

Der numerische Multiconfiguration Self-Consistent Field – Ansatz für Atome

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
der Fakultät für Chemie
an der Universität Bielefeld

von
Johannes Stiehler

Dezember 1995

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Die Elektronenstruktur von Atomen	7
2.1	Die Eigenschaften des Hamiltonoperators	7
2.2	Der Ansatz für die Wellenfunktion	9
2.3	Matrixelemente zwischen CSFs	11
2.4	Der Aufbau von Konfigurationszustandsfunktionen	14
2.4.1	Einfache Anwendung der Drehimpulskopplung	15
2.4.2	Allgemeine Formulierung der <i>LS</i> -Kopplung	17
2.5	Nutzung der Integralsymmetrie	19
2.6	Bestimmung der CI-Koeffizienten	21
2.7	MCSCF-Ansatz mit Zustandsgewichtung	22
2.8	Entwicklung der Orbitalgleichungen	23
2.9	Ansätze zur Lösung des MCSCF-Problems	25
3	Numerische Methoden I	27
3.1	Die Wahl des Gitters	27
3.2	Die Randwerte der Schalenfunktionen	28
3.3	Berechnung der Radialintegrale	30
3.4	Kontrolle des Cusp-Wertes	33
3.5	Die Berechnung der Zweielektronenpotentiale	34
3.6	Die Lösung der Fock-Gleichungen	37
3.6.1	Die inhomogene Formulierung	37
3.6.2	Lösungsverfahren für die inhomogene Formulierung	39
3.6.3	Die homogene Formulierung	47
3.6.4	Lösungsverfahren für die homogene Formulierung	47
3.7	Orthogonalisierung	49
3.8	Beschleunigung der SCF-Konvergenz	50
3.9	Startfunktionen	51
3.9.1	RHF-Funktionen	51
3.9.2	Korrelierende Funktionen	52
3.9.3	Interpolation	53
4	MCSCF-Entwicklung für Atome im elektrischen Feld	55
4.1	Die Berechnung des Energieerwartungswertes	56
4.2	Erzeugung der CSFs	60
4.3	Formulierung der MCSCF-Gleichungen	60

5	Numerische Methoden II	63
5.1	Lösung der Fock-Gleichungen	63
5.2	Orthogonalisierung und Konvergenzbeschleunigung	66
5.3	Bestimmung von Startfunktionen	67
6	Relativistische MCSCF-Entwicklung	69
6.1	Der relativistische MCSCF-Ansatz	70
6.2	Die Entwicklung der Matrixelemente	73
6.3	Die Darstellung der CSFs	76
7	Ergebnisse und Diskussion	79
7.1	Das MCSCF-Programm für Atome im feldfreien Raum	79
7.1.1	Die Bestimmung der numerischen Genauigkeit	80
7.1.2	Die Abhängigkeit vom Gitterparameter b	83
7.1.3	Verbesserte SCF-Konvergenz für angeregte Zustände	84
7.1.4	Das Lösungsverfahren für homogene Fock-Gleichungen	86
7.2	Interpretation eines Plasmaspektrums von Gallium	87
7.3	Das MCSCF-Programm für Atome im elektrischen Feld	91
7.3.1	Die Bestimmung der numerischen Genauigkeit	92
7.3.2	Die Wahl der Parameter b und ℓ_{max}	92
7.3.3	Feldstärkenabhängige Konvergenzprobleme	95
7.4	Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten	96
7.4.1	RHF-Ergebnisse für He bis Kr	97
7.4.2	MCSCF-Ergebnisse für kleine Atome	100
7.5	Das relativistische Strukturfaktorprogramm	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Anhang	113
A	Ursprungskorrekturen	113
A.1	Ursprungskorrektur für die Zweiteilchenpotentiale	113
A.2	Ursprungskorrektur für die Fock-Gleichungen	114
B	Herleitungen für den relativistischen Ansatz	117
B.1	Der Dirac-Operator in Kugelkoordinaten	117
B.2	Eigenfunktionen des Dirac-Operators	119
B.3	Entwicklung der Einelektronenintegrale	122
B.4	Entwicklung der Zweielektronenintegrale	124
C	Beschreibung der MCSCF-Programme	129
C.1	Das Programm für Atome im feldfreien Raum	129
C.2	Das Programm für Atome im elektrischen Feld	137
	Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Werner Heisenberg:

„Wenn die innere Struktur der Atome einer anschaulichen Beschreibung so wenig zugänglich ist, wie Sie sagen, wenn wir eigentlich keine Sprache besitzen, mit der wir über diese Struktur reden könnten, werden wir dann die Atome überhaupt jemals verstehen?“

Niels Bohr:

„Doch. Aber wir werden dabei gleichzeitig erst lernen, was das Wort *verstehen* bedeutet.“

Werner Heisenberg, *Der Teil und das Ganze* [1]

Schon in den ersten Jahren der Quantenmechanik haben Naturwissenschaftler die Frage nach der Struktur der Atome gestellt. Die Antwort sollte nicht nur die Eigenschaften der Atome erklären, sie wurde auch als Schlüssel zum Verständnis des Aufbaus der Materie angesehen.

