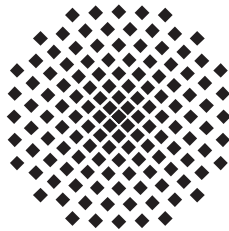


Mittelschwere Atome in starken Magnetfeldern

Diplomarbeit von
Alen-Pilip Prskalo

5. Mai 2007

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



1. Institut für Theoretische Physik
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Stuttgart, 05.05.2007.

Alen-Pilip Prskalo

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wasserstoff im starken Magnetfeld	3
2.1	Orthogonale Basisfunktionen	3
3	Viel-Elektronen-Atome im starken Magnetfeld	5
3.1	Der Hamiltonoperator und die Wellenfunktion	5
3.2	Variationsverfahren	7
3.3	Die Einteilchenintegrale	9
3.4	Zweiteilchenintegrale	10
3.4.1	Die direkte Elektron-Elektron Wechselwirkung	10
3.4.2	Die Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung	11
3.5	Bildung des Energieausdrucks	12
3.5.1	Programmablauf	15
3.6	Startwellenfunktionen	15
3.6.1	Eindimensionale Wasserstoffwellenfunktionen	16
3.6.2	Tightly Bound States; $\nu = 0$ Zustand	18
3.6.3	Ungerade Wellenfunktionen $\psi^-(z)$	20
3.6.4	Ausblick: Gerade Wellenfunktionen $\psi^+(z)$	23
3.7	Grenzen der adiabatischen Näherung	28
3.8	Potentiale	29
3.8.1	Effektives Kernpotential	29
3.8.2	Direktes Elektron-Elektron-Potential	32
3.8.3	Elektron-Elektron Austauschpotential	38
3.9	Vergleich mit Literaturwerten	43
3.9.1	Effektives Kernpotential	44
3.9.2	Effektives direktes Elektron-Elektron-Potential	46
4	Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	49
4.0.3	Monte-Carlo-Integration	50
4.0.4	Importance Sampling	51
4.0.5	Metropolis-Algorithmus	52
4.0.6	Variations-Quanten-Monte-Carlo	54
4.0.7	Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	56

4.0.8	Lösen der Diffusionsgleichung	58
4.0.9	Das Verfahren im äußeren Magnetfeld	60
4.1	Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen für Eisenionen	61
5	Zusammenfassung und Ausblick	69
5.1	Zusammenfassung	69
5.2	Ausblick	70
	Literaturverzeichnis	71
	Danksagung	73

1 Einleitung

Thema dieser Arbeit sind mittelschwere Atome in starken Magnetfeldern. Die Motivation zur Forschung ist die Entdeckung von Pulsaren im Jahr 1968, die als schnell rotierende Neutronensterne identifiziert wurden [6]. Nach 1970 wurden die Magnetfelder auf solchen Objekten bestimmt, diese lagen im Bereich von $B \approx 10^5 - 10^9 \text{T}$, was weit über die Labormagnetfeldstärken hinaus geht. Unter Neutronensternen versteht man den Kern eines massiven Sterns, der nach dem Fusionieren von leichteren Elementen in einer Supernovaexplosion seine äußeren Schichten in den Weltraum weggeschleudert hat. Da die nukleare Fusion in den Sternen vom Wasserstoff über Helium, Kohlenstoff, Silizium bis hin zum Eisen verläuft, können prinzipiell alle Elemente bis Eisen ($Z = 26$) inklusive aller Ionisationsstufen gefunden werden. Wie der Name schon sagt, besteht ein Neutronenstern hauptsächlich aus Neutronen; ein kleiner Anteil besteht aus Elektronen und Protonen, die notwendig sind, um den vollständigen β -Zerfall des Sterns zu verhindern. Atomkerne, bei denen Z größer als 26 ist, können in einer Supernovaexplosion entstehen. Dies geschieht auf die Weise, dass Neutronen in schwere Atomkerne hineinwandern. Anschließend zerfallen die Neutronen im Laufe eines β -Zerfalls in ein Proton p^+ , Elektron e^- und ein Elektron-Antineutrino $\bar{\nu}^e$.

Wir werden aber sowohl Neutronen als auch exotischere ($Z > 26$) Atome außer Betracht lassen und uns vollständig den Atomen widmen, die durch die normale Kernfusion entstehen können. In Anbetracht des riesigen Drucks, der auf so einem Sternkörper herrscht, ist es nicht verwunderlich, dass die Objekte unserer Betrachtung nur in einer dünnen Atmosphäre der Dicke von ungefähr einem Meter oberhalb der Kruste des Neutronensterns anzutreffen sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Methoden zur Berechnung von atomaren Zuständen in extrem starken Magnetfeldern, sowie deren Ergebnisse, vorgestellt. Trotz der Unterschiede die zwischen den Methoden existieren, bietet sich ein sehr guter Zugang von einer in die andere [11] [16]. Diese Verknüpfung bietet uns die Möglichkeit der gegenseitigen Überprüfung von Ergebnissen und deren Erklärung.

Da ohne Hilfe moderner Rechner keine dieser Methoden angewendet werden könnte, werden im Rahmen dieser Arbeit an einigen Stellen rechner-spezifische Details, wie die Funktionsweise eines Fortran-Computer-codes oder die Rolle der Parallelisierung eines Programms, kurz erklärt.

2 Wasserstoff im starken Magnetfeld

Wir betrachten das einfachste atomare System im Magnetfeld.

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator des Wasserstoffatom im starken Magnetfeld, wobei das Magnetfeld parallel zur z -Achse ist [14], lautet (in atomaren Einheiten):

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta}_{\text{Kinetisch}} - \underbrace{\frac{1}{r}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{\beta l_z}_{\text{Paramagn.}} + \underbrace{\frac{1}{2}\beta^2 \rho^2}_{\text{Diamagn.}} - \underbrace{\beta}_{\text{Spin}}. \quad (2.1)$$

Die beiden ersten Terme beschreiben das normale Wasserstoffatom im feldfreien Raum, während die drei letzten Terme die Magnetfeldabhängigkeit darstellen. Der βl_z -Term beschreibt die paramagnetische Wechselwirkung, die Kopplung der z -Komponente l_z des Bahndrehimpulses l des Elektrons an das Magnetfeld, während der Term $\frac{1}{2}\beta^2 \rho^2$ die diamagnetische Wechselwirkung des Elektrons mit dem Magnetfeld beschreibt. Charakteristisch für die extrem starken Magnetfelder ist die antiparallele Stellung des Elektronenspins, hier durch den Term $-\beta$ dargestellt. Die Wechselwirkung eines magnetischen Moments im äußerem Feld ist

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m} \vec{S} \vec{B}, \quad (2.2)$$

wobei g der g -Faktor 2.0023193043768(86) ist, während e, m und \vec{S} für die Elektronenladung, -masse und -spin stehen. Da auf den Neutronensternen häufig Magnetfelder in der Ordnung von $10^8 T$ vorzufinden sind, ergibt sich für die Energie eines Spinflips etwa 10 keV, ein Wert der weit über der Ionisationsenergie liegt.

Der Elektronenspin steht deshalb antiparallel zum Magnetfeld.

2.1 Orthogonale Basisfunktionen

Eine weitere Konsequenz des extrem starken Magnetfeldes ist die Zerstörung der Kugelsymmetrie. Schon bei $B_0 = 4.7 \cdot 10^5$ T ist die Lorentzkraft gleich der Coulombkraft, bzw. der Larmorradius gleich dem Bohrradius.

Die Behandlung des Problems ähnelt deshalb vielmehr einem freien Elektron im Magnetfeld als dem schon bekannten Zeeman- und Paschen-Back-Effekt, bei denen die Magnetfelder in der Ordnung von wenigen Teslas sind.

Wir erinnern uns kurz an die Koordinatenseparation der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms in Kugelkoordinaten [6]

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.3)$$

In dieser Darstellung ist R_{nl} die radiale Wellenfunktion und die Y_{lm} sind die Kugel­flächen­funktionen. Als Erhaltungsgrößen ergeben sich der Gesamtdrehimpuls \hat{L} , seine z -Komponente \hat{l}_z dargestellt durch die Quantenzahl m , und die z -Parität π . Während die magnetische Quantenzahl m und die z -Parität π auch bei extrem starken Magnetfeldern Erhaltungsgrößen bleiben, gilt das gleiche nicht für den Gesamtdrehimpuls, L ist keine gute Quantenzahl mehr.

Oberhalb von $4.7 \cdot 10^5 \text{T}$ ist der Einfluss des Magnetfeldes stärker als der des Kernes, dementsprechend überwiegt die Zylindersymmetrie.

Die Wellenfunktion wird daher in Zylinderkoordinaten entwickelt [6]:

$$\psi(z, \rho, \phi) = \sum_{\nu, n} P_{\nu m}(z) I_{nm}(\rho, \phi). \quad (2.4)$$

Da das Magnetfeld nur auf die transversale Bewegung des Elektrons wirkt, bleibt der Einfluß des Atomkerns in die z -Richtung unberührt. Die $P_{nm}(z)$ Funktion entspricht hier der radialen $R_{nl}(r)$ Wellenfunktion des freien Atoms. Die $I_{nm}(\rho, \phi)$ sind die Landauwellenfunktionen des freien Elektrons im Magnetfeld [8],

$$\phi_{nm}(\rho, \phi) = \frac{1}{a_L \sqrt{\pi n! (n-m)!}} e^{im\phi} \left(\frac{\rho}{a_L} \right)^m e^{\frac{\rho^2}{2a_L^2}} L_{n-m}^m \left(\frac{\rho^2}{a_L^2} \right), \quad (2.5)$$

wobei $a_L = a_0 / \sqrt{\beta}$ der Larmorradius ist. Die Landauwellenfunktionen $\phi_{nm}(\rho, \phi)$ sind orthonormiert,

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \phi_{nm}^* \phi_{n'm'} = \delta_{nn'} \delta_{mm'}. \quad (2.6)$$

Eine weitere Näherung ist bei extrem starken Magnetfeldern gerechtfertigt, nämlich die *adiabatische Näherung*. Sie besagt, dass für $B \rightarrow \infty$ von der Gleichung (2.4) nur $n = 0$ Fall betrachtet werden muss, also

$$\psi(z, \rho, \phi) = \sum_{\nu} P_{\nu m}(z) I_{0m}(\rho, \phi). \quad (2.7)$$

Die Energie des ersten angeregten Landauniveaus beträgt aufgrund $\hbar\omega_c$, einige keV.

3 Viel-Elektronen-Atome im starken Magnetfeld

3.1 Der Hamiltonoperator und die Wellenfunktion

Da sich auf der Oberfläche der Neutronensterne vor allem schwerere Atome befinden, ist die Beschreibung des Wasserstoffatoms im starken Magnetfeld allein unzureichend. Wir werden uns deshalb in diesem Kapitel damit beschäftigen, die beim Wasserstoffatom erprobten Methoden auf Vielelektronenatome zu übertragen.

Der Hamiltonoperator in kartesischen Koordinaten eines N -Elektronensystems lautet [11] (in atomaren Einheiten):

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - i\beta \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \beta^2 \frac{x_i^2 + y_i^2}{2} + \beta \sigma_{z_i} - \frac{Z}{|r_i|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.1)$$

Die einzelnen Terme haben der Reihe nach die Bedeutung: Die kinetische Energie, paramagnetischer, diamagnetischer Term, Wechselwirkung des Magnetfelds mit dem Elektronenspin, Kernpotential und schließlich die Elektron-Elektron Wechselwirkung.

Da den Symmetrieeigenschaften des Problems im starken Magnetfeld Zylinderkoordinaten angepasst sind, so wird der Hamiltonoperator in diesen Koordinaten angegeben [11]:

$$H = \sum_{i=1}^N \underbrace{-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{\text{Kinetisch}} - \underbrace{i\beta \frac{\partial}{\partial \phi_i}}_{\text{Paramagn.}} + \underbrace{\frac{1}{2} \beta^2 \rho_i^2}_{\text{Diamagn.}} - \underbrace{\beta \sigma_{z_i}}_{\text{Spin}} - \underbrace{\frac{Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}}}_{\text{Kern-E}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{E-E-WW}}. \quad (3.2)$$

Der Lösungsansatz für die Einteilchenwellenfunktion in adiabatischer Näherung ist:

$$\psi_i(z, \rho, \phi, s) = P_{n_i \nu_i m_i}(z) \phi_{n_i m_i}(\rho, \phi) \chi_i(s) \quad (3.3)$$

Dabei ist $P_{\nu_i m_i}(z)$ die gesuchte longitudinale Wellenfunktion, die Quantenzahl ν gibt die Anzahl der Knoten auf der z -Achse an.

Die $\phi_{nm_i}(\rho, \phi)$ sind die Landauwellenfunktionen [8] des freien Elektrons im Magnetfeld. Die einzelnen Energieniveaus der Landauzustände sind durch $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ gegeben, mit der Zyklotronfrequenz $\omega = \frac{eB}{m}$ und $n = 1, 2, 3, \dots$. Bei den Magnetfeldern in der Ordnung von 10^8T , die häufig auf Neutronensternen vorkommen, würde schon der erste angeregte Landauzustand eine Energiedifferenz von einigen 10 keV ausmachen. Da diese Energie größer ist als die Ionisationsenergie der Atome, so kann man sich auf den Landaugrundzustand beschränken.

Ähnliches muss bei der Spinfunktion berücksichtigt werden; ein Spinflip beim erwähnten Magnetfeld bewegt sich ebenfalls bei einigen 10 keV. Die zum Magnetfeld antiparallele Spinorientierung ist deshalb energetisch günstiger (selbst bei der Wechselwirkung der Spins untereinander). Hier spricht man von der *vollen Spinpolarisation*, oder mathematisch ausgedrückt

$$\chi_i(s) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Aus Einteilchenwellenfunktionen wird an dieser Stelle die Gesamtwellenfunktion aufgebaut. Der Zweiteilchenterm des Hamiltonoperators, in dem die Wechselwirkung der Elektronen untereinander enthalten ist, hindert einen daran, die Vielteilchen-Schrödingergleichung in entsprechend viele Einteilchengleichungen zu separieren. Denn nur für $H = \sum_i h_i$ führt der Ansatz

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.5)$$

auf

$$h_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (3.6)$$

Die Gesamtwellenfunktion muss daher noch ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass Elektronen Fermionen sind, also der Fermistatistik unterliegen, und dass die Gesamtwellenfunktion wegen dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch bei Teilchenvertauschung sein muss. Da aber volle Spinpolarisation herrscht, muss sich diese Antisymmetrie in den Ortskoordinaten widerspiegeln.

Die Gesamtwellenfunktion wird deshalb in Form der Slaterdeterminante angesetzt

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.7)$$

Diese Darstellung sorgt dafür, dass zwei Elektronen nicht den selben Zustand einnehmen können (sonst ist die Determinante gleich Null).

3.2 Variationsverfahren

An dieser Stelle verfügen wir sowohl über den Hamiltonoperator als auch über die Ansatzwellenfunktionen. Die Schrödingergleichung ist aber nicht analytisch lösbar. Wir brauchen also ein Näherungsverfahren um das Problem zu lösen. Das in der Atomphysik oft verwendete Verfahren ist das Hartree-Fock-Verfahren. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Beibehaltung des Einteilchenbildes; die Wirkung aller anderen Elektronen auf ein bestimmtes Elektron kann in der Form von effektiven (mean field) Potentialen dargestellt werden. Man löst also N gekoppelte Einteilchen-Schrödingergleichungen.

Das Verfahren basiert auf dem Ritzschen Variationsverfahren mit der Nebenbedingung, dass die Einteilchenwellenfunktionen normiert sind,

$$\delta \left[\langle \Psi H \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \right] = 0. \quad (3.8)$$

Dabei stehen die Lagrangeschen Parameter ε_i für die Einteilchenenergien und stellen die Normierung während der Variation sicher. Die Summe aller Einteilchenenergien liefert aber noch nicht die Gesamtenergie des Systems, da in jedem ε_i noch die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit allen anderen Elektronen enthalten ist, die man dann beim Aufsummieren doppelt zählen würde.

In den nächsten Zeilen rekapitulieren wir die Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen. Wir spalten den Hamiltonoperator in Ein- und Zweiteilchenoperatoren:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} g_{ij} \quad (3.9)$$

Die Einteilchenoperatoren sind dabei:

$$h_i = h_i(\rho, \phi) + h_i(s) + h_i(z, \rho, \phi), \quad (3.10)$$

$$h_i(\rho, \phi) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) - i\beta \frac{\partial}{\partial \phi_i}, \quad (3.11)$$

$$h_i(s) = -\beta, \quad (3.12)$$

$$h_i(z, \rho, \phi) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}}, \quad (3.13)$$

während die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander als einzige durch einen Zweiteilchenoperator dargestellt wird:

$$g_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.14)$$

Das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators schreibt sich dann

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = & \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* h_i \psi_i d\tau \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) g_{ij} \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) g_{ij} \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Integration beinhaltet eine Integration über den Ortsraum $d\vec{r}$ und die Summation über den Spinfreiheitsgrad ds , da das Volumenelement $d\tau = d\vec{r}ds$ gewählt wurde. Das erste Integral enthält die kinetische Energie des Elektrons, das Coulombpotential des Kerns und die drei Arten der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Magnetfeld (diamagnetisch, paramagnetisch und Spin). Das erste Doppelintegral repräsentiert die direkte Coulomb-Wechselwirkung unter Elektronen, während das zweite Doppelintegral die Austauschwechselwirkung darstellt. Die zwei letzten Doppelintegrale sind mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ multipliziert, damit bei der Summation über alle Elektronen nicht doppelt gezählt wird.

3.3 Die Einteilchenintegrale

Für diese erhalten wir mit dem Ansatz 3.3 für die Einteilchenwellenfunktionen

$$\begin{aligned}
 \int \psi_i^* h_i \psi_i d\tau &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz P_i^*(z) \phi_i^*(\rho, \phi) \chi_i^*(s) \\
 &\quad \cdot [h_i(\rho, \phi) + h_i(s) + h_i(z, \rho, \phi)] P_i(z) \phi_i(\rho, \phi) \chi_i(s) d\tau \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz P_i^*(z) \chi_i^*(s) \underbrace{\phi_i^*(\rho, \phi) h_i(\rho, \phi) \phi_i(\rho, \phi)}_a P_i(z) \chi_i(s) \\
 &\quad + \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz P_i^*(z) \phi_i^*(\rho, \phi) \underbrace{\chi_i^*(s) h_i(s) \chi_i(s)}_b P_i(z) \phi_i(\rho, \phi) \\
 &\quad + \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz \chi_i^*(s) \underbrace{P_i^*(z) \phi_i^*(\rho, \phi) h_i(z, \rho, \phi) P_i(z) \phi_i(\rho, \phi)}_c \chi_i(s). \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

Berücksichtigt man die Orthogonalität der Wellenfunktionen, so erhält man Folgendes: Der Term, den wir mit a bezeichnet haben, entspricht dem freien Elektron im Magnetfeld, im Landaugrundzustand, während der zweite Term b der Spin-Feld Wechselwirkung entspricht. Beide Terme ergeben eine zur Magnetfeldstärke proportionale Aufspaltung und lassen sich in die gleiche Form bringen:

$$E = \beta \left(\frac{1}{2} + s \right) = 0, \quad (3.17)$$

da $s = -1/2$. Als Einziges bleibt der letzte Term c übrig, für den wir erhalten:

$$\begin{aligned}
 \int \psi_i^* h_i \psi_i d\tau &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz P_i^*(z) \phi_i^*(\rho, \phi) h_i(z, \rho, \phi) P_i(z) \phi_i(\rho, \phi) \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-\infty}^\infty dz P_i^*(z) \phi_i^*(\rho, \phi) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{Z}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right) P_i(z) \phi_i(\rho, \phi) \\
 &= \int_{-\infty}^\infty dz P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z). \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

Dabei ist

$$V_i^{Eff}(z) = - \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \rho d\rho \phi_i^*(\phi, \rho) \frac{Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} \phi_i(\phi, \rho) \quad (3.19)$$

das effektive Kernpotential.

Hier wird auf die genaue Ableitung des effektiven Kernpotentials für den Spezialfall des Landaugrundzustands verzichtet, da die allgemeine Form der Potentiale am Ende des Kapitels abgeleitet wird. Stattdessen wird nur die explizite Form des Potentials angegeben, die auch im Programm verwendet wurde:

$$V_i^{Eff}(z) = - \frac{2Z}{(-m)!} \sqrt{\beta} \int_0^{\infty} \exp\left(-\beta zy - \frac{y^2}{4}\right) L_{-m_i}^0\left(\frac{y^2}{4}\right) dy. \quad (3.20)$$

Dabei sind $L_{-m_i}^0$ die assoziierten Laguerrepolynome.

3.4 Zweiteilchenintegrale

3.4.1 Die direkte Elektron-Elektron Wechselwirkung

Die direkte Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen lässt sich durch ein Doppelintegral darstellen. Da der Zweiteilchenoperator nur im Ortsraum, also auf \vec{r} wirkt und die Spinfunktionen identisch sind, gilt:

$$\begin{aligned} \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \int_0^{\infty} \rho_1 d\rho_1 \int_0^{\infty} \rho_2 d\rho_2 \\ P_i(z_1) \phi_i^*(\rho_1, \phi_1) P_j(z_2) \phi_j^*(\rho_2, \phi_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} P_i(z_1) \phi_i(\rho_1, \phi_1) P_j(z_2) \phi_j(\rho_2, \phi_2) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 P_i^2(z_1) P_j^2(z_2) V_{ij}^{Di}(z_1, z_2). \quad (3.21) \end{aligned}$$

Dabei ist $V_{ij}(z_1, z_2)$ das effektive direkte Coulombpotential zwischen den Elektronen.

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{Di}(z_1, z_2) = & \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^\infty \rho_1 d\rho_1 \int_0^\infty \rho_2 d\rho_2 \phi_i^*(\rho_1, \phi_1) \phi_j^*(\rho_2, \phi_2) \\
 & \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\rho_1, \phi_1) \phi_j(\rho_1, \phi_1) \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

Genau wie beim effektiven Kernpotential, wird auch hier nur der formale Ausdruck, so wie er im Programm-Code benutzt wird, angegeben.

