergleichung⁴

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 g}{dz^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|z| + d} g(z) = E_z g(z). \quad (7.5)$$

Dabei geht der Längenparameter d des abgeschnittenen Coulomb-Potentials⁵ in den Lösungsansatz

$$g(z) \sim W_{\alpha, \frac{1}{2}}(\zeta) \quad \text{mit} \quad \zeta := \frac{2z}{\alpha a_0} + \frac{2d}{\alpha a_0} \quad (7.6)$$

der longitudinalen Wellenfunktion ein. Die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung (7.5) ist von der Form einer Whittaker-Funktion⁶ $W_{\alpha, \frac{1}{2}}$. Neben dem Längenparameter

¹ Engl. *tightly bound states*. ² Verfahren zur schnellen Lösung nichtlinearer Gleichungen, vgl. [SCHWARZ und KÖCKLER 2004] oder [BRENT 1972]. ³ Engl. *Hydrogen-like states*. ⁴ Zur Theorie des eindimensionalen Wasserstoffatoms ohne Magnetfeld vgl. [LOUDON 1959] und [HAINES und ROBERTS 1969]. ⁵ Engl. *truncated Coulomb potential*. ⁶ Vgl. Anh. C.

d ist der Parameter der Whittaker-Funktion α zu bestimmen. Die Gesamtenergie E des dreidimensionalen Problems in erster Ordnung Störungstheorie ist

$$E = E_z + \langle V \rangle \quad (7.7)$$

$$\text{mit } \langle V \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2}{r} d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{g(z)^2}{|z| + d} dz. \quad (7.8)$$

Der in [CANUTO und KELLY 1972] vorgeschlagene Lösungsansatz sieht das Verschwinden der Störung in erster Ordnung $\langle V \rangle$ vor. Damit unterscheiden sich E und E_z erst in zweiter Ordnung. Wenn zusätzlich die Funktion bei $z = 0$ verschwindet, führt eine längere Rechnung auf die Lösungen der beiden freien Parameter:

$$g_{\text{odd}}(0) = 0 \quad \text{und} \quad \langle V \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (7.9)$$

$$\alpha = \alpha_{\text{odd}} := p + \frac{2 d_{\text{odd}}}{a_0} \quad \text{mit} \quad p = 1, 2, \dots \quad (\nu = 2p - 1) \quad (7.10)$$

$$d = d_{\text{odd}} := \frac{p a_0}{\lambda} [\ln(\lambda) - 1] \quad \text{mit} \quad \lambda := \frac{4 p^2 a_0^2}{(1 - m) a_L^2}. \quad (7.11)$$

Der Index p zählt die Knoten auf der positiven z -Achse (einschließlich des Ursprungs). Ganz analog führt die Zusatzbedingung der verschwindenden Ableitung bei $z = 0$ zu den geraden Lösungen

$$\left. \frac{d}{dz} g_{\text{even}} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{und} \quad \langle V \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (7.12)$$

$$\alpha = \alpha_{\text{even}} := p + \frac{1}{t + \sqrt{t^2 + \frac{\pi^2}{3}}} \quad \text{mit} \quad p = 1, 2, \dots \quad (\nu = 2p) \quad (7.13)$$

$$\text{und} \quad t := -0.58 - \frac{d}{a_0} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2d}{a_0} \right) + \frac{1}{24p^2}$$

$$d = d_{\text{even}} := \sqrt{\frac{1 - m}{\gamma}} \frac{a_L}{2} \quad \text{mit} \quad \gamma \approx 0.577. \quad (7.14)$$

Hier ist γ die Euler-Mascheroni-Konstante. Die Magnetfeldstärke geht mit dem Larmor-Radius in den Längenparameter d ein.

Numerisch werden die Whittaker-Funktionen durch konfluente hypergeometrische Funktionen $U(a, b, x)$ dargestellt, deren Berechnung im Programm durch den Algorithmus aus [ZHANG und JIN 1996] erfolgt.

7.1.3 Freie Parameter

Bei gegebener Magnetquantenzahl $m \leq 0$ eignen sich die Funktionen $g_0(z)$, $g_{\text{odd}}(z)$ und $g_{\text{even}}(z)$ als Startwellenfunktionen. Dazu wurde

$$a_L = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad \text{und} \quad a_0 =: a \quad \text{frei wählbar} \quad (7.15)$$

gesetzt. Der Parameter a entspricht physikalisch dem Bohr-Radius. Für die fest gebundenen Zustände ist $a = 1/Z$ in allen bisher betrachteten Fällen eine gute Wahl, so dass dort kein freier Parameter mehr bleibt. Die geraden oder ungeraden Startwellenfunktionen angeregter Elektronen lassen sich häufig mit $a = 1$ ebenfalls ohne zusätzlichen Parameter berechnen. In den anderen Fällen genügt meist eine Festlegung von $a < 1$ getrennt für die geraden bzw. ungeraden Zustände. In seltenen Ausnahmefällen erfolgt eine individuelle Vorgabe des Wertes von a für einzelne Elektronen.

In den folgenden vier Abbildungen sind zur Demonstration der Startwellenfunktionen vier verschiedene Kohlenstoff-Zustände bei $\beta = 200$ (und $N_L = 0$) gerechnet: Abb. 7.1 zeigt den Grundzustand und Abb. 7.2 und Abb. 7.3 zeigen zwei angeregte Zustände. Das jeweils äußerste Elektron mit $m = -5$ wurde in ein Orbital mit $\nu = 1$ bzw. $\nu = 2$ angehoben. Alle Zustände konvergieren mit den Standardeinstellungen des Parameters a . Erst wenn zwei Elektronen gleichzeitig in einen Zustand gerader ($\nu = 2$) und einen Zustand ungerader Parität ($\nu = 1$) angeregt werden sollen, sind Parameter mit angepassten Werten $a < 1$ zur Konvergenz erforderlich (Abb. 7.4). Die gezeigten Intervalle auf der z -Achse zeigen Ausschnitte der Wellenfunktionen – das vollständige Integrationsintervall ist größer.

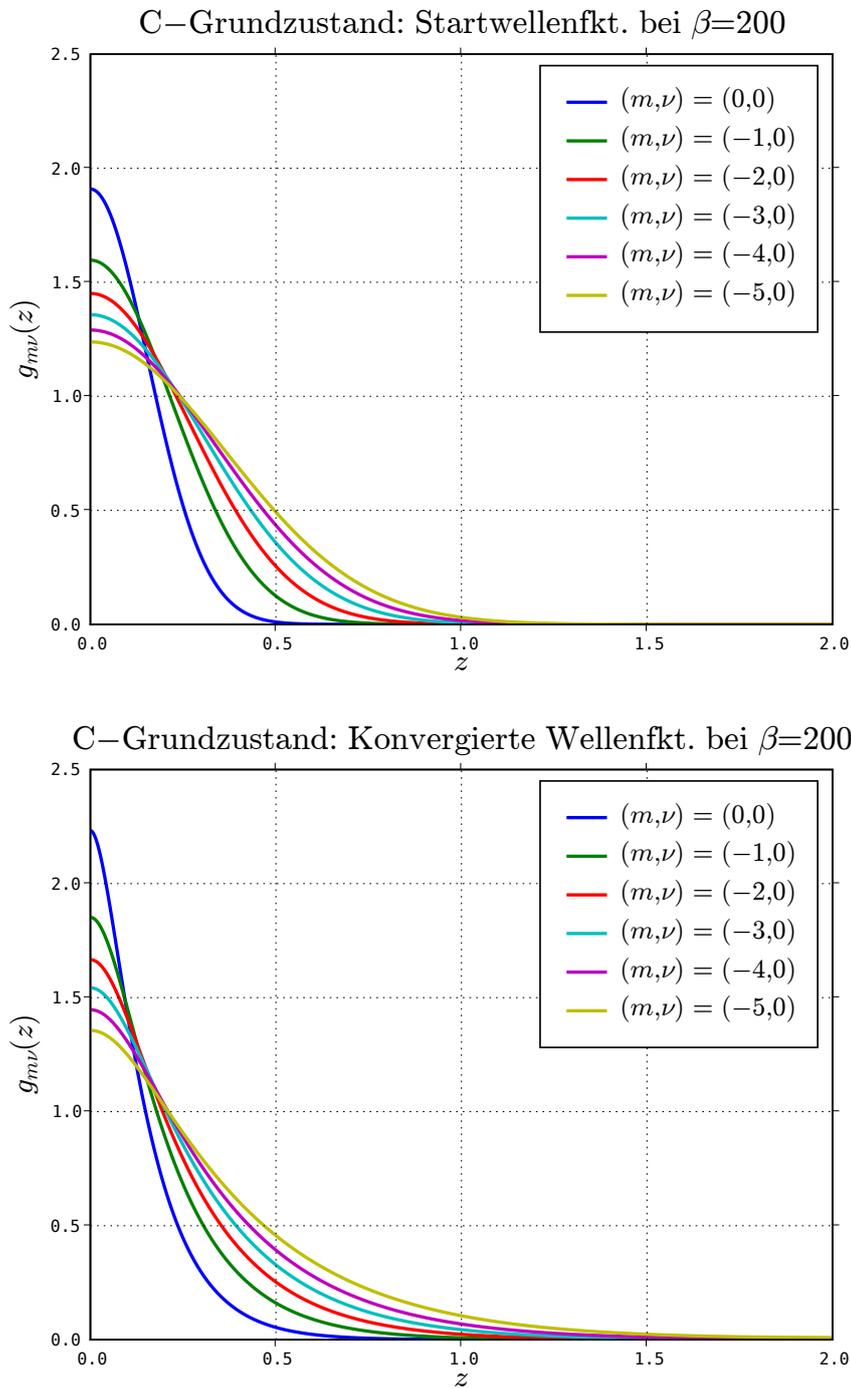


Abb. 7.1: Oben: Startwellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ für den Kohlenstoff-Grundzustand bei $\beta = 200$ und $N_L = 0$. Die Standardeinstellung $a = 1/Z$ wurde für alle fest gebundenen Zustände beibehalten. Unten: Konvergierte Wellenfunktionen.

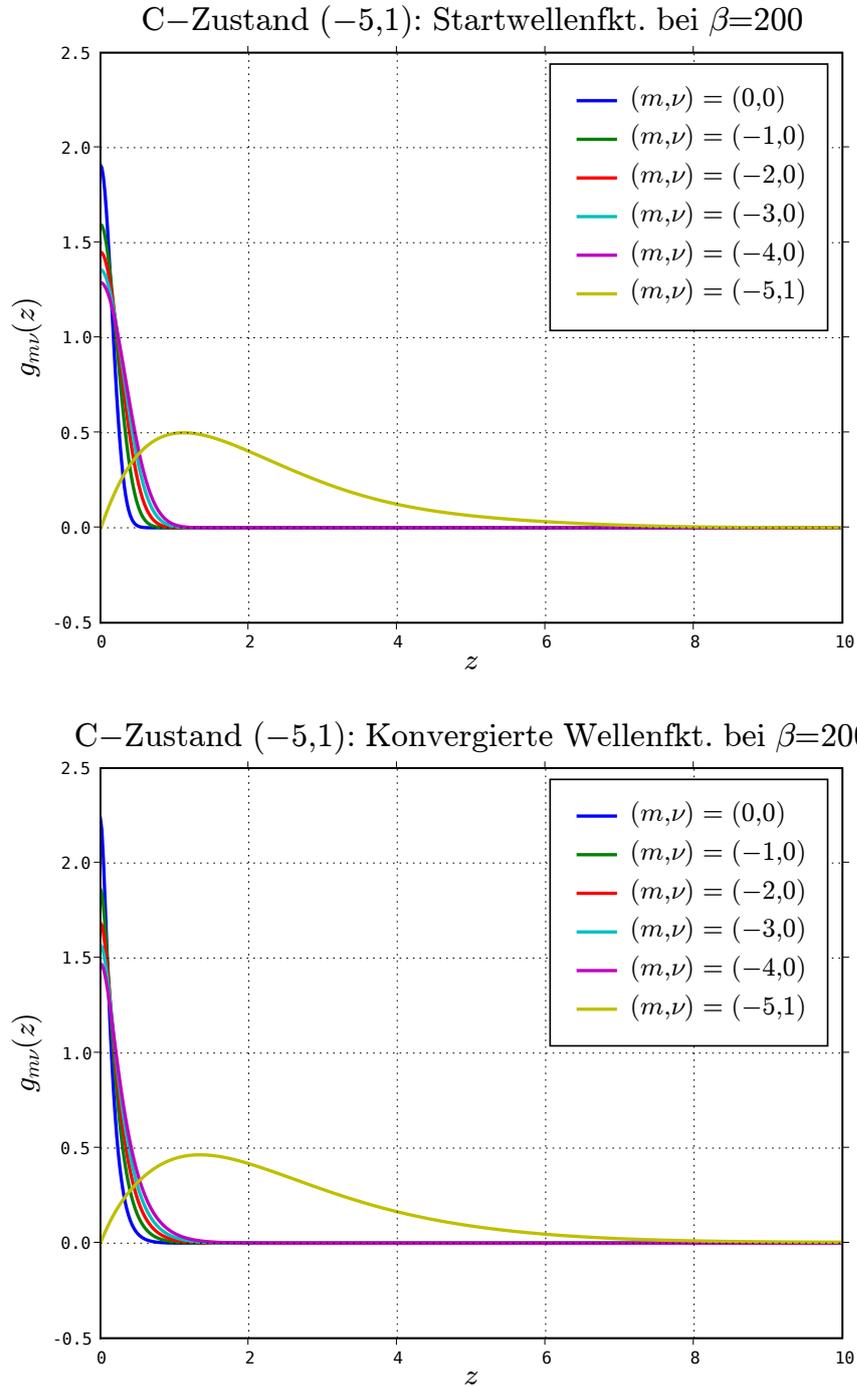


Abb. 7.2: Oben: Startwellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ für den angeregten Kohlenstoff-Zustand mit den angegebenen Quantenzahlen bei $\beta = 200$ und $N_L = 0$. Die Standardeinstellungen $a = 1/Z$ für die fest gebundenen Zustände bzw. $a = 1$ für die wasserstoffähnlichen Zustände wurden beibehalten. Unten: Konvergierte Wellenfunktionen.

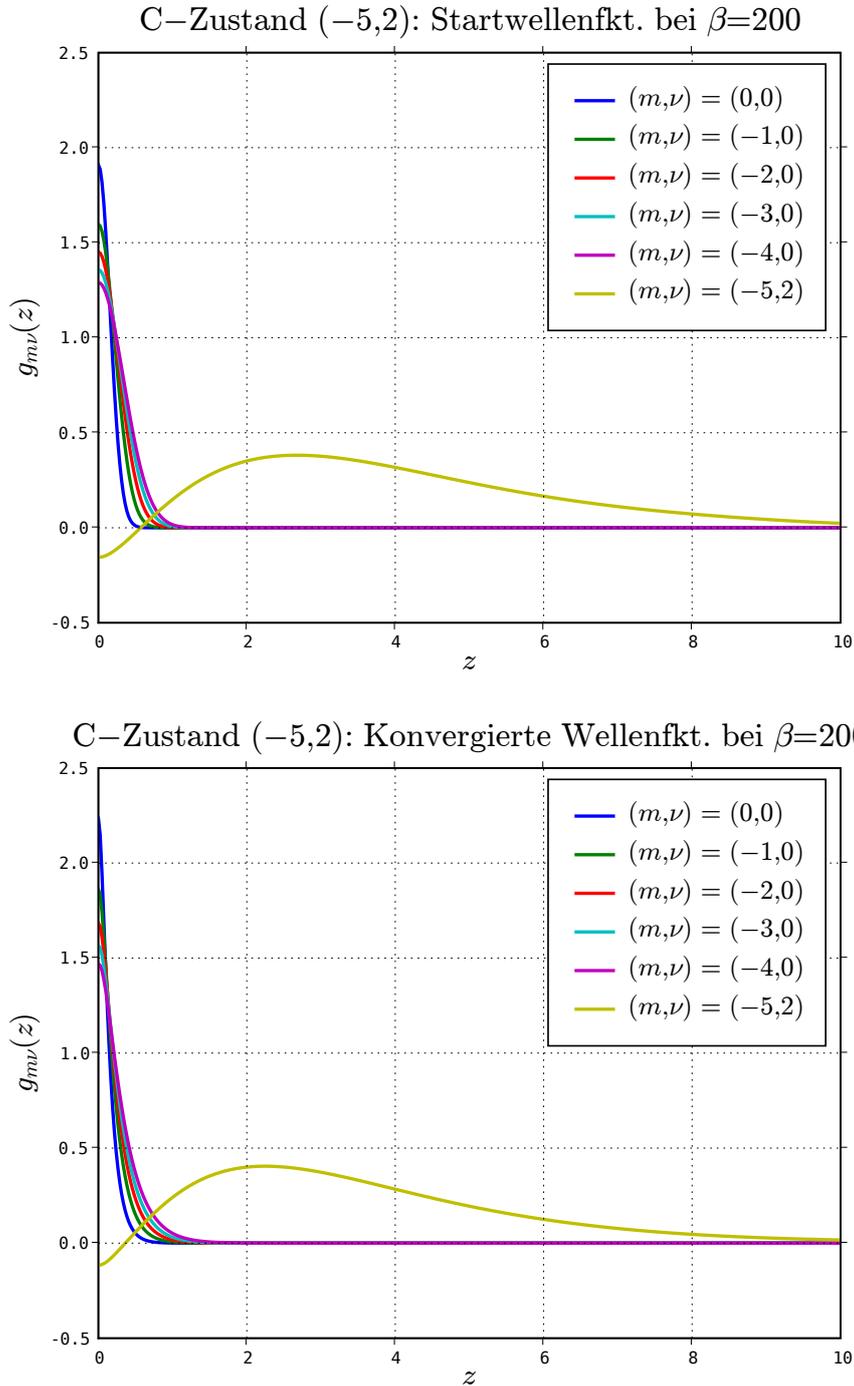


Abb. 7.3: Oben: Startwellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ für den angeregten Kohlenstoff-Zustand mit den angegebenen Quantenzahlen bei $\beta = 200$ und $N_L = 0$. Die Standardeinstellungen $a = 1/Z$ für die fest gebundenen Zustände bzw. $a = 1$ für die wasserstoffähnlichen Zustände wurden beibehalten. Unten: Konvergierte Wellenfunktionen.

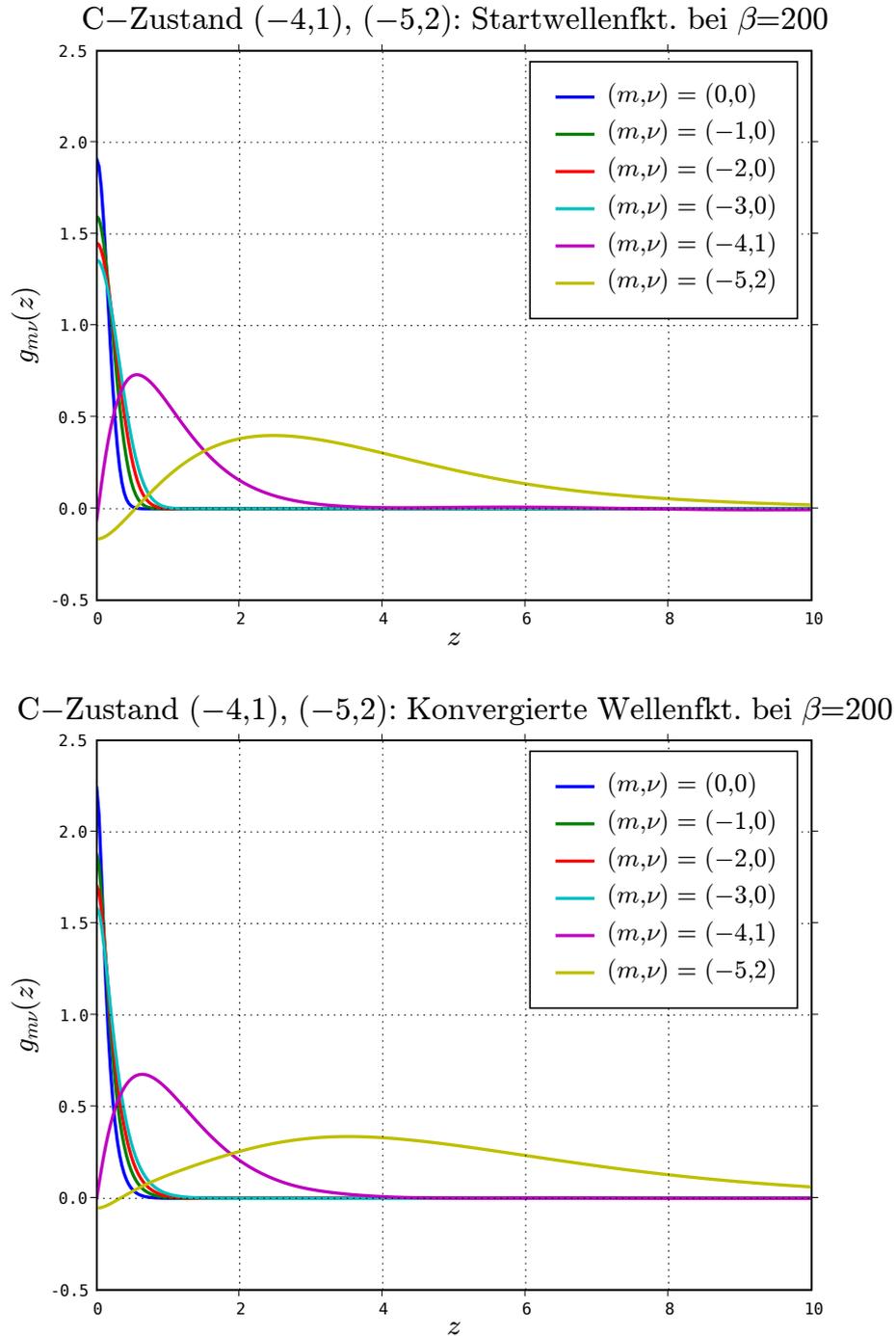


Abb. 7.4: Oben: Startwellenfunktionen $g_{m\nu}(z)$ für den doppelt angeregten Kohlenstoff-Zustand mit den angegebenen Quantenzahlen bei $\beta = 200$ und $N_L = 0$. Die Standardeinstellungen $a = 1/Z$ für die fest gebundenen Zustände wurde beibehalten, für das zweitäußerste Elektron $(-4, 1)$ wurde $a = 0,4$ und für das äußerste Elektron $(-5, 2)$ $a = 0,9$ gewählt. Unten: Konvergierte Wellenfunktionen

7.2 Potentialberechnung

Die Bestimmung der effektiven Potentiale beruht auf der Berechnung des adiabatischen ($n = n' = 0$) Elektron-Kern-Potentials $\tilde{V}_s(z) = \tilde{V}_{ss}^{00}(z)$ (vgl. Abschn. 5.2) und der Entwicklungskoeffizienten (vgl. Abschn. 5.1 und 5.3). Weil die Auswertung des adiabatischen Potentials¹ von der Lage der finiten Elemente abhängt, erfolgt die Berechnung zu Beginn jedes Programmlaufs. Mithilfe des Algorithmus von William Cody ist eine genaue Berechnung der skalierten komplementären Fehlerfunktion $\operatorname{erfcx}(x)$ möglich.² Damit erfolgt die Bestimmung von $\tilde{V}_s(z)$ für $0 \leq z \leq 2,0$ und $s \leq 5$ über Gl. (5.19). Für größere z und s wird eine Gauß-Laguerre-Quadratur (Gl. (5.17)) der Ordnung 30 durchgeführt. Asymptotisch für $z > 100,0$ genügt eine Berechnung nach der Entwicklungsgleichung (5.25) bis zur 11. Ordnung in $1/|z|$.

Im Gegensatz zum adiabatischen Potential sind die Entwicklungskoeffizienten rein mathematischer Natur und werden einmalig vor dem ersten Programmlauf in einem eigenen Programm bestimmt. Die Koeffizienten der Elektron-Kern-Potentiale sind für eine fest vorgegebene Magnetquantenzahl m zu bestimmen. Dazu wird die Summation aus Gl. (5.12) durchgeführt und für jedes m ein b -Feld der Form

$$b_m^{(n,n')}(r) := \tilde{b}(n - m, n' - m, n, n'; r) \quad (7.16)$$

erzeugt. Die Summation aus Gl. (5.35) führt mit durch die Konfiguration vorgegebenen Magnetquantenzahlen m_1 und m_2 einerseits zu den Koeffizienten des direkten Elektron-Elektron-Potentials

$$c_{m_1 m_2}^{(n_1 n_2, n'_1 n'_2)}(r) := \tilde{c}(n_1 - m_1, n_2 - m_2, n'_1 - m_1, n'_2 - m_2, n_1, n_2, n'_1, n'_2; r) \quad (7.17)$$

und andererseits durch Vertauschung der Teilchenindizes 1 und 2 der Quantenzahlen auf einer Seite

$$d_{m_1 m_2}^{(n_1 n_2, n'_1 n'_2)}(r) := \tilde{c}(n_1 - m_1, n_2 - m_2, n'_2 - m_2, n'_1 - m_1, n_1, n_2, n'_2, n'_1; r). \quad (7.18)$$

Die ganze Zahl r nimmt dabei jeweils die durch die Entwicklung vorgegebenen Werte an. Ihre Grenzen hängen von den Magnet- und Landau-Quantenzahlen ab. Für jedes Paar (m_1, m_2) wird jeweils ein c - und d -Feld erzeugt. Die Symmetrien der effektiven Potentiale (Gl. (5.13) und Gl. (5.45)) und damit der Koeffizienten werden bei der Berechnung ausgenutzt.

Zur effizienten Speicherung werden die b -, c - und d -Felder jeweils in ein Daten- und ein Zeigerfeld aufgeteilt. Das Datenfeld enthält hintereinander für verschiedene r -Werte die Koeffizienten. Das Zeigerfeld enthält für jedes Tupel der Landau-Quantenzahlen einen Zeiger auf den ersten Wert im Datenfeld. Nach Programmstart werden die von der Konfiguration abhängigen Daten- und Zeigerfelder eingelesen.

¹ Gemeint ist das Elektron-Kern-Potential für $n = n' = 0$. ² Der Algorithmus beruht auf [CODY 1969].