In der oben zitierten Frage von Werner Heisenberg klingt an, welche enorme Aufgabe die Klärung der Atomstruktur bedeutete. Die Antwort, die Niels Bohr in dem 1922 geführten Gespräch findet, gibt einen Ausblick auf die rasante Entwicklung der Elektronenstrukturtheorie und deren Bedeutung für die Naturwissenschaft.

Meilensteine auf dem Weg des *Verstehens* waren die Formulierung der nichtrelativistischen und der relativistischen Wellengleichung von Schrödinger [2–4] bzw. Dirac [5,6] sowie der Lösungsansatz für Mehrelektronensysteme im Rahmen der Näherung für unabhängige Teilchen von Hartree [7] und dessen Erweiterung für Fermionensysteme von Fock [8,9]. Diese Arbeiten bilden das mathematische Fundament der *self-consistent field* Methode (SCF) bei der die Wellenfunktion eines N -Elektronen-Atoms durch *eine* Konfigurationsfunktion, ein antisymmetrisches Produkt von Einteilchenfunktionen dargestellt wird. Die Entwicklung dieses Ansatzes nach dem Variationsprinzip führt zu separaten Gleichungen für alle Einteilchenfunktionen. Diese Gleichungen beschreiben die Bewegung der Elektronen unabhängig von der Position der anderen Elektronen in deren gemitteltem Feld. Da das Feld von den Einteilchenfunktionen abhängt, erfolgt die Lösung dieser Gleichungen mit einem iterativen Verfahren.

Im Rahmen der SCF-Methode war es erstmals möglich Rechnungen für

Mehrelektronen-Atome durchzuführen und einen Einblick in ihre Struktur zu erhalten [10–13]. In Verbindung mit den von Roothaan [14,15] entwickelten Ansätzen zur Darstellung molekularer Einteilchenfunktionen mit Basissätzen wurde die SCF-Methode auch zum Fundament der Elektronenstrukturrechnungen für Moleküle.

Der *Multiconfiguration Self-consistent field* Ansatz ist eine Verallgemeinerung der SCF-Theorie. Er berücksichtigt die für eine exakte Beschreibung der elektronischen Struktur wichtige Korrelation der Elektronenbewegung durch die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI). D. h. die Wellenfunktion wird in einer Basis von Konfigurationsfunktionen entwickelt und durch Optimierung der Entwicklungskoeffizienten nach dem Variationsprinzip bestimmt. Im Rahmen der CI-Entwicklung läßt sich bei Verwendung einer unendlichen Zahl von Konfigurationen die exakte elektronische Wellenfunktion des Systems bestimmen. Der grundlegende Gedanke des MCSCF-Verfahrens ist es, nicht nur die Koeffizienten sondern auch die Einteilchenfunktionen der Konfigurationsfunktionen zu optimieren, um damit das bestmögliche Ergebnis in einer notwendigerweise begrenzten Konfigurationsentwicklung zu ermitteln. Erste Rechnungen mit diesem in den dreißiger Jahren skizzierten Ansatz [16] wurden von Hartree et al. [17] und Jucys [18] an Atomen durchgeführt. Mit der Entwicklung der Computertechnik nahm das Interesse am MCSCF-Ansatz in den sechziger und siebziger Jahren deutlich zu. Neben der allgemeinen Formulierung [19,20] erfolgte vor allem die Einbindung des Ansatzes in Basisfunktionsmethoden und die Berechnung erster Ergebnisse für Moleküle [21]. Dank der Entwicklung neuer effizienter Optimierungstechniken zählen auf dem MCSCF-Ansatz basierende Programme im Bereich der Basisfunktionsmethoden heute zu den Standardverfahren der Quantenchemie [22–24].

Im Bereich der Atomstrukturtheorie wurde die MCSCF-Methode ebenfalls erfolgreich weiterentwickelt. Durch Anwendung der von Racah [25–28] eingeführten Tensoralgebra gelang es sowohl für den nichtrelativistischen [29,30] als auch für den relativistischen [31] MCSCF-Ansatz allgemeine Formeln für die im Rahmen der Zentralfeldnäherung analytisch ausführbare Winkelintegration zu entwickeln und damit Programme zur Berechnung der Strukturparameter für Atome zu schreiben. Basierend auf diesen Verfahren sowie auf den Implementierungen der numerischen SCF-Methoden von Hartree [12] und Desclaux [32] formulierten Froese Fischer [33–36] und Grant et al. [37–39] MCSCF-Programme zur nichtrelativistischen bzw. relativistischen Beschreibung von Atomen.