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{Di}(z_1, z_2) = & \frac{2\sqrt{\beta}}{(-m_i)!(-m_j)!} \int_0^\infty \exp\left(-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y - \frac{y^2}{2}\right) \\
 & \cdot L_{-m_i}\left(\frac{y^2}{4}\right) L_{-m_j}\left(\frac{y^2}{4}\right) dy \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

3.4.2 Die Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung ist ähnlich wie die direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgebaut:

$$\begin{aligned}
 \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = \\
 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_{-\infty}^\infty dz_1 \int_{-\infty}^\infty dz_2 \int_0^\infty \rho_1 d\rho_1 \int_0^\infty \rho_2 d\rho_2 \\
 P_i(z_1) \phi_i^*(\rho_1, \phi_1) P_j(z_2) \phi_j^*(\rho_2, \phi_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} P_i(z_2) \phi_i(\rho_2, \phi_2) P_j(z_1) \phi_j(\rho_1, \phi_1) \\
 = \int_{-\infty}^\infty dz_1 \int_{-\infty}^\infty dz_2 P_i(z_1) P_j(z_2) P_i(z_2) P_j(z_1) V_{ij}^{Ex}(z_1, z_2) \quad (3.24)
 \end{aligned}$$

mit dem Austauschpotential

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{Ex}(z_1, z_2) = & \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^\infty \rho_1 d\rho_1 \int_0^\infty \rho_2 d\rho_2 \phi_i^*(\rho_1, \phi_1) \phi_j^*(\rho_2, \phi_2) \\
 & \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_i(\rho_2, \phi_2) \phi_j(\rho_1, \phi_1) \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

Für den Landaugrundzustand nimmt das Austauschpotential die folgende Form an:

$$V_{ij}^{Ex}(z_1, z_2) = \frac{2\sqrt{\beta}}{(-m_i)!(-m_j)!} \int_0^\infty \exp\left(-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y - \frac{y^2}{2}\right) \cdot \left(\frac{y^2}{4}\right)^{m_i - m_j} \left[L_{-m_i}^{m_i - m_j}\left(\frac{y^2}{4}\right)\right]^2 dy \quad (3.26)$$

3.5 Bildung des Energieausdrucks

Setzt man die angegebene Potentiale in den Energieausdruck ein, so bleibt nur noch eine Integration über die z -Achse übrig, d.h. das Problem vereinfacht sich zu einem eindimensionalen System. Die Energie nimmt dann die folgende Form an:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = & \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V_{Eff}(z) \right] P_i(z) dz \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') P_i(z) P_j(z') \right. \\ & \left. - \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Ex} P_j(z) P_i(z') \right]. \quad (3.27) \end{aligned}$$

Mit

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} P_i^2(z) dz \quad (3.28)$$

folgt für das Variationsprinzip (3.8)

$$\begin{aligned}
 0 = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \delta \int_{-\infty}^{\infty} dz P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z)}_{1.} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \underbrace{\left[\delta \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') P_i(z) P_j(z') \right.}_{2.} \\
 & \left. - \delta \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Ex}(z, z') P_i(z') P_j(z) \right]_{3.} \\
 & - \underbrace{\delta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} P_i^2(z) dz}_{4.}. \quad (3.29)
 \end{aligned}$$

Die Variation der 4 Terme liefert explizit:

1.

$$\begin{aligned}
 & \delta \int_{-\infty}^{\infty} dz P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z) \\
 & = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z), \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 & \delta \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') P_i(z) P_j(z') \\
 & = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) P_i(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z'), \quad (3.31)
 \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} \delta \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Ex}(z, z') P_i(z') P_j(z) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) P_j(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_i(z') V_{ij}^{Ex}(z, z'), \end{aligned} \quad (3.32)$$

4.

$$\delta \int_{-\infty}^{\infty} P_i^2(z) dz = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \delta P_i(z) P_i(z) dz. \quad (3.33)$$

Setzt man diese Ausdrücke in 3.29 ein, so erhält man

$$\begin{aligned} 0 = \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z) \\ + \frac{1}{2} \left[\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) P_i(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') \right. \\ \left. - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta P_i(z) P_j(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_i(z') V_{ij}^{Ex}(z, z') \right] \\ - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} \delta P_i(z) P_i(z) dz. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Da die Variationen δP_i beliebig sind, ist die Gleichung erfüllt, wenn für $i = 1, \dots, N$ gilt:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_i^{Eff}(z) + \varepsilon_i \right) P_i(z) \\ + \left(\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') \right) P_i(z) \\ \left(\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N P_j(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_i(z') V_{ij}^{Ex}(z, z') \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Für die Lagrangemultiplikatoren erhält man:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & \int_{-\infty}^{\infty} P_i(z) \left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_i^{Eff}(z) \right] P_i(z) dz \\ & + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Di}(z, z') P_i(z) P_j(z') \right. \\ & \left. - \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_i(z) P_j(z') V_{ij}^{Ex} P_j(z) P_i(z') \right] \quad (3.36) \end{aligned}$$

3.5.1 Programmablauf

Man löst das Gleichungssystem iterativ, das heißt jeder Schritt baut auf dem vorhergehenden auf. Zuerst werden die Startwellenfunktionen vorgegeben. Mit diesen werden die drei benötigten Potentiale und die Lagrangeparameter berechnet. Hat man diese, so wird das eigentliche Gleichungssystem gelöst, d.h. es werden die Wellenfunktionen gesucht, die diese erfüllen. In jedem Schritt wird die Gesamtenergie berechnet. Dies ist gleichzeitig das einzige Konvergenzkriterium, d.h. wenn die Energiedifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Schritten unterhalb eines vorgegebenen Wertes fällt, so wird das Programm beendet, und die letzten berechneten Wellenfunktionen sowie die dazugehörige Energie gelten als Näherungslösungen für das spezielle Problem.

3.6 Startwellenfunktionen

Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist ein von Klews in dessen Dissertation [11] entwickeltes Verfahren zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung. Dabei wird die z -Achse in finite Elemente mit quadratischer Aufweitung zerlegt, und die z -Wellenfunktionen $P_i(z)$ in jedem Element nach B-Splines 6-ter Ordnung entwickelt. Die Entwicklungskoeffizienten werden durch die selbstkonsistente Lösung der sich aus dem Extremalprinzip für das Energiefunktional resultierenden inhomogenen Gleichungssystem für die Koeffizienten bestimmt. Dieses Verfahren wird als HFFEM (**H**artree-**F**ock-**F**inite-**E**lemente-**M**ethode) bezeichnet.

Zur Initialisierung des Verfahrens werden Startwellenfunktionen benötigt. Deren physikalisch geschickte Wahl ist von größter Bedeutung.

Die Startwellenfunktionen in der Dissertation von M. Klews [11] wurden in Form einer Potenzreihe dargestellt.

$$P_i(z) = p_{\nu_i} \cdot \exp(a_{m_i \nu_i} |z|) \quad (3.37)$$

mit

$$P_{\nu_i}(z) = \sum_{k=0}^{\nu=\nu_i} b_{m_i k} z^k \quad (3.38)$$

Dabei wurden die Koeffizienten $b_{m_i k}$ als fester Bestandteil des Quellcodes genommen, während $a_{m_i \nu_i}$ als freier Parameter in der INPUT-Datei zu finden ist. Hat man sich also für ein anderes Atom oder eine andere Magnetfeldstärke entschieden, so musste man den Eintrag $a_{m_i \nu_i}$ in der INPUT-Datei so abändern, dass eine Konvergenz zustande kommt.

Diese Darstellung ist bei der Suche nach den Grundzuständen für Spezialfälle, z.B. bei fester Magnetfeldstärke oder bei der Betrachtung einer Atomsorte sicherlich die einfachste Lösung, für die schnelle Berechnung verschiedener Atomzustände aber vollkommen ungeeignet. Insbesondere bei der Berechnung von angeregten Zuständen, bei denen die Wellenfunktion verschiedene Formen annehmen kann, kann man durch die Änderung von $a_{m_i \nu_i}$ nicht viel erreichen, da dieser Parameter nur dafür verantwortlich ist, wie schnell die Wellenfunktion abfällt.

Es muss also ein Weg gefunden werden eine allgemeine Formel für die Startwellenfunktionen anzugeben, die dann sowohl von der Magnetfeldstärke als auch von der Atomsorte abhängt. Um dies zu ermöglichen, muss zuerst eine Klassifizierung von Wellenfunktionen die in Frage kommen durchgeführt werden.

3.6.1 Eindimensionale Wasserstoffwellenfunktionen

Als erster Ansatz für die Startwellenfunktionen können die eindimensionalen Wellenfunktionen des Wasserstoffs im starken Magnetfeld [18] [9] [19] genommen werden. Diese ergeben sich als Lösung der Schrödingergleichung:

$$\left(\frac{-d^2}{dz^2} + V_{0s} \right) P_{\nu}(z) = EP_{\nu}(z) \quad (3.39)$$

Dabei ist V_{0s} das effektive Kernpotential des Wasserstoffs im starken Magnetfeld, das auch bei der Berechnung von Mehrelektronenatomen in der gleichen Form benutzt wird. Die Lösung der Gleichung bringt 3 Typen von Wellenfunktionen zur Schau; erstens sind dies so genannte *Tightly Bound States*. Die Tightly Bound States sind durch den einfachen Funktionsverlauf charakterisiert, der einer Exponentialfunktion $\exp(-az)$ entspricht.

Die beiden in der Abbildung 3.1 dargestellten Wellenfunktionen entsprechen der Knotenzahl $\nu = 0$. Obwohl die Lösungswellenfunktionen von der magnetischen Quantenzahl m abhängen, kann dies bei der Wahl der dazugehörigen Startwellenfunktion unberücksichtigt bleiben. In dem Fall, dass sich relativ viele Elektronen im $\nu = 0$ Zustand befinden, muss darauf geachtet werden, dass die Startwellenfunktion ungefähr der Lösungswellenfunktion des Elektrons mit dem mittleren m entspricht; wählt man eine zu schnell abfallende Startwellenfunktion, so konvergieren die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen nicht, es entstehen sinusförmige Funktionsverläufe. Ist dagegen die Steigung der

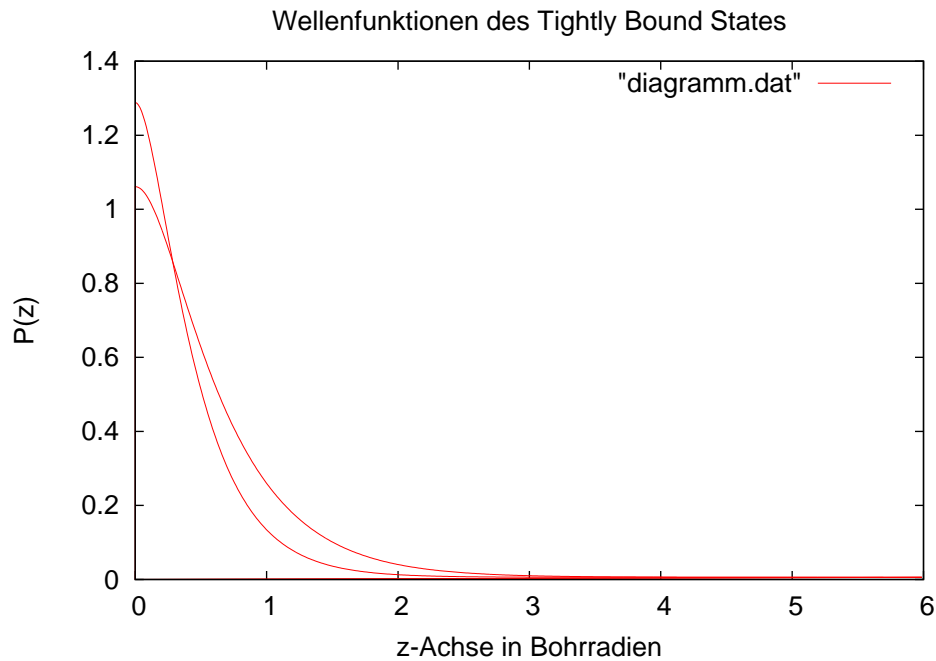


Abbildung 3.1: Wellenfunktionen des Heliumatoms im Grundzustand, Tightly Bound State. Die Wellenfunktion mit der betragsmäßig grösseren Steigung entspricht der Magnequantenzahl $m = 0$, während die etwas langsamer abfallende Wellenfunktion zur Magnequantenzahl $m = -1$ gehört.

Startwellenfunktionen betragsmäßig klein, so rutschen die Wellenfunktionen der weiter im Inneren liegenden Elektronen in den negativen Wertebereich. Im allgemeinen ist aber die Abschätzung des Startparameters a_0 kein sehr großes Problem, da der Wertebereich, der vom HFFEM-Programm akzeptiert wird und zur Konvergenz führt, relativ groß ist. Etwas anders sieht es bei den wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen aus.

Die Wellenfunktionen von $\nu = 1$ aufwärts sind auch Lösungen der Schrödingergleichung (3.39), und können als Startwellenfunktionen für das HFFEM-Programm verwendet werden. Man unterscheidet dabei zwischen den geraden $\psi^+(z)$ und ungeraden $\psi^-(z)$ Wellenfunktionen.

$$\psi^-(-z) = -\psi^-(z) \quad (3.40)$$

$$\psi^+(-z) = \psi^+(z) \quad (3.41)$$

Die ungeraden Wellenfunktionen sind dabei theoretisch einfacher zu behandeln, diese können auch als Lösungen des Wasserstoffproblems ohne Magnetfeld dargestellt werden. Die ungeraden Wellenfunktionen haben am Kernort eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleich Null, da ein Knoten an der Stelle vorhanden ist.

Die geraden Wellenfunktionen bedürfen einer Sonderbehandlung. Da diese eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, ist ihre Energie gegenüber dem korrespondierenden Zustand des s -Wellen-Wasserstoffproblems leicht abgesenkt.

3.6.2 Tightly Bound States; $\nu = 0$ Zustand

Die Startwellenfunktion der knotenfreien Zustände wird wie folgt angesetzt:

$$\psi_{\nu=0,start} = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \exp\left[-\frac{z}{a_0}\right] \quad (3.42)$$

Der einzig freie Parameter ist somit der effektive Bohrradius a_0 . Um aber beliebige Elektronenkonfigurationen schnell berechnen zu können, muss dieser Parameter automatisch passend gewählt werden. Das äußerste Elektron spürt wegen der Ladungsschirmung effektiv nur ein wasserstoffähnliches Potential, für dieses Elektron wäre $a_0 = 5.291772108(18) \cdot 10^{-11}$ m. Die inneren Elektronen sehen den Einfluss der vollen Kernladung, für diese Elektronen muss man deshalb einen kleineren Wert für die Bohrlänge a_0 nehmen. Unklar ist allerdings, wie sich das Magnetfeld auf die Bohrlänge, die sich eigentlich auf die Definition aus dem feldfreien Fall stützt, auswirkt. Erfahrungsgemäß werden die Elektronen in Tightly Bound States bei steigender Magnetfeldstärke näher an den Kern gezogen; das würde einem kleiner werdenden Wert von a_0 entsprechen. Für die Konvergenz ist die Wahl des passenden Bohrradius a_0 von grösster Bedeutung.

Hier wurde eine phänomenologische Methode angewandt. Diese erforderte kleinere Änderungen am Programm-Code. Aus der INPUT-Datei wurde der vermutete Wert

von a_0 gelöscht, entsprechend auch die READ-Anweisung im Code selbst. Die HFITER Subroutine wurde bisher auf folgende Weise aufgerufen:

```
call HFITER(bfeld,rmax,zkern,mquant,nuquant,rint...)
```

Wie zu sehen ist, ist es ein normaler Aufruf, die eingelesenen Parameter werden an die Subroutine übergeben. Die Änderung beim Aufruf sieht dann wie folgt aus:

```
*****
open(91,file="diagramm.dat",status="unknown")

do a0=1.0d0,25.0d0,0.5d0

  write(91,*) "Grafische Darstellung der Wellenfunktion"
  write(91,*) "B-Feld=",bfeld,"Kernladung=",zkern,
              "Elektronenanzahl=",eanz
  write(91,*) "für das Exponent von nu=0=",a0

  call HFITER(bfeld,rmax,zkern,mquant,nuquant,ab0
              ,rint,zint,p1,energy1,d,d1,graphics,grafik)
enddo
close(91)
close(99)
*****
```

Die Subroutine wurde in eine do-Schleife gepackt und für eine Reihe von Werten von a_0 aufgerufen. Man erhoffte sich dabei auf die untere und obere Konvergenzgrenze von a_0 zu stoßen. Für jeden Programmlauf wurden für den jeweiligen Wert von a_0 die Energien und die grafische Ausgabe (in der Form einer Textdatei die mit Gnuplot bearbeitet werden kann) gespeichert.

Die dazu erforderliche Rechenzeit ist lang, deshalb musste man eine Möglichkeit finden, diese Aufgabe ohne Aufsicht zu erledigen. Da man von vorne herein nicht weiß welche Grundzustandsenergie zu erwarten ist, kann man sich nicht auf dieses Konvergenzkriterium stützen. Eine andere Möglichkeit ist es, die Wellenfunktionen zu betrachten, die vom Programm als Lösungswellenfunktionen ausgegeben werden.

Am Ende eines jeden Programmlaufs, werden die Wellenfunktionen geplottet. Dazu wird die z -Achse in kleine Intervalle zerlegt und der dazugehörige Funktionswert wird ausgerechnet. Möchte man die Nullstellen einer Funktion bestimmen, so kann man ein Produkt von zwei aufeinander folgenden Funktionswerten nehmen, wird dieses negativ, so liegt eine Nullstelle vor. Diese können dann ausgegeben werden. Neben der Energie, hat man für einen Programmlauf die Lösungswellenfunktionen, sowie deren Nullstellen (Knoten). Da es sich bei $\psi_0(z)$ um eine Wellenfunktion ohne Nullstellen handelt, werden alle Programmläufe bei, denen die Lösungswellenfunktionen Nullstellen besitzen,

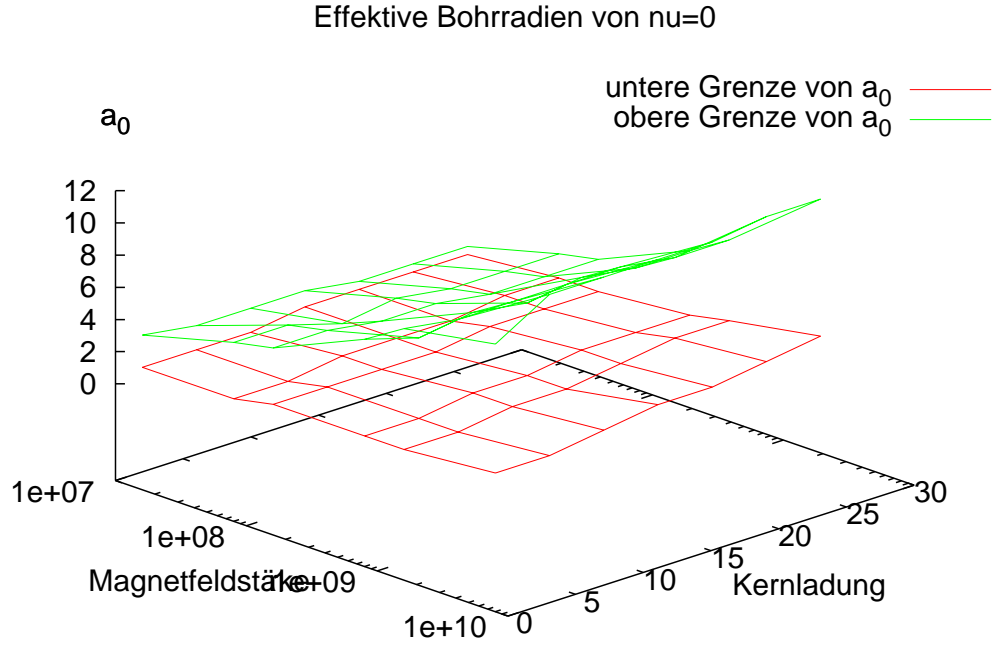


Abbildung 3.2: Effektive Bohrradien a_0 der Startwellenfunktionen mit $\nu = 0$ für neutrale Atome bis Eisen in der Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke und der Kernladung

ignoriert. Eine zusätzliche Sicherheit bietet auch die Tatsache, dass zu den Lösungswellenfunktionen, die keine Nullstellen besitzen, immer die gleiche Energie geliefert wird.

Trägt man die so erhaltene Werte für a_0 als Funktion der Magnetfeldstärke und der Kernladung auf, (dabei handelt es sich immer um neutrale Atome) so erhält man ein Diagramm wie in Abbildung 3.2. Dabei stellt die grüne Fläche die obere Konvergenzgrenze von a_0 dar, entsprechend wird die untere Konvergenzgrenze durch die rote Fläche dargestellt. Liegt also der Parameter a_0 zwischen den zwei Flächen, so konvergiert das System, außerhalb dieses Bereichs erhält man keine Konvergenz.

3.6.3 Ungerade Wellenfunktionen $\psi^-(z)$

Für die Quantenzahlen $\nu = 1, 3, 5, \dots$ kann die Formel (1.137) aus H. Friedrich [7] angewendet werden.

$$\psi_{n,l}(r) = \frac{1}{n} \left[\frac{(n-l-1)!}{a_0(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \exp \left[-\frac{r}{na_0} \right]. \quad (3.43)$$

Die Formel 3.43 beschreibt die radiale Abhängigkeit der Wasserstoffwellenfunktion im feldfreien Raum. Unter der Annahme des extrem starken Magnetfelds gilt die Ersetzung $r \rightarrow z$ und $l = 0$. Aus der Gleichung 3.43 wird dann

$$\psi_{n,0}(z) = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{1}{a_0 n}} \left(\frac{2r}{na_0} \right) L_{n-1}^1 \left(\frac{2r}{na_0} \right) \exp \left[-\frac{r}{na_0} \right]. \quad (3.44)$$

Die Zahl n gibt die Anzahl der Knoten auf der z -Achse, a_0 ist der Bohrradius. Die Gleichung (3.44) kann in dieser Form in den Quellcode von HFFEM übernommen werden, mit $n \rightarrow \nu$. Genau wie bei den Tightly Bound States wird auch hier a_0 keinen konstanten Wert haben. Je nach der Elektronenkonfiguration und der Magnetfeldstärke wird der Wert von a_ν der Startwellenfunktion angepasst werden müssen. Durch die Änderung am a_ν wird aber nur die Ausdehnung der Wellenfunktion geändert, anders als beim M.Klews [11], wo insgesamt an drei Parametern gearbeitet werden muss, um die Funktionsausdehnung bei gleich bleibender Form zu ändern.