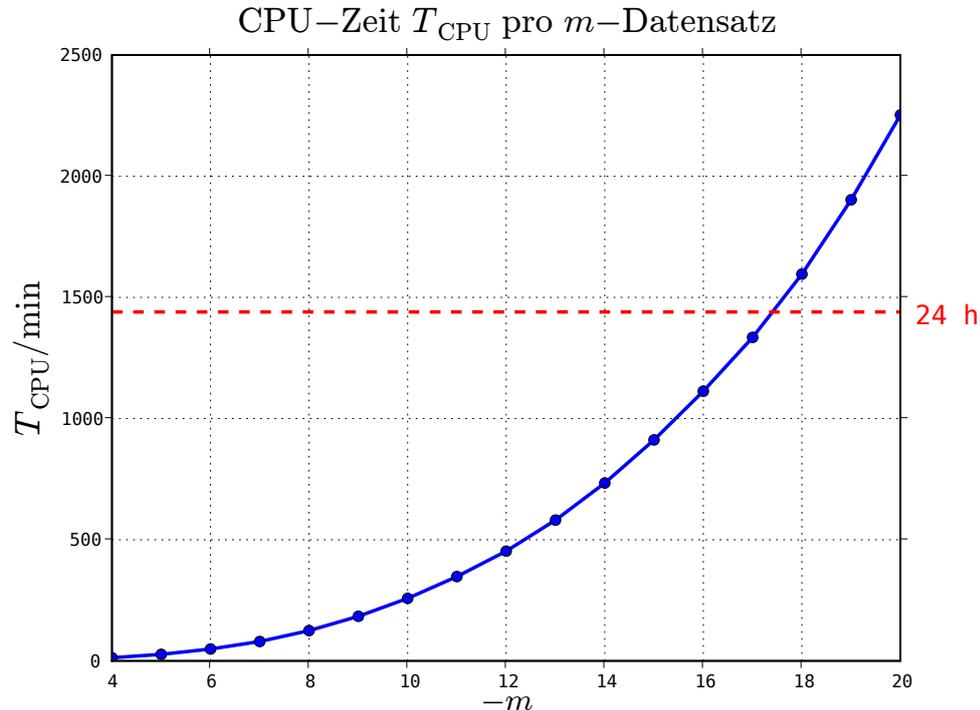


Abb. 7.5: CPU-Zeit T_{CPU} in Minuten zur Berechnung eines Datensatzes der Potentialeffizienten b , c und d in Abhängigkeit vom Betrag der magnetischen Quantenzahl m bei acht Landau-Kanälen.

Insbesondere die Summation zur Bestimmung der Elektron-Elektron-Koeffizienten c und d erfordert eine hohe Genauigkeit: Dazu wurden die QD-Paket von Yozo Hida, Xiaoye S. Li und David H. Bailey verwendet, das aus zwei oder vier Zahlen des gewöhnlichen 64-Bit-Datentyps des IEEE-754-Standards (*double*) Zahlen mit doppelter (*double double*) oder vierfacher (*quad double*) Mantisse erzeugt.¹ Trotz der vergleichsweise schnellen Implementierung sind Operationen mit Zahlen vom Typ *double double* oder *quad double* numerisch aufwendig.

Für diese Arbeit wurden Datensätze der b -, c - und d -Koeffizienten mit acht Landau-Kanälen ($0 \leq n \leq N_L = 7$) für die Magnetquantenzahlen zwischen $m = 0$ bis $m = -25$ mit einer Genauigkeit von 25 Dezimalstellen erstellt. Abbildung 7.5 zeigt die erforderliche CPU-Zeit pro m -Datensatz auf dem Cacau-Cluster². Jeder m -Datensatz enthält dabei die b -, c - und d -Felder für die Magnetquantenzahl m und in den c - und d -Feldern ist die zweite Magnetquantenzahl kleiner oder gleich m . Der Rechenaufwand steigt mit der Magnetquantenzahl stark an. Zur optimalen Ausnutzung der Doppelprozessor-Doppelkern-Knoten wurde der Code mit OpenMP² parallelisiert.

¹ Vgl. [HIDA et al. 2001]. ² Vgl. Anh. D.

7.3 Programmablauf und Parallelisierung

Aufgrund der linearen Struktur der Landau-Amplituden und der Linearität der Potentialberechnung ist eine erhebliche Effizienzsteigerung des Algorithmus möglich. Sie betrifft einerseits die transversale Hartree-Fock-Roothaan-Rechnung und andererseits die longitudinale Hartree-Fock-Finite-Elemente-Rechnung. Ganz wesentlich für die Gesamt-Performanz ist die Berechnungsgeschwindigkeit der Zweielektronen-Terme. In den Hartree-Fock-Roothaan-Iterationen werden immer wieder die Fockmatrizen (genauer gesagt die Komponenten der Zweielektronen-Fockmatrizen) $\mathcal{F}^{(U)}$ und $\mathcal{F}^{(A)}$ bestimmt. Für die Matrixelemente des direkten Elektron-Elektron-Potentials ermöglichen die Linearitäten die Vertauschung der Summationen:

$$\begin{aligned}
 F_{n_i n'_i}^{(U)} &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq n'_j}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (g_{m_i \nu_i}(z_1))^2 (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 \cdot \\
 &\quad \cdot U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) dz_1 dz_2 \\
 &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq n'_j}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \sum_{r=0}^{n_i + n_j + n'_i + n'_j - m_i - m_j} c_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(r) \tilde{F}_{ij}^{(U)}(r) \quad (7.19)
 \end{aligned}$$

mit

$$\tilde{F}_{ij}^{(U)}(r) := \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (g_{m_i \nu_i}(z_1))^2 (g_{m_j \nu_j}(z_2))^2 \sqrt{2\beta} \tilde{V}_r \left(\sqrt{\frac{\beta}{2}} |z_1 - z_2| \right) dz_1 dz_2. \quad (7.20)$$

Im Programm werden bei gegebenen longitudinalen Wellenfunktionen vor der ersten HFR-Iteration die Matrixelemente $\tilde{F}_{ij}^{(U)}(r)$ für das adiabatische Potential \tilde{V}_r bestimmt und mit diesen und den c -Koeffizienten die Potentialentwicklung durchgeführt. Völlig analog erfolgt die Berechnung der Fockmatrix des Austauschpotentials:

$$\begin{aligned}
 F_{n_i n'_i}^{(A)} &= - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq n'_j}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z_1) g_{m_j \nu_j}(z_2) \cdot \\
 &\quad \cdot g_{m_j \nu_j}(z_1) g_{m_i \nu_i}(z_2) A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) dz_1 dz_2 \\
 &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{n_j, n'_j=0 \\ n_j \neq n'_j}}^{N_L} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} \sum_{r=0}^{n_i + n_j + n'_i + n'_j - m_i - m_j} c_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(r) \tilde{F}_{ij}^{(A)}(r) \quad (7.21)
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{ij}^{(A)}(r) := & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g_{m_i \nu_i}(z_1) g_{m_j \nu_j}(z_2) g_{m_j \nu_j}(z_1) g_{m_i \nu_i}(z_2) \cdot \\ & \cdot \sqrt{2\beta} \tilde{V}_r \left(\sqrt{\frac{\beta}{2}} |z_1 - z_2| \right) dz_1 dz_2. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Die Möglichkeit, die Zweielektronen-Fockmatrizen auf diese Weise berechnen zu können, ist einer der wesentlichen Vorteile der hier verwendeten Potentialberechnung. Bei direkter Berechnung wäre die Hartree-Fock-Roothaan-Rechnung ganz erheblich langsamer.

Auch die longitudinale Hartree-Fock-Finite-Elemente-Rechnung profitiert von den im Ansatz enthaltenen Linearitäten. Hier werden vor der ersten HFFE-Iteration aus den eingefrorenen Landau-Amplituden und den c - und d -Koeffizienten neue Koeffizienten berechnet. Für das direkte Elektron-Elektron-Potential ist

$$\begin{aligned} U_{m_i m_j}(z_1, z_2) &= \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} U_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \\ &= \sum_{r=0}^{n_i+n_j+n'_i+n'_j-m_i-m_j} c'_{m_i m_j}(r) \sqrt{2\beta} \tilde{V}_r \left(\sqrt{\frac{\beta}{2}} |z_1 - z_2| \right) \end{aligned} \quad (7.23)$$

mit

$$c'_{m_i m_j}(r) := \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} c_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(r). \quad (7.24)$$

Die neuen c' -Koeffizienten erübrigen eine Summation der Potentiale über die vorgegebenen Amplituden. Ganz analog erfolgt die Berechnung des Elektron-Elektron-Austauschpotentials durch die Definition geeigneter d' -Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A_{m_i m_j}(z_1, z_2) &= \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} A_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(z_1, z_2) \\ &= \sum_{r=0}^{n_i+n_j+n'_i+n'_j-m_i-m_j} d'_{m_i m_j}(r) \sqrt{2\beta} \tilde{V}_r \left(\sqrt{\frac{\beta}{2}} |z_1 - z_2| \right) \end{aligned} \quad (7.25)$$

mit

$$d'_{m_i m_j}(r) := \sum_{n_i, n'_i, n_j, n'_j=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} t_{n_j m_j \nu_j} t_{n'_j m_j \nu_j} d_{m_i m_j}^{(n_i n_j, n'_i n'_j)}(r) \quad (7.26)$$

Im adiabatischen Spezialfall stimmen c - und c' -Koeffizienten bzw. d - und d' -Koeffizienten überein. Für die numerische Effizienz weniger relevant ist die entsprechende Definition der b' -Koeffizienten, d. h.

$$\begin{aligned} V_{m_i}(z) &= \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} V_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(z) \\ &= \sum_{r=|m_i|}^{n_i+n'_i-m_i} b'_{m_i}(r) (-2Z\sqrt{\beta}) \tilde{V}_r(\sqrt{\beta}z) \end{aligned} \quad (7.27)$$

mit

$$b'_{m_i}(r) := \sum_{n_i, n'_i=0}^{N_L} t_{n_i m_i \nu_i} t_{n'_i m_i \nu_i} b_{m_i}^{(n_i, n'_i)}(r). \quad (7.28)$$

Die Faktoren der Potentialentwicklung ergeben sich – wie in Kap. 5 erläutert – aus den Definitionen und den verwendeten atomaren Rydberg-Einheiten.

Die wichtigsten Komponenten des Programmablaufs zeigt Abb. 7.6. Im Zentrum stehen die HFFE- und HFR-Teilverfahren (in schwarz) und ihre wechselseitigen Abhängigkeiten (in magenta). Sie bestehen in sich aus einer Folge von Iterationen bis zur Konvergenz der Energie. Die Energieberechnung ist in beiden Teilverfahren numerisch unterschiedlich implementiert, physikalisch-mathematisch aber gleich.

Beide Teilverfahren sind mit MPI parallelisiert worden: Jeder MPI-Prozess verarbeitet im Cluster¹ ein Elektron. Er berechnet die dem Elektron zugeordnete HFFE- und HFR-Gleichung der jeweiligen Iteration, sendet die verbesserte HF-Näherung – also entweder α_i oder \mathbf{t}_i – an alle anderen Prozesse (engl. *broadcast*) und die nächste Iteration beginnt. Der Root-Prozess überprüft die Konvergenz und informiert die anderen Prozesse.

¹ Vgl. Anh. D.

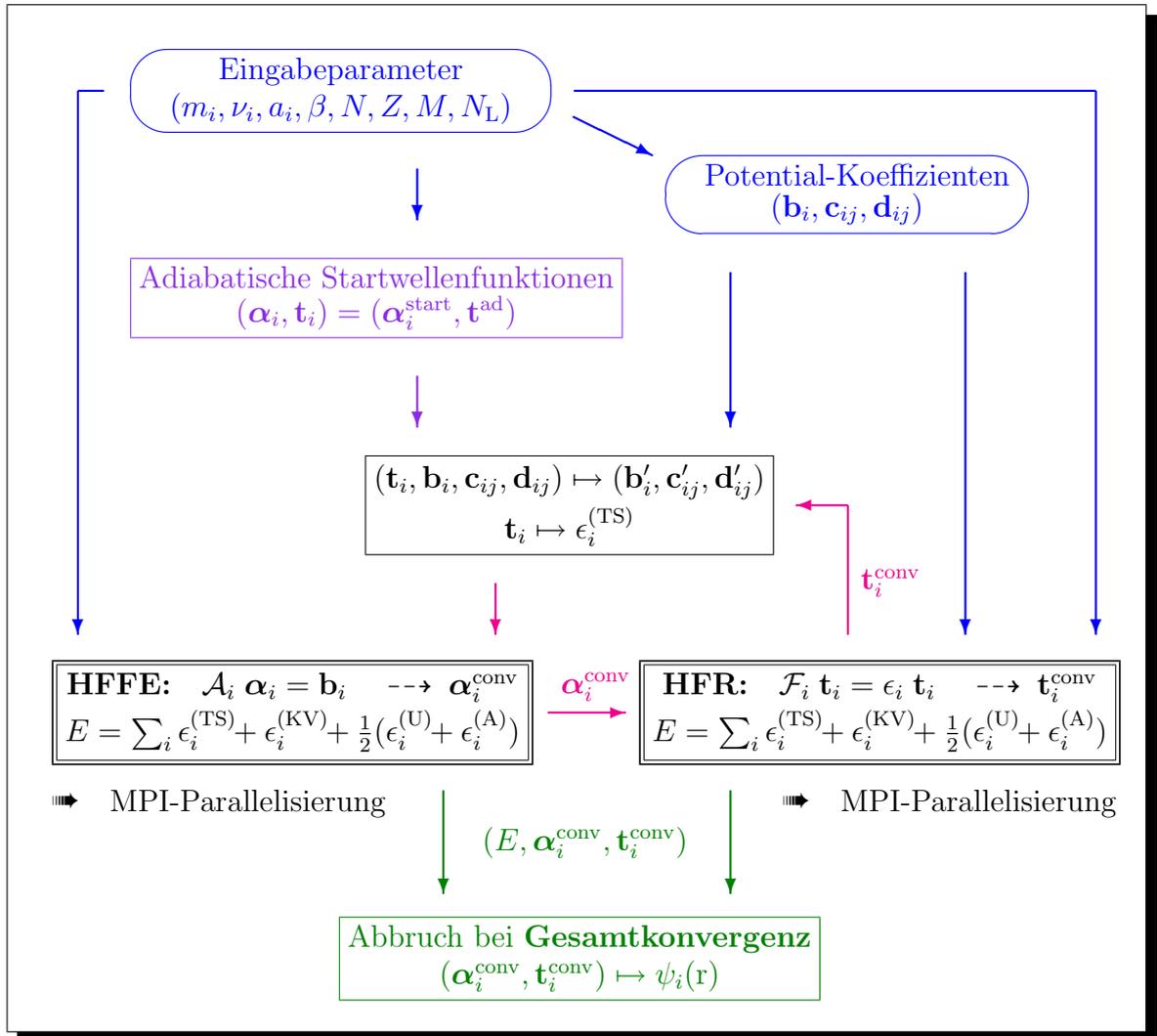


Abb. 7.6: Ablaufplan des HFFER-Algorithmus.

In blau und blauviolett sind die beim Programmstart einmalig ablaufenden Algorithmen zu sehen: Nach dem Einlesen der Programm-Parameter (Quantenzahlen m_i, ν_i , evtl. Längenparameter der Startwellenfunktion a_i , Magnetfeldstärkeparameter β , Elektronenzahl N , Kernladungszahl Z , Zahl der finiten Elemente M , Maximale Landau-Quantenzahl N_L und andere) kann jeder MPI-Prozess die für ihn relevanten Potentialkoeffizienten einlesen. Welche das sind, hängt von den Magnetquantenzahlen der Konfiguration ab. Durch die Verteilung der Koeffizienten-Daten auf verschiedene Cluster-Knoten werden – neben der Rechenlast – auch der Arbeitsspeicher und die Eingabe-Ausgabe-Last optimal verteilt.

Die eingelesenen Quantenzahlen und die Magnetfeldstärke legen die Konstruktion der Wasserstoff-Startwellenfunktionen fest (in blauviolett). Im ungünstigsten Fall muss pro

Elektron zusätzlich ein freier Längenparameter a_i vorgegeben werden, typischerweise sind es aber nur wenige oder gar keine. Nach einer vollständigen B-Spline-Interpolation der Startwellenfunktionen liegen die adiabatischen Koeffizienten α_i vor, die ersten HFFE-Iterationen können in den verschiedenen MPI-Prozessen beginnen.

Der grüne Teil in Abb. 7.6 zeigt das Abbruchkriterium. Wenn in der vorgegebenen Genauigkeitsschranke keine Veränderung der Gesamtenergie mehr zu messen ist, liegen im Sinne des Variationsverfahrens die optimalen Wellenfunktionen vor. Ob in der transversalen oder in der longitudinalen Rechnung die Konvergenz überprüft wird, ist von untergeordneter Bedeutung. Der konvergierte Energiewert sollte aber bei numerischer Stabilität und hinreichender Genauigkeit identisch sein. Der folgende Abschnitt zeigt, dass das auch tatsächlich so ist. In der gegenwärtigen Programmversion erfolgt nach der longitudinalen Rechnung ein Abbruch, wenn die relative Energiedifferenz bzgl. der letzten transversalen oder longitudinalen Rechnung kleiner ist, als es das Konvergenzkriterium fordert.

Nach der Berechnung zweier Zustände und den damit vorliegenden konvergierten Wellenfunktionen und Energien folgt in einem speziellen Modus des Programms die Berechnung der Oszillatorstärke des entsprechenden Dipolübergangs.

In einem anderen Modus beschränkt sich der Algorithmus auf eine rein adiabatische Rechnung ohne Berücksichtigung der höheren Landau-Zustände. Dabei werden die HFFE-Iterationen einmalig und die HFR-Iterationen gar nicht durchlaufen. Diesem „adiabatischen Modus“ entspricht $N_L = 0$.

Für die B-Splines hat sich eine Ordnung von $K = 6$ als hinreichend glatt erwiesen. Alle Integrationen der B-Splines und effektiven Potentiale, die letztendlich zu den Systemmatrizen und Systemvektoren (HFFE), den Energieausdrücken und den Fockmatrizen (HFR) führen, erfolgen auf jedem finiten Element durch eine Gauß-Legendre-Quadratur der Ordnung $K + 2 = 8$.

7.4 Laufzeiten und Konvergenzverhalten

Als Konvergenzkriterium für die hier durchgeführten Rechnungen wurde eine maximale relative Energiedifferenz von 10^{-5} im Programm vorgegeben, was fünf Dezimalstellen entspricht. Im folgenden Kapitel werden daher Energiewerte mit nicht mehr als fünf Dezimalstellen angegeben.

Der für die Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen wichtigste Parameter ist die Anzahl der berücksichtigten Landau-Kanäle. $N_L = 0$ entspricht der rein adiabatischen Rechnung. Für die hier untersuchten Magnetfeldstärken um 10^8 T ist sind acht Landau-Kanäle $N_L = 7$ eine hinreichende Anzahl. Abbildung 7.7 zeigt die Energiewerte für den Grundzustand eines neutralen Eisenatoms bei einer Magnetfeldstärke von $B = 5 \cdot 10^8$ T in Abhängigkeit von der Anzahl der berücksichtigten Landau-Kanäle. Der rote Balken entspricht dem adiabatischen Wert. Mit zwei Landau-Kanälen ist bereits eine deutliche Energieabsenkung (Balken im Diagramm weisen in negative Richtung) zu sehen. Die

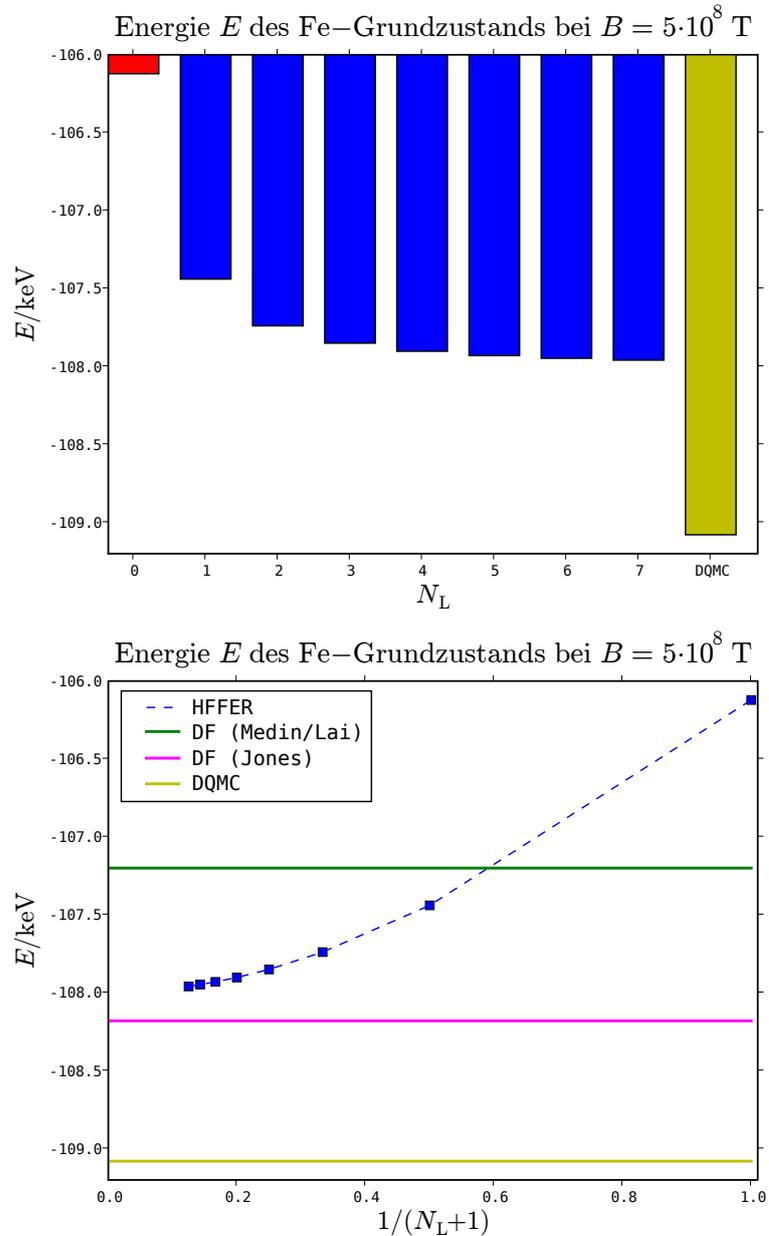


Abb. 7.7: Oben: Grundzustandsenergien von Eisen mit $B = 5 \cdot 10^8$ T bei Berücksichtigung unterschiedlich vieler Landau-Kanäle. Die Balken zeigen die Werte für $N_L = 0$ bis $N_L = 7$. Es wurden 17 finite Elemente ($M = 17$) mit quadratischer Aufweitung verwendet. Zum Vergleich das Resultat einer Quanten-Monte-Carlo-Rechnung (DQMC) aus [BÜCHELER et al. 2007]. Unten: Alternative Darstellung der Energien über $1/(N_L+1)$. Zum Vergleich die Ergebnisse zweier Dichtefunktional-Rechnungen (DF) aus [MEDIN und LAI 2006] bzw. [JONES 1985] und der DQMC-Wert von oben.

folgenden Landau-Kanäle laufen in einen Sättigungsbereich bei $E \approx 108$ keV hinein. Als Vergleich ist der näherungsfreie DQMC-Wert¹ geplottet. Gegenüber dem adiabatischen Energiewert verringert das HFFER-Verfahren den „Fehler“ um einen Faktor von etwa 3 (Reduktion auf 1/3 des ursprünglichen Fehlers). Der verbleibende relative Fehler ist kleiner als 1%.

Die Energie-Korrekturen gegenüber der adiabatischen Rechnung sind umso größer, je kleiner die adiabatische und je größer die höheren Landau-Amplituden t_n der beteiligten Elektronen sind. Tabelle 7.1. zeigt die Einelektronen-Energien ϵ des Silizium-Grundzustandes bei einer Magnetfeldstärke von $B = 1 \cdot 10^8$ T. Adiabatisch ergibt sich eine Gesamtenergie von $E = -18618$ eV und unter Berücksichtigung der sieben höheren Landau-Zustände eine Energie von $E = -19176$ eV. In den Einelektronen-Energien tragen vor allem die innersten Elektronen zur Absenkung bei. Sie haben eine besonders hohe „erste“ Amplitude t_1 . Die Werte der letzten Amplitude t_7 sind minimal, entsprechend sind nur kleine Korrekturen durch den Landau-Kanal $n = 7$ zu erwarten. In den äußeren Einelektronen-Energien zeigt sich sogar eine minimale Anhebung durch die höheren Landau-Zustände, die aber nicht stark ins Gewicht fällt. Abbildung 7.8 enthält die longitudinalen Wellenfunktionen der innersten vier Elektronen aus Tab. 7.1. Die Energieabsenkung der innersten Elektronen folgt aus der erhöhten Amplitude in Kernnähe bei Berücksichtigung der höheren Landau-Kanäle ($N_L = 7$).

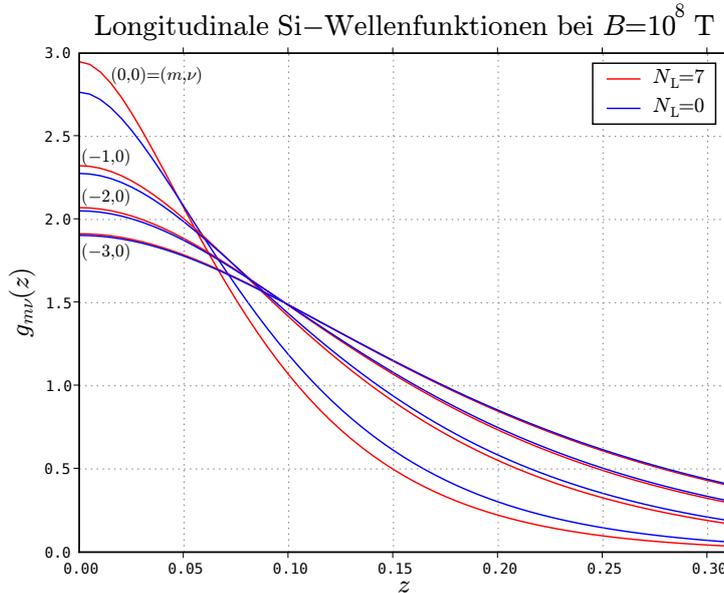


Abb. 7.8: Longitudinale Wellenfunktionen der innersten vier Elektronen des Silizium-Grundzustands bei $B = 1,0 \cdot 10^8$ T.

¹ Das DQMC-Verfahren (engl. *diffusion quantum Monte Carlo*) erlaubt eine genaue Berechnung der Grundzustandsenergien, vgl. [BÜCHELER et al. 2007] und Kap. 8.

Tab. 7.1: Einteilchen-Energien ϵ und die ersten beiden (t_0, t_1) und die letzten (t_7) Landau-Amplituden für den Silizium-Grundzustand bei $B = 1,0 \cdot 10^8$ T.