Die numerische Darstellung der Einteilchenfunktionen hat den Vorteil, daß sie eine allgemeine Variation und damit die Bestimmung optimaler Funktionen ermöglicht. Deshalb führen numerische MCSCF-Methoden im Vergleich zu Basisfunktionsmethoden, die nur eine eingeschränkte Variation zulassen, zu genaueren Ergebnissen. Im Rahmen der Zentralfeldnäherung ist ihre Anwendung aber auf Systeme mit sphärischer Symmetrie beschränkt. Um den Vorteil

der numerischen Methoden auch für Probleme nichtsphärischer Symmetrie nutzbar zu machen, wurde von Tobin und Hinze [40] 1979 ein erweiterter numerischer MCSCF-Ansatz vorgeschlagen. In diesem Ansatz werden die Einteilchenfunktionen über eine Einzentrenentwicklung mit mehreren numerischen Funktionen dargestellt. Sie lassen sich damit auch zur Beschreibung von Atomen in externen Feldern und von linearen Molekülen verwenden. Der Ansatz wurde zunächst zur Berechnung von SCF-Wellenfunktionen für Atomen im statischen elektrischen Feld implementiert [41]. In der Folge wurden ein nichtrelativistisches MCSCF-Programm zur Berechnung von Atomen [42] und Formulierungen für die nichtrelativistische Beschreibung von zweiatomigen Molekülen sowie für die relativistische Beschreibung von Atomen veröffentlicht [43].

In dieser Arbeit werden die eben genannten numerischen MCSCF-Ansätze aufgegriffen und weiterentwickelt. Das von Hinze und Biegler-König [43,42] vorgestellte numerische MCSCF-Programm zur Berechnung von Atomen im feldfreien Raum wird durch die Verwendung effizienterer und stabilerer Algorithmen verbessert. Außerdem wird die Implementierung so erweitert, daß das Programm für allgemeine MCSCF-Probleme anwendbar wird.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird die in [43] skizzierte Methode zur allgemeinen Berechnung der relativistischen Strukturfaktoren neu formuliert und programmiert. Das entwickelte Programm und ein Teil der in der nichtrelativistischen Formulierung beschriebenen numerischen Methoden bilden die Grundlage für ein relativistisches Atomprogramm, das Thema zukünftiger Forschungsarbeiten sein wird.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung des numerischen MCSCF-Ansatzes für Atome in statischen elektrischen Feldern. Ausgehend von den Arbeiten von Tobin und Hinze [40] sowie Voegel et al. [41] werden sowohl die Bestimmungsgleichungen für die Strukturfaktoren als auch die numerischen Ansätze zur Lösung der MCSCF-Gleichungen formuliert. Mit der Implementierung dieser Verfahren wird erstmalig ein allgemeines numerisches MCSCF-Programm zur Berechnung von Atomen in statischen elektrischen Feldern vorgestellt.

Eine wichtige Anwendung der feldabhängigen Beschreibung von Atomen ist die Bestimmung von Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten. Diese Größen charakterisieren die feldabhängigen Eigenschaften und werden bei der Beschreibung der Elektron-Atom-Streuung, der optischen Eigenschaften von Materie und der Wechselwirkung zwischen Atomen benötigt [44–46]. Theoretische Ansätze zur Berechnung dieser Größen basieren auf der *coupled Hartree-Fock*-Methode [47,48] oder der *finite perturbation*-Methode [49].

Experimentelle Ergebnisse für Polarisierbarkeiten der atomaren Grundzustände sind nur für die Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Edelgase verfügbar. Die Polarisierbarkeiten der leichten Atome (bis Ca) wurden unter Verwendung von genauen Basisfunktionsmethoden zuverlässig bestimmt [50–53]. Außerdem gibt es einige experimentelle [54–60] und theoretische Resultate [61–68] für

angeregte Zustände von Cd, Hg sowie von Edelgasen und Erdalkalimetallen. Für angeregte Zustände der übrigen Elemente sowie für die Grundzustände der schwereren Atome (besonders der Übergangsmetallelemente) sind nur wenige Daten vorhanden. Die atomaren Hyperpolarisierbarkeiten sind zum größten Teil noch unbekannt [46].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ergebnisse für die Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten der Atome He bis Kr auf dem RHF-Niveau vorgestellt. Sie wurden mit Hilfe des numerischen MCSCF-Programms für Atome im elektrischen Feld mit der *finite perturbation*-Methode bestimmt. Außerdem werden erste MCSCF-Ergebnisse für diese Größen präsentiert.

Die Gliederung der Arbeit spiegelt die chronologische Entwicklung der aufeinander aufbauenden Programme wieder. Der allgemeine MCSCF-Ansatz wird im zweiten Kapitel am Beispiel des Atoms im feldfreien Raum vorgestellt. Im Rahmen der Zentralfeldnäherung wird der Energieerwartungswert entwickelt. Dabei wird detailliert auf die Darstellung der CSFs und die Berechnung der Strukturfaktoren eingegangen. Außerdem werden nach dem Variationsprinzip die Gleichungen zur Bestimmung der CI-Koeffizienten und der Schalenfunktionen aufgestellt und verschiedene Lösungsansätze diskutiert. Das dritte Kapitel beschreibt die verwendeten numerischen Verfahren und geht auf die für eine Lösung notwendigen Randbedingungen ein. Zusätzlich werden die neu entwickelten Lösungsmethoden für die Fock-Gleichungen erläutert.