Es hat sich gezeigt, dass diese Form der Startwellenfunktionen tatsächlich zur Konvergenz der ungeraden Zustände führt. Was noch übrig bleibt, ist die Bestimmung des Wertes von a_ν . Diese erfolgte auf die gleiche Weise wie bei $\nu = 0$. Es wurden angeregte Zustände berechnet, dabei befanden sich bei einem neutralen Atom die $Z - 1$ Elektronen im $\nu = 0$ Zustand, dessen Konvergenz mit der schon vorhandenen Regel für $a_{\nu=0}$ gewährleistet werden konnte. Das einzige Elektron das jetzt die Konvergenz stören könnte befindet sich im Zustand $\nu = 1, 3, \dots$

Die parallelisierte Version des HFFEM-Codes, ermöglichte es in relativ kurzer Zeit einen großen Bereich von a_ν auszuwerten. Neben der Kernladung und der Magnetfeldstärke, die bisher die einzigen Variablen waren, deren Einfluss auf die Bestimmung von a_ν angenommen wurde, wurde hier als weitere Variable die Magnetquantenzahl m verwendet. Dem Elektron das sich im Zustand $\nu = 1, 2, \dots$ befand, wurde einmal die Magnetquantenzahl $m = 0$ und das andere Mal $m = Z - 1$, was einem Dipolübergang des letzten Elektrons entsprechen würde, zugeordnet. Diese Unterscheidung wurde aus dem Grund gemacht, weil sich insbesondere bei höheren Kernladungszahlen die Lösungswellenfunktionen des $\nu = 1$ -Zustands doch sehr unterschieden haben; bei betragsmäßig kleinen Magnetquantenzahlen wurden die $\psi_{\nu=1}(z)$ Wellenfunktionen sehr nah an den Kern gezogen, während bei der gleichen Elektronenkonfiguration und der gleichen Magnetfeldstärke die $\psi_{\nu=1}(z)$ -Wellenfunktion mit betragsmäßig großer Magnetquantenzahl eine sehr große räumliche Ausdehnung hatte. Dieses Verhalten wurde bei den Tightly Bound States ($\nu = 0$) nicht in solch großem Ausmaß gesichtet, die räumliche Ausdehnung der Lösungswellenfunktionen mit verschiedenen Magnetquantenzahlen m kann sehr gut mit einem einheitlichem $a_{\nu=0}$ in der Startwellenfunktion erfasst werden.

Für verschiedene Kernladungszahlen und Magnetfeldstärken sind die Werte von $a_0(\nu = 1)$ in der Tabelle 3.6.3 dargestellt.

Es ist leicht zu erkennen, dass der akzeptierte Wert von $a_0(\nu = 1)$ sowohl mit der Kernladung als auch mit der Magnetfeldstärke steigt. Es ist zu erwarten, dass die hier

Z	B=10 ⁷ T	B=5 · 10 ⁷ T	B=10 ⁸ T	B=5 · 10 ⁸ T
2	0.5-1.5	0.5-2.0	0.5-1.0	0.5-1
6	0.5-4.0	0.5-2.5	0.5-1.5	0.5-1
10	0.5-6.5	0.5-7.0	1.0-6.0	0.5-1
14	1.0-9.0	1.0-11.0	0.5-10.5	0.5-1
18	1.5-10.5	1.5-13.5	0.5-14.5	0.5-1
22	2.5 -13.0	2.5-16.5	1.0-17.0	0.5-1
26	2.5-14.0	3.0-18.5	2.0-20	0.5-1

Tabelle 3.1: Effektive bohrsche Radien a_0 des ersten angeregten Zustands $\nu=1$ für neutrale Atomen in verschiedenen Magnefeldern. Das angeregte Elektron befindet sich im Zustand $(\nu, m) = (1, 0)$, alle anderen Elektronen befinden sich im Grundzustand $(\nu = 0, m_i)$

dargestellten effektiven Bohrradien $a_0(\nu = 1)$ auch im Falle eines Ions mit gleicher Kernladung ihre Gültigkeit behalten. Voraussetzung ist jedoch die Konvergenz der Wellenfunktionen der Elektronen im Grundzustand $\nu = 0$.

Wählt man statt $(\nu = 1, m = 0)$, die Konfiguration $(\nu = 1, m = 1 - Z)$, so kann eine Konvergenz des angeregten Zustands nur für den Fall $a_0(\nu = 1) \sim 0.5 - 1.0$ erreicht werden. Es ist interessant, dass von der Magnetfeldstärke $B = 5 \cdot 10^8 \text{T}$ aufwärts, für den Fall, dass sich nur ein Elektron im angeregten Zustand befindet keine Konvergenz des angeregten Zustands mit $(\nu = 1, m = 0)$ erreicht werden konnte. Ist das Atom aber ionisiert, und befindet sich das letzte Elektron im entsprechend angeregten Zustand, so gab es durchaus Beispiele für die Konvergenz.

Die höher gelegenen ungeraden Zustände, $\nu = 3$ oder $\nu = 5$ folgen dem Prinzip der Koeffizienten für $a_0(\nu = 1)$, allerdings mit einer niedrigeren Obergrenze, die bei $\nu = 3$ und dem Magnetfeld der Stärke $B = 10^8 \text{T}$ bei $a_0^{max}(\nu = 3)=1.5$ liegt. Die $\nu = 5$ -Zustände wurden am Beispiel des neutralen Sauerstoffs mit der Konfiguration $(m_{\nu=0}, m_{\nu=5}) = (0... - 7, 0)$ berechnet; dabei lag $a_0(\nu = 5)$ im Bereich von $a_0(\nu = 5)=0.4-0.5$. Es hat sich noch gezeigt, dass die höheren angeregten Zustände sehr empfindlich bezüglich der Variation von $a_0(\nu)$ reagieren. Zusätzlich liegt eine Korrelation des Elektrons, das sich im angeregten Zustand befindet und den im Grundzustand befindlichen Elektronen vor. Eine schnelle Konvergenz, bereits nach 2-3 Iterationsschritten, der Wellenfunktionen der Elektronen im Tightly Bound State, ist oft, neben der richtigen Wahl des effektiven Bohrradius für die Wellenfunktion des angeregten Zustands, eine weitere Voraussetzung für den Erfolg der Simulation.

Wegen der Vielzahl der atomaren Zustände die mit dem HFFEM-Programm gerechnet werden können und den oben genannten Gründen ist eine automatische Ermittlung der geeigneten Startparametern für höhere angeregte Zustände ($\nu > 3$) nicht unbedingt ziel-führend, besser eignet sich eine Methode die einen Bereich der vorher festgelegten Breite

in kleinen Schritten absucht. Dieses würde dem Fall ähneln, bei dem die Koeffizienten der Startwellenfunktionen einfach durchgerechnet wurden und im Fall einer Energiekonvergenz die Nullstellen der Lösungswellenfunktionen ausgegeben wurden; diese müssen wiederum der Quantenzahl ν der Startwellenfunktion entsprechen.

In den Abbildungen 3.3 bis 3.6 ist der Verlauf der selbstkonsistenten Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung für den Grundzustand und die ersten 3 ungeraden angeregten Zustände des neutralen Sauerstoffatoms im Magnetfeld der Stärke $B = 5 \cdot 10^8 T$ dargestellt. Die angeregten Zustände sind Dipolübergänge, mit $\Delta\nu = 1, 3, 5$ $\Delta m = 0$ zum Grundzustand.

Die Abbildungen 3.4 bis 3.6 zeigen, dass die angeregten longitudinalen Orbitale mit wachsender Knotenzahl sich immer weiter ausdehnen. Dies hat Einfluss auf den zu wählenden maximalen Integrationsradius, im HFFEM-Code mit r_{max} bezeichnet, und erhöht auch die Zahl der finiten Elemente, in die der Integrationsbereich auf der z -Achse aufzuteilen ist, um hohe Rechengenauigkeit zu erreichen. Im Falle $\nu=3$ wurden 20, im Falle $\nu=5$ dagegen 25 gewählt, im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit verwendeten 15 finiten Elementen. Dies ist nicht nur für die Wellenfunktion des angeregten Zustands notwendig, sondern auch um eine gute Erfassung der restlichen 7 Elektronen die eine Ausdehnung von nicht mal einem Bohrradius haben. Deren schnelle Konvergenz ist aber entscheidend für die Konvergenz des angeregten Zustands. Mit steigender Anzahl der Finiten Elemente steigt natürlich auch die Rechenzeit, aus dem Grund empfiehlt es sich höhere Zustände mit der parallelen Version des HFFEM-Codes zu rechnen.

3.6.4 Ausblick: Gerade Wellenfunktionen $\psi^+(z)$

Die Entartung der wasserstoffähnlichen Zustände für $B \rightarrow \infty$ wurde schon genannt. Bei endlichen Magnetfeldstärken befindet sich aber zwischen zwei ungeraden Zuständen ein gerader [19] [18]. Die Berechnung der geraden Zustände ist vom Quell-Code von M. Klews [11] grundsätzlich möglich, die Startwellenfunktionen werden in Form einer Potenzreihe von z dargestellt und es wurden auch ausreichend viele $\nu = 2$ -Zustände gefunden. Das Problem ist aber genau diese Potenzreihendarstellung, die 3 freien Parameter hat. Findet man also einen $\nu = 2$ -Zustand so kann man durch langsames Ändern der Magnetfeldstärke und der schrittweise Anpassung der Parameter auch andere $\nu = 2$ -Zustände finden. Man kann aber nicht, wie es bei den ungeraden Startwellenfunktionen möglich ist, durch das Variieren von einem Parameter auf alle gerade Zustände kommen. Eine mehrdimensionale Variation würde mit Sicherheit dieses Problem lösen, würde aber sehr viel Rechenzeit kosten, und wäre damit ungeeignet.

Eine vielversprechende Verbesserung ist die Methode zur Berechnung der longitudinalen Wellenfunktion des Wasserstoffatoms im extrem starken Magnetfeld, die in der Veröffentlichung von Canuto und Kelly [18] erläutert wird.

Der nicht verschwindende Funktionswert der geraden Zustände am Kernort kann mit Hilfe eines Quantendefekts des Potentials $V(z)$ behandelt werden.

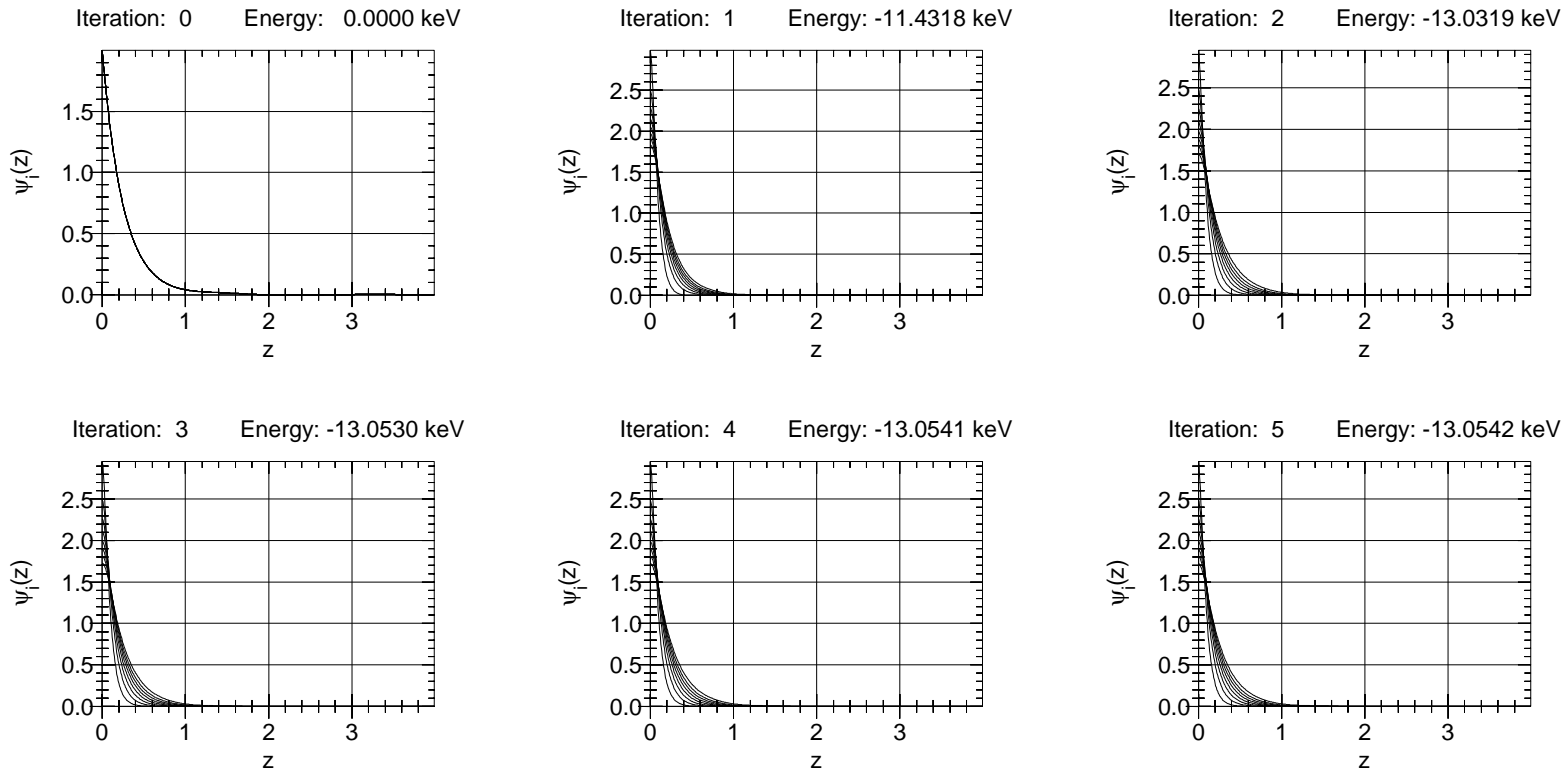


Abbildung 3.3: Verlauf der HFFEM-Simulation; Initialisierung und die 5 Iterationsschritte der Einteilchenzustände mit $\nu=0, m=0, -1, \dots, -7$ des neutralen Sauerstoffatoms im Magnetfeld der Stärke $B=5 \cdot 10^8 \text{T}$.

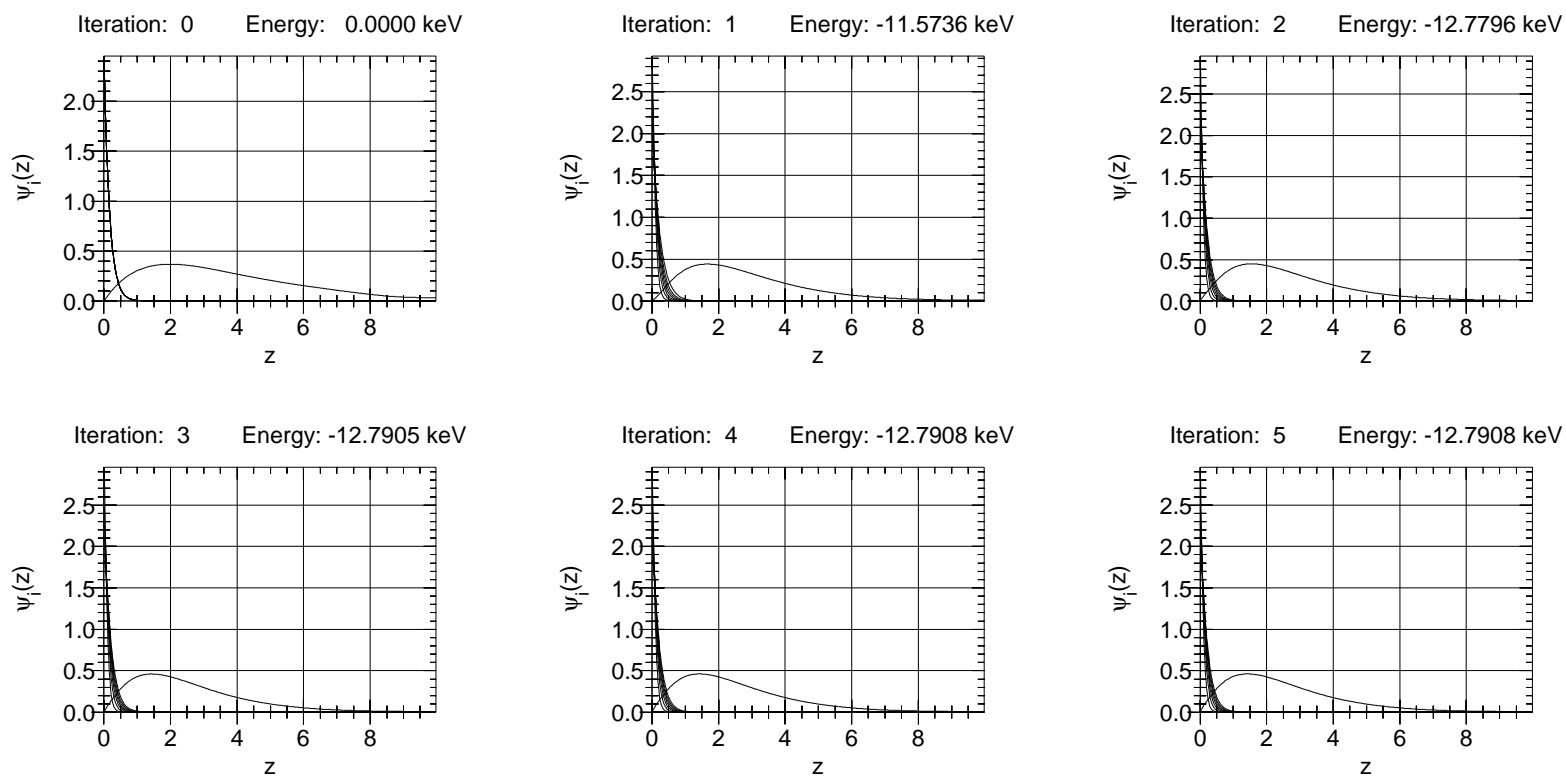


Abbildung 3.4: Verlauf der HFFEM-Simulation; Initialisierung und die 5 Iterationsschritte des ersten angeregten Zustands des Sauerstoffatoms im Magnetfeld der Stärke $B=5 \cdot 10^8 \text{T}$. Bei der Initialisierung der Simulation haben die Einteilchenorbitale mit $m=0,-1,\dots,-6$ alle dieselbe knotenfreie longitudinale Wellenfunktion, das Orbital mit $m=-7$ dagegen eine Startwellenfunktion mit einem Knoten ($\nu = 1$). Die Umstrukturierung der Wellenfunktionen im Lauf der selbstkonsistenten Rechnung und deren Konvergenz (sowie die der Energie) ist deutlich zu erkennen.

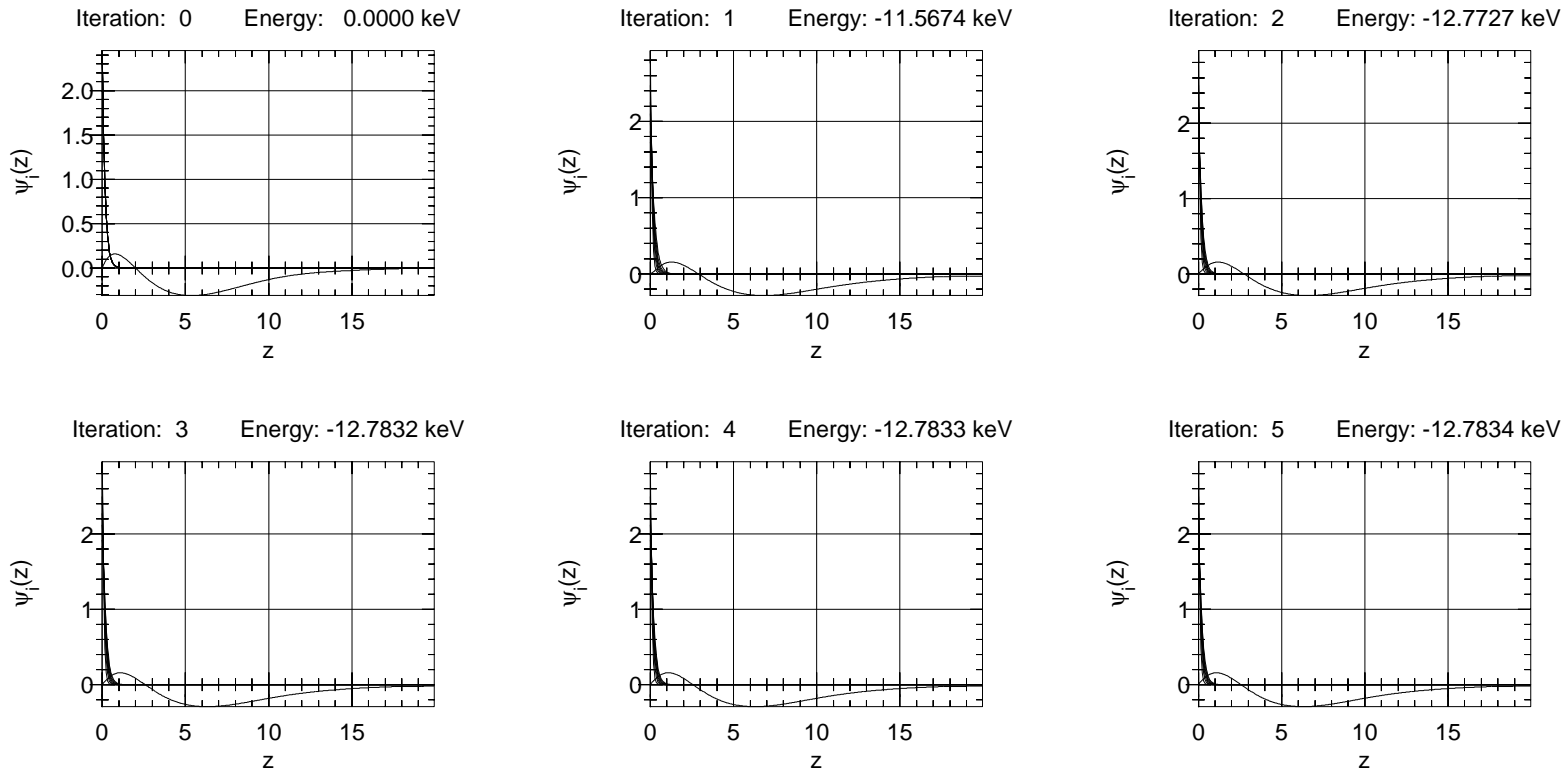


Abbildung 3.5: Wie Abb. 3.4, Sauerstoffatom im Magnetfeld der Stärke $B=5 \cdot 10^8 \text{T}$ aber für den dritten angeregten Zustand. Für das Orbital mit der Magnetquantenzahl $m=-7$ wurde eine longitudinale Startwellenfunktion mit 3 Knoten ($\nu=3$) gewählt.