		$N_L = 0$ (-18618 eV)		$N_L = 7$ (-19176 eV)		
m	ν	ϵ/eV	ϵ/eV	t_0	t_1	t_7
0	0	-3279,5	-3692,6	0,98446	0,15886	0,00699
-1	0	-1580,2	-1632,8	0,99710	0,07183	0,00146
-2	0	-1016,7	-1028,9	0,99896	0,04360	0,00053
-3	0	-730,23	-733,28	0,99952	0,02977	0,00024
-4	0	-557,90	-558,29	0,99975	0,02157	0,00012
-5	0	-444,52	-444,07	0,99986	0,01620	0,00007
-6	0	-365,57	-364,90	0,99992	0,01246	0,00004
-7	0	-308,20	-307,54	0,99995	0,00977	0,00003
-8	0	-264,81	-264,23	0,99997	0,00781	0,00002
-9	0	-230,34	-229,87	0,99998	0,00638	0,00001
-10	0	-200,89	-200,52	0,99999	0,00533	0,00001
0	1	-195,17	-187,08	0,99989	0,01429	0,00008
-11	0	-172,45	-172,17	0,99999	0,00455	0,00001
-12	0	-137,67	-137,46	0,99999	0,00389	0,00001

Bei den hier betrachteten Magnetfeldstärken von der Größenordnung 10^8 T könnten die äußeren Elektronen ohne größeren Fehler als adiabatisch angenommen werden. So liegt beispielsweise die mit acht Landaukanälen errechnete Grundzustandsenergie von Eisen in einem Magnetfeld $B = 1 \cdot 10^8$ T bei $E = 58,167$ keV. Wenn alle äußeren Elektronen mit einer Magnetquantenzahl $|m| > 15$ rein adiabatisch gerechnet werden, so ergibt sich eine Grundzustandsenergie von $E = 58,166$ keV, also eine Abweichung in der fünften Stelle. Bei höheren Feldstärken sind die Abweichungen noch geringer.

Das HFFER-Verfahren hat trotz der nicht unwesentlichen Erweiterungen gegenüber dem Fall der simplen adiabatischen Näherung keine exorbitant hohen Laufzeiten. Das liegt vor allem an der im letzten Abschnitt erläuterten Ausnutzung der Linearitäten im Amplitudenansatz der Wellenfunktionen und bei der Potentialberechnung.

Abbildung 7.9 zeigt die Laufzeiten zur Berechnung des Eisengrundzustands bei einer Magnetfeldstärke von $B = 5 \cdot 10^8$ T unter Berücksichtigung von 8 Landau-Zuständen auf 26 Prozessoren des Cacau-Clusters. Jeder Balken entspricht einer „Stufe“ im HFFER-Ablauf. Die Gesamtlaufzeit beträgt 463 Sekunden. Davon entfallen nur 10 Sekunden auf die Startphase (START, rot) in der unter anderem die Potentialparameter eingelesen und verarbeitet werden. Jeweils 20 Sekunden entfallen auf die zwei HFR-Rechnungen (HFR1 und HFR2, grün). Den Hauptteil von jeweils 130–140 Sekunden nehmen die lon-

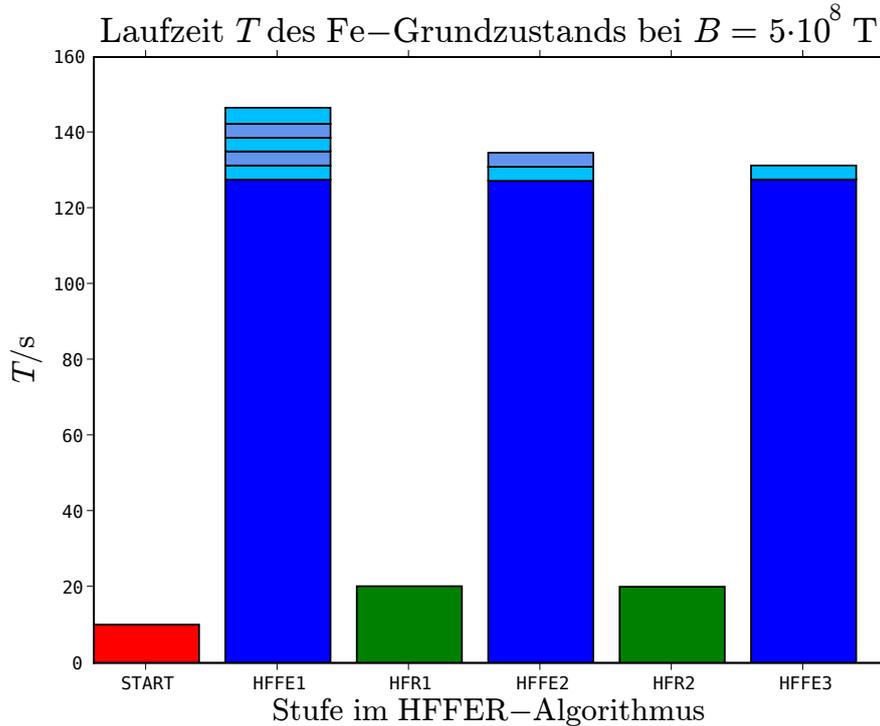


Abb. 7.9: Laufzeiten bei der Berechnung des Eisengrundzustands bei $B = 5 \cdot 10^8$ T mit 8 Landaukanälen ($N_L = 7$) und 17 finite Elemente ($M = 17$) auf 26 Prozessoren. Die Gesamtlaufzeit beträgt etwa 463 Sekunden.

gitudinalen Rechnungen (HFFE1, HFFE2 und HFFE3, blau) ein. HFFE1 entspricht der Laufzeit für die adiabatische Rechnung. Der wesentliche Teil der zusätzlichen Laufzeiten für die Korrekturen erwächst aus den weiteren longitudinalen Iterationen HFFE2 und HFFE3. Sowohl in den HFR- als auch in den HFFE-Iterationen entfällt fast die gesamte Rechenzeit auf den ersten Iterationsschritt. In den HFFE-Rechnungen beziehen sich die oberen hellblauen Abschnitte auf die späteren Iterationsschritte. Bei den HFR-Rechnungen sind die weiteren Iterationsschritte so schnell, dass eine Zeit-Messung nicht sinnvoll ist.

Tab. 7.2: Laufzeiten T in Sekunden für die Berechnung des Eisengrundzustands bei $B = 5 \cdot 10^8$ T mit vier unterschiedlichen Werten des maximal berücksichtigten Landau-Kanals N_L .

N_L	4	5	6	7
T/s	358	394	428	463

In der Stufe HFFE1 sind noch weitere Optimierungen des Programm-Codes möglich: Wenn von Beginn an ohne die höheren Landau-Zustände gerechnet wird (also mit $N_L = 0$), reduziert sich die Laufzeit aufgrund der schnelleren Verarbeitung der kleineren Datenfelder auf 86 Sekunden. Demnach sollte sich die Laufzeit für HFFE1 noch um gut ein Drittel reduzieren lassen. Aufgrund der schnellen transversalen HFR-Rechnungen steigen die Laufzeiten nur sehr moderat mit N_L an. Tabelle 7.2 zeigt die Laufzeiten T bei Berücksichtigung unterschiedlich vieler Landau-Zustände.

In Hartree-Fock-Rechnungen erfolgen typischerweise die größten Änderungen in den ersten Schritten. Das gilt nicht nur für die Konvergenz innerhalb der HFFE- und HFR-Iterationen, sondern auch für die Konvergenz zwischen den beiden Stufen. Die erste HFR-Rechnung liefert die bei weitem größte Energieabsenkung. Danach folgen kleinere Korrekturen bis zur selbstkonsistenten Lösung. Die ermittelte Gesamtenergie ist beim Wechsel der Stufen numerisch gleich. Dasselbe gilt entsprechend für die konvergierte Energie. Abbildung 7.10 zeigt die Energieabsenkung der HFFE- und HFR-Stufen bei der Berechnung des Eisengrundzustands bei $B = 5 \cdot 10^8$ T. Zur Orientierung ist wieder der sehr genaue DQMC-Wert im letzten Balken berücksichtigt. HFFE1 zeigt das Resultat der adiabatischen Rechnung. HFR1 erzeugt die größte Energieabsenkung. Die folgenden Stufen sind kleine Korrekturen bis zur Selbstkonsistenz. Bei dieser rein energetischen Betrachtung sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, dass erst ab der Stufe HFFE2 die longitudinalen Wellenfunktionen eine Korrektur erfahren. Davor „wissen“ sie noch nichts von den Landau-Amplituden.

Für die longitudinale Rechnung sind die Anzahl und die Anordnung der finiten Elemente die wichtigsten Einflussgrößen für Laufzeit und Konvergenzgeschwindigkeit. An dieser Stelle sollen die Erkenntnisse aus [KLEWS 2003] ergänzt werden. Für Grundzustände verwendet man typischerweise 15 und für angeregte Zustände 20 finite Elemente. Die optimale Anzahl hängt stark von der Elektronenkonfiguration und der Magnetfeldstärke ab. Von Bedeutung ist ebenso die Art der Aufweitung der Elemente. Im HFFER-Algorithmus sind die drei Grundtypen aus Abb. 3.1 fest verankert. Mit den Eingabeparametern des Programms ist ein Wechsel zwischen der quadratischen, der kubischen und der quadratisch-linearen Aufweitung möglich.

Ein Beispiel soll den Nutzen bezüglich der Konvergenz verdeutlichen: Wie im Abschnitt 2.3 fürs Wasserstoffatom erläutert wurde, ist in intensiven Magnetfeldern die longitudinalen Ausdehnungen der Orbitale oft sehr unterschiedlich: Die fest gebundenen Elektronen befinden sich aufgrund der hohen Feldstärke dicht am Kern, während die Orbitale der angeregten Elektronen weit in z -Richtung hinauslaufen. In moderater Form liegt diese Situation auch bei den angeregten Kohlenstoffatomen vor, die im Abschnitt 7.1 zur Demonstration der Startwellenfunktionen adiabatisch berechnet wurden. Den in z -Richtung ungekürzte Plot des angeregten Kohlenstoff-Zustands bei $\beta = 200$ mit dem angeregten Elektron $(-5, 1)$ zeigt Abb. 7.11. Die fest gebundenen ($\nu = 0$) Elektronen konzentrieren sich stark in Kernnähe und sind in dieser Ansicht kaum noch zu unterscheiden. In nichtadiabatischer Rechnung mit acht Landau-Kanälen ist die Gesamtenergie dieses Zustands in fünfstelliger Genauigkeit $E = -4054,7$ eV.

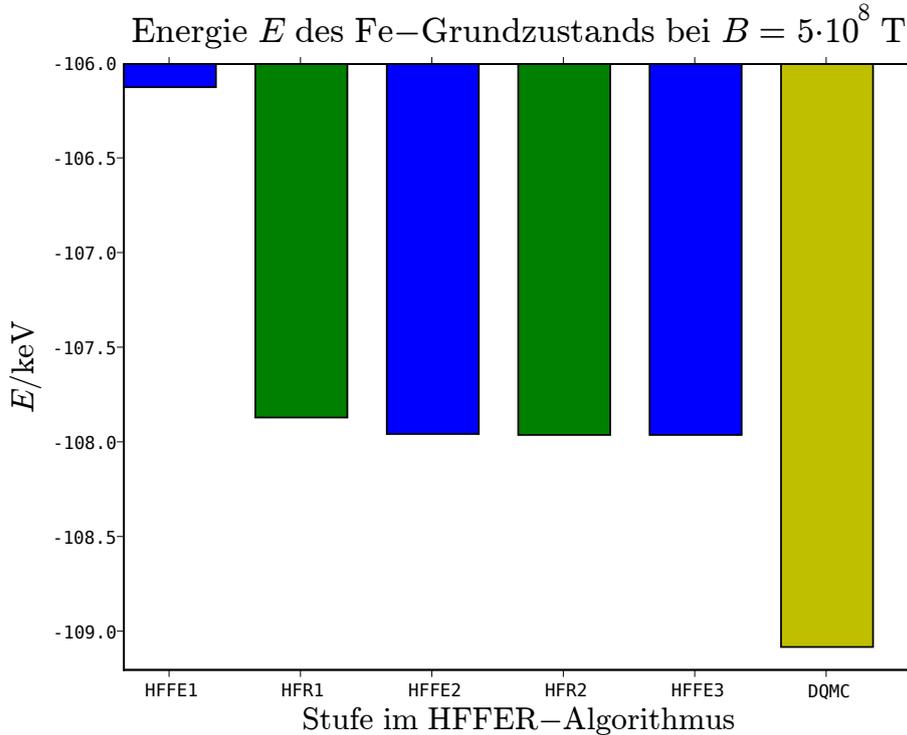


Abb. 7.10: Energien bei der Berechnung des Eisengrundzustands bei $B = 5 \cdot 10^8$ T mit 8 Landaukanälen ($N_L = 7$) und 17 finite Elemente ($M = 17$) in den verschiedenen Stufen des Programms. Zum Vergleich der DQMC-Wert aus [BÜCHELER et al. 2007].

Tab. 7.3: Energien des Kohlenstoff-Zustandes $(-5, 1)$ bei $\beta = 200$ aus Abb. 7.11 mit Testrechnungen verschiedener Finite-Elemente-Verteilungen.

FE-Aufweitung	$M = 10$	$M = 12$	$M = 15$	$M = 20$
quadratisch	-4051,1	-4053,7	-4054,6	-4054,7
quadratisch-linear	-4054,7	-4054,7	-4054,7	-4054,7

Tabelle 7.3 zeigt das Ergebnis der Rechnung für verschiedene Anzahlen und Aufweitungstypen der finiten Elemente. Bei quadratisch-linearer Aufweitung erhält man selbst bei $M = 10$ finiten Elementen noch das auf fünf Dezimalstellen korrekte Ergebnis. Bei quadratischer Aufweitung ist der Wert für $M = 20$ auf fünf Stellen richtig, aber bei $M = 15$ ist schon eine Abweichung in der fünften und bei $M = 12$ und $M = 10$ sind bereits größere Abweichungen in der vierten Stelle vorhanden. In diesem Fall ist also die quadratisch-lineare Verteilung besser geeignet, auch mit wenigen finiten Elementen und damit bei kurzen Laufzeiten hohe Genauigkeiten zu erzielen. Für Grundzustände

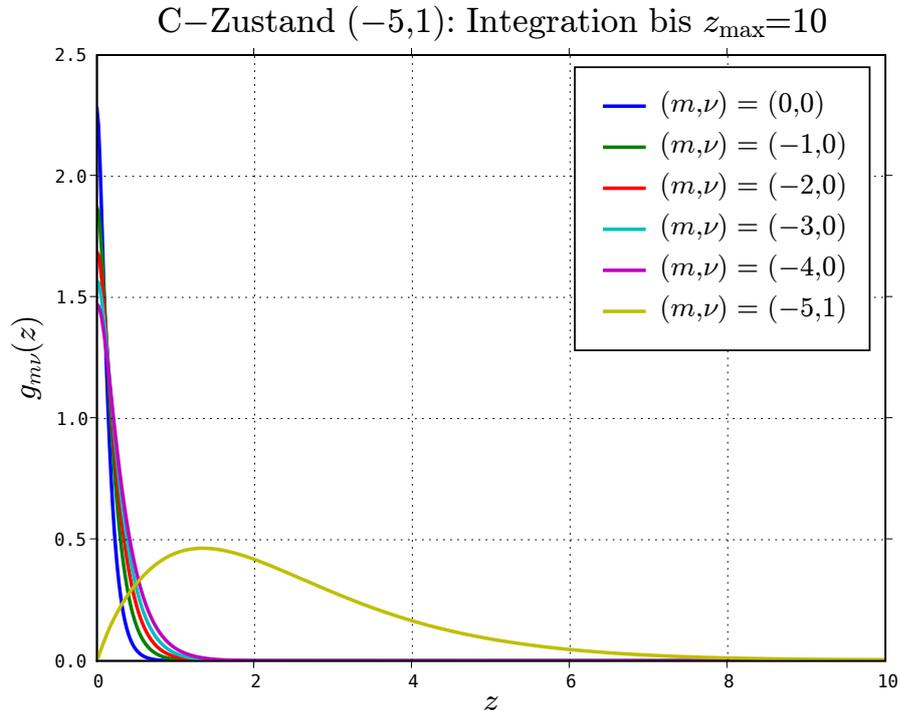


Abb. 7.11: Angeregter Kohlenstoffzustand bei $\beta = 200$ über den vollen Integrationsbereich zwischen $z = 0$ und $z = z_{\max} = 10$ bei $N_L = 7$.

sind allerdings quadratische Aufweitungen besser als quadratisch-lineare. Die kubische Aufweitung nimmt eine Mittelstellung ein. Während bei gegebener Anzahl M und Integrationsgrenze z_{\max} die Aufweitungen des quadratischen und kubischen Typs festliegen, enthält der quadratisch-lineare Typ zwei freie Parameter, die den Übergang zwischen dem quadratischen und dem linearen Bereich definieren.

Obwohl der HFFER-Algorithmus darauf ausgelegt ist, bei N Elektronen in $p = N$ MPI-Prozessen zu laufen, ist es immer auch möglich, den Algorithmus mit weniger oder mehr MPI-Prozessen zu starten. Grundsätzlich sollte jedes MPI-Programm so konstruiert sein, dass die Anzahl der Prozesse erst zur Laufzeit festgelegt wird. Bei $p > N$ werden mehr Prozesse erzeugt, als benötigt werden. Die überzähligen Prozesse nehmen an der Rechnung nicht teil.

Abbildung 7.12 zeigt das Ergebnis einer Messung der Laufzeiten einer Silizium-Rechnung auf dem Cacau-Cluster. Das Programm wurde mit unterschiedlich vielen MPI-Prozessen jeweils in separaten Rechenkernen gestartet. Aufgetragen ist der Speedup¹ $S(p) = T(1)/T(p)$, wobei p die Anzahl der Prozessoren und $T(p)$ die Laufzeit des Programms bei Verwendung von p Prozessoren ist. Der größte Sprung im Speedup findet erwartungsgemäß bei $p = 7$ und $p = 14$ Prozessoren statt. Zwischen $p = 7$ und $p = 13$ ist

¹ Vgl. Anh. D oder [BAUKE und MERTENS 2006].

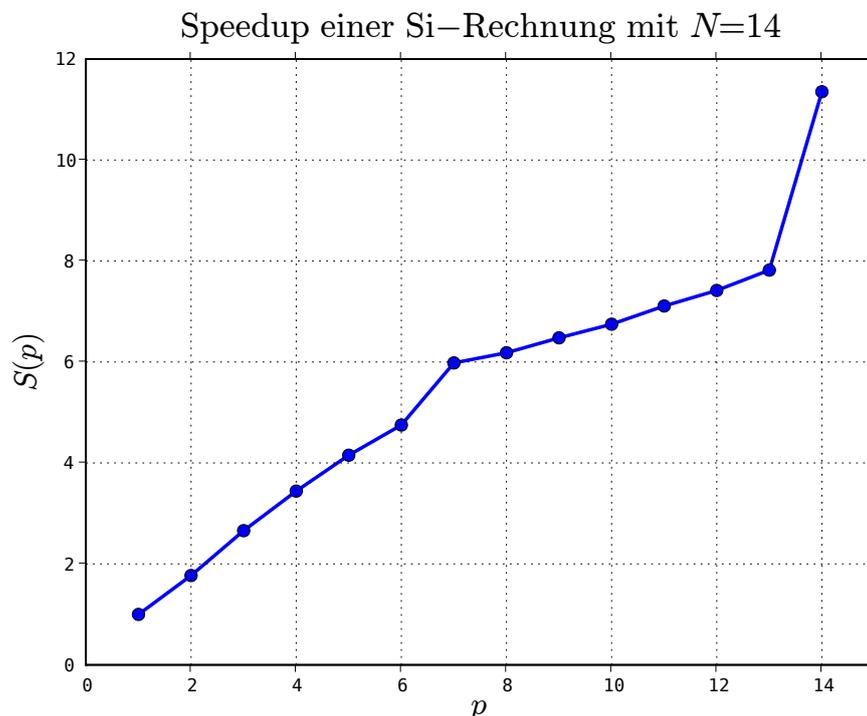


Abb. 7.12: Speedup $S(p) = T(1)/T(p)$ einer Silizium-Rechnung (Grundzustand, $N_L = 7$, $B = 5 \cdot 10^8$ T) mit $N = 14$ Elektronen in $p = 1$ bis $p = 14$ MPI-Prozessen auf dem Cacao-Cluster. Jedem MPI-Prozess steht ein Rechenkern zur Verfügung. Die Laufzeit bei nur einem MPI-Prozess beträgt $T(1) = 2119$ s.

der Anstieg flacher, weil hier jeweils mindestens ein Prozess zwei Elektronen berechnet und die anderen Prozesse warten müssen. Der Speedup in diesem Bereich wird dadurch verursacht, dass im HFFE-Algorithmus die Laufzeiten nicht für alle Elektronen gleich sind. Der Aufwand bei der Potentialberechnung ist von der Magnetquantenzahl des jeweiligen Elektrons abhängig.

Die parallele Effizienz des Algorithmus ist definiert als $S(p)/p$. Für $p = N = 14$ ergibt sich hier ein Wert von 0,81, d. h. zu 81% „profitiert“ der Algorithmus von der Parallelisierung.

7.5 Implementierung und numerische Software

Der HFFER-Algorithmus ist als Fortran-Programm (Fortran 95) realisiert. Große Teile der etwa 3000 Zeilen des Adiabatischen-Näherungs-Codes HFFEM¹ konnten übernommen werden. Insgesamt besteht der gesamte HFFER-Code – einschließlich des

¹ Vgl. [KLEWS 2003].

Programms zur einmaligen Berechnung der Potential-Koeffizienten – aus etwa 7000 Fortran-Zeilen in verschiedenen Modulen. Im Gegensatz zum HFFEM-Programm ist die Speichernutzung des HFFER-Programms dynamisch organisiert: Die Größen der Datenfelder passen sich zur Laufzeit den Erfordernissen der eingelesenen Grundparameter N (Elektronenzahl), M (Anzahl der finiten Elemente) und N_L (maximal berücksichtigter Landau-Kanal) an.

Tab. 7.4: Im HFFER-Code verwendete Software-Pakete und Routinen. Nicht aufgeführt sind die Komponenten der benötigten Fortran-MPI-Umgebung.

Software	Zweck	Referenz
QD	Rechnen mit hoher Genauigkeit	[HIDA et al. 2001]
LAPACK	Probleme der linearen Algebra	[ANDERSON et al. 1999]
DERFCX	Exp. skal. kompl. Fehlerfunktion	[CODY 1969]
CHGU	Konfluente hypergeom. Funktion	[ZHANG und JIN 1996]
ZBRENT	Wurzeln nichtlin. Funktionen	[BRENT 1972]
BSPLINE	Rechnen mit B-Splines	[DE BOOR 1977]
ORTHPOL	Regeln der Gauß-Quadratur	[GAUTSCHI 1994]

Es existieren zwei Implementierungen, die sich nur in den unterschiedlichen „Makefiles“ unterscheiden. Eine Implementierung läuft auf normalen PCs mit „Fedora Linux“ und einer gewöhnlichen Ethernet-Vernetzung (LAN). Sie basiert einerseits auf dem quelloffenen Compiler „GFortran“ und andererseits auf der in „Fedora Linux“ vorkonfigurierten MPI-Implementierung „Open MPI“. Die andere Implementierung läuft auf dem Cacao-Cluster unter „Scientific Linux“. Sie nutzt den kommerziellen Compiler „Intel Fortran“, die MPI-Implementierung „Voltaire MPI“ und das Infiniband-Netzwerk des Hochleistungsclusters.

Der HFFER-Code erfordert neben MPI und Fortran eine LAPACK-Bibliothek für die Lösung elementarer Probleme der linearen Algebra – also Eigenwertprobleme, lineare Gleichungssysteme, Matrizeninvertierung etc. Zur Berechnung der Potential-Koeffizienten werden die Quellen des QD-Codes und ein C++-Compiler benötigt: Die mit dem C++-Compiler erzeugte Fortran-Version der QD-Bibliothek muss zum Übersetzen des HFFER-Codes bereits vorliegen. Alle anderen fremden Pakete und Routinen sind in den Fortran-Modulen integriert und häufig auch modifiziert worden. Tabelle 7.4 zeigt alle im HFFER-Code implementierten oder aufgerufen Software-Pakete oder Routinen. Die Rechnungen mit B-Splines basieren auf den Quell-Codes (Paket BSPLINE) von Carl de Boor. Mit dem Paket ORTHPOL von Walter Gautschi werden die Regeln zu den Gauß-Quadraturen erzeugt.

8 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden numerische Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Im ersten Abschnitt geht es um die Resultate für das einfachste Mehrelektronensystem – das Helium. Die Grundzustandsenergien sind Gegenstand des zweiten und die angeregten Zustände und Dipolübergänge des dritten Abschnitts. Im letzten Abschnitt wird eine Diskussion der Ergebnisse folgen, die insbesondere den Vergleich des HFFER-Verfahrens mit anderen Verfahren im Blick hat.

Typische HFFER-Rechnungen erfolgen zu Vergleichszwecken sowohl adiabatisch ($N_L = 0$) als auch nichtadiabatisch ($N_L = 7$). Dabei können die adiabatischen Werte von den Werten aus [KLEWS 2003] geringfügig abweichen, weil die physikalischen Konstanten und die effektiven Potentiale im HFFER-Code mit einer etwas höheren Genauigkeit berechnet werden. Die Abweichungen beschränken sich typischerweise auf die fünften Dezimalstelle, liegen also an der Grenze der ohnehin zu erwartenden Genauigkeit.

Im Folgenden ist in Bezug auf das HFFER-Verfahren mit „adiabatisch“ immer $N_L = 0$ und mit „nichtadiabatisch“ die Parameterwahl $N_L = 7$ gemeint. Die Elektronenorbitale einer Konfiguration werden als geordnetes Paar (m, ν) angegeben.

8.1 Helium

Für das einfachste Mehrelektronen-Atom, dem neutralen Helium, existieren in [RUDER et al. 1994] zuverlässige adiabatische Vergleichswerte. Tabelle 8.1 zeigt die Grundzustandsenergien von Helium für verschiedene Werte des Z -skalierten Feldstärkeparameters $\beta_Z = \beta/Z^2$.

Die adiabatischen Energien stimmen fast immer bis in die fünfte Stelle mit den Referenzwerten aus [RUDER et al. 1994] überein. Erwartungsgemäß liegen die nichtadiabatischen Werte unter den adiabatischen, wobei die Korrekturen mit wachsendem β_Z sinken.

Zum Vergleich sind die Werte des MCPH3-Verfahrens aus [MORI und HAILEY 2002] aufgeführt. Bei MCPH3 handelt es sich um eine adiabatische Hartree-Rechnung (ohne Austauschpotential) mit anschließender störungstheoretischer Berechnung der Landau-Amplituden und Gesamtenergien unter Einbeziehung des Austauschpotentials. Zusätzlich werden die adiabatischen Vergleichswerte aus derselben Veröffentlichung in der letzten Spalte der Tab. 8.1 (MCPH3sc) angegeben.¹

¹ Die Autoren nennen sie „single-configurational“ im Gegensatz zu den „multi-configurational“ Werten mit Berücksichtigung der höheren Landau-Amplituden.