In Kapitel vier wird die MCSCF-Formulierung im statischen elektrischen Feld entwickelt. Das fünfte Kapitel faßt die numerischen Verfahren zusammen, die bei der feldabhängigen Beschreibung eingesetzt werden. Kapitel sechs beschäftigt sich mit der Erweiterung des MCSCF-Ansatzes auf relativistische Systeme. Die Definition der relativistischen Strukturfaktoren wird erarbeitet und der Aufbau der CSFs im Rahmen der *jj*-Kopplung geschildert. In Kapitel sieben werden exemplarisch Ergebnisse der entwickelten Programme vorgestellt. Außerdem werden Anwendungen zur Interpretation eines Plasmaspektrums von Gallium und zur Berechnung der Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten präsentiert.

2. Die Elektronenstruktur von Atomen

Die Bewegung eines Atoms mit N Elektronen lässt sich in eine Translationsbewegung des Massenschwerpunktes und eine interne Bewegung relativ zum Massenschwerpunkt separieren. Für einen feldfreien Raum ist diese Separation exakt, der Beitrag der Translation geht als Konstante in die Gesamtenergie des Systems ein. Für die Wellenfunktion werden deshalb nur die Koordinaten der internen Bewegung berücksichtigt. Der Schwerpunkt des Systems liegt auf Grund des großen Massenunterschiedes in sehr guter Näherung am Ort des Kernes, der Ursprung des Koordinatensystems für die Beschreibung der relativen Bewegung kann deshalb am Kern fixiert werden. Im folgenden werden die Ansätze zur quantenmechanischen Beschreibung der internen Elektronenbewegung entwickelt. Eine kurze Beschreibung der bisher genannten Grundlagen findet sich z. B. bei H. Friedrich [69, Kap. 2] oder in anderen Lehrbüchern [13,70–72].

2.1 Die Eigenschaften des Hamiltonoperators

Die Elektronen werden im kernfixierten Koordinatensystem durch einen Satz von Ortsvektoren und Spinvariablen $\{\vec{r}_p, \sigma_p, p = 1, \dots, N\}$, mit $\vec{r}^\dagger = (x, y, z)$ beschrieben. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator eines Atoms mit der Kernladung Z unter Nichtberücksichtigung der Feldwechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung lautet

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{p=1}^N h(p) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^N g(p, q) \\ &= \sum_{p=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_p - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_p|} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_p - \vec{r}_q|} , \end{aligned} \quad (2.1)$$

er besteht aus einer Summe von Ein- und Zweielektronenoperatoren. Der Einelektronenoperator $h(p)$ repräsentieren die kinetische Energie des Elektrons mit dem Koordinatensatz \vec{r}_p sowie dessen Wechselwirkung mit dem Kern. Unter Verwendung von Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) und atomaren Einheiten ($\hbar \hat{=} 1$, $e \hat{=} 1$, $4\pi\epsilon_0 \hat{=} 1$ und $m_e \hat{=} 1$) ergibt sich der Ausdruck

$$h(\vec{r}) = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{1}}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} , \quad (2.2)$$

dabei gilt für den Bahndrehimpulsoperator

$$\hat{\mathbf{I}}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} . \quad (2.3)$$

Die Zweielektronenoperatoren $g(p, q)$ beschreiben die Coulombabstoßung der Elektronen, in Kugelkoordinaten lassen sie sich als Entwicklung nach Potenzen der Radialkoordinaten r_p, r_q multipliziert mit einer Summe über Kugelflächenfunktionen $Y_{\nu\alpha}$ schreiben [73,70]

$$g(p, q) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} \frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_p) Y_{\nu\alpha}(\Omega_q) , \quad (2.4)$$

dabei gilt die Notation $r_{<} = \min(r_p, r_q)$ und $r_{>} = \max(r_p, r_q)$, Ω_p und Ω_q bezeichnen den Satz von Winkelkoordinaten (θ, ϕ) des p -ten bzw. q -ten Elektrons.

Der beschriebene Hamiltonoperator ist invariant bezüglich einer Permutation der Elektronenkoordinaten. Seine Eigenfunktionen müssen deshalb symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich dieser Vertauschungen sein. Da Elektronen den Spin $1/2$ haben, folgt nach dem Pauli-Prinzip weiterhin, daß nur die antisymmetrischen Funktionen das elektronische System richtig beschreiben. Zusätzlich kommutiert der oben stehende Hamiltonoperator mit den Operatoren für Gesamtbahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}^2$, Gesamtspin $\hat{\mathbf{S}}^2$ und deren Projektionen auf die z-Achse $\hat{\mathbf{L}}_z, \hat{\mathbf{S}}_z$. Diese ergeben sich als Summen der entsprechenden Eielektronenoperatoren

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \left[\sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{l}}_p \right]^2 , \quad \hat{\mathbf{L}}_z = \sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{l}}_{z_p} , \quad \hat{\mathbf{S}}^2 = \left[\sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{s}}_p \right]^2 , \quad \hat{\mathbf{S}}_z = \sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{s}}_{z_p} . \quad (2.5)$$