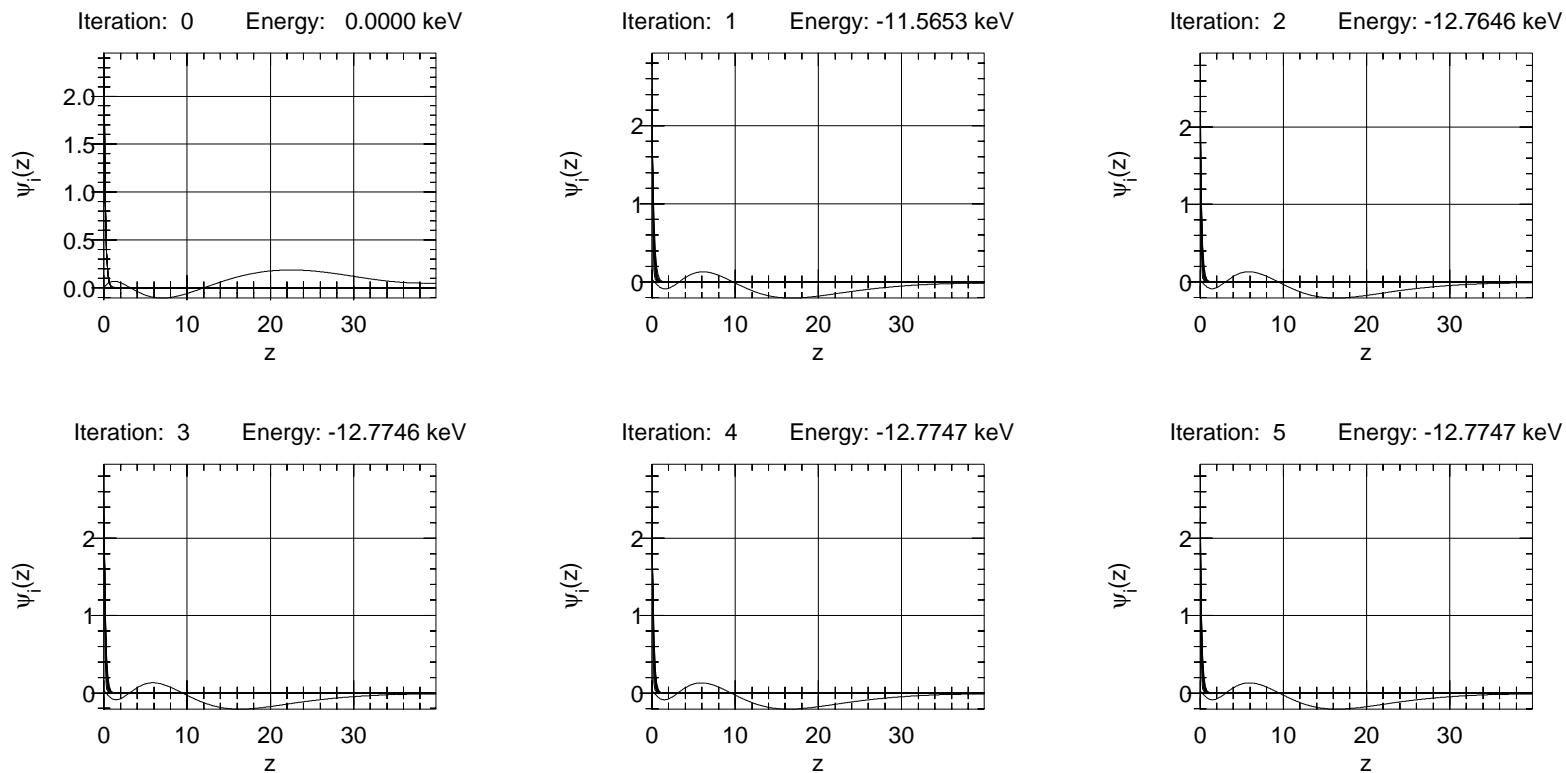


Abbildung 3.6: Wie Abb. 3.5, Sauerstoffatom im Magnetfeld der Stärke $B=5 \cdot 10^8 \text{ T}$ aber für den fünften angeregten Zustand. Für das Orbital mit der Magnetquantenzahl $m=-7$ wurde eine longitudinale Startwellenfunktion mit 5 Knoten ($\nu=5$) gewählt.

$$V_{\text{quant.def.}} = -\frac{1}{|z| + d} \quad (3.45)$$

Dabei werden die wasserstoffähnliche Zustände durch eine Whittakerfunktion dargestellt:

$$P(z) = BW_{\beta, \frac{1}{2}}(\zeta) \quad (3.46)$$

$$\zeta = \frac{2z}{\beta a_0} + \frac{2d}{\beta a_0}. \quad (3.47)$$

mit der Normierungskonstante B und der Whittakerfunktion

$$W_{\beta, \frac{1}{2}}(\zeta) = \frac{e^{-1/2\zeta}}{\Gamma(-\beta)} \left[-\frac{1}{\beta} + \sum_{r=1}^{\infty} \lambda \zeta^{r+1} + [\log \zeta + K_{\beta}] \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_r \zeta^{r+1} \right]. \quad (3.48)$$

Die Abweichung des tatsächlichen Potentials von dem $1/|z|$ -Potential ist durch die Variable d dargestellt, und ist eine Funktion des Magnetfeldes B und der magnetischen Quantenzahl m

$$d_{\text{even}} = \sqrt{|m| + 1} \cdot \frac{1}{2\beta} \quad (3.49)$$

Diese Methode macht es möglich in sehr einfacher Weise die Startwellenfunktionen bei beliebigen Magnetfeldstärken zu finden. Die einzige Variable bleibt der bohrsche Radius a_0 . Da es sich hier um das Wasserstoffatom im starken Magnetfeld handelt, wird das bohrsche Radius bei anderen Atomsorten verschiedene Werte annehmen müssen; Diese werden von der Ionisationsstufe abhängen und werden als einzig freie Parameter im Programmcode zu finden sein.

3.7 Grenzen der adiabatischen Näherung

Die adiabatische Näherung basiert auf der Nichtberücksichtigung der höheren Landau-zustände. Diese Näherung ist für Magnetfelder der Stärke

$$B \gg Z^2 \cdot B_0 \quad (3.50)$$

gerechtfertigt. Dieses ist durch die Abschirmung der Kernladung durch die inneren Elektronen gewährleistet. Für kleinere Magnetfelder oder hoch ionisierte Atome kann diese Näherung aber nicht mehr gehalten werden. Es wird am Beispiel der Eisenionen gezeigt werden, wie gut die adiabatische Näherung für verschiedene Magnetfeldstärken und Ionisationsstufen ist. Dabei wurden die HFFEM-Werte mit Ergebnissen der Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methode die von S.Bücheler [16] erfolgreich entwickelt

und angewandt wurde, mit dem DQMC-Energien verglichen und die prozentuale Abweichung berechnet. Die DQMC-Energien können als Grundzustandenergien gesehen werden, somit ist eine direkte Gegenüberstellung von HFFEM und DQMC durchaus sinnvoll.

Eine obere Schranke für die adiabatische Näherung ist $B = B_{kritisch} = 4.414 \cdot 10^9 \text{T}$. Oberhalb dieser Magnetfeldstärke übersteigt die Zyklotronfrequenz die Ruheenergie des Elektrons, relativistische Korrekturen müssten berücksichtigt werden. Die Tatsache, dass man auch ohne diese Korrekturen auskommt, verdankt man erstens der Variablenseparation, da nur die Bewegung der Elektronen entlang der z -Achse durch die adiabatische Näherung behandelt wird, und die z -Komponente der Bewegung bleibt nichtrelativistisch. Zweitens behalten die Landauwellenfunktionen, die von der relativistisch werden den Bewegung direkt betroffen sind, ihre Form.

Auch bei kleiner werdendem Magnetfeld, stößt die adiabatische Näherung auf ihre Grenzen. Eine weitere Methode, die Hartree-Fock-Roothaan-Methode [5] kann hier angewendet werden. Diese berücksichtigt höhere Landauzustände auf die Weise, dass die transversale Wellenfunktion eines Elektrons jetzt als eine Superposition des Landaugrundzustands mit den ersten höheren Landauzuständen dargestellt wird.

Für die Erweiterung der Hartree-Fock-Methode unter Berücksichtigung höherer Landauzustände, benötigt man das effektive Kernpotential und die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Deren allgemeine Ausdrücke werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

3.8 Potentiale

3.8.1 Effektives Kernpotential

Als einziges Einteilchenpotential haben wir das effektive Kernpotential. Bei einem Viel-elektronenatom schirmen die innenliegenden Elektronen den Kern ab, somit spüren die äußeren Elektronen nur einen Teil des Kernpotentials. Ein Beispiel dafür ist der Vergleich des Kernpotentials des äußersten Elektrons, das nur ein wasserstoffähnliches Potential sieht, und das des innersten Elektrons, das unter dem Einfluss der gesamten Kernladung steht.

Nimmt man die radialsymmetrische Verteilung (s -Welle) der Elektronen an, so kann man sagen, dass die effektive Kernladung am Ort des n -ten Elektrons gleich $Z - n + 1$ ist. Diese Faustformel gilt aber nicht in dieser einfachen Form bei den Wellenfunktionen höherer Quantenzahlen; in den nächsten Zeilen wird die exakte Formel abgeleitet [5].

Das effektive Kernpotential für beliebige Landauzustände $|ns\rangle$ sieht wie folgt aus:

$$V_{n's'}^{ns}(z_i) = \langle ns | \frac{-2Z}{|\vec{r}_i|} |n's'\rangle = \langle ns | \frac{-2Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} |n's'\rangle \quad (3.51)$$

Hier steht der Bra-Vektor $\langle ns_i |$ bzw. Ket-Vektor $|n's'_i\rangle$ für die Wellenfunktion des

Elektrons im Zustandsraum. Als Nebenbedingung haben wir:

$$m = m' \Rightarrow n - s = n' - s' \quad (3.52)$$

da das Coulombpotential des Kernes radialsymmetrisch ist und daher die magnetische Quantenzahl erhält. Setzt man statt der Bra-Ket Schreibweise die Landauwellenfunktionen ein, so erhält man ein Integral über den Winkel und dem senkrechten Radius

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = -2Z \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \phi_{ns_i}^*(\rho_i, \varphi_i) \frac{1}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} \phi_{n's'_i}(\rho_i, \varphi_i) \rho_i d\rho_i d\varphi_i. \quad (3.53)$$

Die Landauwellenfunktionen haben wir schon als die Wellenfunktionen des freien Elektrons im Magnetfeld kennengelernt [8], Gleichung (2.5)

Setzt man die explizite Form der Landaufunktionen in (3.53) ein, so erhält man folgendes Doppelintegral:

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = -2Z \frac{\beta}{\pi} \underbrace{\int_0^{2\pi} \underbrace{e^{-i(n-s_i)\varphi_i} e^{i(n'-s'_i)\varphi_i}}_1 d\varphi_i}_{2\pi} \cdot \int_0^{\infty} I_{ns_i}(\beta\rho_i^2) \frac{1}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} I_{n's'_i}(\beta\rho_i^2) \rho_i d\rho_i. \quad (3.54)$$

Die schon erwähnte Nebenbedingung löst das erste Integral. Der Bruch innerhalb des zweiten Integrals steht für den Kernabstand in Zylinderkoordinaten. Eine Laplace-Transformation erleichtert die weitere Rechnung.

$$\frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} = \int_0^{\infty} e^{-k|z|} J_0(k\rho) dk \quad (3.55)$$

Für das effektive Coulomb-Potential erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = -4Z\beta \int_0^{\infty} I_{ns_i}(\beta\rho_i^2) I_{n's'_i}(\beta\rho_i^2) \int_0^{\infty} e^{-k|z_i|} J_0(k\rho_i) dk \rho_i d\rho_i \quad (3.56)$$

An dieser Stelle wird das Argument der Landaufunktion substituiert:

$$\begin{aligned} \beta\rho_i^2 &= x_i \\ dx_i &= 2\beta\rho_i d\rho_i \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = -2Z \int_0^{\infty} I_{ns_i}(x_i) I_{n's'_i}(x_i) \int_0^{\infty} e^{-k|z_i|} J_0\left(k\sqrt{\frac{x_i}{\beta}}\right) dk dx_i. \quad (3.58)$$

Eine weitere Substitution, diesmal für k

$$\frac{k}{\sqrt{\beta}} = y \quad (3.59)$$

$$dk = \sqrt{\beta} dy, \quad (3.60)$$

liefert uns die folgende Formel für das effektive Kernpotential:

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = -2Z\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{ns_i}(x_i) I_{n's'_i}(x_i) \int_0^\infty e^{-\sqrt{\beta}y|z_i|} J_0(y\sqrt{x_i}) dy dx_i \quad (3.61)$$

Unter Benutzung der Sokolow und Ternow Beziehung [1]

$$\int_0^\infty I_{\alpha\beta}(B) I_{\gamma\delta}(B) J_{(\alpha-\beta)-(\gamma-\delta)}(2\sqrt{AB}) dB = I_{\alpha\gamma}(A) I_{\beta\delta}(A) \quad (3.62)$$

erhält man schließlich für das effektive Kernpotential den folgenden Ausdruck:

$$V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) = \langle ns_i | \frac{-2Z}{|r_i|} | n's'_i \rangle = -2Z\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{nn'} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta}y|z_i|} dy \quad (3.63)$$

Die obige Formel ist der allgemeine Ausdruck für die Berechnung des effektiven Kernpotentials für beliebige Landauzustände für Atome im starken Magnetfeld. Da wir bei der Berechnung von atomaren Zuständen auf ein iteratives, numerisches Verfahren angewiesen sind, wollen wir die größtmögliche Ähnlichkeit zwischen den analytischen Ausdrücken, die wir hier angegeben haben und dem Programmcode. Für Fortran gibt es standardisierte Subroutinen für die Berechnung von Laguerre-Polynomen, deshalb entwickeln wir den obigen Ausdruck einen Schritt weiter.

Die benutzten Laguerre-Funktionen [5] $I_{ns}(x)$ können in folgender Form geschrieben werden:

$$I_{ab}(x) = \frac{1}{\sqrt{a!b!}} x^{\frac{a-b}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_b^{a-b}(x) \quad (3.64)$$

Daraus folgt für das effektive Kernpotential:

$$\begin{aligned}
 V_{n's'_i}^{ns_i}(z_i) &= -2Z\sqrt{\beta} \int_0^\infty e^{-\sqrt{\beta}|z_i|y} \\
 &\quad \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n!n'!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{n-n'} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{n'}^{n-n'} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{nn'}\left(\frac{y^2}{4}\right)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{s!s'!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{s-s'} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{s'}^{s-s'} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{ss'}\left(\frac{y^2}{4}\right)} dy \\
 &= \frac{2Z\sqrt{\beta}}{\sqrt{n!n'!s!s'!}} \int_0^\infty e^{-(\sqrt{\beta}|z_i|y + \frac{y^2}{4})} \left(\frac{y}{2}\right)^{n-n'+s-s'} L_{n'}^{n-n'} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{s'}^{s-s'} \left(\frac{y^2}{4}\right) dy. \quad (3.65)
 \end{aligned}$$

Für den Landaugrundzustand $n = n' = 0$, vereinfacht sich der obige Ausdruck und wir erhalten als effektives Kernpotential:

$$V_i^{Eff}(z) = -\frac{2Z}{(-m)!} \sqrt{\beta} \int_0^\infty \exp\left(-\sqrt{\beta}zy - \frac{y^2}{4}\right) L_{-m}^0\left(\frac{y^2}{4}\right) dy. \quad (3.66)$$

Dabei gilt $m = -s$, da $n = 0$.

Die Formel (3.66) wurde von mir unabhängig programmiert und mit den Ergebnissen verglichen, die sich mit den von Klews [11] im HFFEM-Code verwendeten Integrationsroutinen ergeben. Hierfür werden mit den Abbildungen 3.7 und 3.8 zwei Beispiele präsentiert.

Man sieht eine perfekte Übereinstimmung bei Verwendung unterschiedlicher Integrationsverfahren.

3.8.2 Direktes Elektron-Elektron-Potential

Analog zur Ableitung des effektiven Kernpotentials kann auch das direkte Elektron-Elektron-Potential bei beliebigen Landauzuständen [5] abgeleitet werden.

$$U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j}(z_i, z_j) = \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} |n'_i s'_i \rangle_1 |n'_j s'_j \rangle_2 \quad (3.67)$$

Der Bra $\langle n_i s_i |_1$ bzw. Ket $|n_j s_j \rangle_2$ repräsentieren die zum Magnetfeld transversale Wellenfunktion im Zustandsraum des Elektrons 1 am Ort $r_{i\perp}$ bzw. die des Elektrons 2 am Ort $r_{j\perp}$. Das direkte Elektron-Elektron-Potential ist also eine Doppelintegration über die beiden Elektronenorte, die jeweils durch zwei Ortsraumkoordinaten (ρ und ϕ) dargestellt werden. Setzt man statt der Bra- und Ket- Schreibweise die Landauwellenfunktionen (2.5) ein, so bekommt man

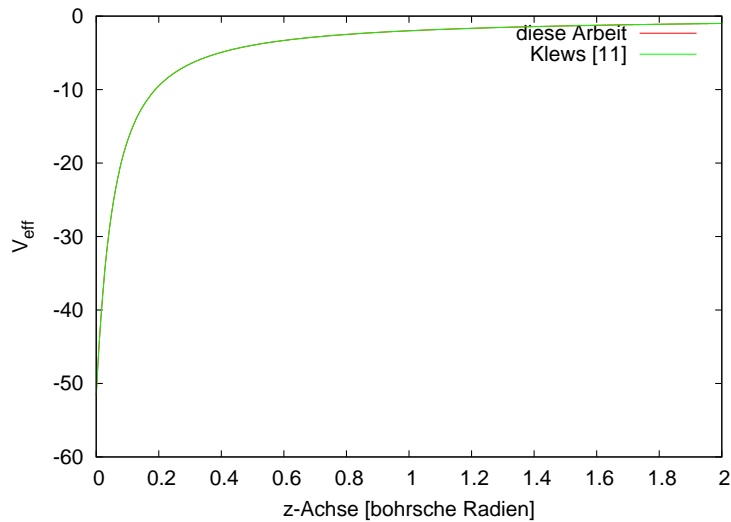


Abbildung 3.7: Vergleich der effektiven Kernpotentiale, berechnet mit unterschiedlichen Integrationsverfahren für $n = n' = 0$. Für das Magnetfeld wurde $B=10^8\text{T}$, für die Kernladung $Z=1$ und für die magnetische Quantenzahl $m=0$ gewählt.

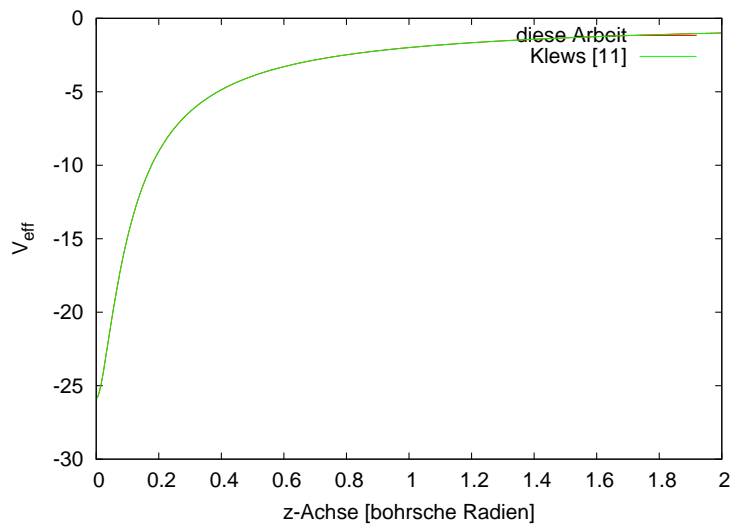


Abbildung 3.8: Vergleich der effektiven Kernpotentiale, berechnet mit unterschiedlichen Integrationsverfahren für $n = n' = 0$. Für das Magnetfeld wurde $B=10^8\text{T}$, für die Kernladung $Z=1$ und für die magnetische Quantenzahl $m=-1$ gewählt.