Tab. 8.1: Grundzustandsenergien von Helium in eV bei unterschiedlichen Werten des Z -skalierten Feldstärkeparameters $\beta_Z = \beta/Z^2$. Die Elektronen besetzen die Orbitale $(0, 0)$ und $(-1, 0)$.

β_Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	Ruder ¹	MCPH3 ²	MCPH3sc ³
1	-142,91	-134,29	-134,29	-146,06	-134,36
2	-183,05	-176,30	-176,30	-184,73	-176,34
5	-254,61	-249,80	-249,80	-255,39	-249,71
10	-325,88	-322,21	-322,21	-326,05	-322,31
20	-414,99	-412,25	-412,25	-414,92	-412,19
50	-565,46	-563,64	-563,64	-564,50	-562,74
100	-708,28	-706,97	-706,97	-707,15	-705,91
200	-879,93	-879,01	-879,02	-880,00	-879,14
500	-1157,1	-1156,6	-1156,6	-1158,49	-1156,63
1000	-1409,4	-1409,1	-1409,1	-1410,90	-1410,90

Tab. 8.2: Energien angeregter Zustände von Helium in eV bei $\beta_Z = 50$. Ein Elektron besetzt das Orbital $(0, 0)$ und das andere ist im angeregten Orbital (m^*, ν^*) .

(m^*, ν^*)	$N_L = 7$	$N_L = 0$	Ruder ¹	MCPH3 ²	1DHF ⁴
$(0, 1)$	-423,79	-421,73	-421,73	-423,29	-413,7
$(0, 2)$	-418,27	-416,19	-416,19	-418,34	-408,8
$(-1, 1)$	-421,78	-419,70	-419,70	-421,72	-412,2
$(-1, 2)$	-417,34	-415,27	-415,27	-416,61	-407,8
$(-1, 3)$	-413,10	-411,02	-411,02		
$(-1, 4)$	-412,36	-410,28	-410,28		
$(-2, 0)$	-523,28	-521,40	-521,40	-521,73	
$(-2, 1)$	-421,57	-419,49	-419,49	-421,45	
$(-2, 2)$	-416,93	-414,85	-414,85	-416,26	

Es fällt auf, dass die von Mori und Hailey berechneten MCPH3-Werte mal unter und mal über den HFFER-Werten liegen. Das gilt sowohl für die adiabatische als auch für die nichtadiabatische Rechnung. Die HFFER-Werte sind zueinander und zu den Werten aus [RUDER et al. 1994] konsistent. Im Gegensatz zum HFFER-Verfahren ist die MCPH3-Methode weder selbstkonsistent noch eine Ab-initio-Rechnung.⁵

¹ Zahlenwerte gerundet aus [RUDER et al. 1994]. ² Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002]. ³ Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002], adiabatische (*single-configurational*) Rechnung. ⁴ Zahlenwerte aus [MILLER und NEUHAUSER 1991]. ⁵ Vgl. dazu auch Abschn. 8.

In Tab. 8.2 sind für $\beta_Z = 50$ (also $B = 9,40216 \cdot 10^7$ T) die Energien mehrerer angeregter Zustände zusammen gestellt. Auch hier sind die adiabatischen HFFER-Werte identisch zu den Referenzwerten aus [RUDER et al. 1994]. Die MCPH3-Werte liegen bis auf den Zustand $(0, 2)$ unter den HFFER-Werten. Zum Vergleich sind ältere Werte (1DHF) einer adiabatischen Rechnung aus [MILLER und NEUHAUSER 1991] in der letzten Spalte zu sehen. Die 1DHF-Energien liegen deutlich über den anderen adiabatisch berechneten Energiewerten und legen den Schluss nahe, dass die von Miller und Neuhauser berechneten Energiewerte mit numerischen Fehlern behaftet sind.

Die aus den adiabatisch berechneten Wellenfunktionen und Energiedifferenzen der Helium-Zustände der Tabellen 8.2 und 8.1 bestimmten Oszillatorstärken zeigt Tab. 8.3, wobei jeweils drei Dezimalstellen angegeben wurden. Für jeden Dipolübergang ist in der Folgezeile der Referenzwert aus [RUDER et al. 1994] zu sehen. Auch hier liegt in den drei Dezimalstellen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten vor, wodurch die Korrektheit der hier und dort durchgeführten Rechnungen unterstrichen wird.

Tab. 8.3: Adiabatisch berechnete ($N_L = 0$) Oszillatorstärken einiger Helium-Dipolübergänge bei unterschiedlichen Werten des Z -skalierten Feldstärkeparameters $\beta_Z = \beta/Z^2$. Ein Elektron besetzt das Orbital $(0, 0)$ und das andere führt den angegebenen Übergang $(m, \nu) \leftrightarrow (m^*, \nu^*)$ aus. Vergleichswerte in der jeweils folgenden Zeile.

Übergang	Methode	β_Z				
		5	10	50	100	500
$(-1, 0) \leftrightarrow (-1, 1)$	$N_L = 0$	0,496	0,410	0,238	0,184	0,0990
	Ruder ¹	0,4959	0,4100	0,2385	0,1839	0,09916
$(-1, 0) \leftrightarrow (-2, 0)$	$N_L = 0$	0,0735	0,0464	0,0153	0,00936	0,00285
	Ruder ¹	0,07351	0,04643	0,01535	0,009362	0,002852
$(-2, 0) \leftrightarrow (-2, 1)$	$N_L = 0$	0,598	0,511	0,318	0,250	0,138
	Ruder ¹	0,5976	0,5110	0,3182	0,2502	
$(-2, 0) \leftrightarrow (-3, 0)$	$N_L = 0$	0,0449	0,0287	0,00974	0,00602	0,00190
	Ruder ¹	0,04495	0,02867	0,009739	0,006020	0,001895
$(-3, 0) \leftrightarrow (-3, 1)$	$N_L = 0$	0,661	0,577	0,375	0,299	0,167
	Ruder ¹	0,6614	0,5770	0,3752	0,2991	
$(-3, 0) \leftrightarrow (-4, 0)$	$N_L = 0$	0,0336	0,0217	0,00752	0,00470	0,00151
$(-4, 0) \leftrightarrow (-4, 1)$	$N_L = 0$	0,702	0,621	0,417	0,337	0,191

¹ Zahlenwerte aus [RUDER et al. 1994].

In Tab. 8.4 sind die nichtadiabatischen Oszillatorstärken der Helium-Übergänge aufgelistet. Zum Vergleich enthält die Tabelle die MCPH3-Werte aus [MORI und HAILEY 2002], wobei die Autoren aufgrund der Tatsache, dass die longitudinalen Wellenfunktionen ohne Berücksichtigung der Austauschterms berechnet wurden, zusätzliche Korrekturfaktoren für Übergänge zwischen fest und lose gebundenen Zuständen einführen müssen.

Tab. 8.4: Oszillatorstärken in adiabatischer Näherung ($N_L = 0$) und bei Berücksichtigung von 8 Landau-Kanälen ($N_L = 7$) einiger Helium-Dipolübergänge bei unterschiedlichen Werten des Z -skalierten Feldstärkeparameters $\beta_Z = \beta/Z^2$. Ein Elektron ist im Orbital $(0, 0)$, das andere führt den angegebenen Übergang $(m, \nu) \leftrightarrow (m^*, \nu^*)$ aus. Vergleichswerte in der jeweils folgenden Zeile.

Übergang	Methode	β_Z				
		5	10	50	100	500
$(-1, 0) \leftrightarrow (-1, 1)$	$N_L = 0$	0,496	0,410	0,238	0,184	0,0990
	$N_L = 7$	0,482	0,404	0,238	0,184	0,0990
	MCPH3 ¹	0,523	0,424	0,240	0,187	0,103
$(-1, 0) \leftrightarrow (-2, 0)$	$N_L = 0$	0,0735	0,0464	0,0153	0,00936	0,00285
	$N_L = 7$	0,0727	0,0461	0,0153	0,00935	0,00285
	MCPH3 ¹	0,0752	0,0456	0,0151	0,00927	0,00285
$(-2, 0) \leftrightarrow (-2, 1)$	$N_L = 0$	0,598	0,511	0,318	0,250	0,138
	$N_L = 7$	0,596	0,511	0,318	0,250	0,138
	MCPH3 ¹	0,609	0,522	0,335	0,253	0,133
$(-2, 0) \leftrightarrow (-3, 0)$	$N_L = 0$	0,0449	0,0287	0,00974	0,00602	0,00190
	$N_L = 7$	0,0438	0,0282	0,00970	0,00600	0,00189
	MCPH3 ¹	0,0445	0,0286	0,00969	0,00600	0,00190
$(-3, 0) \leftrightarrow (-3, 1)$	$N_L = 0$	0,661	0,577	0,375	0,299	0,167
	$N_L = 7$	0,662	0,578	0,376	0,299	0,167
	MCPH3 ¹	0,663	0,582	0,380	0,308	0,145
$(-3, 0) \leftrightarrow (-4, 0)$	$N_L = 0$	0,0336	0,0217	0,00752	0,00470	0,00151
	$N_L = 7$	0,0329	0,0213	0,00749	0,00468	0,00151
$(-4, 0) \leftrightarrow (-4, 1)$	$N_L = 0$	0,702	0,621	0,417	0,337	0,191
	$N_L = 7$	0,703	0,622	0,418	0,337	0,191

¹ Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002].

Insgesamt liegen die Korrekturen der Oszillatorstärken bei Berücksichtigung der höheren Landau-Zustände im erwarteten Bereich. Für Übergänge innerer Elektronen sind die Korrekturen größer als für Übergänge äußerer Elektronen. In den hohen Feldstärken $\beta_Z = 50$ bis $\beta_Z = 500$ sind die Oszillatorstärken der („fest-lose“) Dipolübergänge $(m, 0) \leftrightarrow (m, 1)$ auf drei Dezimalstellen unverändert. Hingegen gibt es bei den („fest-fest“) Dipolübergängen $(m, 0) \leftrightarrow (m - 1, 0)$ auch in den hohen Feldstärken Korrekturen – für die inneren Elektronen größere als für die äußeren.

8.2 Grundzustände neutraler Atome

Für die Grundzustandsenergien neutraler Elemente in intensiven Magnetfeldern gibt es in der Literatur die größte Zahl an Vergleichswerten. Die meisten gegenwärtig realisierten Verfahren unterliegen gewissen Einschränkungen hinsichtlich der berechneten Größen, der Art der berechneten Zustände oder hinsichtlich der Elektronenzahl.¹ Tabelle 8.5 zeigt Grundzustandsenergien der Elemente Helium bis Neon für $B = 1,0 \cdot 10^7$ T. Als Referenz sind die Werte einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation aus [BÜCHELER et al. 2007] in der dritten Spalte (DQMC) aufgeführt. Die DQMC-Werte sind die gegenwärtig genauesten verfügbaren Energiewerten, weil ihre Berechnung keine einschränkenden Näherungen erfordert.

Tab. 8.5: Grundzustandsenergien der Elemente Helium ($Z = 2$) bis Neon ($Z = 10$) in keV bei $B = 1,0 \cdot 10^7$ T. Einige Elektronen (Anzahl in eckigen Klammern) befinden sich in einem Orbital $(m, 1)$, alle anderen in einem Orbital $(m, 0)$.

Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	DQMC ²	MCPH3 ³	2DHF ⁵	1DHF ⁶
2	-0,2603	-0,2556	-0,2649	-0,2613	-0,26387	-0,255
3	-0,5316	-0,5167	-0,5421	-0,5337	-0,54042	-0,516
4	-0,8815	-0,8473	-0,9029	-0,8897	-0,89833	-0,846
5	-1,305	-1,239	-1,338	-1,327	-1,33229	-1,238
6	-1,797	-1,686	-1,847	-1,854	-1,83895	-1,678
7	-2,355	-2,184	-2,432	-2,186 ⁴	-2,41607	-2,17
8	-2,993[1]	-2,752[1]	-3,100	-2,754[1] ⁴	-3,08253[1]	-2,71
9	-3,707[1]	-3,372[1]	-3,846	-3,377[1] ⁴	-3,82966[1]	-3,36
10	-4,488[1]	-4,040[1]	-4,675	-4,049[1] ⁴	-4,65087[1]	

Zum Vergleich sind wie im letzten Abschnitt die MCPH3-Werte aus [MORI und HAILEY 2002] angegeben. Für die letzten vier Elemente ($Z = 7$ bis $Z = 10$) geben die

¹ Vgl. Abschn. 8.4 für einen kurzen Vergleich der wichtigsten Verfahren. ² Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007]. ³ Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002]. ⁴ Nur adiabatisch (*single-configurational*) gerechnet. ⁵ Zahlenwerte aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000]. ⁶ Zahlenwerte aus [NEUHAUSER et al. 1987].

Autoren aus nicht genannten Gründen nur die adiabatischen Werte an. Zusätzlich befinden sich in den letzten beiden Spalten die Werte einer zweidimensionalen Hartree-Fock-Rechnung (2DHF) aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000] und die Werte einer älteren adiabatischen eindimensionalen Hartree-Fock-Rechnung (1DHF) aus [NEUHAUSER et al. 1987].

Gegenüber den Referenzwerten der DQMC-Rechnung schrumpft der absolute Fehler der adiabatischen Rechnung durch das HFFER-Verfahren bei $B = 1,0 \cdot 10^7$ T für Helium auf etwa die Hälfte und für Neon auf ein Drittel des ursprünglichen Fehlers zusammen. Eine Fehlerreduktion in dieser Größenordnung gegenüber der adiabatischen Rechnung ist typisch für das HFFER-Verfahren.

Eine ähnliches Ergebnis zeigt sich bei $B = 5,0 \cdot 10^7$ T für die Elemente Helium bis Silizium: Tabelle 8.6 enthält die entsprechenden Energiewerte der HFFER-Rechnungen und einiger verfügbarer Vergleichswerte. Das 2DHF-Verfahren liefert nur Werte für maximal $N = 10$ Elektronen. Die MCPH3-Werte liegen für $N = Z \leq 4$ über und für $N = Z \geq 5$ unter den HFFER-Werten. Dies dürfte wie bereits erwähnt an der Nichtselbstkonsistenz des Verfahrens liegen.

Tab. 8.6: Grundzustandsenergien der Elemente Helium ($Z = 2$) bis Silizium ($Z = 14$) in keV bei $B = 5,0 \cdot 10^7$ T. Einige Elektronen (Anzahl in eckigen Klammern) befinden sich in einem Orbital $(m, 1)$, alle anderen in einem Orbital $(m, 0)$.

Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	DQMC ¹	MCPH3 ²	2DHF ³	1DHF ⁴
2	-0,4575	-0,4551	-0,4626	-0,4567	-0,46063	-0,454
3	-0,9538	-0,9458	-0,9661	-0,9526	-0,96180	-0,944
4	-1,601	-1,582	-1,622	-1,600	-1,61624	-1,580
5	-2,386	-2,349	-2,421	-2,390	-2,41101	-2,347
6	-3,299	-3,237	-3,349	-3,308	-3,33639	-3,22
7	-4,333	-4,234	-4,402	-4,353	-4,38483	-4,22
8	-5,481	-5,336	-5,573	-5,517	-5,55032	-5,32
9	-6,739	-6,534	-6,857	-6,803	-6,82794	-6,51
10	-8,102	-7,825	-8,250	-8,198	-8,21365	-7,819
11	-9,566	-9,204	-9,752	-9,718		-9,197
12	-11,182[1]	-10,728[1]	-11,400	-11,410[1]		-10,72[1]
13	-12,898[1]	-12,330[1]	-13,163	-13,251[1]		-12,32[1]
14	-14,712[2]	-14,019[2]	-15,031	-15,246[2]		-14,00[1]

Die mit dem HFFER-Verfahren berechneten Energiewerte haben bei $B = 5,0 \cdot 10^7$ T gegenüber den DQMC-Werten eine relative Abweichung von 1,1 % für Helium und von

¹ Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007]. ² Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002]. ³ Zahlenwerte aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000]. ⁴ Zahlenwerte aus [NEUHAUSER et al. 1987].

2,1 % für Silizium. Relative Restabweichungen in dieser Größenordnung gegenüber den mit der Quanten-Monte-Carlo-Methode berechneten Grundzustandsenergien sind wiederum typisch für das HFFER-Verfahren.

Tab. 8.7: Grundzustandsenergien der Elemente Helium bis Eisen in keV bei $B = 1,0 \cdot 10^8$ T. Einige Elektronen (Anzahl in eckigen Klammern) befinden sich in einem Orbital $(m, 1)$, alle anderen in einem Orbital $(m, 0)$.

Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	DQMC ¹	MCPH3 ²	2DHF ⁴	1DHF ⁵
2	-0,5771	-0,5753	-0,5827	-0,5766	-0,57999	-0,574
3	-1,217	-1,211	-1,230	-1,214	-1,22443	-1,209
4	-2,059	-2,044	-2,081	-2,056	-2,07309	-2,042
5	-3,085	-3,057	-3,122	-3,085	-3,10924	-3,054
6	-4,284	-4,236	-4,338	-4,288	-4,31991	-4,20
7	-5,645	-5,568	-5,716	-5,657	-5,69465	-5,54
8	-7,159	-7,045	-7,252	-7,176	-7,2249	-7,02
9	-8,818	-8,658	-8,938	-8,845	-8,90360	-8,63
10	-10,617	-10,400	-10,766	-10,664	-10,72452	-10,39
11	-12,551	-12,265	-12,725	-12,625		-12,25
12	-14,615	-14,248	-14,827	-14,745		-14,23
13	-16,803[1]	-16,351[1]	-17,061	-16,973[1]		-16,34[1]
14	-19,176[1]	-18,618[1]	-19,480	-19,408[1]		-18,60[1]
15	-21,678[1]	-21,001[1]	-22,022	-21,987[1]		-20,95[1]
16	-24,286[2]	-23,480[2]	-24,700	-24,718[2]		-23,43[2]
17	-27,083[2]	-26,129[2]	-27,541	-27,618[2]		-26,07[2]
18	-30,008[2]	-28,889[2]	-30,529	-30,766[2]		-28,82[2]
19	-33,056[2]	-31,755[2]	-33,650	-34,036[2]		
20	-36,243[3]	-34,750[3]	-36,891	-37,500[3]		
21	-39,574[3]	-37,866[3]	-40,296			
22	-43,026[3]	-41,084[3]	-43,867			
23	-46,617[4]	-44,427[4]	-47,526			
24	-50,342[4]	-47,881[4]	-51,360			
25	-54,179[5]	-51,432[5]	-55,279			
26	-58,167[5]	-55,111[5]	-59,366	-55,410[5] ³		-55,10[6]

Bei der Analyse der MCPH3-Werte aus Tab. 8.6 fällt auf, dass sie für $N = Z \geq 12$ unter die DQMC-Werte abfallen. Es ist anzunehmen, dass die Nichtselbstkonsistenz des MCPH3-Verfahrens bei wachsenden Elektronenzahlen N zu immer niedrigeren unphysi-

¹ Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007]. ² Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002]. ³ Adiabatisch gerechnet. ⁴ Zahlenwerte aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000]. ⁵ Zahlenwerte aus [NEUHAUSER et al. 1987].

kalischen Energiewerten führt. Bei $B = 1,0 \cdot 10^8$ T ist dieses Verhalten der MCPH3-Werte gegenüber den HFFER- und den DQMC-Werten aus Tab. 8.7 ebenfalls ablesbar. Für $N = Z > 20$ nennen die Autoren nur noch den adiabatisch gerechneten Eisenwert.

Tab. 8.8: Grundzustandsenergien der Elemente Helium bis Eisen in keV bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. Einige Elektronen (Anzahl in eckigen Klammern) befinden sich in einem Orbital $(m, 1)$, alle anderen in einem Orbital $(m, 0)$.

Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	DQMC ¹	MCPH3 ²	2DHF ³	1DHF ⁴
2	-0,9596	-0,9589	-0,9664	-0,9574	-0,96191	-0,9580
3	-2,083	-2,080	-2,103	-2,078	-2,08931	-2,0760
4	-3,598	-3,591	-3,630	-3,586	-3,61033	-3,5840
5	-5,479	-5,465	-5,525	-5,478	-5,49950	-5,4560
6	-7,704	-7,679	-7,766	-7,695	-7,73528	-7,60
7	-10,254	-10,214	-10,343	-10,231	-10,29919	-10,20
8	-13,115	-13,054	-13,224	-13,099	-13,17543	-13,00
9	-16,272	-16,185	-16,412	-16,264	-16,34997	-16,10
10	-19,712	-19,592	-19,881	-19,702	-19,81072	-19,57
11	-23,425	-23,267	-23,635	-23,406		-24,64
12	-27,402	-27,197	-27,655	-27,436		-27,17
13	-31,633	-31,374	-31,931	-31,675		-31,35
14	-36,111	-35,789	-36,442	-36,154		-35,74
15	-40,829	-40,435	-41,203	-40,915		-40,35
16	-45,780	-45,306	-46,214	-45,881		-45,22
17	-50,957	-50,393	-51,445	-51,067		-50,30
18	-56,356	-55,693	-56,894	-56,530		-55,95
19	-61,971	-61,198	-62,584	-62,181		
20	-67,798	-66,904	-68,447	-68,031		
21	-73,919[1]	-72,902[1]	-74,669	-74,184[1]		
22	-80,275[1]	-79,116[1]	-81,071	-80,602[1]		
23	-86,844[1]	-85,533[1]	-87,633	-87,263[1]		
24	-93,623[1]	-92,146[1]	-94,561	-94,259[1]		
25	-100,61[1]	-98,952[1]	-101,615	-101,25[1]		
26	-107,96[2]	-106,13[2]	-109,079	-108,64[2]		-106,09[2]

Die Tabelle 8.7 enthält die Grundzustandsenergien der Elemente Helium bis Eisen in einem Magnetfeld $B = 1,0 \cdot 10^8$ T. Gegenüber dem mit der Quanten-Monte-Carlo-Simulation errechneten Eisen-Energiewert reduziert das HFFER-Verfahren den Fehler von 7,2 % für die adiabatische Rechnung mit $N_L = 0$ auf 2,0 % für die nichtadiabatische

¹ Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007]. ² Zahlenwerte aus [MORI und HAILEY 2002]. ³ Zahlenwerte aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000]. ⁴ Zahlenwerte aus [NEUHAUSER et al. 1987].

Rechnung mit $N_L = 7$. Die Energiewerte für die Elemente Helium bis Eisen bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T können der Tab. 8.8 entnommen werden. Hier reduziert das HFFER-Verfahren den Fehler für Eisen von 2,7% (adiabatisch) auf 1,0% (nichtadiabatisch).

Gegenüber dem DQMC-Verfahren hat das HFFER-Verfahren zwei wesentliche Vorteile: Es beinhaltet erstens die Berechnung der Wellenfunktionen und nicht bloß der Gesamtenergien und erlaubt damit eine Bestimmung der Oszillatorstärken atomarer Dipolübergänge. Und zweitens ist die benötigte CPU-Zeit erheblich geringer. So erfordert die DQMC-Berechnung des Eisen-Grundzustands bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T eine Gesamt-CPU-Zeit von ca. 802350 CPU-Sekunden (223 CPU-Stunden) auf dem Cacau-Cluster.¹ Das ist im Vergleich zu den etwa $463 \cdot 26 = 12038$ CPU-Sekunden (3,3 CPU-Stunden) mit dem HFFER-Verfahren (bei 17 finiten Elementen und 8 Landau-Kanälen) ein um den Faktor 67 erhöhter Rechenaufwand. Darüber hinaus ist der Mehraufwand für die Berechnung angeregter Zustände noch gar nicht abzuschätzen, weil ein entsprechendes Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bis jetzt fehlt. Aufgrund des geringeren Rechenaufwandes ist das HFFER-Verfahren für die routinemäßige Energieberechnung atomarer Zustände besser geeignet als das DQMC-Verfahren.

8.3 Angeregte Zustände und Dipolübergänge

In der Literatur sind die Energien angeregter Mehrelektronen-Atome in intensiven Magnetfeldern und die entsprechenden Oszillatorstärken nur spärlich zu finden. Für Kohlenstoff wurden in [MORI und HAILEY 2002] (nichtadiabatisch) und [MILLER und NEUHAUSER 1991] (adiabatisch) einige Ergebnisse publiziert. Im Folgenden sollen die HFFER-Resultate mit diesen Literaturwerten verglichen werden.

Tabelle 8.9 zeigt die Oszillatorstärken der Übergänge zwischen dem Kohlenstoff-Grundzustand und einem angeregten Zustand, in dem ein Elektron von $\nu = 0$ auf $\nu = 1$ angehoben wird. Es werden drei Magnetfeldstärken entsprechend den drei Werten des Feldstärkeparameters $\beta = 200$, $\beta = 500$ und $\beta = 1000$ berechnet. Für den Vergleich mit den adiabatisch berechneten Literaturwerten aus [MILLER und NEUHAUSER 1991] sind die HFFER-Werte ebenfalls adiabatisch gerechnet.

Die hier ermittelten Oszillatorstärken der Übergänge sind grundsätzlich vergleichbar mit den Resultaten des 1DHF-Verfahrens. Einzelne Werte werden durch die vorliegende Rechnung allerdings stark korrigiert (z. B. für den Dipolübergang $(-2, 0) \leftrightarrow (-2, 1)$).

Unter Berücksichtigung der höheren Landau-Zustände ergeben sich je nach Feldstärke und Nähe des angeregten Elektrons zum Kern mehr oder weniger große Korrekturen zu den adiabatisch berechneten Oszillatorstärken. Tabelle 8.10 zeigt die HFFER-Ergebnisse für $N_L = 7$ und die Vergleichswerte aus [MORI und HAILEY 2002]. Auch hier mussten die Werte des MCPH3-Verfahrens von den Autoren wegen der ungenauen longitudinalen Hartree-Wellenfunktionen durch einen Hilfsfaktor korrigiert werden.

¹ Vgl. [BÜCHELER 2007].

Tab. 8.9: Adiabatisch ($N_L = 0$) berechnete Oszillatorstärken einiger Kohlenstoff-Übergänge bei drei Werten des Feldstärkeparameters β . Das angeregte Elektron wechselt zwischen den Orbitalen $(m^*, 0) \leftrightarrow (m^*, 1)$. Alle anderen Elektronen befinden sich in einem Orbital $(m, 0)$. Vergleichswerte in der jeweils folgenden Zeile.