Die Eigenzustände des Hamiltonoperators sind deshalb ebenfalls Eigenfunktionen zu diesen Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi &= L(L+1) \Psi , & \hat{\mathbf{L}}_z \Psi &= M_L \Psi , \\ \hat{\mathbf{S}}^2 \Psi &= S(S+1) \Psi , & \hat{\mathbf{S}}_z \Psi &= M_S \Psi . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Der Zustand des Systems läßt sich durch die zu den Eigenwerten korrespondierenden Quantenzahlen L, S, M_L und M_S klassifizieren. Eigenfunktionen zu $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}^2$ lassen sich durch Kopplung von Eigenfunktionen der Eielektronenoperatoren $\hat{\mathbf{l}}_p^2, \hat{\mathbf{s}}_p^2, \hat{\mathbf{l}}_{z_p}$ und $\hat{\mathbf{s}}_{z_p}$ erhalten. Diese als LS -Kopplung bezeichnete getrennte Behandlung des Bahn- und Spindrehimpulses ist allerdings nur bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung streng gültig [70].

2.2 Der Ansatz für die Wellenfunktion

Im allgemeinen Fall ist die Wellenfunktion des atomaren Systems Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Da der oben beschriebene Operator aber unabhängig von der Zeit ist, läßt sich die Gleichung in einen zeit- und einen ortsabhängigen Teil separieren [69]. Die von den Raumkoordinaten und Spinvariablen abhängige Wellenfunktion Ψ_A für einen Zustand A ergibt sich damit als Lösung der zeitunabhängigen oder stationären Schrödingergleichung

$$(\mathcal{H} - E_A) \Psi_A = 0 \quad . \quad (2.7)$$

Sie wird aus einem Satz von Einteilchenfunktionen $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m\}$, $m \geq N$, entwickelt. Da der Eielektronenoperator unabhängig von den Spinkoordinaten ist und sein winkelabhängiger Teil dem Bahndrehimpulsoperator entspricht, ist es sinnvoll für diese Funktionen (Spinorbitale) einen Produktansatz

$$\psi_{n_i \ell_i m_\ell(i) m_s(i)}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{r} P_{n_i \ell_i}(r) Y_{\ell_i m_\ell(i)}(\theta, \phi) \rho_{m_s(i)}(\sigma) \quad (2.8)$$

zu machen, der analytische Ausdrücke für die normierten Eigenfunktionen des Drehimpuls- bzw. Spinoperators also Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ und Spinfunktionen $\rho_{m_s}(\sigma)$ enthält

$$\hat{\mathbf{I}}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad , \quad \hat{\mathbf{I}}_z Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = m_\ell Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (2.9)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \rho_{m_s}(\sigma) = \frac{3}{4} \rho_{m_s}(\sigma) \quad , \quad \hat{\mathbf{S}}_z \rho_{m_s}(\sigma) = m_s \rho_{m_s}(\sigma) \quad . \quad (2.10)$$

Die Schalenfunktionen $P_{n\ell}(r)$ sind unabhängig von der magnetischen Quantenzahl m_ℓ und der Spinorientierung m_s , sie werden für alle Spinorbitale einer Schale (gleiche n und ℓ -Quantenzahl) verwendet. Diese als Äquivalenzrestriktion bezeichnete Beschränkung verringert die Zahl der Schalenfunktionen erheblich und ermöglicht eine einfache Beschreibung der symmetrieadaptierten Zustände.

Um das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen, werden aus den Einteilchenfunktionen N -fache antisymmetrisierte Produkte, Slaterdeterminanten (SDs), konstruiert

$$\Theta_K(1, \dots, N) = \Theta_{(i_1 i_2 \dots i_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{i_1}(1) & \psi_{i_1}(2) & \cdots & \psi_{i_1}(N) \\ \psi_{i_2}(1) & \psi_{i_2}(2) & \cdots & \psi_{i_2}(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{i_N}(1) & \psi_{i_N}(2) & \cdots & \psi_{i_N}(N) \end{vmatrix} . \quad (2.11)$$

Dabei wird zur Vermeidung von redundanten SDs für die Orbitalindizes die Beschränkung $i_1 < i_2 < \dots < i_N$ verwendet.

Die SDs sind nur in Ausnahmefällen Eigenfunktionen der Symmetrieeoperatoren des Systems, Gleichung (2.6), sie eignen sich deshalb nicht als Definition einer zustandsspezifischen Funktion. Elektronische Zustandsfunktionen lassen

sich aber innerhalb einer Konfiguration, einem Satz von Schalenfunktionen mit Besetzungszahlen, darstellen. Für eine gegebene Konfiguration, können meistens mehrere SDs gebildet werden. Diese haben zwar jeweils dieselbe Zahl von Elektronen in den angegebenen Schalen, sind aber aus unterschiedlichen Spinorbitalen aufgebaut. Linearkombinationen dieser Determinanten bilden die symmetrieadaptierten Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs)

$$\Phi_I = \sum_K \Theta_K B_{KI} \quad , \quad (2.12)$$

sie werden durch die Quantenzahlen L , S , M_L und M_S klassifiziert und beschreiben den Zustand mit der minimal möglichen Zahl von Schalenfunktionen. Die Berechnung der zustandsabhängigen Koeffizienten B_{KI} wird in Kapitel 2.4 erläutert.