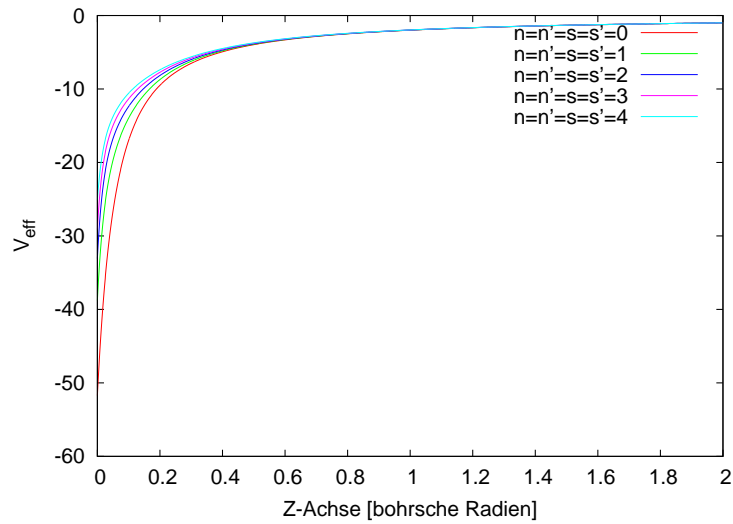


Abbildung 3.9: Vergleich der effektiven Kernpotentiale in Abhängigkeit vom Landauzustand. Berechnet wurden 5 effektive Potentiale im Magnetfeld der Stärke $B=10^8\text{T}$ und der Kernladung $Z = 1$ für ein Elektron mit der magnetischen Quantenzahl $m = 0$. Als Beispiel wurden Landauniveaus $n = 0$ bis $n = 4$ genommen.

$$\begin{aligned}
 U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_0^\infty \rho_i d\rho_i \int_0^\infty \rho_j d\rho_j \phi_{n_i s_i}^*(\rho_i, \varphi_i) \phi_{n_j s_j}^*(\rho_j, \varphi_j) \\
 &\quad \cdot \frac{2}{|r_i - r_j|} \phi_{n'_i s'_i}(\rho_i, \varphi_i) \phi_{n'_j s'_j}(\rho_j, \varphi_j) \quad (3.68)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(n_i - s_i)\varphi_i} e^{-i(n_j - s_j)\varphi_j} e^{i(n'_i - s'_i)\varphi_i} e^{i(n'_j - s'_j)\varphi_j} \\
 &\quad \cdot 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left(I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_i^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_j^2) \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j d\varphi_i d\varphi_j \quad (3.69)
 \end{aligned}$$

mit der Nebenbedingung (die Coulomb-Wechselwirkung erhält die Summe aller magnetischen Quantenzahlen)

$$m_i + m_j = m'_i + m'_j \quad (3.70)$$

$$(n_i - s_i) + (n_j - s_j) = (n'_i - s'_i) + (n'_j - s'_j) \quad (3.71)$$

Eine Laplacetransformation des Termes $\frac{1}{|r_i - r_j|}$ [5] wird an dieser Stelle unter Beachtung des Summationstheorems für Besselfunktionen durchgeführt.

$$\frac{1}{|r_i - r_j|} = \int_0^\infty e^{-k|z_i - z_j|} \sum_{m=-\infty}^\infty e^{im|\varphi_i - \varphi_j|} J_m(k\rho_i) J_m(k\rho_j) dk \quad (3.72)$$

mit

$$\int_0^{2\pi} e^{im\varphi} = \begin{cases} 2\pi; & m = 0 \\ 0; & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.73)$$

Für das direkte Elektron-Elektron-Potential gilt also:

$$\begin{aligned}
 U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_0^{2\pi} d\varphi_i e^{i(m'_i - m_i)\varphi_i} e^{i(m'_j - m_j)\varphi_j} \\
 &\cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \left(I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_i^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_j^2) \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j \\
 &= 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} (2\pi)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_i^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_j^2) \\
 &\cdot \int_0^\infty e^{-k|z_i - z_j|} J_0(k\rho_i) J_0(k\rho_j) dk \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j. \quad (3.74)
 \end{aligned}$$

Das Argument der Landaufunktion ρ wird durch x substituiert,

$$\begin{aligned}
 \beta \rho_i^2 &= x_i \Rightarrow dx_i = 2\beta \rho_i d\rho_i \\
 \beta \rho_j^2 &= x_j \Rightarrow dx_j = 2\beta \rho_j d\rho_j, \quad (3.75)
 \end{aligned}$$

und wir erhalten

$$\begin{aligned}
 U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(x_i) I_{n_j s_j}(x_j) I_{n'_i s'_i}(x_i) I_{n'_j s'_j}(x_j) \\
 &\cdot \int_0^\infty e^{-k|z_i - z_j|} J_0\left(k\sqrt{\frac{x_i}{\beta}}\right) J_0\left(k\sqrt{\frac{x_j}{\beta}}\right) dk dx_i dx_j. \quad (3.76)
 \end{aligned}$$

Mit der Substitution für k

$$\frac{k}{\sqrt{\beta}} = y \Rightarrow dk = \sqrt{\beta} dy \quad (3.77)$$

können wir schreiben

$$\begin{aligned}
U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty dy \int_0^\infty I_{n_i s_i}(x_i) I_{n'_i s'_i}(x_i) \\
&\quad \underbrace{\int_0^\infty I_{n_j s_j}(x_j) I_{n'_j s'_j}(x_j) J_0(\sqrt{x_j} y) dx_j}_{I_{n_j n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right)} e^{-\sqrt{\beta} |z_i - z_j| y} J_0(\sqrt{x_i} y) dx_i \\
&= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty dy \int_0^\infty \underbrace{I_{n_i s_i}(x_i) I_{n'_i s'_i}(x_i) J_0(\sqrt{x_i} y) dx_i}_{I_{n_i n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right)} I_{n_j n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta} |z_i - z_j| y} \\
&= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{n_i n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{n_j n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta} |z_i - z_j| y} dy \quad (3.78)
\end{aligned}$$

Die allgemeine Form des effektiven direkten Elektron-Elektron-Potentials für beliebige Landauzustände für ein Atom im starken Magnetfeld sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} |n'_i s'_i \rangle_1 |n'_j s'_j \rangle_2 \\
&= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{n_i n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{n_j n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta} |z_i - z_j| y} dy \quad (3.79)
\end{aligned}$$

An dieser Stelle drücken wir die letzte Gleichung, ähnlich wie beim effektiven Kernpotential, durch Laguerre-Polynome aus, um eine direktere Verbindung zum Programmcode zu haben.

$$\begin{aligned}
 U_{n_i s_i, n'_i s'_i}^{n_j s_j, n'_j s'_j} &= \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} |n'_i s'_i \rangle_1 |n'_j s'_j \rangle_2 \\
 &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n_i! n'_i!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{n_i - n'_i} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{n'_i}^{n_i - n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{n_i n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \\
 &\quad \underbrace{\frac{1}{\sqrt{s_i! s'_i!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{s_i - s'_i} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{s'_i}^{s_i - s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{s_i s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n_j! n'_j!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{n_j - n'_j} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{n'_j}^{n_j - n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{n_j n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \\
 &\quad \underbrace{\frac{1}{\sqrt{s_j! s'_j!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{s_j - s'_j} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{s'_j}^{s_j - s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{s_j s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)} dy \\
 &= \frac{2\sqrt{\beta}}{\sqrt{n_i! n_j! s_i! s_j! n'_i! n'_j! s'_i! s'_j!}} \int_0^\infty \exp\left(-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y - \frac{y^2}{2}\right) \left(\frac{y}{2}\right)^{n_i + s_i + n_j + s_j - n'_i - s'_i - n'_j - s'_j} \\
 &\quad \cdot L_{n'_i}^{n_i - n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{s'_i}^{s_i - s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{n'_j}^{n_j - n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{s'_j}^{s_j - s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) dy \quad (3.80)
 \end{aligned}$$

Im Grenzfall $n_i = n_j = n'_i = n'_j = 0$ vereinfacht sich die obige Formel zum folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{Di}(z_1, z_2) &= \frac{2\sqrt{\beta}}{(-m_i)!(-m_j)!} \int_0^\infty \exp\left(-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y - \frac{y^2}{2}\right) \\
 &\quad \cdot L_{-m_i} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{-m_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) dy \quad (3.81)
 \end{aligned}$$

Auch hier wurden die Ergebnisse obiger Rechnung mit den von Klews [11] im HFFEM-Code ermittelten Ergebnissen verglichen, siehe Abbildung 3.11, man fand eine perfekte Übereinstimmung.

3.8.3 Elektron-Elektron Austauschpotential

Das letzte Potential, dessen Ableitung hier vorgestellt wird, ist das Elektron-Elektron-Austauschpotential. Die Existenz dieses Potentials ist eine Besonderheit der Quantenmechanik, hat also keine Analogie in der klassischen Mechanik.

In Bra-Ket-Schreibweise sieht es wie folgt aus:

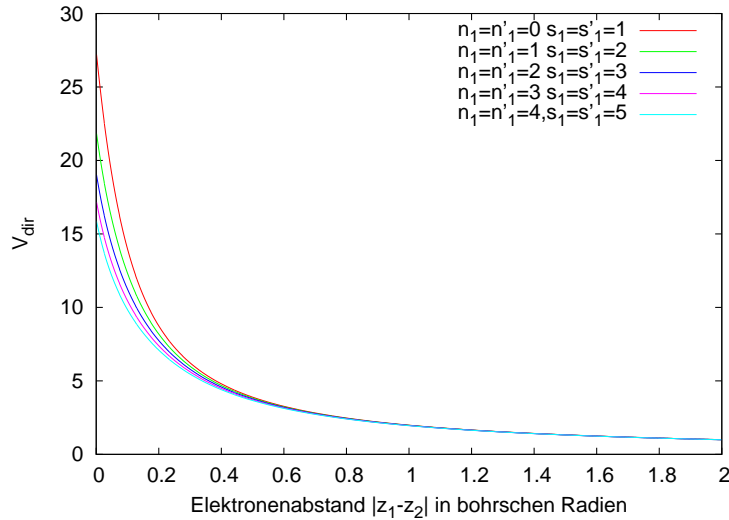


Abbildung 3.10: Vergleich der direkten Elektron-Elektron-Potentiale für verschiedene Landauniveaus [5]. Dabei befindet sich ein Elektron mit der magnetischen Quantenzahl im Landaugrundzustand $n_2 = 0$ mit $m_2 = 0$ während das andere Elektron mit der magnetischen Quantenzahl $m_1 = -1$ Landauzustände von $n_1 = 0$ bis $n_1 = 4$ einnimmt. Für die Magnetfeldstärke wurde $B=10^8\text{T}$ gewählt.

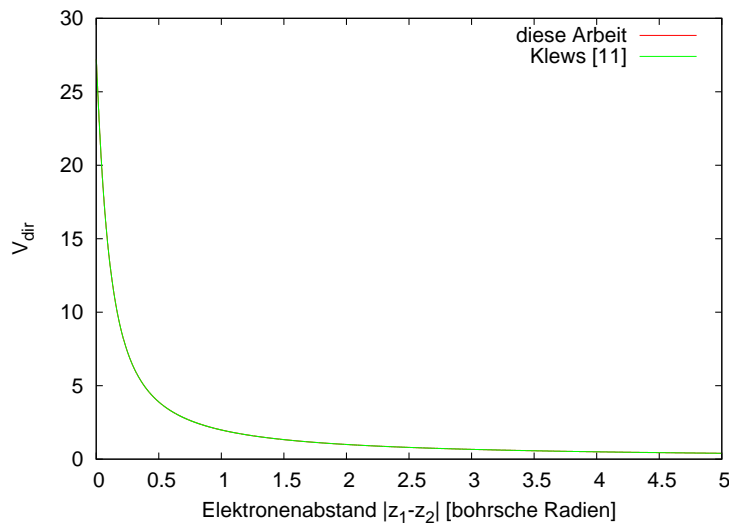


Abbildung 3.11: Vergleich der direkten Elektron-Elektron-Potentiale nach dieser Arbeit und nach [11] für $n = n' = 0$, bei der Magnetfeldstärke $B=10^8\text{T}$ und den Magnetquantenzahlen $m_1 = 0$, $m_2 = -1$.

$$W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) = \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} |n'_i s'_i \rangle_2 |n'_j s'_j \rangle_1 \quad (3.82)$$

Auf der linken Seite der Gleichung ist die Situation unverändert im Vergleich zum direkten Elektron-Elektron-Potential, $\langle n_i s_i |_1$ und $\langle n_j s_j |_2$ stehen immer noch für die Wellenfunktionen des ersten Elektrons am Ort $r_{1\perp}$ bzw. zweiten Elektrons am Ort $r_{2\perp}$. Auf der rechten Seite der Gleichung allerdings stehen die Wellenfunktionen genau in umgekehrter Reihenfolge: $|n'_i s'_i \rangle_2$ und $|n'_j s'_j \rangle_1$ für die Wellenfunktionen des ersten Elektrons am Ort $r_{2\perp}$ bzw. des zweiten Elektrons am Ort $r_{1\perp}$. Ansonsten verläuft die Ableitung analog zu der des direkten Elektron-Elektron-Potentials.

Als erstes setzen wir für die Bras und Kets die entsprechende Landauwellenfunktionen (2.5) ein:

$$W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) = \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_0^\infty \rho_i d\rho_i \int_0^\infty \rho_j d\rho_j \phi_{n_i s_i}^*(\rho_i, \varphi_i) \phi_{n_j s_j}^*(\rho_j, \varphi_j) \cdot \frac{2}{|r_i - r_j|} \phi_{n'_j s'_j}(\rho_i, \varphi_i) \phi_{n'_i s'_i}(\rho_j, \varphi_j) \quad (3.83)$$

$$W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(n_i - s_i)\varphi_i} e^{-i(n_j - s_j)\varphi_j} e^{i(n'_j - s'_j)\varphi_i} e^{i(n'_i - s'_i)\varphi_j} \cdot 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_i^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_j^2) \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j d\varphi_i d\varphi_j, \quad (3.84)$$

mit der Nebenbedingung

$$\begin{aligned} m_i + m_j &= m'_i + m'_j \\ (n_i - s_i) + (n_j - s_j) &= (n'_i - s'_i) + (n'_j - s'_j) \end{aligned} \quad (3.85)$$

Für den Term $\frac{1}{|r_i - r_j|}$ wird wieder die Laplacetransformation (3.72) verwendet, man bekommt also:

$$\begin{aligned}
W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_0^{2\pi} d\varphi_i e^{i(m'_j - m_i)\varphi_i} e^{i(m'_i - m_j)\varphi_j} \\
&\cdot \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_i^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_j^2) \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j \\
&= 2 \frac{\beta^2}{\pi^2} (2\pi)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(\beta \rho_i^2) I_{n_j s_j}(\beta \rho_j^2) I_{n'_i s'_i}(\beta \rho_i^2) I_{n'_j s'_j}(\beta \rho_j^2) \\
&\cdot \int_0^\infty e^{-k|z_i - z_j|} J_0(k\rho_i) J_0(k\rho_j) dk \rho_i d\rho_i \rho_j d\rho_j. \quad (3.86)
\end{aligned}$$

Mit der Substitution der Argumente der Landaufunktionen

$$\begin{aligned}
\beta \rho_i^2 = x_i &\Rightarrow dx_i = 2\beta \rho_i d\rho_i \\
\beta \rho_j^2 = x_j &\Rightarrow dx_j = 2\beta \rho_j d\rho_j
\end{aligned} \quad (3.87)$$

wird dies zu

$$\begin{aligned}
W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(x_i) I_{n_j s_j}(x_j) I_{n'_i s'_i}(x_i) I_{n'_j s'_j}(x_j) \\
&\cdot \int_0^\infty e^{-k|z_i - z_j|} J_0\left(k\sqrt{\frac{x_i}{\beta}}\right) J_0\left(k\sqrt{\frac{x_j}{\beta}}\right) dk dx_i dx_j. \quad (3.88)
\end{aligned}$$

Anschließend die Substitution für k

$$\frac{k}{\sqrt{\beta}} = y \Rightarrow dk = \sqrt{\beta} dy \quad (3.89)$$

führt auf

$$\begin{aligned}
 W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty \int_0^\infty I_{n_i s_i}(x_i) I_{n'_j s'_j}(x_i) \underbrace{\int_0^\infty I_{n_j s_j}(x_j) I_{n'_i s'_i}(x_j) J_0(\sqrt{x_j} y) dx_j}_{I_{n_j n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right)} \\
 &\quad \cdot e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j| y} J_0(\sqrt{x_i} y) dy dx_i \\
 &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty dy \underbrace{\int_0^\infty I_{n_i s_i}(x_i) I_{n'_j s'_j}(x_i) J_0(\sqrt{x_i} y) dx_i}_{I_{n_i n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right)} \\
 &\quad \cdot I_{n_j n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j| y} \\
 &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{n_i n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{n_j n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j| y} dy. \quad (3.90)
 \end{aligned}$$

Für das Elektron-Elektron-Austauschpotential gilt also der folgende Ausdruck

$$\begin{aligned}
 W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} | n'_i s'_i \rangle_2 | n'_j s'_j \rangle_1 \\
 &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty I_{n_i n'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_i s'_j} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{n_j n'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) I_{s_j s'_i} \left(\frac{y^2}{4} \right) e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j| y} dy \quad (3.91)
 \end{aligned}$$

Wir drücken die I_{nn} -Funktion durch die Laguerre-Polynome aus.

$$\begin{aligned}
 W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= \langle n_i s_i |_1 \langle n_j s_j |_2 \frac{2}{|r_i - r_j|} |n'_i s'_i \rangle_2 |n'_j s'_j \rangle_1 \\
 &= 2\sqrt{\beta} \int_0^\infty e^{-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n_i! n'_j!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{n_i - n'_j} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{n'_j}^{n_i - n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{n_i n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{s_i! s'_j!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{s_i - s'_j} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{s'_j}^{s_i - s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{s_i s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{n_j! n'_i!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{n_j - n'_i} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{n'_i}^{n_j - n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{n_j n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{s_j! s'_i!}} \left(\frac{y}{2}\right)^{s_j - s'_i} e^{-\frac{y^2}{8}} L_{s'_i}^{s_j - s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)}_{I_{s_j s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right)} dy \quad (3.92)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{n_i s_i, n'_j s'_j}^{n_j s_j, n'_i s'_i}(z_i, z_j) &= \frac{2\sqrt{\beta}}{\sqrt{n_i! n_j! s_i! s_j! n'_i! n'_j! s'_i! s'_j!}} \int_0^\infty e^{-(\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y + \frac{y^2}{2})} \left(\frac{y}{2}\right)^{n_i + s_i + n_j + s_j - n'_i - s'_i - n'_j - s'_j} \\
 &\quad \cdot L_{n'_j}^{n_i - n'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{s'_j}^{s_i - s'_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{n'_i}^{n_j - n'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right) L_{s'_i}^{s_j - s'_i} \left(\frac{y^2}{4}\right) \quad (3.93)
 \end{aligned}$$

Im Grenzfall $n_i = n_j = n'_i = n'_j = 0$ vereinfacht sich die Formel 3.93 zu:

$$V_{ij}^{Ex}(z_i, z_j) = \frac{2\sqrt{\beta}}{(-m_i)!(-m_j)!} \int_0^\infty dy \exp \left[-\sqrt{\beta}|z_i - z_j|y - \frac{y^2}{4} \right] \left(\frac{y^2}{4}\right)^{m_i - m_j} \left[L_{-m_i}^{m_i - m_j} \left(\frac{y^2}{4}\right) \right]^2 \quad (3.94)$$

Als letztes soll nur noch gezeigt werden, dass die allgemeine Formel des Elektron-Elektron-Austauschpotentials tatsächlich in die von Klews [11] benutzte Form für den Fall $n = 0$ übergeht. Wie bei den ersten zwei Potentialen, geschieht dies auch hier in Form eines Diagramms, das den Verlauf beider Potentiale bei bestimmter Magnetfeldstärke zeigt, siehe Abbildung 3.12.

3.9 Vergleich mit Literaturwerten

Ein wesentlicher Teil der Rechenleistung wird für die Berechnung der drei Potentiale benötigt. Nicht zuletzt deswegen wurde versucht die Potentiale auf eine algebraische Weise

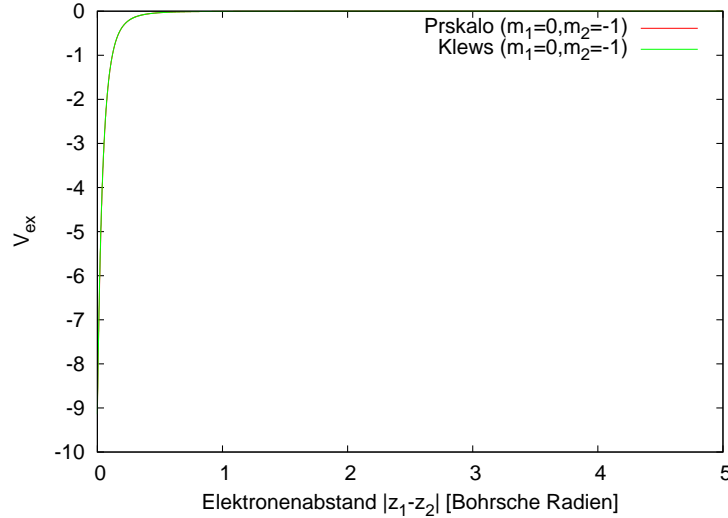


Abbildung 3.12: Vergleich der Elektron-Elektron-Austauschpotentiale für $n = n' = 0$ bei der Magnetfeldstärke $B=10^8\text{T}$ und den Magnetquantenzahlen $m_1 = 0$, $m_2 = -1$

darzustellen. Pröschel et al. [15] haben eine effiziente Methode gefunden, die Potentiale in Form der effektiven direkten Potentialen im Landaugrundzustand zu entwickeln. Je nach dem, um welche Quantenzahlen n und s es sich handelt, ergeben sich verschiedene Entwicklungskoeffizienten, die dann zum eigentlichen Potential führen.

3.9.1 Effektives Kernpotential

Für das effektive Kernpotential geben Pröschel et al. an:

$$V_{ss'}^{nn'}(|z|) = \langle ns | \frac{2}{|r|} | n' s' \rangle = \sum_{s''=|m|}^{n+n'-m} b(ss', nn'; s'') V_{s''}(|z|) \quad (3.95)$$

Dabei ist

$$V_{s''}(|z|) = V_{ss'}^{n=0, n'=0}, \quad (3.96)$$

und es gilt die Nebenbedingung

$$m = n - s = n' - s' = m' \quad (3.97)$$

Die allgemeine Formel für das $V_{s''}$ lautet, wenn man die Längen in Einheiten des Larmor-Radius a_L misst,

$$V_{s''}(|z|) = \frac{2}{s''!} \int_0^\infty \rho^{2s''} \exp\left[\frac{-\rho^2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}\right] \rho d\rho \quad (3.98)$$

Die Koeffizienten $b(ss', nn'; s'')$ ergeben sich dann aus dem Vergleich der Exponenten von ρ

$$b(ss', nn', s'') = (-1)^{s''+|m|} \sqrt{\frac{s!s'!}{n!n'!}} \frac{s''!}{(s'' + |m|)!} \sum_{\substack{k=0 \\ k+k'=s''-|m|}}^n \sum_{k'=0}^{n'} \binom{n}{k} \binom{n'}{k'} \binom{s'' + |m|}{k + |m|} \quad (3.99)$$

Die Berechnung des $V_{s''}$ kann mit 3 Methoden durchgeführt werden, abhängig vom Intervall auf der z -Achse:

1. Für $|z| \leq 2$ und $0 \leq s \leq 8$ wird folgende Relation benutzt

$$V_{s''}(|z|) = \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{s''} (-1)^k \frac{s''!}{2^{2k} (k!)^2 (s'' - k)!} \frac{d^{2k}}{d|z|^{2k}} \left[e^{|z|^2} \text{ERFC}(|z|) \right] \quad (3.100)$$

Mit der Fehlerfunktion

$$\text{ERFC}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (3.101)$$

2. Für $2 < |z| \leq 100$, $0 \leq s \leq 100$ und $|z| \leq 100, 0 \leq s \leq 47$ wird der analytische Ausdruck mit Gauß-Laguerre-Quadratur der Ordnung 24 integriert, mit $x = \rho^2$.
3. Schließlich wollen wir das effektive Kernpotential auch für $|z| \geq 100$ angeben können. Dafür wird folgende Entwicklung benutzt:

$$V_{s''}(|z|) = \frac{1}{|z|} \left[1 - \frac{1}{2}(s+1) \frac{1}{z^2} + \left(\frac{1}{2}\right) (s+1)(s+2) \frac{1}{z^4} - \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{5}{6}\right) (s+1)(s+2)(s+3) \frac{1}{z^6} \right]. \quad (3.102)$$

Genau wie beim Vergleich mit den $n = 0$ -Potentialen im Grenzfall der adiabatischen Näherung, so ist uns auch hier die Übereinstimmung [15] der berechneten Potentiale mit der grade erklärten Darstellung wichtig. Im Falle einer Übereinstimmung der beiden Darstellungen könnte man die vom Pröschel et al. abgeleitete Form übernehmen, die zwar von der Exaktheit etwas indirekter erscheint, den Programmcode für die Berechnung von atomaren Zuständen aber erheblich beschleunigen würde.

Für den Vergleich der beiden Darstellungen des effektiven Kernpotentials, wird die Abbildung 3.13 vorgestellt.