Übergang	Methode	β		
		200	500	1000
$(0, 0) \leftrightarrow (0, 1)$	$N_L = 0$	0,0477	0,0126	0,00628
	1DHF ¹	0,0397	0,011	0,00571
$(-1, 0) \leftrightarrow (-1, 1)$	$N_L = 0$	0,0708	0,0270	0,0152
	1DHF ¹	0,0567	0,0231	0,0135
$(-2, 0) \leftrightarrow (-2, 1)$	$N_L = 0$	0,101	0,0450	0,0268
	1DHF ¹	0,0800	0,0380	0,0236
$(-3, 0) \leftrightarrow (-3, 1)$	$N_L = 0$	0,136	0,0668	0,0412
	1DHF ¹	0,109	0,0565	0,0362
$(-4, 0) \leftrightarrow (-4, 1)$	$N_L = 0$	0,172	0,0916	0,0584
	1DHF ¹	0,144	0,0794	0,0521
$(-5, 0) \leftrightarrow (-5, 1)$	$N_L = 0$	0,205	0,119	0,0792
	1DHF ¹	0,193	0,113	0,0755

Wie in der adiabatischen Rechnung so sind auch in der vollen nichtadiabatischen Rechnung die Oszillatorstärken vergleichbar, weisen aber insbesondere bei den Anregungen der mittleren Elektronen deutliche Abweichungen auf. Die HFFER-Werte sind zueinander konsistent und zeigen Korrekturen vor allem bei Anregung innerer Elektronen in der Größenordnung von 13 % für $\beta = 200$ und den Dipolübergang $(0, 0) \leftrightarrow (0, 1)$.

Die Oszillatorstärken hängen einerseits von den Energiedifferenzen und andererseits von den Dipolmatrixelementen der Wellenfunktionen ab. Zur Beurteilung der 1DHF-Werte zeigt Tabelle 8.11 die in [MILLER und NEUHAUSER 1991] publizierten Einelektronen- und Gesamtenergien der an den Übergängen beteiligten Kohlenstoff-Grundzustände.

Die Energien der mit dem 1DHF-Verfahren berechneten Grundzustände liegen sowohl über den nichtadiabatisch als auch über den adiabatisch ermittelten Energien des HFFER-Verfahrens. Weil der 1DHF-Algorithmus auch ein variationsbasiertes Hartree-Fock-Verfahren ist, in dem die Gesamtenergie minimiert wird, geben die damit berechneten Energien nur obere Schranken an.

¹ Zahlenwerte gerundet aus [MILLER und NEUHAUSER 1991].

Tab. 8.10: Adiabatisch ($N_L = 0$) und nichtadiabatisch ($N_L = 7$) berechnete Oszillatorstärken einiger Kohlenstoff-Übergänge bei drei Werten des Feldstärkeparameters β . Das angeregte Elektron wechselt zwischen den Orbitalen $(m^*, 0) \leftrightarrow (m^*, 1)$. Alle anderen Elektronen befinden sich in den Orbitalen $(m, 0)$. Vergleichswerte in der jeweils folgenden Zeile.

Übergang	Methode	β		
		200	500	1000
$(0, 0) \leftrightarrow (0, 1)$	$N_L = 0$	0,0477	0,0126	0,00628
	$N_L = 7$	0,0416	0,0118	0,00603
	MCPH3 ¹	0,0410	0,0130	0,00581
$(-1, 0) \leftrightarrow (-1, 1)$	$N_L = 0$	0,0708	0,0270	0,0152
	$N_L = 7$	0,0675	0,0264	0,0150
	MCPH3 ¹	0,0598	0,0225	0,0128
$(-2, 0) \leftrightarrow (-2, 1)$	$N_L = 0$	0,101	0,0450	0,0268
	$N_L = 7$	0,0988	0,0447	0,0268
	MCPH3 ¹	0,0797	0,0392	0,0247
$(-3, 0) \leftrightarrow (-3, 1)$	$N_L = 0$	0,136	0,0668	0,0412
	$N_L = 7$	0,135	0,0667	0,0413
	MCPH3 ¹	0,114	0,0611	0,0377
$(-4, 0) \leftrightarrow (-4, 1)$	$N_L = 0$	0,172	0,0916	0,0584
	$N_L = 7$	0,172	0,0917	0,0585
	MCPH3 ¹	0,156	0,0863	0,0572
$(-5, 0) \leftrightarrow (-5, 1)$	$N_L = 0$	0,205	0,119	0,0792
	$N_L = 7$	0,205	0,119	0,0794
	MCPH3 ¹	0,197	0,116	0,0783

Eine Analyse der Eielektronen-Energien in Tab. 8.11 bestätigt die Vermutung: Die 1DHF-Werte der inneren Elektronen liegen trotz der höheren Gesamtenergie unter den adiabatischen HFFER-Werten, die Werte für die äußeren Elektronen gleichen sich an. Entsprechend unterschiedlich müssen die für den Variationsprozess entscheidenden Wechselwirkungsenergien in [MILLER und NEUHAUSER 1991] ermittelt worden sein. Die Abweichungen der adiabatisch berechneten Wellenfunktionen und die unterschiedlichen Gesamtenergien führen zu den Abweichungen in den Oszillatorstärken aus Tab. 8.9.

¹ Zahlenwerte gerundet aus [MORI und HAILEY 2002].

Tab. 8.11: Einelektronen- und Gesamtenergien (letzten drei Zeilen) in eV der Kohlenstoff-Grundzustände aus Tab. 8.9 bzw. Tab. 8.10 bei drei Werten des Feldstärkeparameters β . Die Vergleichswerte folgen in der jeweils dritten Zeile.

Elektron	Methode	β		
		200	500	1000
(0, 0)	$N_L = 7$	-1046	-1395	-1727
	$N_L = 0$	-1009	-1370	-1709
	1DHF ¹	-1011	-1373	-1712
(-1, 0)	$N_L = 7$	-498	-690	-876
	$N_L = 0$	-496	-689	-876
	1DHF ¹	-499	-693	-880
(-2, 0)	$N_L = 7$	-328	-462	-593
	$N_L = 0$	-329	-463	-594
	1DHF ¹	-331	-466	-597
(-3, 0)	$N_L = 7$	-245	-348	-449
	$N_L = 0$	-246	-349	-450
	1DHF ¹	-247	-350	-452
(-4, 0)	$N_L = 7$	-191	-274	-356
	$N_L = 0$	-192	-274	-356
	1DHF ¹	-191	-275	-357
(-5, 0)	$N_L = 7$	-143	-207	-271
	$N_L = 0$	-144	-207	-272
	1DHF ¹	-144	-208	-272
Gesamtenergie	$N_L = 7$	-4187	-5875	-7537
	$N_L = 0$	-4137	-5840	-7512
	1DHF ¹	-4087	-5784	-7448

¹ Zahlenwerte gerundet aus [MILLER und NEUHAUSER 1991].

Der HFFER-Algorithmus zielt primär auf die Berechnung großer Atome und Ionen – insbesondere Eisen – in intensiven Magnetfeldern ab. Dazu zeigen Tab. 8.12 und Tab. 8.13 exemplarisch einige Resultate für Eisenionen mit 2 (Fe XXV) bis 25 (Fe II) Elektronen in einem Magnetfeld der Stärke $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. Einerseits werden die Grundzustände und andererseits angeregte Zustände berechnet. In der Konfiguration der angeregten Zustände ist das Elektron mit der betragsmäßig größten Magnetquantenzahl von $\nu = 0$ auf $\nu = 1$ angehoben. Alle anderen Elektronen bleiben in ihren Grundzustandsorbitalen.

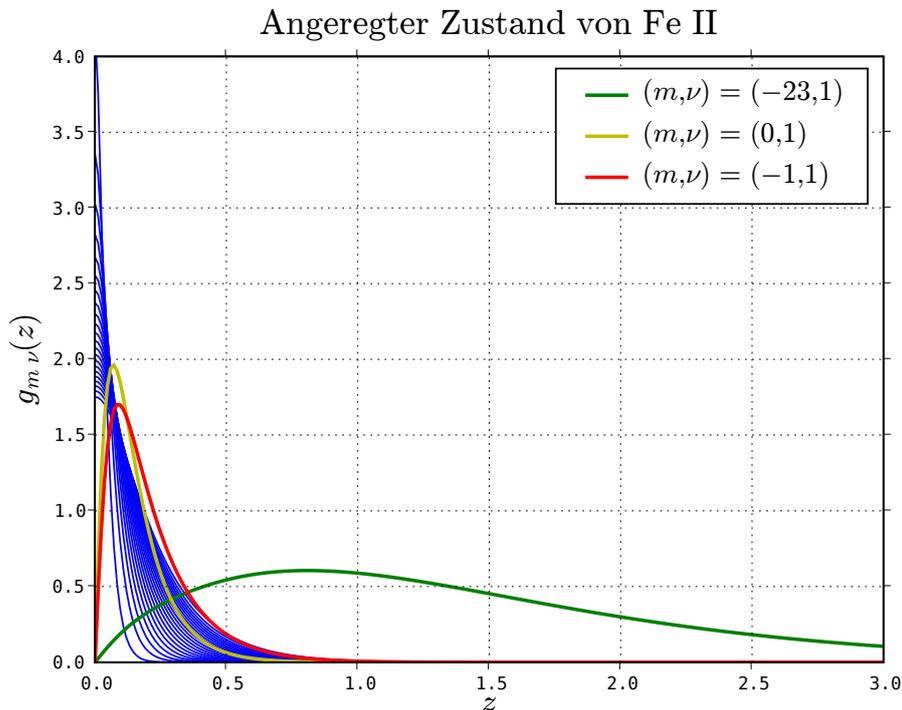


Abb. 8.1: Longitudinale Wellenfunktionen (Ausschnitt) des angeregten Fe II-Zustands aus Tab. 8.13 bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. Die Orbitale $(m, 0)$ sind blau geplottet. Das angeregte Elektron (grün) besetzt das Orbital $(-23, 1)$.

Abbildung 8.1 zeigt ebenfalls exemplarisch die longitudinalen Wellenfunktionen des angeregten Fe II-Zustands mit $N = 25$ Elektronen bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. Die Orbitale $(0, 1)$ und $(-1, 1)$ liegen auf der z -Achse nahe am Kern und haben in etwa die Ausdehnung der $(m, 0)$ -Orbitale. Auf der anderen Seite läuft das Orbital $(-23, 1)$ mit dem angeregten Elektron weit auf der z -Achse hinaus.

Die Berechnungen der Eisenionen-Zustände in den Tabellen 8.12 und 8.13 wurden einerseits adiabatisch und andererseits nichtadiabatisch durchgeführt. Die Grundzustände können mit den Ergebnissen einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation aus [BÜCHELER

et al. 2007] verglichen werden. Zusätzlich zu den Energiewerten zeigen die Tabellen die Oszillatorstärken der entsprechenden Dipolübergänge.

Unter der Voraussetzung, dass die DQMC-Werte den tatsächlichen Grundzustandsenergien nahe kommen, kann die prozentuale Korrektur durch Berücksichtigung der höheren Landau-Zustände im HFFER-Algorithmus abgeschätzt werden: Für FeXXV mit $N = 2$ Elektronen reduziert sich der relative Fehler von 6,8 % (adiabatisch) auf 2,0 % (nichtadiabatisch) und für FeII mit $N = 25$ Elektronen reduziert sich der relative Fehler von 2,6 % (adiabatisch) auf 0,9 % (nichtadiabatisch).

Es sind die Oszillatorstärken derjenigen Übergänge besonders hoch, bei denen sich im angeregten Zustand kein anderes als das angeregte Elektron in einem Orbital mit $\nu = 0$ befindet (Tab. 8.12). Wenn Elektronen bereits in der Grundzustandskonfiguration Orbitale mit $\nu = 1$ besetzen, so ist die Oszillatorstärke wesentlich niedriger (Tab. 8.13). Die relativen Korrekturen der Oszillatorstärken in der nichtadiabatischen Rechnung sind gegenüber der adiabatischen Rechnung vor allem in den Übergängen geringer Oszillatorstärke besonders hoch.

Tab. 8.12: Eisenionen mit $2 \leq N \leq 11$ Elektronen: Grundzustandsenergien E in keV, Energien angeregter Zustände E^* in keV und Oszillatorstärken f bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. In den angeregten Zuständen ist das Elektron mit betragsmäßig höchster Magnetquantenzahl m^* im Orbital $(m^*, 1)$, alle anderen sind im Grundzustandsorbital. Der mit der DQMC-Rechnung gewonnene Grundzustandsenergiewert ist zum Vergleich in der letzten Spalte angegeben.

N	$N_L = 7$			$N_L = 0$			DQMC ¹
	E	E^*	f	E	E^*	f	E
2	-33,809	-25,863	0,791	-32,160	-24,460	0,829	-34,503
3	-43,475	-37,781	0,844	-41,734	-36,131	0,863	-44,267
4	-51,449	-46,929	0,869	-49,663	-45,187	0,880	-52,315
5	-58,267	-54,494	0,882	-56,455	-52,708	0,890	-59,141
6	-64,214	-60,973	0,891	-62,386	-59,161	0,896	-65,079
7	-69,466	-66,630	0,896	-67,629	-64,802	0,900	-70,362
8	-74,143	-71,627	0,899	-72,298	-69,790	0,902	-75,047
9	-78,327	-76,077	0,900	-76,478	-74,232	0,903	-79,250
10	-82,083	-80,056	0,899	-80,231	-78,207	0,902	-82,992
11	-85,459	-83,625	0,898	-83,604	-81,773	0,900	-86,375

¹ Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007].

Tab. 8.13: Eisenionen mit $12 \leq N \leq 25$ Elektronen: Grundzustandsenergien E in keV, Energien angeregter Zustände E^* in keV und Oszillatorstärken f bei $B = 5,0 \cdot 10^8$ T. In den angeregten Zuständen ist das Elektron mit betragsmäßig höchster Magnetquantenzahl m^* im Orbital $(m^*, 1)$, alle anderen sind im Grundzustandsorbital. Anzahl der Elektronen in einem Orbital $(m, 1)$ in eckigen Klammern. Der mit der DQMC-Rechnung gewonnene Grundzustandsenergiewert ist zum Vergleich in der letzten Spalte angegeben.

N	$N_L = 7$			$N_L = 0$			DQMC ¹
	E	E^*	f	E	E^*	f	E
12	-88,617[1]	-86,827	0,300	-86,773[1]	-84,986	0,216	-89,550
13	-91,469[1]	-89,848	0,312	-89,624[1]	-88,005	0,229	-92,401
14	-94,018[1]	-92,548	0,323	-92,172[1]	-90,703	0,241	-94,979
15	-96,291[1]	-94,957	0,333	-94,445[1]	-93,111	0,252	-97,238
16	-98,310[1]	-97,100	0,340	-96,463[1]	-95,253	0,261	-99,260
17	-100,09[1]	-98,997	0,346	-98,247[1]	-97,151	0,269	-101,06
18	-101,66[1]	-100,67	0,350	-99,811[1]	-98,822	0,275	-102,64
19	-103,02[1]	-102,13	0,351	-101,17[1]	-100,28	0,279	-104,00
20	-104,19[2]	-103,35	0,0758	-102,35[2]	-101,51	0,0487	-105,12
21	-105,22[2]	-104,48	0,0822	-103,39[2]	-102,64	0,0552	-106,19
22	-106,08[2]	-105,43	0,0858	-104,24[2]	-103,59	0,0599	-107,08
23	-106,77[2]	-106,22	0,0841	-104,93[2]	-104,38	0,0607	-107,70
24	-107,31[2]	-106,85	0,0721	-105,47[2]	-105,01	0,0541	-108,26
25	-107,70[2]	-107,34	0,0447	-105,86[2]	-105,51	0,0345	-108,70

8.4 Vergleich mit Literaturverfahren

Bei der Präsentation der Ergebnisse in den letzten Abschnitten hat sich gezeigt, dass es gegenwärtig neben dem HFFER-Verfahren nur noch ein weiteres Verfahren in der Literatur gibt, das die Wellenfunktionen und damit die Energien und Oszillatorstärken von Mehrelektronen-Atomen bis 26 Elektronen in intensiven Magnetfeldern – über die adiabatische Näherung hinausgehend – berechnet. Es handelt sich dabei um das MCPH3-Verfahren aus [MORI und HAILEY 2002]. Alle anderen Verfahren machen gewisse Einschränkungen bzgl. der berechneten Größen (z. B. nur Energien, keine Wellenfunktionen), der Elektronenzahl (z. B. nur für $N \leq 10$) oder der Art der Zustände (z. B. nur Grundzustände).

¹ Zahlenwerte aus [BÜCHELER et al. 2007].

So können mit dem DQMC-Verfahren aus [BÜCHELER et al. 2007] derzeit nur Grundzustandsenergien berechnet werden.¹ Die hier ausgeklammerten Dichtefunktional-Methoden² berechnen ebenfalls nur Energien und hängen zudem von gewissen Zusatzannahmen bzgl. der Austausch-Korrelationsfunktion ab.

Unter den Hartree-Fock-Methoden beruhen die meisten auf der adiabatischen Näherung und lösen die eindimensionale Hartree-Fock-Gleichung für den Landau-Grundzustand mit $n = 0$. Zu dieser Gruppe gehören die 1DHF-Ergebnisse aus [NEUHAUSER et al. 1987] und [MILLER und NEUHAUSER 1991]. Auch das HFFEM-Verfahren aus [KLEWS 2003], das die Basis des hier vorgestellten HFFER-Verfahrens ist, fällt in diese Kategorie.

Auf einer Lösung der zweidimensionalen Hartree-Fock-Gleichung in Zylinderkoordinaten beruhen die 2DHF-Ergebnisse aus [IVANOV und SCHMELCHER 2000]. Zur Lösung der HF-Gleichungen wird ein aufwendiges Finite-Differenzen-Verfahren³ auf einem (ρ, z) -Gitter der typischen Dimension 65×65 angewandt. Für das 2DHF-Verfahren existieren nur Rechnungen bis maximal $N = 10$ Elektronen.

Das MCPH3-Verfahren aus [MORI und HAILEY 2002] beruht auf einer iterativen Lösung der eindimensionalen Hartree-Gleichungen (also zunächst unter Vernachlässigung der Austauschwechselwirkung) in adiabatischer Näherung mit $n = 0$. Mit den so gewonnenen longitudinalen Wellenfunktionen und dem Separationsansatz für die Wellenfunktionen werden die Landau-Amplituden störungstheoretisch (☛ „type I perturbation theory“) bestimmt. Die Wellenfunktionen im MCPH3-Verfahren entstammen also demselben eingeschränkten Funktionenraum, in dem das HFFER-Verfahren eine vollständige Variationsrechnung durchführt. Nach einer Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion werden die Gesamtenergien der Zustände störungstheoretisch (☛ „type II perturbation theory“) bestimmt.

Bei der Analyse der MCPH3-Ergebnisse fällt auf, dass es Lücken gibt, in denen keine oder nur adiabatische Werte präsentiert werden, so etwa für die Grundzustandsenergien der Elemente Scandium $N = 21$ bis Eisen $N = 26$ bei $B = 1,0 \cdot 10^8$ T in Tabelle 8.7. Für geringe Elektronenzahlen liegen die Werte höher als die HFFER-Werte. Mit wachsendem $N = Z$ fallen die Werte immer weiter ab und unterschreiten dann sogar die DQMC-Werte. Dieses Verhalten könnte mit dem hybriden, nichtselbstkonsistenten Ansatz der MCPH3-Methode zusammenhängen: Sie berücksichtigt einerseits nicht den Einfluss der störungstheoretisch bestimmten Landau-Amplituden auf die effektiven Wechselwirkungspotentiale. Und andererseits wird die Austauschwechselwirkung nur störungstheoretisch in erster Ordnung in der Basis der Hartree-Zustände berechnet. Der sich daraus ergebende Energiewert bildet nicht notwendigerweise eine obere Schranke der Energie.

Hingegen liefert das selbstkonsistente HFFER-Verfahren – insbesondere für größere

¹ Eine Erweiterung auf angeregte Zustände ist in Vorbereitung. ² Vgl. [BÜCHELER et al. 2007] für einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Dichtefunktional-Methoden aus [JONES 1985], [BRAUN 2002] und [MEDIN und LAI 2006] und der Quanten-Monte-Carlo-Methode (DQMC).

³ Vgl. [IVANOV und SCHMELCHER 2000] und [IVANOV 1994] wegen Details zur Methode, die von den Autoren auch „fully numerical mesh method“ genannt wird.

Atome mit vielen Elektronen – gegenüber der rein adiabatischen Rechnung erheblich verbesserte Ergebnisse. Gemessen an den DQMC-Grundzustandsenergien verbleibt bei den hier betrachteten Magnetfeldstärken in der Regel eine Energie-Abweichung von 1 – 2%. Der zusätzliche Ressourcenverbrauch ist aufgrund der schnellen transversalen Rechnung moderat, wie im letzten Kapitel exemplarisch gezeigt wurde: 486 Sekunden Laufzeit für eine nichtadiabatische Eisen-Rechnung gegenüber 86 Sekunden für die entsprechende adiabatische Rechnung. Man erhält also einen typischen Faktor von 5 bis 6 in der Laufzeit für eine Fehlerreduktion um einen typischen Faktor von 2 bis 3.

Mit dem HFFER-Verfahren steht nun ein mächtiges Werkzeug zur Verfügung, das die Berechnung der Energien und Wellenfunktionen von Grundzuständen und angeregten Zuständen in Neutronenstern-Magnetfeldern für Vielelektronen-Atome und -Ionen bis hinauf zu Eisen ($Z=26$) ermöglicht. Es erlaubt neben der Energieberechnung insbesondere auch die Bestimmung der Oszillatorstärken von Gebunden-gebunden-Übergängen, die Eingang in die Berechnung von synthetischen Spektren bei Modellatmosphären-Rechnungen für Neutronensterne finden können. Einerseits übertrifft das HFFER-Verfahren dabei deutlich die Genauigkeit herkömmlicher adiabatischer Methoden, andererseits benötigt es gegenüber diesen einen nur moderat erhöhten Rechenaufwand. Das Verfahren kann – mit den nun möglich gewordenen umfangreichen atomaren Datenbanken – zu einem besseren Verständnis von Neutronensternen beitragen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein schneller parallelisierbarer Algorithmus entwickelt, der die Zustände von N -Elektronen-Atomen und -Ionen in Neutronenstern-Magnetfeldern berechnet. Er geht dabei über die adiabatische Näherung $n = 0$ hinaus und führt zu einer selbstkonsistenten Lösung des Variationsproblems in der Form eines Amplitudenansatzes für die Eielektronen-Wellenfunktionen

$$\psi_{m\nu}(\rho, \varphi, z) = g_{m\nu}(z) \sum_{n=0}^{N_L} t_{nm\nu} \Phi_{nm}(\rho, \varphi). \quad (9.1)$$

Der Ansatz enthält die Landau-Zustände Φ_{nm} bis zur maximalen Landau-Quantenzahl N_L . In den aufeinander folgenden Stufen des Algorithmus werden die longitudinalen Wellenfunktionen $g_{m\nu}$ und die transversalen Landau-Amplituden selbstkonsistent $t_{nm\nu}$ bestimmt.

Die longitudinalen Rechnungen bestehen für jedes Elektron aus einer iterativen Lösung der dem Elektron zugeordneten longitudinalen Hartree-Fock-Gleichung. Insgesamt handelt es sich um ein gekoppeltes System nichtlinearer Integro-Differentialgleichungen. Innerhalb der einzelnen Hartree-Fock-Iterationsschritte werden dazu die Hartree-Fock-Gleichungen mit der Methode der finiten Elemente (FEM) in einer geeigneten B-Spline-Basis der Ordnung $K = 6$ gelöst. Die Methode führt auf N inhomogene lineare Gleichungssysteme

$$\left\{ \mathcal{A}_i \boldsymbol{\alpha}_i = \mathbf{b}_i \right\}_{i=1, \dots, N} \quad (9.2)$$

für die Vektoren der B-Spline-Koeffizienten $\boldsymbol{\alpha}_i$ des i -ten Elektrons, wobei \mathcal{A}_i und \mathbf{b}_i die FEM-Systemmatrizen bzw. FEM-Systemvektoren sind. Bei diesem Hartree-Fock-Finite-Elemente-Verfahren (HFVE-Verfahren) werden die Landau-Amplituden konstant gehalten und gehen in die Definition der effektiven Wechselwirkungspotentiale und der transversalen Energien ein. Für die Darstellung der longitudinalen Wellenfunktionen mit B-Splines der Ordnung K auf M finiten Elementen erhält man so $(M + K - 1)$ freie Parameter pro Elektron. Durch verschiedenen Aufweitungstypen kann die Anzahl der benötigten finiten Elemente auch für angeregte Zustände gering gehalten werden.

In den transversalen Rechnungen bestimmt der hier entwickelte Algorithmus für jedes Elektron mit eingefrorenen longitudinalen Wellenfunktionen die transversalen Landau-Amplituden. Dazu wird das System aus N Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen

$$\left\{ \mathcal{F}_i \mathbf{t}_i = \epsilon_i \mathbf{t}_i \right\}_{i=1,\dots,N} \quad (9.3)$$

iterativ für jedes Elektron gelöst, wobei \mathcal{F}_i die Fockmatrizen und ϵ_i die Einteilchen-Energien sind. Sie liefern die Vektoren der Landau-Amplituden \mathbf{t}_i des i -ten Elektrons. Dieses Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren (HFR-Verfahren) kann besonders performant implementiert werden und ist der wesentliche Fortschritt gegenüber einer rein adiabatischen Rechnung. Man erhält mit den Amplituden pro Elektron ($N_L + 1$) zusätzliche freie Parameter zur Darstellung der Wellenfunktionen.

Das Ab-initio-Gesamtverfahren (HFFER-Verfahren) konvergiert gegen eine selbstkonsistente Lösung durch abwechselndes Durchlaufen der longitudinalen HFFE-Iterationen und der transversalen HFR-Iterationen. Es beginnt mit adiabatischen Startwellenfunktionen, die transversal aus Amplituden der Form $\mathbf{t}_i = (1, 0, \dots, 0)$ und longitudinal aus Näherungslösungen des entsprechenden Einelektronen-Problems bei gleicher Magnetfeldstärke aufgebaut sind. Für jedes der N Elektron sind dabei $M + K + N_L$ Parameter zu bestimmen. Mit $K = 6$, $N_L = 7$ und $15 \leq M \leq 20$ ergeben sich also 28 bis 33 Parameter. Aus den Energien und den Wellenfunktionen der konvergierten Zustände bestimmt der Algorithmus die Oszillatorstärken der entsprechenden Dipolübergänge.

Weil zur Berechnung der effektiven Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Potentiale eine lineare Entwicklung nach adiabatischen Elektron-Kern-Potentialen verwendet wird, können die im Amplitudenansatz (9.1), in der Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung (9.3) und in der Hartree-Fock-Finite-Elemente-Gleichung (9.2) enthaltenen Linearitäten numerisch optimal genutzt werden. Der gegenwärtig implementierte HFFER-Algorithmus führt zu einer Fehlerreduktion in den Energiewerten gegenüber der adiabatischen Rechnung um den Faktor 2 bis 3 und benötigt dazu eine nur um den Faktor 5 bis 6 erhöhte Laufzeit. Dabei wurden die Ergebnisse sehr genauer Quanten-Monte-Carlo-Simulationen zur Berechnung von Grundzustandsenergien als Referenzwerte herangezogen.