In einem allgemeinen *configuration interaction* Ansatz (CI) läßt sich die Wellenfunktion als Superposition von CSFs zu verschiedenen N -Elektronen-Konfigurationen der gleichen Zustandssymmetrie schreiben

$$\Psi_A = \sum_{I=1}^M \Phi_I C_{IA} \quad . \quad (2.13)$$

Dieser Ansatz ermöglicht im Grenzfall, für m und M gegen unendlich, eine exakte Darstellung der Eigenzustände des Hamiltonoperators.

Um die Ausdrücke für den Erwartungswert der Energie zu vereinfachen, verwenden wir einen orthonormalen Satz von Spinorbitalen

$$\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq} \quad , \quad (2.14)$$

damit ergeben sich orthonormale Slaterdeterminanten

$$\langle \Theta_K | \Theta_L \rangle = \delta_{KL} \quad (2.15)$$

und bei geeigneter Wahl der Symmetriekoeffizienten B_{KI} orthonormale CSFs

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad . \quad (2.16)$$

Für die Schalenfunktionen erhalten wir die Bedingung

$$\langle P_{n\ell} | P_{n'\ell} \rangle = \delta_{nn'} \quad . \quad (2.17)$$

Die gewählten Orthonormalitätsbedingungen führen zu keiner Einschränkung des allgemeinen Ansatzes, da der Raum, der durch die Schalenfunktionen aufgespannt wird, unverändert bleibt [19].

Die CI-Koeffizienten C_{IA} und die Schalenfunktionen können durch Anwendung des Variationsprinzips bestimmt werden. Dabei unterscheidet man die Klasse der CI-Verfahren und der *multiconfiguration self-consistent field* Verfahren

(MCSCF). Bei den ersteren werden in einem vorgegebenem Schalenfunktionsraum Gruppen der konstruierbaren CSFs ausgewählt und deren Koeffizienten berechnet. Bei den letzteren werden zusätzlich die Schalenfunktionen optimiert, d. h. es werden die bestmöglichen Funktionen für den gewählten CSF-Raum bestimmt.

2.3 Matrixelemente zwischen CSFs

Der Energieerwartungswert für den CI- und den MCSCF-Ansatz läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Gesamtwellenfunktion Ψ_A normiert ist, als Summe von Matrixelementen zwischen CSFs schreiben

$$\langle E_A \rangle = \langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle = \sum_{I,J=1}^M C_{IA}^* \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_{JA} . \quad (2.18)$$

Diese Matrixelemente werden im Formalismus der zweiten Quantisierung entwickelt. Dazu wird der Hamiltonoperator im Raum der Einteilchenfunktionen (Fock-Raum) als Summe von Ein- und Zweiteilchenintegralen dargestellt

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{p=1}^N h(p) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^N g(p, q) \\ &= \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die in der zweiten Zeile der Gleichung stehenden Summenindizes $p, q, r,$ und s laufen deshalb nicht über die Elektronen- sondern über die Funktionsindizes der Einteilchenfunktionen im Fock-Raum. Die Integrale im Einteilchenraum sind für beliebige Koordinatensätze 1 und 2 definiert

$$h_{pq} = \langle \psi_p(1) | h(1) | \psi_q(1) \rangle_1 \quad (2.20)$$

$$g_{pqrs} = \langle \psi_p(1) \langle \psi_r(2) | g(1, 2) | \psi_s(2) \rangle_2 \psi_q(1) \rangle_1 .$$

Die Terme a^\dagger, a sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren [19] mit den Definitionen

$$a_q \Theta_{(i_1 i_2 \dots i_N)} = \begin{cases} 0 , & \text{für } q \notin (i_1 i_2 \dots i_N) \\ (-1)^{N-k} \Theta_{(i_1 \dots i_{k-1} i_{k+1} \dots i_N)} , & \text{für } q = i_k \end{cases} , \quad (2.21)$$

und

$$a_q^\dagger \Theta_{(i_1 i_2 \dots i_N)} = \begin{cases} 0 , & \text{für } q \in (i_1 i_2 \dots i_N) \\ (-1)^{N-k} \Theta_{(i_1 \dots i_{k-1} q i_k \dots i_N)} , & \text{für } i_{k-1} < q < i_k \end{cases} \quad (2.22)$$

sowie den Antikommutatoren

$$\{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0 \quad , \quad \{a_p, a_q\} = 0 \quad \text{und} \quad \{a_p^\dagger, a_q\} = \delta_{pq} \quad . \quad (2.23)$$

Verwendet man diese Operatoren und die Definitionen der CSFs, Gleichung (2.12), ergibt sich für die Matrixelemente im CSF-Raum