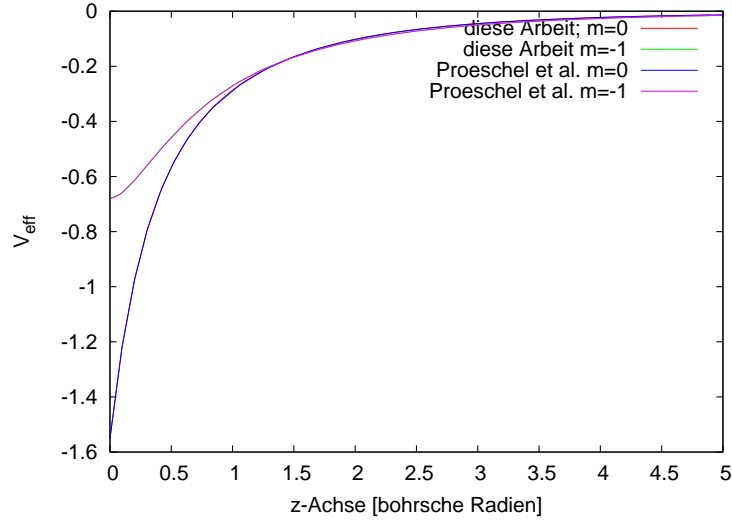


Abbildung 3.13: Vergleich des in dieser Arbeit dargestellten effektiven Kernpotentials mit dem effektiven Kernpotential aus [15] für die Kernladung $Z = 1$, $n = 0$ und $n = 1$ am Beispiel eines Elektrons mit verschiedenen Magnetquantenzahlen; ($m_1 = 0$ und $m_2 = -1$) beim Magnetfeld der Stärke $B = 4.7 \cdot 10^5 \text{T}$.

3.9.2 Effektives direktes Elektron-Elektron-Potential

Auch das direkte Elektron-Elektron Potential kann in ähnlicher Form geschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 U_{n_1 s_1, n_1' s_1'}^{n_2 s_2, n_2' s_2'}(z_2, z_2) &= \langle n_2 s_2 |_1 \langle n_2 s_2 |_2 \frac{2}{|r_1 - r_2|} |n_1' s_1' \rangle_1 |n_2' s_2' \rangle_2 \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{s=0}^{n_1+n_2+n_1'+n_2'-(m_1+m_2)} c(s_1 s_2 s_1' s_2' n_1 n_2 n_1' n_2'; s) V_s \left(\frac{|z_1 - z_2|}{\sqrt{2}} \right), \quad (3.103)
 \end{aligned}$$

mit dem Potential V_s

$$V_s \left(\frac{|z_1 - z_2|}{\sqrt{2}} \right) = \sqrt{2} \int_0^\infty dy \exp(-y|z_1 - z_2|) \exp \left[-\frac{y^2}{4} \right] I_{ss} \left(\frac{y^2}{2} \right) \quad (3.104)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c(s_1 s_2 s_1' s_2' n_1 n_2 n_1' n_2'; s)$ lauten

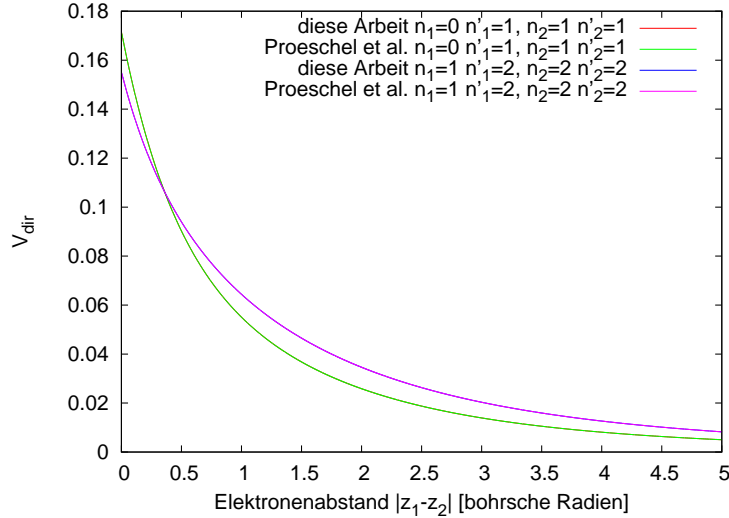


Abbildung 3.14: Vergleich des effektiven direkten Elektron-Elektron-Potentials nach dieser Arbeit und nach Pröschel et al. [15]. Als Beispiel wurden zwei Elektronen mit $m_1 = 0$ und $m_2 = -1$ bei der Magnetfeldstärke $B=4.7 \cdot 10^5 \text{T}$ bei zwei verschiedenen Landauzuständen genommen.

$$\begin{aligned}
 c(s_1 s_2 s'_1 s'_2 n_1 n_2 n'_1 n'_2; s) &= \sqrt{\frac{s_1! s_2! n_1! n_2!}{s'_1! s'_2! n'_1! n'_2!}} \left(\frac{1}{2}\right)^{s_1 - s'_1 + n'_2 - n_2} (-1)^s \\
 &\times \sum_{j,k,l,m} \left(-\frac{1}{2}\right)^{j+k+l+m} \binom{s'_1}{j} \binom{s_2}{k} \binom{n'_1}{l} \binom{n_2}{m} \\
 &\quad \times \binom{s_1 - s'_1 + n'_2 - n_2 + j + k + l + m}{s} \\
 &\quad \times \frac{(s_1 - s'_1 + n'_2 - n_2 + j + k + l + m)!}{(s_1 - s'_1 + j)! (s'_2 - s_2 + k)! (n_1 - n'_1 + l)! (n'_2 - n_2 + m)!} \quad (3.105)
 \end{aligned}$$

Am Beispiel der Grafik 3.14 kann man die Übereinstimmung der in dieser Arbeit benutzten Darstellung für das effektive direkte Elektron-Elektron-Potential mit der von Pröschel et al. [15] erkennen.

4 Berechnung der Grundzustandsenergien der Ionen von Vielteilchenatomen in Neutronensternmagnetfeldern mit Hilfe von Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Eine alternative Methode zur Berechnung atomarer Zustände in extrem starken Magnetfeldern ist das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren [16]. Im Gegensatz zum Hartree-Fock-Verfahren [11], wo die Einteilchen-Schrödingergleichung numerisch gelöst werden muss (alle anderen Teilchen werden mit Hilfe effektiver Potentiale dargestellt), wird hier die Vielteilchen-Schrödinger Gleichung gelöst.

Das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC) besteht aus einer Gruppe von Verfahren, wie Variations-QMC (VQMC) und Diffusions-QMC (DQMC), wobei das letzte wieder in das Fixed-Phase-DQMC [3] (FPDQMC) und Released-Phase-DQMC [10](RP-DQMC) aufgeteilt werden kann. Alle diese Verfahren können als Lösungswerte sehr gute Ergebnisse für die Grundzustandsenergie liefern, sind aber auf Eingangswellenfunktionen anderer Verfahren wie z.B. HFFEM angewiesen. Ist man also auf der Suche nach der Grundzustandsenergie eines Atoms im starken Magnetfeld, so führt der Weg über beide Verfahren; Man gibt dem HFFEM-Verfahren Startwellenfunktionen vor, die nicht unbedingt sehr nah an den Lösungswellenfunktionen sein müssen, und nach relativ kurzer Zeit (auch auf normalen PC-s laufend) hat man einen genäherten Energiewert und die entsprechenden Wellenfunktionen. Diese Lösungswellenfunktionen werden dann vom DQMC-Programm [16] als Führungswellenfunktionen eingelesen und verarbeitet. Als Endergebnis hat man die Grundzustandsenergie. Es werden aber keine verbesserten Wellenfunktionen ausgegeben. In Kauf muss man auch die relativ lange Rechenzeit nehmen, die sich allerdings unter Benutzung moderner Höchstleistungsrechencluster auf den Bereich von Minuten und Stunden verkürzen lässt. Man kann das DQMC-Programm mittels Parallelisierung mit MPI (Message Passing Interface) auch auf mehreren PC-s starten, dabei ist die Arbeitsteilung unter den PC-s der Rechenleistung der einzelnen PC-s anzupassen.

Im weiteren Sinne versteht man unter Quanten-Monte-Carlo ein statistisches Verfahren das mit Simulationsteilchen sgn. Walker arbeitet, hier werden diese Walker im $3N$ -Dimensionalen (N =Elektronenanzahl) Ortsraum bewegt und die lokale Energie wird ausgewertet, deren Mittel wiederum ergibt im dynamischen Gleichgewicht die Grundzustandsenergie E_0 .

4.0.3 Monte-Carlo-Integration

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird die Wechselwirkung der Teilchen untereinander durch effektive Potentiale dargestellt. Die Integration an sich wird numerisch durchgeführt, d.h. die Funktionswerte werden an den Stützstellen ausgewertet und anschließend, multipliziert mit der Intervallbreite, aufsummiert. Die Verteilung der Stützstellen ist ausschlaggebend für die Konvergenz, bei HFFEM wird eine quadratische Aufweitung benutzt (optional stehen noch andere Aufweitungen von Finiten Elementen zur Verfügung, wie z.B. kubische oder exponentielle, wurden aber in dieser Arbeit nicht benutzt).

Da beim Quanten-Monte-Carlo-Verfahren eine Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung gelöst wird, muss eine Integration im $3N$ -Dimensionalen-Raum durchgeführt werden. Um diese erfolgreich zu absolvieren, bedient man sich der von Metropolis [13] im Jahr 1949 entwickelten Methode. Die Stützstellen liegen nicht mehr auf einem festen Gitter, vielmehr werden sie von einem Zufallsgenerator ermittelt. Wichtig ist dabei, dass die Zufallszahlen X_i statistisch unkorreliert sind.

Im folgenden nehmen wir ein Beispiel einer eindimensionalen Integration:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx. \quad (4.1)$$

Numerisch würde man dieses Integral z.B. in folgender Form darstellen:

$$F = (x_2 - x_1) \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{i=1}^N f(X_i)}_{\bar{f}}. \quad (4.2)$$

Dabei steht N für die Anzahl der Stützstellen innerhalb des Intervalls $[x_1, x_2]$ und \bar{f} für den über die Stützstellen gemittelten Funktionswert von $f(X_i)$.

Die Standardabweichung des Mittelwertes ist dann

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (4.3)$$

wobei die Varianz als

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i (f(X_i) - \bar{f})^2}{N} \quad (4.4)$$

gegeben ist.

Wie zu sehen ist, ist der Fehler bei der Auswertung des Integrals von der Anzahl der Stützstellen abhängig, aber nicht von der Dimension des Problems. Somit eignet sich die Monte-Carlo-Integration sehr gut für das Lösen von hochdimensionalen Integralen.

4.0.4 Importance Sampling

Die Zufälligkeit der Stützstellen bzw. deren Verteilung ist sicher ein Vorteil bei hochdimensionalen Problemen, gleichzeitig bringt sie auch einen großen Nachteil mit sich. Es sind durchaus Fälle erlaubt, bei denen die Verteilung von solchen zufällig berechneten Stützstellen nicht an das zu lösende Problem angepasst ist, überproportional viele Stützstellen befinden sich in einem Teil des Intervalls, in dem nur kleine Funktionswerte zu erwarten sind; somit ergibt sich ein relativ großer Fehler bei der Auswertung.

Um dieses Problem zu lösen, hat Metropolis [12] sein Theorem 1953 erweitert, indem er die Stützstellen mit Hilfe einer Verteilungsfunktion $\omega(x)$ vorgibt. Für die Verteilungsfunktion setzt man $\omega(x) \sim f(x)$. Das im letzten Absatz beschriebene Problem wird hiermit gelöst. Des weiteren soll gelten

$$\omega(x) \geq 0, \tag{4.5}$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \omega(x) dx = 1. \tag{4.6}$$

Mit der neuen Verteilungsfunktion $\omega(x)$ erweitern wir die Gleichung (4.1). Es wird also

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \underbrace{\frac{f(x)}{\omega(x)}}_{g(x)} \omega(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} g(x) \omega(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(X_i) \tag{4.7}$$

Die letzte Gleichung hat eine viel kleinere Varianz; dies folgt aus der Forderung, dass $\omega(x) \sim f(x)$ ist, was den Intergrand in 4.7 nahezu konstant macht. Damit ist die Genauigkeit bei der Integrallauswertung mit Importance Sampling größer als bei den rein zufällig vorgegebenen Stützstellen.

An dieser Stelle kann man eine monoton steigende Stammfunktion $y(x)$ von $\omega(x)$ einführen, mit

$$y(x) = \int_{x_1}^{x_2} \omega(x') dx' \tag{4.8}$$

und den Randbedingungen

$$y(x_1) = 0 \quad (4.9)$$

$$y(x_2) = 1. \quad (4.10)$$

Das ursprüngliche Integral aus der Gleichung (4.7) lässt sich jetzt mit der Umkehrfunktion $x(y)$ angeben:

$$F = \int_0^1 \frac{f(x(y))}{\omega(x(y))} dy \quad (4.11)$$

Dieses Integral lässt sich mit Quanten-Monte-Carlo-Integration numerisch auf zwei Weise lösen:

1. mit X_i aus $[x_1, x_2]$ gemäß der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\omega(x)$ verteilten Zufallszahlen:

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(X_i)}{\omega(X_i)}, \quad (4.12)$$

2. mit Y_i gleichverteilte Zufallszahlen aus $[0, 1]$

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x(Y_i))}{\omega(x(Y_i))}. \quad (4.13)$$

Was die Angabe der Zufallszahlen angeht, ist die Gleichung (2) einfacher zu handhaben, da es dafür Standardroutinen gibt. Das Problem liegt in der Angabe der Stammfunktion $y(x)$; für sie sind nur Spezialfälle bekannt, hochdimensionale Integrale lassen sich auf diese Weise nicht analytisch lösen. Man ist also auf die Gleichung (1) angewiesen und muss nur noch überlegen, wie die Zufallszahlen X_i gemäß der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\omega(x)$ zu berechnen sind.

4.0.5 Metropolis-Algorithmus

Die Zufallszahlen, an denen die Funktion ausgewertet wird, werden in der Form von Walkern dargestellt. Ein Walker im $3N$ -Dimensionalen Raum entspricht einem $3N$ -Komponentigen Vektor:

$$\vec{R} = (r_{1_x}^{\vec{r}}, r_{1_y}^{\vec{r}}, r_{1_z}^{\vec{r}}, r_{2_x}^{\vec{r}}, r_{2_y}^{\vec{r}}, r_{2_z}^{\vec{r}}, \dots, r_{N_x}^{\vec{r}}, r_{N_y}^{\vec{r}}, r_{N_z}^{\vec{r}}). \quad (4.14)$$

Jeder Walker beinhaltet also die Ortskoordinaten aller Elektronen.

Die Walker werden in Laufe der Simulation bewegt, und der zurückgelegte Weg entspricht einer Markow-Kette, d.h. nur die letzte Position des Walkers hat einen Einfluss auf die Bewegung bzw. die nächste einzunehmende Position. Im Limes großer Schrittzahl, gehorchen die Punkte die von den Walkern zu einem Zeitpunkt der Simulation eingenommen wurden der vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsfunktion $\omega(x)$.

Die neue Position der Walkers \vec{R}' ergibt sich durch

$$\vec{R}' = \vec{R} + \vec{\eta} \quad (4.15)$$

wobei $\vec{\eta}$ ein Zufallsvektor ist und für jedes Elektron (1,2,...,N) und jede Koordinate (x,y,z) bestimmt werden muss. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von \vec{R} nach \vec{R}' ist $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$, und dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von \vec{R}' nach \vec{R} gegeben durch $P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})$.

Damit ein Übergang stattfindet, müssen sowohl die Wahrscheinlichkeit eines Versuchs P_{trial} als auch die Akzeptanzwahrscheinlichkeit P_{accept} günstig sein. Für die Übergangswahrscheinlichkeit ist also im Gesamten:

$$P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = P_{trial}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')P_{accept}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') \quad (4.16)$$

$$P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) = P_{trial}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})P_{accept}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) \quad (4.17)$$

Da es sich bei der P_{trial} um einen random walk handelt, gilt folgende Gleichung im Gleichgewicht:

$$P_{trial}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = P_{trial}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) \quad (4.18)$$

Für die Verteilungsfunktion ω gilt entsprechen wegen dieses detaillierten Gleichgewichts (detailed balance):

$$\omega(R)P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \omega(R')P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}). \quad (4.19)$$

Aus den Gleichungen (4.18) und (4.19) folgt für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{accept}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{\omega(\vec{R}')}{\omega(\vec{R})} \right\}. \quad (4.20)$$

Für das Bewegen eines Walkers bedeutet das Folgendes: eine neue Position des Walkers \vec{R}' wird ausgewürfelt, der Quotient $\frac{\omega(\vec{R}')}{\omega(\vec{R})}$ und eine gleichverteilte Zufallszahl X im Intervall $[0,1]$ werden berechnet. Eine Bewegung des Walkers kommt nur dann zustande, wenn die Zufallszahl kleiner als der Quotient ist, andernfalls bleibt der Walker an seiner alten Position stehen.

4.0.6 Variations-Quanten-Monte-Carlo

Das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren findet seine Grundlage im Variationsprinzip [20]. Immer dann, wenn die Schrödinger-Gleichung nicht exakt lösbar ist, versucht man eine genäherte Lösung zu finden; dafür verwendet man Testwellenfunktionen ψ_T . Sei die wahre Grundzustandsenergie E_0 ; der Erwartungswert, den wir mit Hilfe der Testwellenfunktion ψ_T erhalten erfüllt:

$$\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle = \frac{\int \psi_T^* \hat{H} \psi_T d\tau}{\int \psi_T^* \psi_T d\tau} \geq E_0. \quad (4.21)$$

Je nach der Qualität der Testwellenfunktion ψ_T d.h. wie nah sie an der richtigen Eigenfunktion des Hamiltonoperators liegt, wird der Erwartungswert der Energie tiefer liegen, E_0 stellt also den Energieminimum dar.

Entwickelt man ψ_T nach den Basiszuständen ψ_n von \hat{H}

$$\psi_T = \sum_n c_n \psi_n, \quad (4.22)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten c_n und der Normierungsbedingung

$$\sum_n |c_n|^2 = 1, \quad (4.23)$$

so kann man die Gleichung (4.21) in Form der vollständigen Basiszustände darstellen.

$$\begin{aligned} \langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) \hat{H} \left(\sum_m c_m \psi_m \right) d\tau \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \hat{H} \psi_m d\tau \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (4.24)$$

Daraus folgt

$$\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle = E_n \geq E_0 \quad (4.25)$$

Nimmt man zum beschriebenen Variationsprinzip noch die Monte-Carlo-Integration [13] mit dem Importance Sampling [12] hinzu, so kann man mit Hilfe des Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie des

jeweiligen Unterraums eines physikalischen Systems ermitteln. Ist die wahre Grundzustandswellenfunktion in der Testwellenfunktion enthalten, so gelangt man im Prinzip auch zur korrekten Gesamtgrundzustandsenergie.

Wir beschreiben das Vorgehen am Beispiel eines Mehrelektronenatoms. Unter Benutzung der Bohr-Oppenheimer-Näherung, d.h. der Vernachlässigung der Bewegung, sieht der Hamiltonoperator wie folgt aus:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{E-E\text{-Wechselwirkung}} - \underbrace{Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|}}_{\text{Kernpotential}}. \quad (4.26)$$

Wendet man auf dieses System das Variationsprinzip mit der Testwellenfunktion ψ_T an, so ergibt sich als Energieerwartungswert

$$E_T = \frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} = \frac{\int \psi_T^*(\vec{R}) \hat{H} \psi_T(\vec{R}) d\vec{R}}{\int \psi_T^*(\vec{R}) \psi_T(\vec{R}) d\vec{R}}. \quad (4.27)$$

Den Zähler in dieser Gleichung kann man mit $1 = \psi_T / \psi_T$ erweitern:

$$E_T = \frac{\int |\psi_T(\vec{R})|^2 \frac{\hat{H} \psi_T(\vec{R})}{\psi_T(\vec{R})} d\vec{R}}{\int |\psi_T(\vec{R})|^2 d\vec{R}} = \frac{\int |\psi_T(\vec{R})|^2 E_L d\vec{R}}{\int |\psi_T(\vec{R})|^2 d\vec{R}}. \quad (4.28)$$

Der neue Term $E_L(\vec{R}) = \hat{H} \psi_T(\vec{R}) / \psi_T(\vec{R})$ ist die lokale Energie.

Unter deren Benutzung lässt sich die Gleichung für den Energieerwartungswert auch einfacher schreiben:

$$E_T = \int |\psi_T(\vec{R})|^2 E_L(\vec{R}) d\vec{R} \quad (4.29)$$

An dieser Stelle kann man die Monte-Carlo-Integration anwenden:

$$E_T = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\vec{R}_i) \quad (4.30)$$

Der Energieerwartungswert E_T , der zur Testwellenfunktion ψ_T gehört, ist also das arithmetische Mittel über die lokalen Energien E_L an den Stützstellen \vec{R}_i . Die Stützstellen wiederum sind entsprechend der Verteilungsfunktion (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) $|\psi_T|^2$ verteilt.

Wir geben noch die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für die Bewegung eines Walkers an:

$$P_{\text{accept}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{|\psi_T(\vec{R}')|^2}{|\psi_T(\vec{R})|^2} \right\} \quad (4.31)$$

4.0.7 Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Eine weitere Art des Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens ist das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DQMC). Dieses Verfahren basiert auf der Lösung einer Diffusionsgleichung. Das DQMC-Verfahren ist theoretisch exakt, d.h. es ist in der Lage die wahre Grundzustandsenergie zu finden. Ausgangspunkt ist die **zeitabhängige** Schrödinger-Gleichung:

$$i \frac{\partial |\psi \rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi \rangle . \quad (4.32)$$

Führt man in die obige Gleichung die imaginäre Zeit $\tau = it$ ein, so erhält man

$$\frac{\partial |\psi \rangle}{\partial \tau} = -\hat{H} |\psi \rangle . \quad (4.33)$$

Mit der Eigenfunktion der **zeitunabhängigen** Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H} |\psi_i \rangle = E_i |\psi_i \rangle \quad (4.34)$$

sieht die Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion ψ wie folgt aus

$$|\psi(\tau) \rangle = \sum_i c_i e^{-E_i \tau} |\psi_i \rangle , \quad (4.35)$$

wobei c_n die Entwicklungskoeffizienten von ψ nach den Basiszuständen sind. Die zeitunabhängige Wellenfunktion $|\psi_i \rangle$ ist darstellungsfrei und kann passend zum Problem in der Orts- bzw. Impulsdarstellung geschrieben werden.