Da der wesentliche Rechenaufwand in der iterativen Lösung der N inhomogenen linearen Gleichungssysteme (9.2) und der N Eigenwertprobleme (9.3) liegt, ist eine N -fach parallelisierte Implementierung des Algorithmus möglich. Sie erfordert keinen gemeinsamen Speicher und nutzt die Flexibilität des MPI-Standards. Der parallele HFFER-Code läuft sowohl in einem LAN gewöhnlicher Arbeitsplatzrechner als auch auf einem Hochleistungscluster mit spezialisierter HPC-Hardware. Er besteht aus etwa 7000 Fortran-Zeilen und enthält einen Teil der 3000 Zeilen des rein adiabatischen HFFEM-Codes. Die Parallelisierungsstrategie ermöglicht eine Verteilung aller drei relevanten Ressourcen – also Rechenlast, Arbeitsspeicher und Eingabe-Ausgabe-Last – über die beteiligten Clusterknoten.

Mit dem HFFER-Verfahren ist es möglich, umfangreiche Datenbanken mit den Ener-

gien und Oszillatorstärken atomarer Übergänge in Neutronenstern-Magnetfeldern der Größenordnung 10^8 T für Atome und Ionen bis $Z = 26$ zu erstellen. Dabei sind möglichst kurze Laufzeiten von entscheidender Bedeutung. Die atomaren Daten ermöglichen sowohl die Berechnung synthetischer Neutronenstern-Spektren als auch die systematische Analyse bereits gemessener Spektren. Der Umfang der Datenbanken richtet sich nach den in Frage kommenden Werten für die Magnetfeldstärke B , die Kernladungszahl Z (chemische Zusammensetzung) und die Elektronenzahl N (Ionisationsstufe). Wenn pro Elektron ein Rechenkern in einem typischen 3GHz-Prozessor zur Verfügung steht, beträgt die Laufzeit für die Berechnung eines Eisenzustands mit 26 Elektronen ($Z = N = 26$) etwa 500 Sekunden.

Das nun zur Verfügung stehende HFFER-Verfahren liefert atomare Daten in einer Genauigkeit, die weit über derjenigen herkömmlicher adiabatischer Verfahren liegt und benötigt dazu erstaunlich wenig Rechenzeit. Durch die damit möglich gewordenen Berechnungen synthetischer und Auswertungen gemessener Spektren kann es zu einem besseren Verständnis von Neutronensternen und ihrer Physik beitragen.

9.2 Ausblick

Neben den oben angesprochenen astrophysikalischen Anwendungen des HFFER-Codes liegen weitere Entwicklungen in Richtung einer noch genaueren numerischen Lösung des Vielelektronen-Problems in intensiven Magnetfeldern nahe.

Einerseits können die HFFER-Lösungen als Führungswellenfunktionen in den Quanten-Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden. Das würde den erheblichen Rechenaufwand des DQMC-Codes verringern, denn die Konvergenzgeschwindigkeit steigt gegenüber dem bisherigen Verfahren mit adiabatischen Führungswellenfunktionen. Andererseits bietet eine Erweiterung des DQMC-Verfahrens auf angeregte Zustände die Möglichkeit einer Genauigkeitsabschätzung der mit dem HFFER-Verfahren ermittelten Energien atomarer Übergänge. Das DQMC-Verfahren für angeregte Zustände ist mit einem großen zusätzlichen Mehraufwand an Rechenkapazität verbunden, der wiederum durch den Einsatz der nichtadiabatischen HFFER-Lösungen als Führungswellenfunktionen verringert werden könnte.

Nach den verschiedenen adiabatischen Lösungen der HF-Gleichungen der Vergangenheit und der nun möglichen amplitudenbasierten nichtadiabatischen Lösung, wäre als dritter Schritt die volle nichtadiabatische Lösung eine folgerichtige Weiterentwicklung. Die im letzten Kapitel erwähnte Realisierung mithilfe der Finite-Differenzen-Methode von Ivanov und Schmelcher reichte nur bis $N = 10$ Elektronen. Aufgrund der guten Erfahrungen mit der Finite-Elemente-Methode könnte eine zweidimensionale FEM-Lösung der HF-Gleichungen zum Ziel führen. Denkbar wäre eine gemischte B-Spline-Landau-Basis mit übereinander liegenden, zylinderförmigen finiten Elementen steigender Höhe als möglicher Lösungsansatz. Falls ein solcher Ansatz realisiert werden könnte, würde er aus zwei Gründen einen gegenüber dem HFFER-Verfahren erheblich vergrößerten

Rechenaufwand erfordern:

1. Die Anzahl der freien Parameter pro Elektron und die Dimension der FEM-Systemmatrix \mathcal{A}_i und des FEM-Systemvektors \mathbf{b}_i aus Gl. (9.2) würde erheblich steigen. Beim HFFER-Verfahren gibt es $(M + K - 1) + (N_L + 1) = M + K + N_L$ freie Parameter pro Elektron. Bei einem zweidimensionalen FEM-Ansatz wären es $(M + K - 1) \cdot (N_L + 1)$. Die longitudinalen und die transversalen Parameteranzahlen wären also multiplikativ statt additiv.
2. Die hohe Performanz des HFFER-Verfahrens beruht auch auf der numerischen Ausnutzung der Linearitäten des Amplitudenansatzes und des damit verbundenen schnellen Aufbaus der Fockmatrizen, FEM-Systemmatrizen und FEM-Systemvektoren. Ohne diese Beschleunigung wäre der HFFER-Algorithmus um Größenordnungen langsamer. Der zusätzliche „Beschleunigungseffekt“ würde mit dem Amplitudenansatz entfallen.

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass die Laufzeiten der meisten (wenn nicht aller) Hartree-Fock-Algorithmen ganz wesentlich davon abhängen, wie schnell und wie oft die effektiven Elektron-Elektron-Potentiale ausgewertet werden müssen. Daher ist jede zweidimensionale Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen von Vielelektronen-Atomen in intensiven Magnetfeldern auch auf modernen Rechnern sehr aufwendig.

Die gegenwärtige Parallelisierungsstrategie des HFFER-Codes beruht auf der Verteilung der Rechenlast für N Elektronen auf $p = N$ unabhängigen MPI-Prozesse, die jeweils auf getrennten Knoten laufen. Diese Strategie wird durch die Struktur der HFFE- und HFR-Gleichungen nahe gelegt. Moderne Hochleistungsrechner weisen aber fast immer eine hybride Architektur auf, bei der jeder der getrennten Knoten mehrere Prozessoren oder Rechenkerne (oder beides) enthält, die sich einen gemeinsamen Arbeitsspeicher teilen. Bei näherer Betrachtung der vorliegenden Algorithmen fällt auf, dass sie sich für eine weitergehende hybride Parallelisierung eignen. Die pro Elektron anfallende Rechenlast besteht vorwiegend aus dem Aufbau vektorieller Größen (FEM-Systemmatrizen, FEM-Systemvektoren, Fockmatrizen) in mehrfach geschachtelten Schleifen. Eine solche Situation ist idealtypisch für eine threadbasierte *shared-memory* Parallelisierung nach dem OpenMP-Standard. Sie würde innerhalb eines jeden MPI-Prozesses und damit auf jeweils getrennten Cluster-Knoten ablaufen. So wäre es möglich, dass der maximale Speedup des Algorithmus nicht schon bei $p = N = 26$ Rechenkernen erreicht ist, sondern – beispielsweise vier Kerne pro Knoten vorausgesetzt – erst bei $p = 4 \cdot N = 104$ Kernen. Im gegenwärtigen HFFER-Code wird eine solche threadbasierte OpenMP-Parallelisierung nur für die einmalige Berechnung der Potentialkoeffizienten verwendet.

Summary

Introduction Calculations of synthetic spectra and analyses of measured spectra of strongly magnetized neutron stars require a large amount of reliable atomic data. Since neutron stars emerge from iron cores of massive stars, it may be assumed that their atmosphere contains many-electron atoms and ions with nuclear charges up to $Z = 26$. In this thesis a new method for the efficient computation of wave functions, energies and oscillator strengths for medium- Z atoms and ions in intense magnetic fields $B \gtrsim 10^7$ T is presented. The so called “HFFER” procedure is more accurate than previous adiabatic methods, because it takes the influence of higher Landau states into account. Furthermore, the algorithm can be implemented in a very fast way on parallel (distributed memory) computers.

The HFFER algorithm is based on the cylindrical-amplitudes ansatz for the single-electron wave function

$$\psi_i(\rho, \varphi, z) = g_i(z) \sum_{n=0}^{N_L} t_{in} \Phi_{in}(\rho, \varphi), \quad (\text{I})$$

which contains a longitudinal wave function $g_i(z)$ and for each Landau level n an amplitude t_{in} . In equation (I) Φ_{in} denotes the Landau state of the level n for the appropriate magnetic quantum number of the i th electron. The calculations in this thesis are performed including 8 Landau levels ($N_L = 7$), or, adiabatically, only the Landau ground state ($N_L = 0$) for the purpose of comparison.

The magnetic quantum numbers of a given atom’s configuration are negative or zero and all electron spins are assumed to be fixed and aligned antiparallel to the direction of the constant magnetic field B . Relativistic, center of motion and motional effects of the atom are not considered. Throughout this thesis atomic Rydberg units and the dimensionless magnetic field parameter $\beta = B/B_0$ with $B_0 = 4.70108 \cdot 10^5$ T are used.

By alternating longitudinal (HFFE) and transversal (HFR) calculations the procedure is converging towards an energy minimum. In the sense of the quantum mechanical variational principle it yields for each electron orbital optimal longitudinal wave functions and transversal Landau amplitudes. The overall procedure is called “HFFER”, because it is a combination of the HFFE and HFR procedures.

This thesis is based on the adiabatic calculations which had been the topic of [KLEWS 2003]. Most of the code that was developed for the prior HFFEM code could be incorporated into the present HFFER code.

Hartree-Fock Finite Element (HFFE) Procedure Within the longitudinal Hartree-Fock finite element (HFFE) procedure the Landau amplitudes are assumed to be fixed (“frozen”). The set of one-dimensional nonlinear Hartree-Fock equation can be represented as

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + \epsilon_i^{(\text{TS})} + V_i(z) - \epsilon_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Y_{ij}(z) \right] g_i(z) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_j(z) X_{ij}(z). \quad (\text{II})$$

The functions V_i , X_{ij} , and Y_{ij} contain the effective potentials and the Landau amplitudes of the electrons i and j . Equation (II) is solved for $g_i(z)$ iteratively. The different HF terms are given by

$$\begin{aligned} Y_{ij}(z) &= \sum_{n,n',k,k'=0}^{N_L} t_{in} t_{in'} t_{jk} t_{jk'} Y_{ij}^{(nk,n'k')}(z) \\ X_{ij}(z) &= \sum_{n,n',k,k'=0}^{N_L} t_{in} t_{in'} t_{jk} t_{jk'} X_{ij}^{(nk,n'k')}(z) \\ V_i(z) &= \sum_{n,n'=0}^{N_L} t_{in} t_{in'} V_i^{(n,n')}(z) \\ \epsilon_i^{(\text{TS})} &= 4\beta \sum_{n=0}^{N_L} (t_{in})^2 n \\ Y_{ij}^{(nk,n'k')}(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} (g_j(z'))^2 U_{ij}^{(nk,n'k')}(z, z') dz' \\ X_{ij}^{(nk,n'k')}(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} g_i(z') g_j(z') A_{ij}^{(nk,n'k')}(z, z') dz'. \end{aligned}$$

Here $V_i^{(n,n')}$ denotes the effective electron-nucleus potential, $U_{ij}^{(nk,n'k')}$ is the effective electron-electron direct potential, and $A_{ij}^{(nk,n'k')}$ represents the effective electron-electron exchange potential. All potentials are defined with respect to the Landau levels $0 \leq n, k, n', k' \leq N_L$ and depend heavily on magnetic field parameter β . ϵ_i is the single particle energy and $\epsilon_i^{(\text{TS})}$ is the sum of transversal and spin energy.

The longitudinal wave functions are represented in a basis of B-splines $B_k(z)$. Using B-splines of 6th order, for each electron orbital a set of $M + 5$ coefficients α_{ik} defines the wave function by

$$g_i(z) = \sum_{k=1}^{M+5} \alpha_{ik} B_k(z).$$

Here M is the number of finite elements (intervals) on the z axis. Their nodes are the knots of the corresponding B-splines. The size of the finite elements should grow at least quadratically with the distance from the nucleus. Within each Hartree-Fock iteration, equation (II) is solved by the finite element method (FEM). This ansatz leads to an inhomogeneous system of linear equations determining the vector α_i of B-spline coefficients:

$$\boxed{\mathcal{A}_i \alpha_i = \mathbf{b}_i.} \quad (\text{III})$$

In this HFFE equation \mathcal{A}_i is the FEM system matrix and \mathbf{b}_i the corresponding FEM vector. The latter contains the right-hand side of equation (II), the former represents the left-hand side.

Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Procedure Within the transversal Hartree-Fock-Roothaan (HFR) calculations the longitudinal wave functions are “frozen”. By contrast with the HFFE stage, the Landau amplitudes are computed. The Fock matrix \mathcal{F}_i of electron orbital i is defined by the sum of the following matrix elements, n and n' denote the corresponding matrix indices,

$$\begin{aligned} F_{inn'}^{(\text{TS})} &= 4\beta n \cdot \delta_{nn'} \\ F_{inn'}^{(\text{K})} &= - \int_{-\infty}^{\infty} g_i(z) \frac{d^2}{dz^2} g_i(z) dz \cdot \delta_{nn'} \\ F_{inn'}^{(\text{V})} &= \int_{-\infty}^{\infty} (g_i(z))^2 V_i^{(n,n')}(z) dz \\ F_{inn'}^{(\text{U})} &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{k,k'=0}^{N_L} t_{jk} t_{jk'} \int_{-\infty}^{\infty} (g_i(z))^2 Y_{ij}^{(nk,n'k')}(z) dz \\ F_{inn'}^{(\text{A})} &= - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{k,k'=0}^{N_L} t_{jk} t_{jk'} \int_{-\infty}^{\infty} g_i(z) g_j(z) X_{ij}^{(nk,n'k')}(z) dz. \end{aligned}$$

They represent the different parts of the Hartree-Fock equation, i. e. transversal/spin energy, kinetic energy, electron-nucleus potential, direct electron-electron potential, and

electron-electron exchange potential. The Landau amplitudes result from the Hartree-Fock-Roothaan equation

$$\mathcal{F}_i \mathbf{t}_i = \epsilon_i \mathbf{t}_i. \quad (\text{IV})$$

It is an eigenvalue equation for the vector of Landau amplitudes. The lowest eigenvalue ϵ_i represents the single-particle energy and \mathbf{t}_i the corresponding eigenvector. Since the Fock matrix depends on the amplitudes, the HFR equation has to be solved iteratively. Due to the orthogonality of the Landau states, the HFR equation is simpler than it is usually in quantum chemistry applications of the method.

HFFER Algorithm The overall HFFER algorithm consists of different stages, which can be implemented in a highly efficient way. In addition to the HFFE and the HFR algorithms, it exploits a linear expansion of the effective potentials. They can be represented as linear combinations of a simpler adiabatic potential function, as was shown in [PRÖSCHEL et al. 1982]. This expansion together with the linear structures of equations (III) and (IV) leads to the high performance of the HFFER algorithm. A considerably simplified logical diagram of this algorithm is presented in figure I.

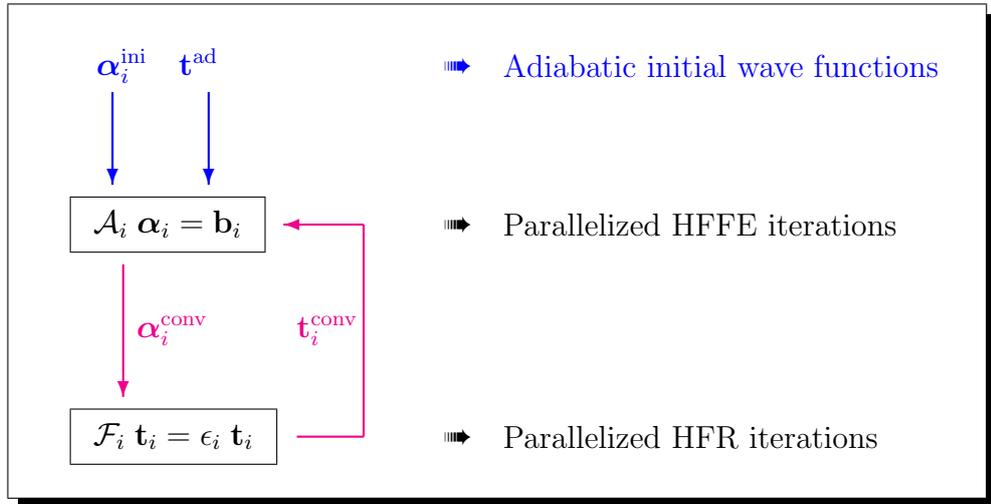


Figure I: Simplified flow diagram of the HFFER algorithm. The framed (black) parts are MPI parallelized HFFE and HFR iterations. After convergence the resulting vectors α_i^{conv} and $\mathbf{t}_i^{\text{conv}}$ are the “frozen” input of the next HFR and HFFE iteration respectively (magenta). Adiabatic initial wave functions (blue) enter the first (adiabatic) HFFE iteration.

The HFFER algorithm starts with appropriate adiabatic initial wave functions. It exploits the simple form of the approximate hydrogen solutions for a given magnetic field

parameter β that were proposed in [CANUTO und KELLY 1972]. Even and odd longitudinal wave functions are approximated by Whittaker functions, which can be computed easily. After a complete B-spline interpolation of these hydrogen wave functions, the procedure starts with initial coefficient vectors α_i^{ini} . The initial Landau amplitudes are given by the adiabatic vector $\mathbf{t}_i = \mathbf{t}^{\text{ad}} = (1, 0, \dots, 0)$.

Next, the longitudinal HFFE and transversal HFR iterations are carried out repeatedly until the total energy of the atom or ion has converged. Each single-particle wave function is determined by the $(M + 5)$ B-spline coefficients and the $(N_L + 1)$ amplitudes. In a typical computation $M = 15$ to $M = 20$ finite elements are required. The HFFER algorithm runs on parallel MPI clusters. Each cluster node calculates one electron orbital and broadcasts, after each iteration step, the new vectors α_i and \mathbf{t}_i respectively to the other nodes. Using this parallelization strategy a parallel efficiency of 80% is reached with N cluster nodes. Compared to an adiabatic calculation ($N_L = 0$), the run-time for a full non-adiabatic computation ($N_L = 7$) increases by a factor of 5 to 6. On a modern computing cluster the HFFER code needs less than 500 seconds for a neutral iron state with $N = 26$ electrons, in comparison with 9 hours in DQMC.

Due to the robust initial wave functions, many different excited states can be computed for a large range of magnetic fields B , nuclear charges Z and electron numbers N . Additionally to single states, the algorithm calculates the oscillator strengths of dipole transitions. Both, transition energies and oscillator strengths, are required for astrophysical applications, i. e. the calculation of neutron star spectra.

Results and Discussion Using recent quantum Monte Carlo studies (DQMC), which have been presented in [BÜCHELER et al. 2007], it is possible to check the accuracy of the HFFER algorithm for ground states. Compared to the adiabatic ground state energy values, the HFFER procedure improves the accuracy, given by the corresponding DQMC values, by a factor of 2 to 3 at typical magnetic field strength of 10^8 T. There remains a relative residual error in the typical range of 1% to 2%.

Table I displays a few sample results, that have been calculated with the HFFER code. It contains the ground state energies of neutral mid- Z atoms at $B = 10^8$ T. The number of electrons that occupy a longitudinal single-node state ($\nu = 1$) is added in squared brackets. Results for $N_L = 7$ are compared to adiabatic results ($N_L = 0$) on the one hand, and to the DQMC values on the other. For a full comparison the last two columns contain results of the MCPH3 and the 2DHF method respectively.

The 2DHF method (cf. [IVANOV und SCHMELCHER 2000]) is based on a numerically expensive two-dimensional solution of the Hartree-Fock equations. Unfortunately it was not employed by these authors for more than 10 electrons. Consequently a full comparison with the HFFER results is not possible.

Completely different from 2DHF is the MCPH3 method (cf. [MORI und HAILEY 2002]), which is also based on the amplitudes ansatz of equation (I). But in contrast to the HFFER procedure it does not provide an ab-initio self-consistent Hartree-Fock

solution of the atomic problem. It is a hybrid method that evaluates the exchange energy in first-order perturbation theory in a basis of Hartree states, and it does not include the back-reaction of the excited Landau states whose admixtures are taken into account perturbatively on the effective interaction potentials. Therefore the method need not necessarily produce an upper bound on the energy. In MCPH3 “fudge” factors must be introduced in order to compute oscillator strengths. The soundness of the MCPH3 results must be doubted seriously. For example, non-adiabatic (“multi-configurational”) results with $Z \geq 21$ are missing, only a single adiabatic (“single-configurational”) $Z = 26$ result is presented by the authors.

Some ionized iron states from $N = 5$ up to $N = 25$ electrons at $B = 5 \cdot 10^8$ T are given in Table II. The table lists the ground states energies E and the energies of excited states E^* in which the highest $|m|$ electron is raised to a $\nu = 1$ orbital, while the others occupy a ground state orbital. Additionally, the oscillator strengths f of the dipole transition between ground and excited states have been calculated. For the ground states, the number of $\nu = 1$ electrons is added in squared brackets. Non-adiabatic $N_L = 7$ results are compared to the corresponding adiabatic ($N_L = 0$) calculations. The last column contains the ground state energies computed by DQMC.

Table I: Ground state energies in keV of neutral elements from helium ($Z = 2$) to iron ($Z = 26$) in a magnetic field $B = 10^8$ T calculated by different methods. The number of $\nu = 1$ electrons is added in squared brackets. Non-adiabatic ($N_L = 7$) values are compared to the corresponding adiabatic ($N_L = 0$) and DQMC results. The last two columns contain MCPH3 and 2DHF results for comparison.

Z	$N_L = 7$	$N_L = 0$	DQMC	MCPH3	2DHF
2	-0.5771	-0.5753	-0.5827	-0.5766	-0.57999
3	-1.217	-1.211	-1.230	-1.214	-1.22443
4	-2.059	-2.044	-2.081	-2.056	-2.07309
5	-3.085	-3.057	-3.122	-3.085	-3.10924
6	-4.284	-4.236	-4.338	-4.288	-4.31991
7	-5.645	-5.568	-5.716	-5.657	-5.69465
8	-7.159	-7.045	-7.252	-7.176	-7.2249
9	-8.818	-8.658	-8.938	-8.845	-8.90360
10	-10.617	-10.400	-10.766	-10.664	-10.72452
11	-12.551	-12.265	-12.725	-12.625	
12	-14.615	-14.248	-14.827	-14.745	
13	-16.803[1]	-16.351[1]	-17.061	-16.973[1]	
14	-19.176[1]	-18.618[1]	-19.480	-19.408[1]	
15	-21.678[1]	-21.001[1]	-22.022	-21.987[1]	
16	-24.286[2]	-23.480[2]	-24.700	-24.718[2]	
17	-27.083[2]	-26.129[2]	-27.541	-27.618[2]	
18	-30.008[2]	-28.889[2]	-30.529	-30.766[2]	
19	-33.056[2]	-31.755[2]	-33.650	-34.036[2]	
20	-36.243[3]	-34.750[3]	-36.891	-37.500[3]	
21	-39.574[3]	-37.866[3]	-40.296		
22	-43.026[3]	-41.084[3]	-43.867		
23	-46.617[4]	-44.427[4]	-47.526		
24	-50.342[4]	-47.881[4]	-51.360		
25	-54.179[5]	-51.432[5]	-55.279		
26	-58.167[5]	-55.111[5]	-59.366	-55.410[5]	

Table II: Iron ions with $5 \leq N \leq 25$ electrons: ground state energies E in keV, energies of excited states E^* in keV, and oscillator strengths f at $B = 5.0 \cdot 10^8$ T. In the excited states the highest $|m|$ electron is raised to a $\nu = 1$ orbital, the others occupy a ground state orbital. For the ground states, the number of $\nu = 1$ electrons is added in squared brackets. Non-adiabatic ($N_L = 7$) values are compared to the corresponding adiabatic ($N_L = 0$) results. The last column contains the ground state energies computed by DQMC.

N	$N_L = 7$			$N_L = 0$			DQMC
	E	E^*	f	E	E^*	f	E
5	-58.267	-54.494	0.882	-56.455	-52.708	0.890	-59.141
6	-64.214	-60.973	0.891	-62.386	-59.161	0.896	-65.079
7	-69.466	-66.630	0.896	-67.629	-64.802	0.900	-70.362
8	-74.143	-71.627	0.899	-72.298	-69.790	0.902	-75.047
9	-78.327	-76.077	0.900	-76.478	-74.232	0.903	-79.250
10	-82.083	-80.056	0.899	-80.231	-78.207	0.902	-82.992
11	-85.459	-83.625	0.898	-83.604	-81.773	0.900	-86.375
12	-88.617[1]	-86.827	0.300	-86.773[1]	-84.986	0.216	-89.550
13	-91.469[1]	-89.848	0.312	-89.624[1]	-88.005	0.229	-92.401
14	-94.018[1]	-92.548	0.323	-92.172[1]	-90.703	0.241	-94.979
15	-96.291[1]	-94.957	0.333	-94.445[1]	-93.111	0.252	-97.238
16	-98.310[1]	-97.100	0.340	-96.463[1]	-95.253	0.261	-99.260
17	-100.09[1]	-98.997	0.346	-98.247[1]	-97.151	0.269	-101.06
18	-101.66[1]	-100.67	0.350	-99.811[1]	-98.822	0.275	-102.64
19	-103.02[1]	-102.13	0.351	-101.17[1]	-100.28	0.279	-104.00
20	-104.19[2]	-103.35	0.0758	-102.35[2]	-101.51	0.0487	-105.12
21	-105.22[2]	-104.48	0.0822	-103.39[2]	-102.64	0.0552	-106.19
22	-106.08[2]	-105.43	0.0858	-104.24[2]	-103.59	0.0599	-107.08
23	-106.77[2]	-106.22	0.0841	-104.93[2]	-104.38	0.0607	-107.70
24	-107.31[2]	-106.85	0.0721	-105.47[2]	-105.01	0.0541	-108.26
25	-107.70[2]	-107.34	0.0447	-105.86[2]	-105.51	0.0345	-108.70

A Atomare Einheiten

In dieser Arbeit werden alle Rechnungen in atomaren Rydberg-Einheiten durchgeführt. Statt von „atomaren Rydberg-Einheiten“ wird oft auch einfach von „atomaren Einheiten“ gesprochen. Die SI-Einheiten der mechanischen und elektrodynamischen Größen sind durch vier Konventionen für die Lichtgeschwindigkeit c , die Permeabilität des Vakuums μ_0 , das Kilogramm und die Sekunde definiert. Analog legen formal die vier Konventionen

$$\hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 2m_e = \frac{e^2}{2} = 1 \text{ a.u.} \quad (\text{A.1})$$

die atomaren Rydberg-Einheiten eindeutig fest.