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle &= \sum_{KL} B_{KI} \langle \Theta_K | \mathcal{H} | \Theta_L \rangle B_{LJ} \\ &= \sum_{pq} h_{pq} \sum_{KL} B_{KI} t_{pq}^{KL} B_{LJ} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \sum_{KL} B_{KI} T_{pqrs}^{KL} B_{LJ} \quad . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dabei sind t_{pq}^{KL} und T_{pqrs}^{KL} die Elemente der Übergangsdichtematrizen erster und zweiter Ordnung zwischen den SDs im Raum der Orbitale

$$t_{pq}^{KL} = \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_q | \Theta_L \rangle = \langle a_p \Theta_K | a_q \Theta_L \rangle \quad , \quad (2.25)$$

$$T_{pqrs}^{KL} = \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle = \langle a_r a_p \Theta_K | a_s a_q \Theta_L \rangle \quad .$$

Sie haben den Wert ± 1 , wenn sich die Besetzung der Slaterdeterminanten in genau einem Orbital, nämlich ψ_p für Θ_K und ψ_q für Θ_L , bzw. in genau zwei Orbitalen, ψ_p, ψ_r für Θ_K und ψ_q, ψ_s für Θ_L , unterscheiden, andernfalls sind sie 0.

Setzen wir für die Spinorbitale den nach Gleichung (2.8) definierten Produktansatz ein, können wir die Matrixelemente im Einteilchenraum in Abhängigkeit von den Schalenfunktionen formulieren. Dabei verwenden wir für die Orbitalindizes p, q, r, s die Sätze von Quantenzahlen $p = (n_i \ell_i m_\ell(i) m_s(i))$, $q = (n_j \ell_j m_\ell(j) m_s(j))$, $r = (n_k \ell_k m_\ell(k) m_s(k))$ und $s = (n_l \ell_l m_\ell(l) m_s(l))$. Für die Eielektronenintegrale erhalten wir nach der Summation über die Spinzustände und der Integration über die Winkelkoordinaten

$$h_{pq} = \langle P_i | h_{\ell_i} | P_j \rangle \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_\ell(i) m_\ell(j)} \delta_{m_s(i) m_s(j)} \quad , \quad P_i \equiv P_{n_i \ell_i} \quad , \quad (2.26)$$

mit dem Operator

$$h_{\ell_i} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \quad . \quad (2.27)$$

Die Zweielektronenintegrale werden unter Verwendung des in Kugelkoordinaten transformierten Elektron-Elektron-Wechselwirkungsoperators, Gleichung (2.4), entwickelt. Mit der Definition des radialen Zweiteilchenpotentials

$$\begin{aligned} U_{ij\nu}(r_1) &= \int_0^{r_1} P_i(r_2) \frac{r_2^\nu}{r_1^{\nu+1}} P_j(r_2) dr_2 + \int_{r_1}^\infty P_i(r_2) \frac{r_1^\nu}{r_2^{\nu+1}} P_j(r_2) dr_2 \\ &= \langle P_i | \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} | P_j \rangle \end{aligned} \quad (2.28)$$

ergibt sich durch Zusammenfassen der von den Koordinatensätzen 1 und 2 abhängigen Terme die Gleichung

$$g_{pqrs} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle \delta_{m_s(i)m_s(j)} \delta_{m_s(k)m_s(l)} \quad (2.29)$$

$$\sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\nu+1} \langle Y_{\ell_i m_\ell(i)}(\Omega_1) | Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) | Y_{\ell_j m_\ell(j)}(\Omega_1) \rangle$$

$$\langle Y_{\ell_k m_\ell(k)}(\Omega_2) | Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) | Y_{\ell_l m_\ell(l)}(\Omega_2) \rangle .$$

Dieser Ausdruck läßt sich vereinfachen, da das Integral über die Kugelflächenfunktionen $\langle Y_{\ell m_\ell} | Y_{\nu\alpha} | Y_{\ell' m'_\ell} \rangle$ nur ungleich null ist, wenn

$$\ell + \ell' + \nu \text{ gerade} , \quad \alpha = m_\ell - m'_\ell \quad \text{und} \quad |\ell - \ell'| \leq \nu \leq \ell + \ell' \quad (2.30)$$

sind. Beachtet man zusätzlich die Beziehung

$$\langle Y_{\ell m_\ell} | Y_{\nu\alpha}^* | Y_{\ell' m'_\ell} \rangle = \langle Y_{\ell' m'_\ell} | Y_{\nu\alpha} | Y_{\ell m_\ell} \rangle \quad (2.31)$$

erhält man aus der Summe über α nur den Term mit der Bedingung $\alpha = m_\ell(j) - m_\ell(i) = m_\ell(k) - m_\ell(l)$. Die Summe über ν wird über die Werte

$$\nu_{min} = \max(|\ell_j - \ell_i|, |\ell_k - \ell_l|) \quad \text{bis} \quad \nu_{max} = \min(\ell_j + \ell_i, \ell_k + \ell_l) \quad (2.32)$$

in Schritten von 2 ausgeführt und ergibt nur Beiträge, wenn sowohl $\ell_j + \ell_i$ als auch $\ell_k + \ell_l$ gerade bzw. ungerade sind. Durch Zusammenfassen von Gleichung (2.29) bis (2.32) ergibt sich