Wartet man lange genug, oder mathematisch gesagt, macht man einen Grenzübergang $\tau \rightarrow \infty$, so bleibt in (4.35) nur der Grundzustand übrig,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} |\psi_i(\tau) \rangle = c_0 e^{-E_0 \tau} |\psi_0 \rangle . \quad (4.36)$$

Desweiteren wird zur Gleichung (4.32) ein Energieoffset E_T addiert. Dieser Energieoffset repräsentiert am Ende der Simulation die Grundzustandsenergie und ist entscheidend für den Erfolg der Simulation. Da wir aber die Grundzustandsenergie nicht kennen, müssen wir als Startwert für E_T eine Näherungslösung heranziehen. Zur Wahl stehen uns z.B. die HFFEM-Lösung oder die Lösung der Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens. Der Energiewert des VQMC-Verfahrens ist tiefer, deshalb entscheidet man sich für dieses Verfahren (VQMC-Werte sind eine Verbesserung der HFFEM-Werte).

Die Gleichung (4.32) lautet dann,

$$\frac{\partial \psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -\hat{H} \psi(\vec{R}, \tau) + E_T \psi(\vec{R}, \tau), \quad (4.37)$$

bzw. explizit

$$\underbrace{\frac{1}{2}\Delta\psi(\vec{R}, \tau)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\left[E_T - V(\vec{R})\right]\psi(\vec{R}, \tau)}_{\text{Quellterm}} = \frac{\partial\psi(\vec{R}, \tau)}{\partial\tau}. \quad (4.38)$$

Es ist relativ leicht zu erkennen, dass diese Form der Schrödinger-Gleichung der Diffusionsgleichung ähnlich ist:

$$-D\Delta\rho + \frac{\partial\rho}{\partial\tau} = S. \quad (4.39)$$

Dabei ist D die Diffusionskonstante, sie hat den Wert $D = \frac{1}{2}$. Die Teilchendichte ρ und der Quellterm S sind durch eine Kontinuitätsgleichung verknüpft

$$\vec{\nabla}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial\tau} = S \quad (4.40)$$

mit \vec{j} als Stromdichte

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}\rho. \quad (4.41)$$

Die Gleichung (4.38) ist eine $3N$ -Dimensionale Diffusionsgleichung mit der Wellenfunktion $\Psi(\vec{R}, \tau)$ als Teilchendichte. Der Verzweigungsterm $[E_T - V(\vec{R})]$ würde einer Quelle oder einer Senke (je nach Vorzeichen) in einer Kontinuitätsgleichung entsprechen; seine Rolle ist auch hier die Gleiche: Er ist für das Erzeugen bzw. Vernichten der Walker verantwortlich.

Das Potential $V(\vec{R})$ in der Gleichung (4.38) ist Coulombpotential, mit der Eigenschaft $V(\vec{R}) \sim \frac{1}{R}$. Für den Fall $\vec{R} \rightarrow 0$ wird das Potential unendlich. Das führt bei der Simulation zu großen Fluktuationen. Eine Verbesserung ist es, eine neue Wellenfunktion ψ_G einzuführen. Das G im Index steht für guiding wave function (deutsch Führungswellenfunktion), deren Bedeutung wird später erklärt werden. Man definiert eine neue Verteilungsfunktion:

$$f(\vec{R}, \tau) = \psi_G(\vec{R})\psi(\vec{R}, \tau). \quad (4.42)$$

Aus (4.38) folgt dann

$$\frac{1}{2}\Delta\left(\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\psi_G(\vec{R})}\right) + \left[E_T - V(\vec{R})\right]\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\psi_G(\vec{R})} = \frac{\partial}{\partial\tau}\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\psi_G(\vec{R})} \quad (4.43)$$

Führt man die Differentiation aus, so erhält man (siehe Anhang B [16])

$$\underbrace{-\frac{1}{2}\Delta f(\vec{R}, \tau)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\vec{\nabla}\left[\vec{F}(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)\right]}_{\text{Driftterm}} - \underbrace{S(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)}_{\text{Quellterm}} = -\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial\tau}. \quad (4.44)$$

Dabei haben die Terme folgende Bedeutung:

$\vec{F}(\vec{R})$ ist die Quantenkraft [4]

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\nabla \psi_G(\vec{R})}{\psi(\vec{R})}. \quad (4.45)$$

Der Quellterm $S(\vec{R})$ sieht ausgeschrieben so aus:

$$S(\vec{R}) = E_T - E_L(\vec{R}), \quad (4.46)$$

mit der lokalen Energie E_L

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\psi_G(\vec{R})}{\psi_G(\vec{R})} \quad (4.47)$$

Der Vorteil der Gleichung (4.44) ist, dass sie nicht mehr vom Potential $V(\vec{R})$, sondern von der Abweichung der lokalen Energie E_L vom Energieoffset E_T abhängt. Das verringert die Fluktuationen, vorausgesetzt man hat die E_T und $\psi_G(\vec{R})$ gut gewählt.

Der Startwert für den Energieoffset E_T sei am besten aus einer vorhergehenden VQMC-Simulation gewählt, da dieser Wert relativ nahe an der Grundzustandsenergie liegt und sich damit der Weg den die Diffusions-QMC-Simulation machen muss verkürzt. Die lokale Energie ist aber von der Wahl der Führungswellenfunktionen ψ_G abhängig, für diese verwenden wir hier die Lösungswellenfunktionen des HFFEM-Programms.

4.0.8 Lösen der Diffusionsgleichung

Man führt die Diffusionsgleichung (4.44) in integrale Form über

$$f(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = \int d\vec{R} \tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) f(\vec{R}, \tau), \quad (4.48)$$

mit der Greenschen-Funktion \tilde{G}

$$\tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{H}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle \quad (4.49)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung basiert also auf der Lösung für die Greensche-Funktion. Setzt man in Gleichung (4.49) den expliziten Ausdruck für den Hamilton-Operator ein und beachtet, dass die beiden Teiloperatoren \hat{T} und \hat{V} nicht miteinander kommutieren, $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$, so bekommt man folgenden Ausdruck, den man auch als Baker-Hausdorff-Formel (BHF) bezeichnet;

$$e^{-\hat{H}\Delta\tau} = e^{-(\hat{T}+\hat{V})\Delta\tau} = e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau} e^{\frac{1}{2}[\hat{T}, \hat{V}]\Delta\tau} \neq e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau}. \quad (4.50)$$

Wegen der Nichtvertauschbarkeit der beiden Teiloperatoren ist man auf eine Näherungslösung angewiesen. Die Kurzzeit-Näherung wird angewendet. Dabei wird die imaginäre Zeit in kleine Zeitabschnitte zerlegt, dadurch wird der Kommutatorbeitrag nahezu

Null, und man kann den Zeitentwicklungsoperator separieren. Diese Separation nennt man auch Trotter-Suzuki-Zerlegung [17].

Für die Greensche-Funktion bedeutet das Folgendes:

$$\tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle + O(\Delta\tau^3), \quad (4.51)$$

mit den Teiloperatoren

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta + \vec{\nabla}\vec{F}(\vec{R}), \quad (4.52)$$

$$\hat{V} = [E_L(\vec{R}) - E_T]. \quad (4.53)$$

Eingesetzt erhält man für die Greensche-Funktion in der Kurzzeitnäherung:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) &\simeq e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}') - E_T]} \cdot \langle \vec{R}' | e^{-\hat{T}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle \\ &= \tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) \end{aligned} \quad (4.54)$$

mit \tilde{G}_B als Verzweigungsrate

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}') - E_T]}, \quad (4.55)$$

und \tilde{G}_D als Verzweigungs- bzw. Driftanteil

$$\tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \frac{1}{(2\pi\Delta\tau)^{3N/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{R}' - \vec{R} - \Delta\tau\vec{F}(\vec{R}))^2}{2\Delta\tau}\right). \quad (4.56)$$

Zusammengefasst bedeutet dies: Ausgehend von einem Walker am Ort \vec{R} wird mit Hilfe von Zufallszahlen eine neue Position \vec{R}' , die der Walker nach der Zeit $\Delta\tau$ einnimmt berechnet. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ist durch den Diffusionsanteil \tilde{G}_D und die Führungswellenfunktion ψ_G gegeben.

$$P_{accept}(\vec{R} - \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{|\psi_G(\vec{R}')|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}, \vec{R}', \Delta\tau)}{|\psi_G(\vec{R})|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)} \right\}. \quad (4.57)$$

Ist also die Akzeptanzwahrscheinlichkeit größer als eine gewürfelte Zufallszahl, so geht der Walker von \vec{R} nach \vec{R}' , ansonsten wird der Schritt zurückgewiesen, d.h. der Walker bleibt für die Zeit $\Delta\tau$ an seiner alten Position stehen und versucht es das nächste Mal mit einer anderen Position \vec{R}' . Im Falle eines Übergangs, kann der Walker einfach unverändert bleiben, vervielfältigt oder gelöscht werden. Dafür ist wiederum die Verzweigungsrate \tilde{G}_D verantwortlich.

Da wir nicht nur einen, sondern ein Ensemble von Walkern haben, im Schnitt etwa 500, müssen diese Schritte jeweils für alle Walker in einem Zeitabschnitt ausgeführt werden.

4.0.9 Das Verfahren im äußeren Magnetfeld

In diesem Abschnitt wollen wir auf die Grundlagen des Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens im Magnetfeld, das schließlich das zentrale Anwendungsgebiet der QMC-Methode in dieser Arbeit ist, eingehen.

Befindet sich das Atom im feldfreien Raum, so ist die Wellenfunktion im Allgemeinen reellwertig. Es ist zu beachten, dass die Beziehung der Führungswellenfunktion ψ_G zur Lösungswellenfunktion ψ unbekannt ist, insbesondere weiß man nicht ob die Knoten der Führungswellenfunktion mit den Knoten der Lösungswellenfunktion übereinstimmen. Diese Bedingung ist uns sehr wichtig, da die Dichteverteilung $f(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R}, \tau)\psi_G(\vec{R})$ ihr Vorzeichen nicht ändern darf. Im Falle der Nichtübereinstimmung der Knoten beider Wellenfunktionen könnte ein Walker von einem Schritt zum Anderen auf die Knoten der Verteilungsfunktion stoßen und somit das Vorzeichen wechseln. Im Falle der sogenannten fixed-node-Näherung wäre dies unerlaubt, und der Walker würde bei einem solchen Schritt zurückgewiesen werden. Im Gegensatz dazu gibt es noch die released-node-Näherung in der die Verteilungsfunktion ihr Vorzeichen ändern darf. In diesem Fall wird die Führungswellenfunktion angepasst d.h. es wird von außen eingegriffen, so dass sich das Vorzeichen von f effektiv doch nicht ändert [2].

Bei Anwesenheit des Magnetfeldes wird die Wellenfunktion im Allgemeinen komplex. Sowohl die Lösungswellenfunktion als auch die Führungswellenfunktion können in Betrag und Phase aufgespalten werden:

$$\psi(\vec{R}, \tau) = |\psi(\vec{R}, \tau)|e^{i\phi(\vec{R})} \quad (4.58)$$

$$\psi_G(\vec{R}) = |\psi_G(\vec{R})|e^{i\phi_G(\vec{R})}. \quad (4.59)$$

Man führt als Verallgemeinerung der fixed node-Näherung, die fixed phase-Näherung [3]. Möchte man auch hier die Bedingung $f(\vec{R}, \tau) \geq 0$ für die Verteilungsfunktion erfüllen, so muss diese in folgender Form geschrieben werden:

$$f(\vec{R}, \tau) = \psi^*(\vec{R}, \tau)\psi(\vec{R}) = |\psi(\vec{R}, \tau)||\psi_G(\vec{R})|e^{i(\phi_G(\vec{R})-\phi(\vec{R}))} \quad (4.60)$$

Die Bedingung $f \geq 0$ ist erfüllt, wenn die Phasen der Funktionen übereinstimmen

$$\phi_G(\vec{R}) = \phi(\vec{R}). \quad (4.61)$$

Die Quantenkraft $\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}\psi_G(\vec{R})}{\psi_G(\vec{R})}$ ist, im Falle einer komplexen Wellenfunktion

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}|\psi_G(\vec{R})|}{|\psi_G(\vec{R})|} + i\vec{\nabla}\phi_G. \quad (4.62)$$

Den zusätzlichen Term der Quantenkraft, der durch die Phase zustande kommt, vernachlässigen wir als Teil der fixed-node-Näherung. Somit bleibt nur der Betragsteil übrig:

$$\tilde{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}|\psi_G(\vec{R})|}{|\psi_G(\vec{R})|} \quad (4.63)$$

Es lässt sich zeigen, dass sich die Quantenkraft dann auch schreiben lässt als

$$\vec{F}(\vec{R}) = \text{Re} \left(\frac{\vec{\nabla}\psi_G(\vec{R})}{\psi_G(\vec{R})} \right). \quad (4.64)$$

Die lokale Energie E_L , die in der Verzweigungsrate enthalten ist, wird bei komplexwertigen Wellenfunktion komplexwertig.

Aus

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}')-E_T]} \quad (4.65)$$

mit

$$E_L = \text{Re}E_L + i\text{Im}E_L \quad (4.66)$$

folgt also

$$\begin{aligned} \tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}, \tau) &= e^{-\Delta\tau[\text{Re}E_L(\vec{R}')-i\text{Im}E_L-E_T]} \\ &= e^{-\Delta\tau[\text{Re}E_L(\vec{R}')-E_T]} e^{i\Delta\tau\text{Im}E_L(\vec{R}')} \\ &= e^{-\Delta\tau[\text{Re}E_L(\vec{R}')-E_T]} \cdot \varphi(\vec{R}', \Delta\tau) \end{aligned} \quad (4.67)$$

Der Term $\varphi(\vec{R}', \Delta\tau) = e^{-\Delta\tau[\text{Re}E_L(\vec{R}')-E_T]}$ ist der Phasenfaktor, trennt man ihn vorerst ab, so läuft die Simulation im reellen Raum. Bei der Berechnung der lokalen Energien kommt der Phasenfaktor nochmal zum Einsatz, und zwar in der Form des komplexen Gewichtungsfaktors Υ mit

$$\Upsilon(s) = \prod_{i=1}^s \varphi(i), \quad (4.68)$$

wobei bei jedem Schritt s , den der Walker tätigt, die Phaseninformation $\varphi(i)$ gesammelt wird.

4.1 Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen für Eisenionen

Eisen ist als Element das letzte Produkt das durch normale Kernfusion entstehen kann. Es kann daher in verschiedenen Ionisationsstufen in der Atmosphäre von magnetisierten Neutronensternen auftreten. Aus diesem Grund wurden in den Vorläuferarbeiten

auch die Grundzustandsenergien von Eisenionen berechnet. In der Dissertation von M.Klews [11] werden in der Tabelle 5.8 die Grundzustandsenergien von Eisenionen bei 5 verschiedener Magnetfeldstärken angegeben. Diese Werte wurden von uns mit dem parallelen HFFEM-Code reproduziert. Das Ziel war es, diese Werte mit der DQMC-Methode zu verbessern.

Das HFFEM-Programm hat drei Ausgabedateien; In der Datei `OUTPUT` befinden sich die für das Programm relevanten Ergebnisse wie z.B. die Einteilchenenergien der Elektronen in der jeweiligen Iteration. Die Datei mit dem Namen `psis.dat` beinhaltet die Einteilchenwellenfunktionen, die mit Gnuplot geplottet werden können. Die für das DQMC-Programm relevanten Informationen befinden sich in der Datei `koeffs.dat`. Diese beinhaltet die B-Spline-Entwicklungskoeffizienten der Einteilchenwellenfunktionen, die als die Führungswellenfunktionen $\psi_G(\vec{r})$ verwendet werden.

Der Unterschied zu den durchgeführten DQMC-Simulationen liegt darin, dass diese nicht auf einem HLRS-Rechen-Cluster, sondern verteilt auf normale Instituts-PC-s durchgeführt wurden. Das ist dank der Parallelisierung mittels MPI-Routinen machbar. Diese verteilt die Aufgaben auf mehrere Rechner im Netzwerk und sorgt für die Kommunikation zwischen den einzelnen Prozessen. Das Kompilieren eines DQMC-Quellcodes (hier in der Datei `dqmc_par.f` mit MPI erfolgt mit dem Befehl

```
mpif77 dqmc_par.f -o dqmc_par_N
```

wobei `dqmc_par_N` die zu erstellende ausführbare Datei und N die Elektronenanzahl ist.

Das Starten des Jobs erfolgt durch die Eingabe des Befehls

```
mpirun -host tmp2 -np 4 nice -n 19 ./dqmc_par_N
: -host w150b -np 3 nice -n 19 ./dqmc_par_N
: -host w346a -np 4 nice -n 19 ./dqmc_par_N
: -host w152a -np 2 nice -n 19 ./dqmc_par_N
```

Dabei bezeichnen `tmp2`, `w150b`, `w346a`, `w152b` die einzelnen Rechner und der Befehl `nice -n 19` teilt dem Rechenjob minimale Priorität für den Fall, dass die jeweiligen Rechner während der DQMC-Simulation von anderen Institutsmitgliedern verwendet werden. Der wichtige Teil des Befehls ist `-np 3`, die Zahl steht dabei für den Anzahl der Prozesse, die an einem Rechner gestartet werden. Im Laufe der Simulation kommunizieren die einzelnen Prozessoren untereinander, dabei findet eine Mittelung der Energien der einzelnen Blöcke statt. Da der DQMC-Quellcode für einen Rechencluster geschrieben ist, auf dem alle Prozessoren die gleiche Taktgeschwindigkeit haben ist es beim Übergang zu einem heterogenen System wie hier wichtig, das Abarbeiten einzelner Blöcke zu synchronisieren, damit die Statistik bei der Energiemittelung nicht verfälscht wird.

Die Anzahl der Prozesse die einem Rechner zugeteilt werden ist hier proportional zur Prozessorgeschwindigkeit; dabei wurde die Taktfrequenz als geschwindigkeitsrelevant

genommen, da keine Informationen über die Flopzahl vorliegen.

Für die Grundzustände der Fe^{22+} , Fe^{14+} und Fe^{6+} und die beiden Neutronensternmagnetfeldstärken $B=10^8\text{T}$ und $B=5\cdot 10^8\text{T}$ zeigen die Abbildungen 4.1-4.6 den typischen Verlauf der in dieser Arbeit durchgeführten Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Rechnung für Ionen. Die vollständige Simulation durchläuft drei Stadien. In den ersten 10 Blöcken wird, ausgehend von der als Führungswellenfunktion eingespeisten Lösung des HFFEM-Verfahren eine Variation-Quanten-Monte-Carlo-Rechnung durchgeführt. Diese erniedrigt bereits beträchtlich den ursprünglichen HFFEM-Energiewert. In den nächsten 100 Blöcken wird, mit dem VQMC-Wert als Startwert für die Teilchenenergie und der unveränderten HFFEM-Wellenfunktion als Führungswellenfunktion, eine fixed-phase-DQMC-Simulation durchgeführt. Diese führt erneut zu einem deutlich erniedrigten Energiewert für die mittlere Blockenergie. In den letzten 100 Blöcken erfolgt eine released-phase-DQMC-Simulation, die den Mittelwert der Blockenergie noch einmal geringfügig ($\sim 0.1\%$) absenkt. Diese relativ kleine Differenz deutet darauf hin, dass die Führungswellenfunktion die Phase der korrekten Grundzustandswellenfunktion bereits sehr gut reproduziert.

Die in den Abbildungen 4.1 und 4.6 erkennbaren Fluktuationen der individuellen Blockenergien sind ein typisches Merkmal von DQMC-Simulationen. Man erkennt aber auch, dass die Mittelwerte der Blockenergien schnell zu konstanten Werten konvergieren.

Die Tabellen 4.1 und 4.1 fassen die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten DQMC-Simulationen für die Grundzustandsenergien der Eisenionen in allen Ionisationsstufen (beginnend beim heliumartigen Ion) bei den Neutronensternmagnetfeldern $B=10^8\text{T}$ und $B=5\cdot 10^8\text{T}$ zusammen (Spalte RP-DQMC). Die in adiabatischer Näherung erhaltenen Energiewerte sind zum Vergleich in der Spalte HFFEM angegeben. Die Tabelle gibt auch die absoluten und relativen Differenzen der Energiewerte in adiabatischer Näherung zu denen der RP-DQMC-Rechnung an $((E_{HFFEM}-E_{DQMC})/E_{DQMC})$. Die in den Tabellen 4.1 und 4.1 aufgelisteten Ergebnisse stellen die genauesten Werte der Grundzustandsenergien von Eisenionen in allen Ionisationsstufen in Neutronensternmagnetfeldern dar, die in der Literatur gegenwärtig verfügbar sind.

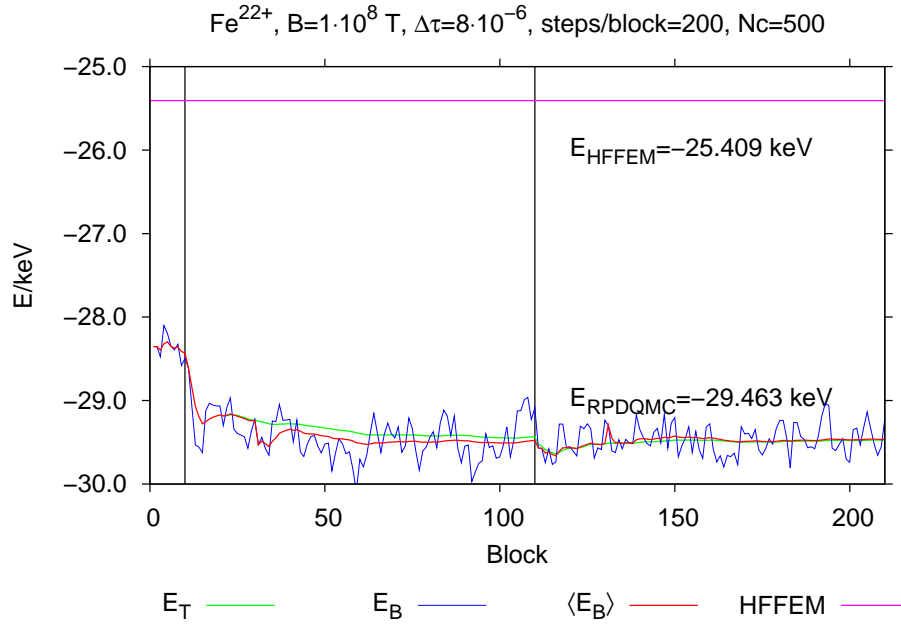


Abbildung 4.1: Verlauf der Blockenergie E_B und der gemittelten Blockenergie $\langle E_B \rangle$ in einer DQMC-Simulation für Eisenion Fe^{22+} im Neutronensternmagnetfeld der Stärke $B=10^8$ T. Die Simulation verläuft in drei Teilen, getrennt durch senkrechte Linien; in den Blöcken 1-10 ist das VQMC-Verfahren dargestellt, dieses erniedrigt bereits den durch die waagerechte Linie dargestellten HFFEM-Energiewert. Block 11-110 stellt die fixed-phase-DQMC-Simulation dar, die den VQMC-Energiewert im Prozentbereich verbessert. Blöcke 111-210 zeigen den Verlauf der released-phase-DQMC-Simulation, die Energiewert der fixed-phase-DQMC um etwa 0.1% verbessert. In jedem Block wurde mit insgesamt 200 Walkern, jeweils 200 Schritte gemacht, mit dem Zeitabstand von $\Delta\tau = 8 \cdot 10^{-8}$.