Tab. A.1: Einheiten und Konstanten im System der atomaren Rydberg-Einheiten. Nur die fett gedruckten Zahlenwerte gehen in den HFFER-Code ein.

Größe	Atomare Einheit	Standard-Wert
Länge	$a_0 = \hbar/(\alpha m_e c)$	$\approx 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Energie	$E_\infty = \alpha^2 m_e c^2 / 2$	$13,6056923 \text{ eV}$
Zeit	$\hbar/E_\infty = 2\hbar/(\alpha^2 m_e c^2)$	$\approx 4,84 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Geschwindigkeit	$a_0 E_\infty / \hbar = \alpha c / 2$	$\approx 1,09 \cdot 10^6 \text{ m/s}$
Masse	$2m_e$	$\approx 1,82 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$
Drehimpuls	\hbar	$\approx 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Ladung	$e/\sqrt{2}$	$\approx 1,13 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Konstante	Wert in atomaren Einheiten	Standard-Wert
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2/\alpha \text{ a.u.}$	$\approx 3,00 \cdot 10^7 \text{ m/s}$
Bezugsfeldstärke	$B_0 = 2 (\alpha m_e c)^2 / (e\hbar) = \sqrt{2} \text{ a.u.}$	$4,70108 \cdot 10^5 \text{ T}$
Elektronenmasse	$m_e = 1/2 \text{ a.u.}$	$\approx 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elementarladung	$e = \sqrt{2} \text{ a.u.}$	$\approx 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Vakuum-Permitt.	$\varepsilon_0 = 1/(4\pi) \text{ a.u.}$	$\approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
Vakuum-Permeab.	$\mu_0 = \pi\alpha^2 \text{ a.u.}$	$\approx 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$
Bohrsches Magneton	$\mu_B = e\hbar/(2m_e) = \sqrt{2} \text{ a.u.}$	$\approx 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
Red. Compton-Wellenl.	$\lambda_C = \hbar/m_e c = \alpha \text{ a.u.}$	$\approx 7,72 \cdot 10^{-13} \text{ m}$
Zyklotronfrequenz	$\omega_c = eB/m_e = 4\beta \text{ a.u.}$	
Larmor-Radius	$a_L = \sqrt{2\hbar/eB} = 1/\sqrt{\beta} \text{ a.u.}$	

Im atomaren Einheitensystem haben die verschiedenen Einheiten keine Namen, man schreibt häufig statt des Namens der Einheit einfach „a.u.“ und meint damit die entsprechende atomare Einheit.

Über die dimensionslose Feinstrukturkonstante α ist auch der Wert der Lichtgeschwindigkeit definiert, denn nach Einsetzung der festgelegten Konstanten ergibt sich

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \left(\approx \frac{1}{137.036} \right) \Leftrightarrow c = \frac{2}{\alpha} \left(\approx 2 \cdot 137.036 \text{ a.u.} \right). \quad (\text{A.2})$$

Die atomaren Einheiten orientieren sich am „Standard-System“ Wasserstoffatom, dessen Hamiltonoperator und Eigenwerte darin besonders einfach werden:

$$\hat{H} = -\Delta - \frac{2}{r} \quad \text{mit} \quad E_n = -\frac{1}{n^2} \text{ a.u.} \quad (\text{A.3})$$

Die Verwendung atomarer Einheiten – wie auch die Verwendung anderer „natürlicher“ Einheitensysteme – hat den Vorteil, dass sich die Gleichungen erheblich vereinfachen. In die Programm-Codes fließen im optimalen Fall keine (möglicherweise ungenauen oder gar falschen) Zahlenwerte ein. Im hier entwickelten HFFER-Code werden nur die beiden in Tab. A.1 fett gedruckten Zahlenwerte benötigt und das auch nur deswegen, damit Energien in Elektronenvolt ausgegeben und Magnetfeldstärken in Tesla eingelesen werden können.

Von den atomaren Rydberg-Einheiten sind die atomaren Hartree-Einheiten zu unterscheiden, für die $\hbar = 4\pi\epsilon_0 = m_e = e = 1$ und daraus abgeleitet $c = 1/\alpha$ gilt. Wie im Rydberg-System, so ist auch hier der Bohr-Radius a_0 die Längeneinheit, aber die Energieeinheit ist nicht die Rydberg-Energie E_∞ , sondern die Hartree-Energie $2E_\infty$. Völlig äquivalent können die atomaren Hartree-Einheiten über die Konventionen $\hbar = 4\pi\epsilon_0 = a_0 = 2E_\infty = 1$ definiert werden. Aus diesen atomaren Hartree-Einheiten folgen die Gleichungen (A.1) der atomaren Rydberg-Einheiten, wenn einzig die Energieeinheit von $2E_\infty$ auf E_∞ geändert und alle anderen Konventionen bestehen bleiben, denn es gilt:

$$\hbar = 4\pi\epsilon_0 = a_0 = E_\infty = 1 \text{ a.u.} \quad (\text{A.4})$$

$$\Rightarrow E_\infty = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = 1 \text{ a.u. (der Energie)}$$

$$\wedge a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 1 \text{ a.u. (der Länge)}$$

$$\Rightarrow 2m_e = 1 \text{ a.u. (der Masse)}$$

$$\wedge \frac{e^2}{2} = 1 \text{ a.u. (des Ladungsquadrats)}. \quad (\text{A.5})$$

B Landau-Zustände

Landau-Zustände können als Eigenzustände eines Systems zweier harmonischer Oszillatoren aufgefasst werden, deren Quantenzahlen gerade die Landau-Quantenzahl n und die radiale Quantenzahl s sind. Die Magnetquantenzahl ergibt sich daraus in natürlicher Weise als $m = n - s$. In diesem Anhang sollen die wichtigsten Zusammenhänge dieses Zugangs dargestellt werden. Er basiert bis auf wenige Änderungen auf [CANUTO und VENTURA 1977]. Die gewöhnliche Darstellung der Landau-Zustände bezieht sich meist auf [LANDAU und LIFSCHITZ 1988] und soll hier nicht verwendet werden. Grundlegende Relationen zur Oszillator-Darstellung der Landau-Zuständen sind ferner in [SOKOLOV und TERNOV 1968] zu finden.

Zur Formulierung des Hamiltonoperators eines Elektrons im homogenen Magnetfeld \mathbf{B} wird zunächst das Vektorpotential \mathbf{A} durch eine symmetrische Eichung festgelegt:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} \quad \text{mit} \quad (B_x, B_y, B_z) = (0, 0, B) \\ \Rightarrow \quad A_x &= -\frac{1}{2} y B, \quad A_y = \frac{1}{2} x B, \quad A_z = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Mit dem so definierten Vektorpotential wird der kinetische Impuls $\boldsymbol{\pi}$ aus dem kanonischen Impuls \mathbf{p} abgeleitet:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\pi} &= m_e \mathbf{v} = \mathbf{p} + e\mathbf{A} \\ \Rightarrow \quad \pi_x &= p_x - \frac{eB}{2} y, \quad \pi_y = p_y + \frac{eB}{2} x, \quad \pi_z = p_z. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Schließlich wird das Vektorpotential durch eine minimalen Substitution an den feldfreien Hamiltonoperator angekoppelt:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \hat{H} &= \frac{1}{2m_e} [\mathbf{p} + e\mathbf{A}]^2 = \frac{1}{2m_e} (\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2) \\ \text{mit} \quad [\pi_x, \pi_y] &= -i\hbar eB \quad \text{und} \quad [\pi_x, \pi_z] = [\pi_y, \pi_z] = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Eine kartesische Komponente des kinetischen Impulses kann als Ortsvariable q_x eines eindimensionalen harmonischen Oszillators (in x -Richtung) aufgefasst werden:

$$\begin{aligned}
 q_x := \frac{1}{eB} \pi_y \quad \Rightarrow \quad \hat{H} &= \frac{1}{2m_e} \left[\pi_x^2 + \left(\frac{eB}{m_e} \right)^2 q_x^2 \right] + \frac{1}{2m_e} p_z^2 \\
 &= \frac{1}{2m_e} \pi_x^2 + \frac{1}{2} m_e \omega_c^2 q_x^2 + \frac{1}{2m_e} p_z^2 \\
 \text{mit} \quad [q_x, \pi_x] &= i\hbar \quad \text{und} \quad \omega_c = \frac{eB}{m_e}. \quad (\text{B.4})
 \end{aligned}$$

Die Zyklotronfrequenz ω_c beschreibt eine Kreisbewegung (Zyklotronbewegung) des Elektrons in der xy -Ebene. Im dreidimensionalen Hamiltonoperator ist die z -Komponente separabel und beschreibt eine freie Bewegung entlang der z -Achse. Zur Beschreibung der (transversalen) Landau-Zustände genügt es, sich auf den transversalen Hamiltonoperator \hat{H}_\perp zu beschränken:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_\perp &= \frac{1}{2m_e} (\pi_x^2 + \pi_y^2) = \frac{\hbar\omega_c}{2} (\bar{\pi}_x^2 + \bar{\pi}_y^2) \quad \text{mit} \quad [\bar{\pi}_x, \bar{\pi}_y] = -i \\
 \text{und} \quad (\bar{x}, \bar{y}) &:= \frac{1}{\lambda} (x, y), \quad (\bar{\pi}_x, \bar{\pi}_y) := \frac{\lambda}{\hbar} (\pi_x, \pi_y). \quad (\text{B.5})
 \end{aligned}$$

Von den dimensionsbehafteten Orten (x, y) und Impulsen (π_x, π_y) ausgehend bietet sich ein Übergang zu den dimensionslosen Orten (\bar{x}, \bar{y}) und Impulsen $(\bar{\pi}_x, \bar{\pi}_y)$ an. Die relevante Längeneinheit ist dabei die magnetische Länge

$$\lambda := \sqrt{\frac{\hbar}{m_e \omega_c}} = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_L, \quad (\text{B.6})$$

die bis auf einen Faktor $\sqrt{2}$ mit dem Larmor-Radius übereinstimmt. Die magnetische Länge λ wird auch „Zyklotronlänge“ genannt. Aus den dimensionslosen Größen folgt nun unmittelbar die Darstellung des harmonischen Oszillators durch einen Erzeugungsoperator a^\dagger und einen Vernichtungsoperator a :

$$\begin{aligned}
 a &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\pi}_y + i\bar{\pi}_x), \quad a^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\pi}_y - i\bar{\pi}_x) \\
 \Rightarrow \quad \hat{H}_\perp &= \hbar\omega_c \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad [a, a^\dagger] = 1. \quad (\text{B.7})
 \end{aligned}$$

Beim Grundzustand $|0\rangle$ beginnend werden die Zustände mit n Quanten durch den Erzeugungsoperator a^\dagger aufgebaut. Für den Zustand $|n\rangle$ zum Eigenwert E_n gilt folglich

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{B.8})$$

Nun werden für den Ortsoperator und den Ortsableitungsoperator zweidimensionale sphärische Komponenten

$$\bar{r}_{\pm} := \frac{1}{2}(\bar{x} \pm i\bar{y}), \quad \frac{\partial}{\partial \bar{r}_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \bar{x}} \mp i \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \right) \quad (\text{B.9})$$

eingeführt. Sie erlauben eine alternative Darstellung des Erzeugungs- und Vernichtungsoperators als

$$a = \frac{\partial}{\partial \bar{r}_{+}} + \frac{1}{2}\bar{r}_{-}, \quad \text{und} \quad a^{\dagger} = -\frac{\partial}{\partial \bar{r}_{-}} + \frac{1}{2}\bar{r}_{+}. \quad (\text{B.10})$$

Für den Grundzustand Φ_0 , der keine Quanten enthält, folgt nach Anwendung des Vernichtungsoperators

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \bar{r}_{+}} + \frac{1}{2}\bar{r}_{-} \right) \Phi_0 &= 0 \\ \Leftrightarrow \Phi_0 &= f(\bar{r}_{-}) \exp\left(-\frac{1}{2}\bar{r}_{-}\bar{r}_{+}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Der Grundzustand Φ_0 ist nur bis auf eine frei wählbare Funktion f festgelegt, was eine unendlichfache Entartung zur Folge hat. Sie entsteht klassisch durch die Tatsache, dass der Mittelpunkt der elektronischen Zyklotronbewegung (x_0, y_0) für die Energie des Zustands irrelevant ist. Zur Aufhebung der Entartung ist die Definition eines zusätzlichen Operators nötig, der mit dem transversalen Hamiltonoperator \hat{H}_{\perp} vertauscht und eine Funktion von (x_0, y_0) ist. Eine mathematisch und physikalisch günstige Wahl ist das Abstandsquadrat von (x_0, y_0) zum Mittelpunkt der xy -Ebene, was im dreidimensionalen Raum dem Abstandsquadrat zur z -Achse entspricht. Diese Wahl führt zu einer zweiten Oszillator-Algebra, die im Unterschied zur vorher definierten „ a -Algebra“ als „ b -Algebra“ bezeichnet werden kann:

$$\begin{aligned} \bar{r}_0^2 &= \bar{x}_0^2 + \bar{y}_0^2 \quad \text{mit} \quad [\bar{x}_0, \bar{y}_0] = i \\ b &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{x}_0 + i\bar{y}_0) \quad \text{und} \quad b^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{x}_0 - i\bar{y}_0) \quad \text{mit} \quad [b, b^{\dagger}] = 1. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Der dem dimensionslosen Operator \bar{r}_0^2 zugeordnete dimensionsbehafteten Operator r_0^2 hat das Spektrum eines harmonischen Oszillators mit der quadratischen Längeneinheit des Larmor-Radius, d. h. es gilt

$$r_0^2 \Phi_{ns} = a_L^2 \left(s + \frac{1}{2}\right) \Phi_{ns}. \quad (\text{B.13})$$

Durch Einführung der zweiten Quantenzahl s wird die Entartung aufgehoben. Die Operatoren der b -Algebra setzen sich aus den Operatoren der a -Algebra und den sphärischen Orts- und Ortsableitungsoperatoren zusammen:

$$b = \bar{r}_+ - a^\dagger = \frac{\partial}{\partial \bar{r}_-} + \frac{1}{2}\bar{r}_+ \quad \text{und} \quad b^\dagger = \bar{r}_- - a = -\frac{\partial}{\partial \bar{r}_+} + \frac{1}{2}\bar{r}_-. \quad (\text{B.14})$$

Trotzdem sind die beiden Algebren unabhängig voneinander und die gemeinsamen Eigenzustände $|ns\rangle$ können mathematisch aus einem leeren Grundzustand („Vakuum“) durch Erzeugung voneinander unabhängiger n - und s -Quanten gebildet werden:

$$\begin{aligned} [a, b] &= [a, b^\dagger] = [a^\dagger, b] = [a^\dagger, b^\dagger] = 0 \\ |ns\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!s!}} (a^\dagger)^n (b^\dagger)^s |00\rangle \\ a|00\rangle &= b|00\rangle = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Daraus lässt sich analytisch die Form des Grundzustandes u_{00} und der anderen Eigenzustände u_{ns} gewinnen. In dimensionslosen sphärischen Komponenten sind die normierten Lösungen gleich

$$\begin{aligned} t &:= \bar{r}_+ \bar{r}_- \\ u_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$u_{ns} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n!s!}} \bar{r}_-^{s-n} \left(\frac{1}{2} - \frac{d}{dt}\right)^s t^n \exp\left(-\frac{t}{2}\right) \quad (\text{B.17})$$

und in gewöhnlichen zweidimensionalen Polarkoordinaten (ρ, φ) gelangt man nach kurzer Rechnung auf den bekannten Ausdruck

$$\Phi_{ns}(\rho, \varphi) = \frac{1}{a_L \sqrt{\pi}} \exp[i(n-s)\varphi] I_{ns}(t) \quad (\text{B.18})$$

$$\text{mit } t = \bar{r}_+ \bar{r}_- = \frac{\rho^2}{a_L^2}$$

$$\text{und } I_{ns}(t) = \frac{1}{\sqrt{n!s!}} \exp\left(\frac{t}{2}\right) t^{(s-n)/2} \frac{d^s}{dt^s} [t^n \exp(-t)]. \quad (\text{B.19})$$

Hierbei ist I_{ns} die verallgemeinerte Laguerre-Funktion (vgl. Anhang C). Bei den Funktionen Φ_{ns} und I_{ns} wurde die gewöhnliche Vorzeichenkonvention aus [SOKOLOV und

TERNOV 1968] und [PRÖSCHEL et al. 1982] berücksichtigt, die von der Vorzeichenwahl in [CANUTO und VENTURA 1977] um $(-1)^s$ abweicht.

Zur geometrischen Interpretation der n -Quantenzahl ist die Definition eines zweiten quadratischen Abstandoperators r_1^2 hilfreich. Denn es ist

$$r_1^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = \frac{1}{\omega_c^2}(v_x^2 + v_y^2) = \frac{1}{(m_e\omega_c)^2}(\pi_x^2 + \pi_y^2) = \frac{2}{m_e\omega_c^2} \hat{H}_\perp. \quad (\text{B.20})$$

Dabei ist r_1 der Radius der Zyklotronbewegung. Er ist bis auf einen Faktor identisch mit dem transversalen Hamiltonoperator und hat daher dieselben Quantenzahlen. Aus der Differenz der beiden quadratischen Abstandoperatoren ergibt sich die z -Komponente des Drehimpulsoperators

$$\hat{L}_z = xp_y - yp_x = x\pi_y - y\pi_x - \frac{m_e\omega_c}{2}(x^2 + y^2) = \frac{m_e\omega_c}{2}(r_1^2 - r_0^2). \quad (\text{B.21})$$

Dieser Sachverhalt ist physikalisch die Rechtfertigung für die Wahl des Operators r_0^2 zur Aufhebung der Entartung.

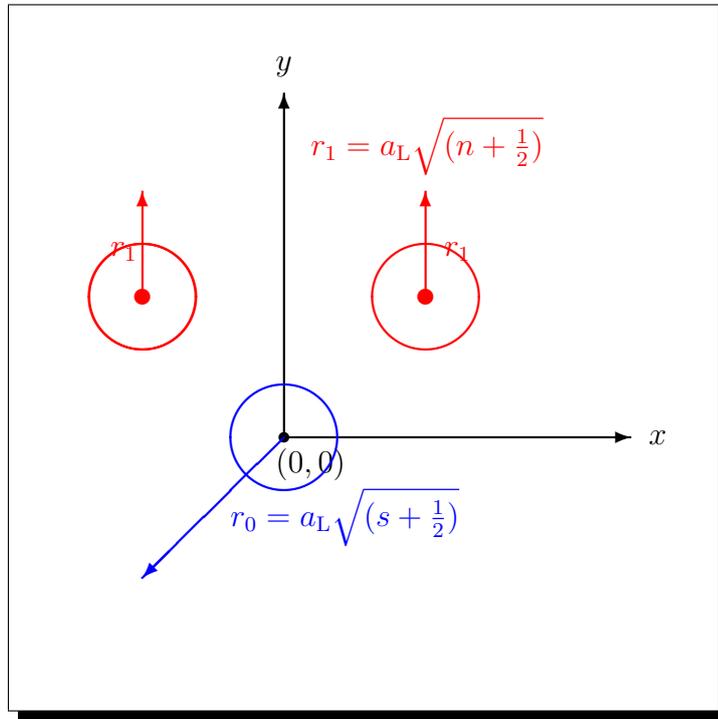


Abb. B.1: Quantenzahlen (n, s) der Landau-Zustände Φ_{ns} . Die roten Kreise entsprechen der klassischen Zyklotronbewegung.

Daraus folgt unter anderem, dass die Magnetquantenzahl einfach die Differenz $m = n - s$ ist. Negative Magnetquantenzahlen bedeuten klassisch-geometrisch eine Zyklotronbewegung, die nicht den Koordinatenursprung (also die z -Achse) umläuft. Abbildung B.1

stellt diese Situation dar: Zu einem Quantenzustand Φ_{ns} gehören alle Zyklotronbewegungen mit Radius r_1 (rote Kreise), deren Mittelpunkt auf dem Radius r_0 liegen (blauer Kreis). Bei festem n bestimmt s den Drehimpuls.

Die Quantenzahlen und die beteiligten Operatoren eines Eigenzustands lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\hat{H}_\perp \Phi_{ns} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) \Phi_{ns} \quad (\text{B.22})$$

$$\hat{L}_z \Phi_{ns} = \hbar (n - s) \Phi_{ns} \quad (\text{B.23})$$

$$r_0^2 \Phi_{ns} = a_L^2 \left(s + \frac{1}{2}\right) \Phi_{ns} \quad (\text{B.24})$$

$$r_1^2 \Phi_{ns} = a_L^2 \left(n + \frac{1}{2}\right) \Phi_{ns}. \quad (\text{B.25})$$

Dabei ist aber zu beachten, dass jeweils nur zwei Eigenwertgleichungen unabhängig voneinander sind und die transversalen Landau-Zustände festlegen.

C Spezielle Funktionen

Einige der in dieser Arbeit auftretenden Funktionen sind nicht in der allgemeinen Lehrbuchliteratur definiert oder die hier verwendeten Definitionen weichen von den allgemein üblichen Definitionen ab. Die Ausdrücke und Zusammenhänge dieses Anhangs basieren auf [ABRAMOWITZ und STEGUN 1984] soweit sie allgemein gebräuchlich sind und gehen ansonsten auf [CANUTO und VENTURA 1977] und [SOKOLOV und TERNOV 1968] zurück.

Laguerre-Funktionen

Laguerre-Polynome und Laguerre-Funktionen sind von zentraler Bedeutung für die transversalen Landau-Zustände (und die radialen Lösungen des feldfreien Wasserstoffatoms). Allgemein können für $s \in \mathbb{N}$ die verallgemeinerten Laguerre-Polynome mithilfe der Gammafunktion Γ und des Pochhammer-Symbols $(\cdot)_k$ (vgl. Gl. (C.10)) definiert werden:

$$L_s^m(x) = \frac{\Gamma(s+m+1)}{\Gamma(s+1)} \sum_{k=0}^s \frac{(-s)_k x^k}{\Gamma(m+k+1) k!}. \quad (\text{C.1})$$

Im Zusammenhang mit den Landau-Zuständen ist $m = n - s$ mit $n, s \in \mathbb{N}$. Die verallgemeinerten Laguerre-Polynome erhalten die nützliche Darstellung

$$L_s^{n-s}(x) = \sum_{k=0}^{\min(s,n)} \binom{n}{k} \frac{(-x)^{s-k}}{(s-k)!}. \quad (\text{C.2})$$

In der älteren physikalischen Literatur werden die Laguerre-Polynome häufig mit Q_s^m bezeichnet und geringfügig anders definiert:

$$Q_s^m(x) = s! L_s^m(x). \quad (\text{C.3})$$

Mit $m = n - s$ ergibt sich für Q_s^{n-s} eine mit der Rodrigues-Formel für orthogonale Polynome verwandte Formel:

$$Q_s^{n-s}(x) = \exp(x) x^{s-n} \frac{d^s}{dx^s} [x^n \exp(-x)]. \quad (\text{C.4})$$

Aus den verallgemeinerten Laguerre-Polynomen kann wegen

$$\int_0^{\infty} L_s^m(x) L_{s'}^m(x) x^m \exp(-x) dx = \frac{(s+m)!}{s!} \delta_{ss'} \quad (\text{C.5})$$

ein orthonormales Funktionensystem aus (verallgemeinerten) Laguerre-Funktionen \mathcal{L}_s^m konstruiert werden:

$$\mathcal{L}_s^m(x) = \sqrt{\frac{s!}{(s+m)!}} x^{\frac{m}{2}} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) L_s^m(x). \quad (\text{C.6})$$

In der physikalischen Literatur berücksichtigt die Definition der (verallgemeinerten) Laguerre-Funktionen die besondere Situation der Quantenzahlen $m = n - s$ mit $n, s \in \mathbb{N}$ und es ist

$$I_{ns}(x) = \mathcal{L}_s^{n-s}(x). \quad (\text{C.7})$$

Nach Einsetzen der Rodrigues-Darstellung bzw. der Summen-Darstellung der verallgemeinerten Laguerre-Polynome erhält man die äquivalenten Formulierungen der Laguerre-Funktionen

$$I_{ns}(x) = \frac{1}{\sqrt{n!s!}} \exp\left(\frac{x}{2}\right) x^{\frac{s-n}{2}} \frac{d^s}{dx^s} [x^n \exp(-x)] \quad (\text{C.8})$$

$$= \sqrt{\frac{s!}{n!}} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) x^{\frac{n-s}{2}} \sum_{k=0}^{\min(s,n)} \binom{n}{k} \frac{(-x)^k}{(s-k)!}. \quad (\text{C.9})$$

Die Summen-Darstellungen Gl. (C.9) bzw. Gl. (C.2) enthalten durch die Obergrenze der Summation $\min(s, n)$ indirekt eine Fallunterscheidung, die das Vorzeichen von $m = n - s$ berücksichtigt.

Pochhammer-Symbole

Das Pochhammer-Symbol tritt im Zusammenhang mit den Landau-Zuständen und den Laguerre-Funktionen immer wieder auf. Es kann ganz allgemein über die Gammafunktion Γ für $n \in \mathbb{N}$ definiert werden:

$$(x)_n = \frac{\Gamma(x+n)}{\Gamma(x)} = x \cdot (x+1) \cdots (x+n-1). \quad (\text{C.10})$$

Man bezeichnet das Pochhammer-Symbol auch als „aufsteigende Fakultät“ – im Gegensatz zur gewöhnlichen „absteigenden Fakultät“ – weil aufsteigend n -mal die inkrementier-

te Zahl x multipliziert wird. Die gewöhnliche Fakultät ist dann das Pochhammer-Symbol der Eins

$$(1)_n = n! \quad (\text{C.11})$$

und das nullte Pochhammer-Symbol ist eins:

$$(x)_0 = 1. \quad (\text{C.12})$$

Wenn die aufsteigende Fakultät im Negativen beginnt und die Null durchläuft, verschwindet das Pochhammer-Symbol. Allgemein gilt die Relation

$$(-x)_n = (-1)^n (x - n + 1)_n \quad (\text{C.13})$$

für vorzeichenbehaftete Argumente des Pochhammer-Symbols.

Whittaker-Funktionen

Im Zusammenhang mit dem eindimensionalen Wasserstoffatom und den Näherungslösungen des Wasserstoffatoms in intensiven Magnetfeldern sind die Whittaker-Funktionen $W_{\alpha,m}(x)$ von Bedeutung. Sie werden mithilfe der konfluenten hypergeometrischen Funktionen (der zweiten Art) $U(a, b, x)$ berechnet über den Zusammenhang

$$W_{\alpha,m}(x) = \exp\left(-\frac{x}{2}\right) x^{\alpha+\frac{1}{2}} U\left(\frac{1}{2} + m - \alpha, 1 + 2m; x\right) \quad (\text{C.14})$$

$$U(a, b; x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty \exp(-x t) t^{a-1} (1+t)^{b-a-1} dt, \quad (\text{C.15})$$

wobei letztere die angegebene Integraldarstellung haben. Die Whittaker-Funktionen treten allgemein als Lösungen

$$\frac{d^2}{dx^2} W_{\alpha,m}(x) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{x} + \frac{\frac{1}{4} - m^2}{x^2}\right) W_{\alpha,m}(x) = 0 \quad (\text{C.16})$$

der whittakerschen Differentialgleichung auf.

Ableitungen der Fehlerfunktionen

Bei der Berechnung des adiabatischen Elektron-Kern-Potentials treten die Ableitungen der exponentiell skalierten komplementären Fehlerfunktion auf. Die Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$, die komplementäre Fehlerfunktion $\text{erfc}(x)$ und die exponentiell skalierte komplementäre Fehlerfunktion $\text{erfcx}(x)$ sind definiert als

$$\operatorname{erf}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (\text{C.17})$$

$$\operatorname{erfc}(x) := 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (\text{C.18})$$

$$\operatorname{erfcx}(x) := \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x). \quad (\text{C.19})$$

Ihre Ableitungen ergeben sich ganz elementar aus der Integral-Darstellung der Fehlerfunktion und den gewöhnlichen Ableitungsregeln:

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \quad (\text{C.20})$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(x) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \quad (\text{C.21})$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfcx}(x) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} + 2x \operatorname{erfcx}(x). \quad (\text{C.22})$$

Durch wiederholte Anwendung ergeben sich die höheren Ableitungen von $\operatorname{erfcx}(x)$, so ist etwa

$$\frac{d^2}{dx^2} \operatorname{erfcx}(x) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} (2x) + (4x^2 + 2) \operatorname{erfcx}(x) \quad (\text{C.23})$$

$$\frac{d^3}{dx^3} \operatorname{erfcx}(x) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} (4x^2 + 4) + (8x^3 + 12x) \operatorname{erfcx}(x). \quad (\text{C.24})$$

Die dabei auftretenden Polynome sind „verwandt“ mit den Hermite-Polynomen $H_n(x)$, denn auch sie entstehen durch n -fache Ableitungen, allerdings aus $\exp(-x^2)$ und $\operatorname{erfc}(x)$. Die n -fachen Ableitungen dieser Funktionen sind

$$\frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2) = (-1)^n H_n(x) \exp(-x^2) \quad (\text{C.25})$$

$$\frac{d^n}{dx^n} \operatorname{erf}(x) = (-1)^{n-1} \frac{2}{\sqrt{\pi}} H_{n-1}(x) \exp(-x^2) \quad (\text{C.26})$$

$$\frac{d^n}{dx^n} \operatorname{erfc}(x) = (-1)^n \frac{2}{\sqrt{\pi}} H_{n-1}(x) \exp(-x^2). \quad (\text{C.27})$$

Diesen Sachverhalt kann man nutzen und die n -fachen Ableitungen von $\exp(x^2)$ und schließlich von $\operatorname{erfcx}(x)$ formulieren als

$$\frac{d^n}{dx^n} \exp(x^2) = \bar{H}_n(x) \exp(x^2) \quad (\text{C.28})$$

$$\frac{d^n}{dx^n} \operatorname{erfcx}(x) = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \tilde{H}_{n-1}(x) + \bar{H}_n(x) \operatorname{erfcx}(x). \quad (\text{C.29})$$

Dabei sind die rekursiven Bildungsregeln zur Erzeugung der Polynome $\bar{H}_n(x)$ und $\tilde{H}_n(x)$ denjenigen der Hermite-Polynome $H_n(x)$ sehr ähnlich:

$$H_0(x) = \bar{H}_0(x) = \tilde{H}_0(x) = 1 \quad (\text{C.30})$$

$$H_1(x) = \bar{H}_1(x) = \tilde{H}_1(x) = 2x \quad (\text{C.31})$$

$$H_n(x) = 2x H_{n-1}(x) - 2(n-1) H_{n-2}(x) \quad (\text{C.32})$$

$$\bar{H}_n(x) = 2x \bar{H}_{n-1}(x) + 2(n-1) \bar{H}_{n-2}(x) \quad (\text{C.33})$$

$$\tilde{H}_n(x) = 2x \tilde{H}_{n-1}(x) + 2n \tilde{H}_{n-2}(x). \quad (\text{C.34})$$

Die ersten beiden Ordnungen (1 und $2x$) sind also identisch und in den folgenden Ordnungen entfällt in der Bildungsregel Gl. (C.32) bei $\bar{H}_n(x)$ das Minuszeichen, und bei $\tilde{H}_n(x)$ wird zusätzlich $(n-1)$ durch n ersetzt.

Mit der Leibniz-Regel für die n -fache Ableitung zeigt sich, dass die Polynome $\tilde{H}_n(x)$ alternativ durch eine Summation aus $\bar{H}_n(x)$ und $H_n(x)$ entstehen:

$$\begin{aligned} (f \cdot g)^{(n)} &= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} f^{(k)} \cdot g^{(n-k)} \quad \Rightarrow \\ \frac{d^n}{dx^n} \operatorname{erfcx}(x) &= \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n}{k} \bar{H}_k(x) (-1)^{n-k} \frac{2}{\sqrt{\pi}} H_{n-k-1}(x) + \bar{H}_n(x) \operatorname{erfcx}(x) \\ &= \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\sum_{k=0}^{n-1} (-1)^{n-k-1} \binom{n}{k} \bar{H}_k(x) H_{n-k-1}(x)}_{\tilde{H}_{n-1}(x)} + \bar{H}_n(x) \operatorname{erfcx}(x). \quad (\text{C.35}) \end{aligned}$$

Der HFFER-Code verwendet die Relation (C.29) zusammen mit den rekursiven Definitionen (C.33) und (C.34) der Polynomen $\bar{H}_n(x)$ und $\tilde{H}_n(x)$ zur Berechnung der effektiven Potentiale. Die Polynome $\bar{H}_n(x)$ und $\tilde{H}_n(x)$ wurden eigens zu diesem Zweck in der vorliegenden Arbeit eingeführt.

D Cluster-Computing

An dieser Stelle sollen die Grundlagen des Rechnens auf Computerclustern und die besonderen Bedingungen des für die Arbeit verwendeten Hochleistungsrechners Cacau kurz zusammengefasst werden. Eine allgemeine Einführung in das Hochleistungsrechnen auf Linux-Clustern gibt [BAUKE und MERTENS 2006].



Abb. D.1: Cacau-Cluster (Xeon EM64T) im Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart. Quelle: Bernd Krischok, HLRS.

Ein Rechencluster besteht aus einem Netzwerk selbständiger Cluster-Knoten (engl. *cluster nodes*), die untereinander über ein einheitliches Protokoll Nachrichten (engl. *messages*) austauschen können. Bei der gemeinsamen Abarbeitung eines Parallel-Programms wird in der Regel das MPI-Protokoll und eine der beiden Standard-Sprachen C/C++ oder Fortran verwendet. Das Parallel-Programm besteht dabei aus mehreren MPI-Prozessen, die auf getrennten Knoten in jeweils eigenen Umgebungen ihren Teil des Codes ausführen. Man spricht auch vom „Rechnen mit verteiltem Speicher“ (engl. *distributed*

memory computing). Grundsätzlich sind alle MPI-Prozesse gleichberechtigt. Üblicherweise gibt es aber einen Prozess, der (zusätzlich) bestimmte übergeordnete Aufgaben erfüllt und als „Root-Prozess“ bezeichnet wird. Die Identität eines Prozesses wird durch den Rang (engl. *rank*) bestimmt, der Root-Prozess erhält per Konvention den Rang null.

Im Gegensatz dazu erfolgt die Parallelisierung mit gemeinsamem Speicher in der Regel durch die Verteilung der Programmcodes auf verschiedene Threads eines Prozesses (engl. *shared memory computing*). Dies ist zum Beispiel dann sinnvoll, wenn ein Knoten eines Clusters aus mehreren Prozessoren oder der Prozessor eines Knotens aus mehreren Rechen-Kernen (engl. *processor cores*) besteht. Die threadbasierte Parallelisierung im gemeinsamen Speicher wird meist mit dem OpenMP-Standard realisiert. Dabei läuft der Prozess in verschiedenen Threads, die einen Teil ihres Speichers gemeinsam und einen anderen Teil getrennt nutzen. Falls auf eine hybride Parallelisierung mit der gleichzeitigen Nutzung von MPI-Prozessen und Open-MP-Threads verzichtet wird, sieht man die verschiedenen Kerne eines Knotens als unterschiedliche Knoten an und startet entsprechend mehr MPI-Prozesse.

Fast alle modernen Cluster weisen eine hybride Architektur auf, d. h. jeder Knoten besteht aus mehr als einem Kern. Beim Hochleistungsrechnen (engl. *high performance computing*, HPC) wird in der Regel besonders performante Hardware für die Verbindung zwischen den Knoten (engl. *node-node interconnect*) eingesetzt. Ein Parallelprogramm sollte prinzipiell aber auch in einem gewöhnlichen LAN unabhängiger Arbeitsplatzrechner lauffähig sein, sofern der Ressourcenverbrauch es zulässt und die Rechner eine geeignete MPI-Umgebung aufweisen. Die Anzahl der MPI-Prozesse wird erst beim Programmstart festgelegt und nicht schon im Code des Programms.

Abbildung D.1 zeigt das Hochleistungscluster Cacau im Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS), auf dem der größte Teil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse berechnet wurden. In den 6 äußeren Serverschränken (engl. *racks*) befinden sich untereinander die einzelnen Knoten des Clusters. Jeder dieser Knoten besteht aus zwei Prozessoren mit jeweils ein oder zwei Kernen. Derzeit hat das Cacau-Cluster folgende für das HPC relevante Eigenschaften:

- ▶ **170 Knoten** mit je 2 Prozessoren vom Typ „Intel Xeon EM64T“, 3.2 GHz Taktfrequenz, 2 GB Arbeitsspeicher.
- ▶ **32 Knoten** mit je 2 Prozessoren vom Typ „Intel Xeon 5160 (Dual-Core) EM64T“, 3 GHz Taktfrequenz, 8 GB Arbeitsspeicher.
- ▶ **Knotenverbindungen** vom Typ „Voltaire Infiniband Network“ für die MPI-Kommunikation und das Cluster-Dateisystem, 10 Gbit/s Netzwerkbandbreite.
- ▶ **Cluster-Dateisystem** „IBM General Parallel File System“ (GPFS), 15 TB Kapazität, 200 MB/s Bandbreite pro Knoten.

Das Cacau-Cluster besitzt also 170 Knoten mit 2 Kernen (ein Kern pro Prozessor, engl. *single-core*) und 32 Knoten mit 4 Kernen (zwei Kerne pro Prozessor, engl. *dual-core*). Jeder Cluster-Knoten kann folglich 2 bzw. 4 Elektronen im HFFER-Code berechnen. Das Infiniband-Netzwerk zeichnet sich durch eine hohe Bandbreite und eine niedrige Latenzzeit aus. Beides ist für eine schnelle MPI-Kommunikation wichtig, wobei der HFFER-Algorithmus zum Austausch der Wellenfunktionen keine hohe Performanz benötigt. Im Infiniband-Netzwerk finden alle wichtigen Datenübertragungen statt, so trägt es insbesondere auch das Cluster-Dateisystem GPFS, das ein schnelles paralleles Einlesen der Koeffizienten-Datensätze nach dem Start des HFFER-Programms ermöglicht.

Eine optimale Nutzung der Computer-Hardware erfordert immer mehr die Parallelisierbarkeit der Algorithmen. Einerseits sind praktisch alle Computer im HPC-Bereich Parallelrechner und andererseits wächst die Anzahl der Rechenkerne auf den Prozessoren bei gleichbleibender oder gar sinkender Geschwindigkeit der einzelnen Kerne. So haben etwa die neueren Knoten des Cacau-Clusters vom Typ „Intel Xeon 5160 (Dual-Core) EM64T“ eine verdoppelte Kernanzahl, aber auch eine etwas geringere Taktfrequenz und – auf den einzelnen Kern bezogen – eine geringere Leistung. Folglich läuft ein sequenzielles Programm auf den neueren Knoten langsamer als auf den älteren.

Literaturverzeichnis

- [ABRAMOWITZ und STEGUN 1984] ABRAMOWITZ, M. und I. A. STEGUN, Hrsg. (1984). *Pocketbook of Mathematical Functions*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.
- [ANDERSON et al. 1999] ANDERSON, E., Z. BAI, C. BISCHOF, S. BLACKFORD, J. DEMMEL, J. DONGARRA, J. D. CROZ, A. GREENBAUM, S. HAMMARLING, A. MCKENNEY und D. SORENSEN (1999). *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, Dritte Aufl.
- [BAUKE und MERTENS 2006] BAUKE, H. und S. MERTENS (2006). *Cluster Computing*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [DE BOOR 1977] BOOR, C. DE (1977). *Package for calculating with B-splines*. SIAM J. Num. Anal., 14:441–472.
- [DE BOOR 2001] BOOR, C. DE (2001). *A Practical Guide to Splines*. Springer Verlag, New York, Überarbeitete Aufl.
- [BRAESS 2003] BRAESS, D. (2003). *Finite Elemente*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Dritte Aufl.
- [BRAUN 2002] BRAUN, M. (2002). *Density-functional calculations in a two-dimensional finite-element basis for atoms in very strong magnetic fields: Energy values*. Phys. Rev. A, 65(3):033415.
- [BRENT 1972] BRENT, W. (1972). *Algorithms for Minimisation Without Derivatives*. Prentice Hall, New Jersey.
- [BÜCHELER 2007] BÜCHELER, S. (2007). *Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [BÜCHELER et al. 2007] BÜCHELER, S., D. ENGEL, J. MAIN und G. WUNNER (2007). *Quantum Monte Carlo studies of the ground states of heavy atoms in neutron star magnetic fields*. Phys. Rev. A, 76:032501.
- [CANUTO und KELLY 1972] CANUTO, V. und D. C. KELLY (1972). *Hydrogen atom in intense magnetic field*. Astrophys. Space Sci., 17:277–291.

- [CANUTO und VENTURA 1977] CANUTO, V. und J. VENTURA (1977). *Quantizing Magnetic Fields in Astrophysics*. In: *Fundamentals of Cosmic Physics*, Bd. 2. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- [CODY 1969] CODY, W. J. (1969). *Rational Chebyshev approximations for the error function*. Math. Comp., S. 631–638.
- [ENGEL et al. 2007] ENGEL, D., M. KLEWS und G. WUNNER (2007). *A fast parallel code for calculating energies and oscillator strengths of many-electron atoms at neutron star magnetic field strengths*. In Vorbereitung.
- [FRIEDRICH 1982] FRIEDRICH, H. (1982). *Bound-state spectrum of the hydrogen atom in strong magnetic fields*. Phys. Rev. A, 26(4):1827–1838.
- [FRIEDRICH 2006] FRIEDRICH, H. (2006). *Theoretical Atomic Physics*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Dritte Aufl.
- [FROESE-FISCHER 1977] FROESE-FISCHER, C., Hrsg. (1977). *The Hartree-Fock Method for Atoms*. Wiley, New-York.
- [GAUTSCHI 1994] GAUTSCHI, W. (1994). *Algorithm 726; ORTHPOL – a package of routines for generating orthogonal polynomials and Gauss-type quadrature rules*. ACM Trans. Math. Softw., 20(1):21–62.
- [GAUTSCHI et al. 2000] GAUTSCHI, W., L. GORI und M. L. L. CASCIO (2000). *Quadrature rules for rational functions*. Numer. Math., 86(4):617–633.
- [GRADSHTEYN und RYZHIK 1965] GRADSHTEYN, I. S. und I. M. RYZHIK (1965). *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic Press, New York, Vierte Aufl.
- [HABERL et al. 2003] HABERL, F., A. D. SCHWOPE, V. HAMBARYAN, G. HASINGER und C. MOTCH (2003). *A broad absorption feature in the X-ray spectrum of the isolated neutron star RBS1223 (1RXS J130848.6+212708)*. Astron.Astrophys., 403:L19.
- [HABERL et al. 2004] HABERL, F., V. E. ZAVLIN, J. TRUEMPER und V. BURWITZ (2004). *A phase-dependent absorption line in the spectrum of the X-ray pulsar RX J0720.4-3125*. Astron.Astrophys., 419:1077–1085.
- [HAINES und ROBERTS 1969] HAINES, L. K. und D. H. ROBERTS (1969). *One-dimensional hydrogen atom*. Amer. J. Phys, 37(11):1145–1154.
- [HIDA et al. 2001] HIDA, Y., X. S. LI und D. H. BAILEY (2001). *Algorithms for quad-double precision floating point arithmetic*. In: *15th IEEE Symposium on Computer Arithmetic*, S. 155–162. IEEE Computer Society.

- [IVANOV 1994] IVANOV, M. V. (1994). *Hartree-Fock mesh calculations of the energy levels of the helium atom in magnetic fields*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27:4513–4521.
- [IVANOV und SCHMELCHER 2000] IVANOV, M. V. und P. SCHMELCHER (2000). *Ground states of H, He, . . . , Ne, and their singly positive ions in strong magnetic fields: The high-field regime*. Phys. Rev. A, 61(2):022505.
- [JONES 1985] JONES, P. B. (1985). *Density functional calculations of the ground-state energies of atoms and infinite linear molecules in very strong magnetic fields*. Mon. Not. R. Astro. Soc., 216:503–510.
- [VAN KERKWIJK et al. 2004] KERKWIJK, M. H. VAN, D. L. KAPLAN, M. DURANT, S. R. KULKARNI und F. PAERELS (2004). *A strong, broad absorption feature in the X-ray spectrum of the nearby neutron star RX J1605.3+3249*. Astrophys. J., 608:432–443.
- [KLEWS 2003] KLEWS, M. (2003). *Diskretisierungsverfahren zur Untersuchung von Atomen in zeitabhängigen elektrischen Feldern und in extrem starken Magnetfeldern*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.
- [LANDAU und LIFSCHITZ 1988] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ (1988). *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Quantenmechanik*, Bd. 3. Akademie-Verlag, Berlin, Achte Aufl.
- [LEVINE 2000] LEVINE, I. N. (2000). *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, Fünfte Aufl.
- [LINDGREN und VIRTAMO 1979] LINDGREN, K. A. U. und J. T. VIRTAMO (1979). *Relativistic hydrogen atom in a strong magnetic field*. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 12(21):3465–3472.
- [LOUDON 1959] LOUDON, R. (1959). *One-dimensional hydrogen atom*. Amer. J. Phys., 27(9):649–655.
- [MAYER 2003] MAYER, I. (2003). *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [MEDIN und LAI 2006] MEDIN, Z. und D. LAI (2006). *Density-functional-theory calculations of matter in strong magnetic fields. I. Atoms and molecules*. Phys. Rev. A, 74(6):062507.
- [MEREGHETTI et al. 2002] MEREGHETTI, S., A. D. LUCA, P. A. CARAVEO, W. BECKER, R. MIGNANI und G. F. BIGNAMI (2002). *Pulse phase variations of the X-ray spectral features in the radio-quiet neutron star 1E 1207-5209*. Astrophys. J., 581:1280–1285.

- [MESSIAH 1985] MESSIAH, A. (1985). *Quantenmechanik*, Bd. 2. Walter de Gruyter, Berlin, Zweite Aufl.
- [MILLER und NEUHAUSER 1991] MILLER, M. C. und D. NEUHAUSER (1991). *Atoms in very strong magnetic fields*. Mon. Not. R. Astron. Soc., 253:107–122.
- [MORI und HAILEY 2002] MORI, K. und J. HAILEY (2002). *Atomic calculation for the atmospheres of strongly magnetized neutron stars*. ApJ, 564:914–929.
- [NEUHAUSER et al. 1987] NEUHAUSER, D., K. LANGANKE und S. E. KOONIN (1987). *Structure of matter in strong magnetic fields*. Phys. Rev. A, 36(9):4163–4175.
- [OEVEL 1996] OEVEL, W., Hrsg. (1996). *Einführung in die Numerische Mathematik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [PRSKALO 2007] PRSKALO, A.-P. (2007). *Mittelschwere Atome in starken Magnetfeldern*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart.
- [PRÖSCHEL 1982] PRÖSCHEL, P. (1982). *Hartee-Fock-Rechnungen an Atomen in extrem starken magnetischen Feldern*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [PRÖSCHEL et al. 1982] PRÖSCHEL, P., W. RÖSNER, G. WUNNER, H. RUDER und H. HEROLD (1982). *Hartee-Fock calculations for atoms in strong magnetic fields. I: Energy levels of two-electron systems*. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15:1959–1976.
- [ROOTHAAN 1951] ROOTHAAN, C. C. J. (1951). *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys., 23(2):69–89.
- [RUDER et al. 1994] RUDER, H., G. WUNNER, H. HEROLD und F. GEYER (1994). *Atoms in Strong Magnetic Fields*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [RÖSNER et al. 1983] RÖSNER, W., H. HEROLD, H. RUDER und G. WUNNER (1983). *Approximate solution of the strongly magnetized hydrogenic problem with the use of an asymptotic property*. Phys. Rev. A, 28(4):2071–2077.
- [SANWAL et al. 2002] SANWAL, D., G. G. PAVLOV, V. E. ZAVLIN und M. A. TETER (2002). *Discovery of absorption features in the X-ray spectrum of an isolated neutron star*. Astrophys. J., 574:L61–L64.
- [SCHIFF und SNYDER 1939] SCHIFF, L. I. und H. SNYDER (1939). *Theory of the quadratic Zeeman effect*. Phys. Rev., 55(1):59–63.
- [SCHWARZ und KÖCKLER 2004] SCHWARZ, H.-R. und N. KÖCKLER (2004). *Numerische Mathematik*. Teubner Verlag, Wiesbaden, Fünfte Aufl.

- [SIMOLA und VIRTAMO 1978] SIMOLA, J. und J. VIRTAMO (1978). *Energy levels of hydrogen atoms in a strong magnetic field*. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 11(19):3309–3322.
- [SOKOLOV und TERNOV 1968] SOKOLOV, A. A. und I. M. TERNOV (1968). *Synchrotron Radiation*. Akademie-Verlag, Berlin.
- [THURNER et al. 1993] THURNER, G., H. KORBEL, M. BRAUN, H. HEROLD, H. RUDER und G. WUNNER (1993). *Hartree-Fock calculations for excited states of two-electron systems in strong magnetic fields*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26:4719–4750.
- [VIRTAMO 1976] VIRTAMO, J. (1976). *Hartree-Fock calculation of the ground state energies of two-electron atoms in an intense magnetic field*. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 9(5):751–760.
- [WERNER und DREIZLER 1998] WERNER, K. und S. DREIZLER (1998). *The classical stellar atmosphere problem*. In: RIFFERT, H. und K. WERNER, Hrsg.: *Computational Astrophysics, The Journal of Computational and Applied Mathematics*, Bd. 109. Elsevier.
- [ZHANG und JIN 1996] ZHANG, S. und J. JIN (1996). *Computation of Special Functions*. Wiley-Interscience, New Jersey.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für das spannende Thema und die hervorragende Betreuung und Unterstützung der Dissertation,
- Herrn Prof. Dr. Hanns Ruder für die freundliche Übernahme des Mitberichts,
- Herrn Dr. Matthias Klews für die Überlassung des HFFEM-Codes, der den Ausgangspunkt für die Arbeit bildete,
- Frau Nicole Khaghani und Herrn Dipl.-Phys. Klaus Spreckelsen für das Korrekturlesen des Manuskripts,
- Herrn Dipl.-Phys. Holger Cartarius für die guten \LaTeX -Tipps und die „ehrenamtliche“ Übernahme einiger IT-Systemaufgaben,
- Herrn Dr. Steffen Bücheler für die Erstellung der sehr nützlichen \LaTeX -Dissertationsvorlage,
- den Mitarbeitern des Höchstleistungsrechenzentrums Stuttgart (HLRS) und der Firma NEC Deutschland GmbH, High Performance Computing für die Unterstützung bei der Implementierung des HFFER-Codes auf dem Cacau-Cluster
- und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die diese Arbeit durch den Sonderforschungsbereich 382 „Verfahren und Algorithmen zur Simulation physikalischer Prozesse auf Höchstleistungsrechnern“ ermöglicht hat.

Dirk Engel

Lebenslauf

Geboren am 28. Juli 1967 in Mülheim an der Ruhr.

Schulbildung

- 1974–1978 **Städtische Grundschule Auf dem Bruch**, Mülheim an der Ruhr.
- 1978–1987 **Städtisches Gymnasium Broich**, Mülheim an der Ruhr.
- 1987 **Abschluss: Allgemeine Hochschulreife.**

Hochschulstudium

- 1987–1995 **Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum.**
- 1989 **Vordiplom in Physik.**
- 1995 **Diplomarbeit**, *Nachbarn-Statistik des diskreten Spektrums klassisch chaotischer Quantensysteme*, unter Anleitung von Prof. Dr. G. Wunner, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität Bochum.
- 1995 **Abschluss: Diplom-Physiker.**

Postgraduiertenstudium

- 1996–1998 **Aufbaustudium der Arbeitswissenschaft an der Ruhr-Universität Bochum.**
- 1998 **Abschluss: Vier Hochschulzertifikate des Instituts für Arbeitswissenschaft.**

Berufliche und wissenschaftliche Tätigkeiten

- 1993–1998 **Freiberufliche IT-Dozententätigkeit**, Fachhochschule für öffentliche Verwaltung Nordrhein-Westfalen und Fortbildungsakademie des Innenministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen.
- 1995–1999 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Ruhr-Universität Bochum.
- Seit 2000 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter in Vollzeit, verantwortlicher IT-Systemadministrator**, 1. Institut für Theoretische Physik, Universität Stuttgart.
- 2005–2007 **Dissertation**, *Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen für Vielelektronen-Atome in Neutronenstern-Magnetfeldern*, unter Anleitung von Prof. Dr. G. Wunner, Fakultät für Mathematik und Physik, Universität Stuttgart.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich diese Dissertation, abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln und den Ratschlägen von den jeweils namentlich aufgeführten Personen, selbständig verfasst habe.

Stuttgart, 9. November 2007

Dirk Engel