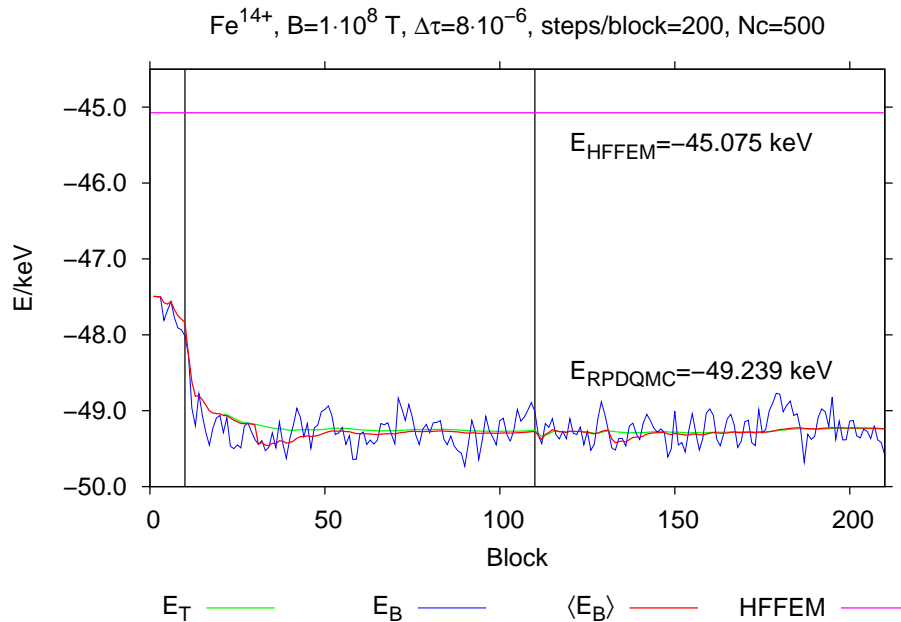


Abbildung 4.2: Gleich wie in der Abbildung 4.1 für ein Eisenion Fe^{14+} .

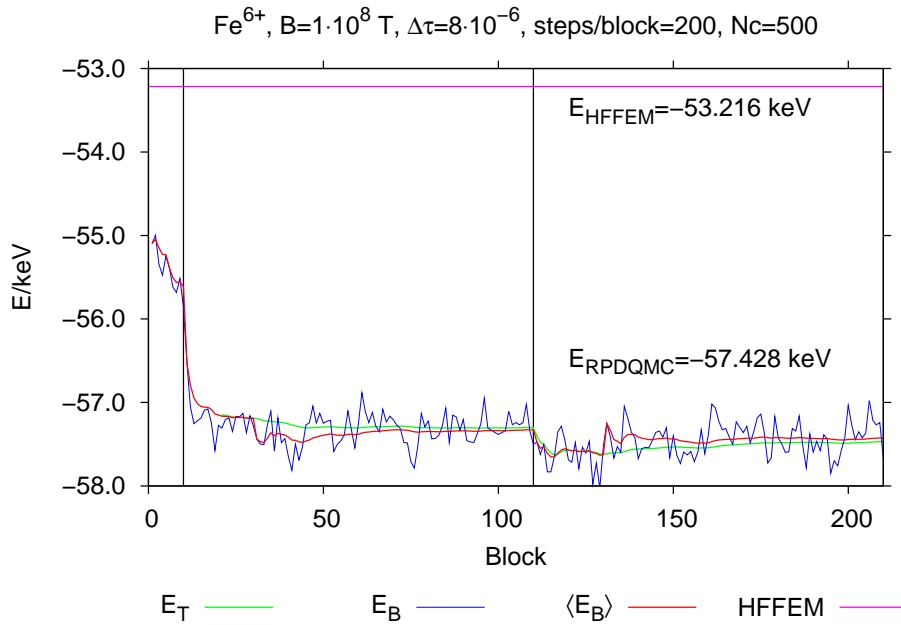


Abbildung 4.3: Gleich wie in den Abbildungen 4.1 und 4.2 für ein Eisenion Fe^{6+} .

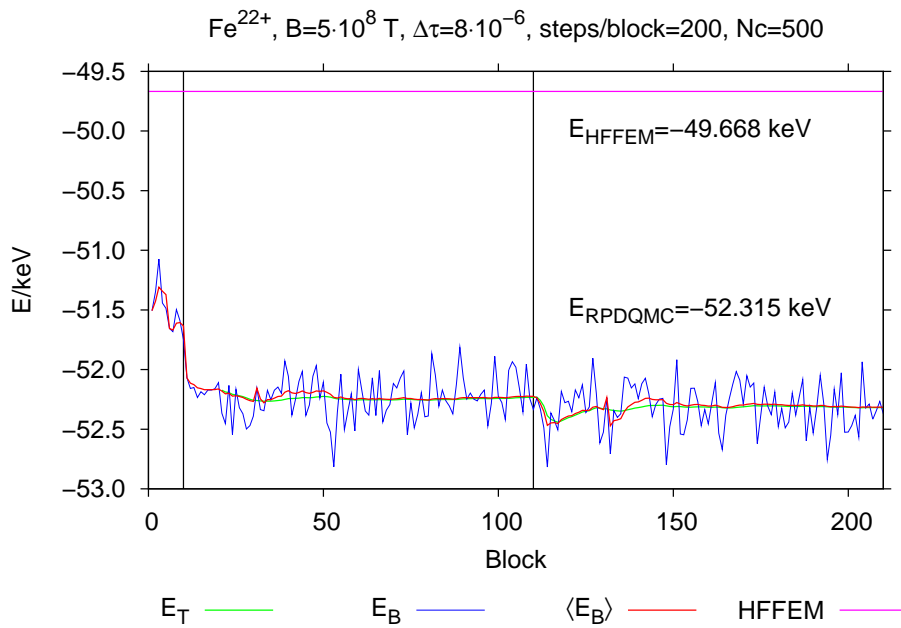


Abbildung 4.4: Gleich wie in den Abbildungen 4.1-4.3 für ein Eisenion Fe^{14+} im Neutronensternmagnetfeld der Stärke $B=5 \cdot 10^8$ T.

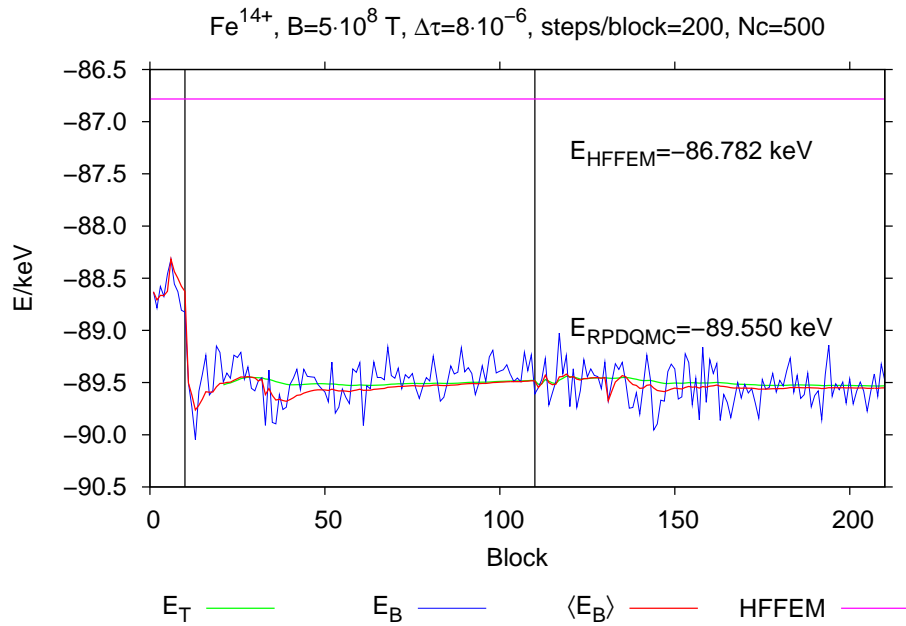


Abbildung 4.5: Gleich wie in der Abbildung 4.4 für ein Eisenion Fe^{14+} .

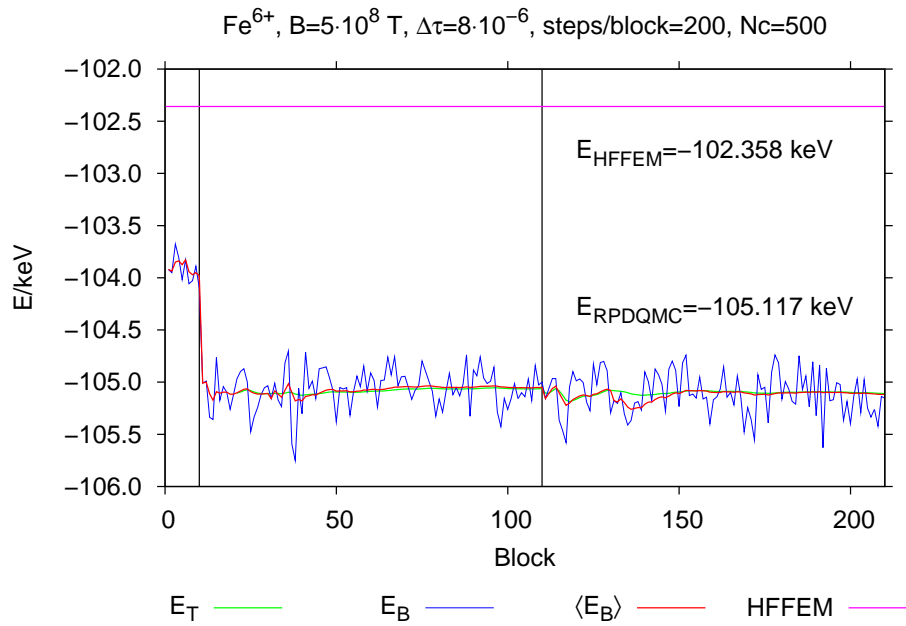


Abbildung 4.6: Gleich wie in den Abbildungen 4.4 und 4.5 für ein Eisenion Fe^{6+} .

Anz. e^-	HFFEM	RP-DQMC	$\Delta E [eV]$	$\Delta E (\%)$
2	-16667	-20518	3851	18.77
3	-21465	-25501	4036	15.82
4	-25409	-29463	4054	13.76
5	-28897[1]	-32983	4086	12.38
6	-32117[1]	-36229	4112	11.35
7	-34909[1]	-39038	4129	10.57
8	-37362[1]	-41554	4192	10.08
9	-39558[2]	-43765	4207	9.61
10	-41620[2]	-45791	4171	9.11
11	-43449[2]	-47579	4130	8.68
12	-45075[2]	-49239	4164	8.45
13	-46521[2]	-50724	4203	8.28
14	-47869[3]	-52134	4265	8.18
15	-49066[3]	-53291	4225	7.92
16	-50121[3]	-54283	4162	7.66
17	-51047[3]	-55216	4169	7.55
18	-51865[4]	-55970	4105	7.33
19	-52594[4]	-56805	4211	7.41
20	-53216[4]	-57428	4212	7.33
21	-52737[4]	-57999	5262	9.07
22	-54166[4]	-58401	4235	7.25
23	-54508[4]	-58754	4246	7.22
24	-54783[5]	-59003	4220	7.15
25	-54982[5]	-59151	4169	7.04
26	-55109[5]	-59365	4256	7.17

Tabelle 4.1: Grundzustandsenergien in eV für Eisenionen in allen Ionisationsstufen (von heliumartig bis neutral) für $B=10^8 T$. HFFEM: Energien in adiabatischer Näherung, die Zahl in der eckigen Klammer gibt an wieviele Elektronen sich im $\nu = 1$ -Zustand befinden; RP-DQMC: Energien der released-phase-DQMC-Simulation in dieser Arbeit. Die Absenkung des RP-DQMC Wertes gegenüber dem HFFEM-Wert ist absolut und relativ angegeben.

Anz. e^-	HFFEM	RP-DQMC	ΔE [eV]	ΔE (%)
2	-32163	-34503	2340	6.78
3	-41738	-44267	2529	5.71
4	-49668	-52315	2647	5.06
5	-56460	-59141	2681	4.53
6	-62393	-65079	2686	4.12
7	-67636	-70362	2726	3.87
8	-72306	-75047	2741	3.65
9	-76486	-79250	2764	3.48
10	-80239	-82992	2753	3.31
11	-83614	-86375	2761	3.19
12	-86782[1]	-89550	2768	3.09
13	-89633[1]	-92401	2768	2.99
14	-92182[1]	-94979	2797	2.94
15	-94454[1]	-97238	2784	2.86
16	-96472[1]	-99260	2788	2.80
17	-98254[1]	-101061	2807	2.77
18	-99817[1]	-102641	2824	2.75
19	-101175[1]	-103998	2823	2.71
20	-102358[2]	-105117	2759	2.62
21	-103386[2]	-106193	2807	2.64
22	-104240[2]	-107076	2836	2.64
23	-104931[2]	-107698	2767	2.56
24	-105469[2]	-108258	2789	2.57
25	-105867[2]	-108701	2834	2.60
26	-106134[2]	-109078	2944	2.69

Tabelle 4.2: Grundzustandsenergien in eV für Eisenionen in allen Ionisationsstufen (von heliumartig bis neutral) für $B=5 \cdot 10^8 T$. HFFEM: Energien in adiabatischer Näherung, die Zahl in der eckigen Klammer gibt an wieviele Elektronen sich im $\nu = 1$ -Zustand befinden; RP-DQMC: Energien der released-phase-DQMC-Simulation in dieser Arbeit. Die Absenkung des RP-DQMC Wertes gegenüber dem HFFEM-Wert ist absolut und relativ angegeben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden zur numerischen Berechnung von atomaren Zuständen in extrem starken Magnetfeldern, wie sie auf Neutronensternen vorkommen, vorgestellt.

Das erste Verfahren ist das Hartree-Fock-Verfahren, ein Näherungsverfahren, das auch in anderen Bereichen der Atomphysik benutzt wird. Das Verfahren wurde dem vorliegenden Problem angepasst. Dabei ist man von der adiabatischen Näherung ausgegangen, d.h. die zum Magnetfeld transversale Bewegung der Elektronen ist auf den Landaugrundzustand beschränkt. Ein Übergang von der Kugelsymmetrie zur Zylindersymmetrie ist zur Problemlösung erforderlich. Die zum Magnetfeld parallele z -Achse wurde in finite Elemente aufgeteilt, die longitudinalen $P_i(z)$ Wellenfunktionen wurden mit Hilfe der B-Spline-Interpolation dargestellt. Unter Beachtung der Randbedingungen können die Hartree-Fock-Gleichungen in jedem finiten Element numerisch separat gelöst werden. Die Anzahl der finiten Elemente ist variabel, typischerweise genügen 15 bis 25 Elemente.

Ein großer Teil der Arbeit wurde dem Initialisierungsproblem eingeräumt. Dabei wurde nach einer Möglichkeit der Automatisierung der Angabe von Startwellenfunktionen, gesucht. Deren geschickte physikalische Wahl ist entscheidend für das Konvergenzverhalten des Programms. Man fand heraus, dass sich unter kleineren Einschränkungen die eindimensionalen Wasserstoffwellenfunktionen im feldfreien Raum oder in extrem starken Magnetfeldern besonders gut als Startwellenfunktionen für die Behandlung des Problems eignen. Die Einschränkungen sind bei der Berechnung von angeregten Zuständen von Vielelektronenatomen zu berücksichtigen: Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, bei einer Vielzahl der möglichen Konfigurationen, lässt sich von vornerein nicht abschätzen.

Die Miteinbeziehung von höheren Landauzuständen ist notwendig, um die Genauigkeit der HF-Lösung bei kleineren Magnetfeldstärken und größeren Atomen zu erhöhen. Die höheren Landauzustände wurden zur Berechnung der Fockmatrix im Rahmen der Hartree-Fock-Roothaan-Rechnung verwendet. Dabei wurden im Rahmen dieser Arbeit die Ein- und Zweiteilchenpotentiale, für beliebige Landauzustände, programmiert. Ein Vergleich mit Literaturwerten wurde durchgeführt.

Fortran 77 und Fortran 90 wurden als Programmiersprachen gewählt. Dabei ist auch eine parallele Version des Programmcodes vorhanden, die die Rechengeschwindigkeit erhöht, indem sie die einzelnen Rechenprozesse auf verschiedenen Prozessoren verteilt. Dies

ist mit Hilfe von MPI-Befehlen möglich. Der maximale Speed-up liegt vor, wenn die Anzahl der Prozessoren gleich dem Anzahl der Elektronen ist. Der Nachrichtenaustausch, der nach jedem Iterationsschritt stattfindet, ist nicht groß, was eine Benutzung des Programmcodes ohne große Einbußen in der Rechengeschwindigkeit auch in langsameren Netzwerken möglich macht.

Die zweite Methode, die in dieser Arbeit benutzt wurde, ist die Diffusions.Quanten-Monte-Carlo-Methode. Diese berechnet statistisch mit Hilfe des Quanten-Monte-Carlo-Algorithmus die Grundzustandsenergien von Vielteilchenatomen in Neutronensternmagnetfeldern. Die Methode benutzt als Eingangsparameter (Führungswellenfunktionen) die Lösungen der Hartree-Fock-Methode in adiabatischer Näherung.

Das DQMC-Verfahren ist Rechenintensiver als das HFFEM-Verfahren und ist auf die Benutzung der Höchstleistungsrechner angewiesen. Der große Vorteil des DQMC-Verfahrens ist die Genauigkeit, da es nicht die adiabatische Näherung benutzt. Hier besteht die Möglichkeit der Überprüfung der Energiewerte des HFFEM-Verfahrens durch das DQMC-Verfahren. Dies wurde am Beispiel von Eisenionen in zwei verschiedenen Magnetfeldstärken gemacht, die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.1 und 4.1 zusammengefasst.

5.2 Ausblick

Die bisherigen Rechnungen wurden nur für die Grundzustandsenergien der Vielteilchenatomem durchgeführt. Sowohl das HFFEM- als auch das DQMC-Verfahren eignen sich grundsätzlich für die Berechnung der angeregten Zustände. Die automatisierte Wahl der Startwellenfunktionen wird eine schnelle Berechnung von verschiedenen atomaren Zuständen ermöglichen und durch das Miteinbeziehen der angeregten Landauzuständen wird die Genauigkeit des HFFEM-Verfahrens steigen.

Literaturverzeichnis

- [1] A.A.Sokolow ; I.M. Ternow. *Synchrotron Radiation*. 1968.
- [2] B. L. Hammond; William A. Jr. Lester; Peter J. Reynolds. Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry. *World Scientific*, 1994.
- [3] F. Bolton. Fixed-phase quantum Monte Carlo method applied to interacting electrons in a quantum dot. *Phys. Rev. B* 54, 1995.
- [4] C. J. Umrigar; M. P. Nightingale; K. J. Runge. A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors. *J. Chem. Phys.* 99, 1993.
- [5] D. Engel. *Numerische Methoden für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2007. in Bearbeitung.
- [6] H. Ruder; G. Wunner; H. Herold; F. Geyer. *Atoms in strong magnetic fields*. Springer Verlag, 1994.
- [7] Harald Friedrich. *Theoretical Atomic Physics*. Springer Verlag.
- [8] Landau; Lifshitz. *Quantum Mechanics*. Pergamon, 1958.
- [9] Larry K. Haines; David H. Roberts. One-Dimensional Hydrogen Atom. *American Journal of Physics*, 23 June 1968.
- [10] Matthew D. Jones; Gerardo Ortiz; David M. Ceperley. Released-phase quantum Monte Carlo method. *Phys. Rev. E* 55, 1997.
- [11] Matthias Klews. *Diskretisierungsverfahren zur Untersuchung von Atomen in zeitabhängigen elektrischen Feldern und in extrem starken Magnetfeldern*. PhD thesis, Fakultät für Mathematik und Physik der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, 2003.
- [12] N. Metropolis; A. W. Rosenbluth; M. N. Rosenbluth; A. H. Teller; E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* 21, 1953.
- [13] N. Metropolis; S. Ulam. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Assoc.* 44, 1949.
- [14] P. Faßbinder. *Diskretisierungsverfahren zur Untersuchung von Atomen in äusseren Feldern weisser Zwerge und der Dynamik von Wellenpaketen*. PhD thesis, Uni Tübingen, 1997.

- [15] P. Pröschel; W. Rösner; G. Wunner; H. Herold. Hartree-Fock calculations for atoms in strong magnetic fields: I: energy levels of two-electron systems. *Journal of physics B*, 9 Feb. 1982.
- [16] Steffen Bücheler. *Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für Vielelektron-Atome in Neutronensternmagnetfeldern*. PhD thesis, 1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart, 2007.
- [17] H. F. Trotter. On the Product of Semi-Groups of Operators. *Proc. Am. Math. Soc.* 10, 1959.
- [18] V.Canuto; C. Kelly. Hydrogen Atom in intense magnetic field. *A. Space. Sci.* 17 277, 1972.
- [19] V.Canuto; J.Ventura. *Quantizing Magnetic Fields in Astrophysics*. Fundamentals of Cosmic Physics, 1977 Vol. 2, 1977.
- [20] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5. Quantenmechanik Teil 2: Methoden und Anwendungen*. Verlag Zimmermann-Neufang, 1953.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Herrn Prof. Dr. Günter Wunner der mir die Möglichkeit gegeben hat mich mit diesem interessantem Thema zu beschäftigen. Für die hervorragende Betreuung, sowie viele hilfreiche Anregungen.
- Herrn Prof. Dr. Hanns Ruder für die Übernahme des Mitberichts.
- Dirk Engel für die kontinuierliche Betreuung der Arbeit und die schnelle und kompetente Beantwortung aller Fragen.
- Herrn Steffen Bücheler, der es mir erlaubt hat die Früchte seiner Arbeit zu ernten und sich auch stets hilfsbereit gezeigt hat.
- Herrn Prof. Dr. Jörg Main, Holger Cartarius und Tomaž Fabčič, die trotz eigener Aufgaben immer genug Zeit für mich hatten.
- Nicht zuletzt gilt der besondere Dank meiner Mutter, Andja Prskalo, ohne sie wäre so einiges nicht möglich gewesen.