$$g_{pqrs} = \sum_{\nu} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle c_{\ell_j m_\ell(j), \ell_i m_\ell(i)}^{\nu} c_{\ell_k m_\ell(k), \ell_l m_\ell(l)}^{\nu} \quad (2.33)$$

$$\delta_{m_s(i)m_s(j)} \delta_{m_s(k)m_s(l)} \delta_{(m_\ell(i)+m_\ell(k))(m_\ell(j)+m_\ell(l))} ,$$

mit der Definition für die Gauntkoeffizienten

$$c_{\ell m_\ell, \ell' m'_\ell}^{\nu} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} \langle Y_{\ell m_\ell} | Y_{\nu m_\ell - m'_\ell} | Y_{\ell' m'_\ell} \rangle \quad (2.34)$$

$$= (-1)^{m_\ell} \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \begin{pmatrix} \ell & \nu & \ell' \\ -m_\ell & m_\ell - m'_\ell & m'_\ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \nu & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Setzen wir die Entwicklung für die Einelektronenintegrale (2.26) und die Zweielektronenintegrale (2.33) in Gleichung (2.24) ein, können wir die Summenterme mit gleichen Schalenfunktionen zusammenfassen und erhalten

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} \langle P_i | h_{\ell_i} | P_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij\nu kl} \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle . \quad (2.35)$$

Die Summen über die Einteilchenfunktionen werden nun über die möglichen m_ℓ und m_s Orientierungen einer Schale ausgeführt und in die Definitionsgleichungen der von den Schalenfunktionen unabhängigen Strukturfaktoren einbezogen. Berücksichtigt man außerdem die in Gleichung (2.26) bzw. (2.33) angegebenen Kronecker-Delta lassen sich die Summen weiter zusammenfassen. Damit erhält man für die Strukturfaktoren die Definitionsgleichungen

$$\gamma_{ij}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{m_s} \delta_{\ell_i \ell_j} B_{KI} \langle \Theta_K | a_{n_i \ell_i m_s}^\dagger a_{n_j \ell_j m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} , \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} = & \sum_{KL} \sum_{m_\ell(i)=-\ell_i}^{\ell_i} \sum_{m_\ell(j)=-\ell_j}^{\ell_j} \sum_{m_\ell(k)=-\ell_k}^{\ell_k} \sum_{m_\ell(l)=-\ell_l}^{\ell_l} \sum_{m_s m_{s'}} \\ & \delta_{(m_\ell(i)+m_\ell(k))(m_\ell(j)+m_\ell(l))} c_{\ell_j m_\ell(j), \ell_i m_\ell(i)}^\nu c_{\ell_k m_\ell(k), \ell_l m_\ell(l)}^\nu B_{KI} \\ & \langle \Theta_K | a_{n_i \ell_i m_\ell(i) m_s}^\dagger a_{n_k \ell_k m_\ell(k) m_{s'}}^\dagger a_{n_l \ell_l m_\ell(l) m_{s'}} a_{n_j \ell_j m_\ell(j) m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} . \end{aligned} \quad (2.37)$$

2.4 Der Aufbau von Konfigurationszustandsfunktionen

Im gewählten Ansatz gehören zu einer durch die Quantenzahlen n und ℓ charakterisierten Schale $2(2\ell+1)$ energetisch entartete Spinorbitale. Auf Grund der Entartung können deshalb z. B. für ein Zweielektronensystem mit der Konfiguration $(2p^1, 3p^1)$ 36 verschiedene antisymmetrische Produkte (SDs) gebildet werden¹. Diese Mikrozustände sind Eigenfunktionen der Operatoren \hat{L}_z und \hat{S}_z , Gleichung (2.5), haben also festgelegte Werte für M_L und M_S . Durch Anwendung der LS -Kopplung lassen sie sich auf die LS -Zustände 1S , 3S , 1P , 3P , 1D und 3D abbilden. Letztere haben jeweils eine Entartung von 1, 3, 3, 9, 5 bzw. 15 (der Zustand ^{2S+1}L ist $(2L+1)(2S+1)$ -fach entartet). Sie geben also in der Summe ebenfalls 36 Zustände mit definiertem M_L und M_S und bilden den CSF-Raum der Konfiguration. Während die Hamilton-Matrix in der Basis der 36 Mikrozustände Nichtdiagonalelemente $\langle \Theta_K | \mathcal{H} | \Theta_L \rangle \neq 0$ besitzt, ist sie im CSF-Raum diagonal (im allgemeinen Fall hat sie nur Nichtdiagonalelemente für CSFs mit einem gleichen Satz von Quantenzahlen L , S , M_L und M_S). Durch Transformation in den CSF-Raum läßt sich also die zur Lösung erforderliche Diagonalisierung der Hamilton-Matrix erheblich vereinfachen. Zusätzlich wirkt sich günstig aus, daß die Transformation schon auf Grundlage der Konfiguration und des gewählten Zustandes ohne Kenntnis der eigentlichen Schalenfunktionen durchgeführt werden kann.

Zur Darstellung der CSFs muß der Bahndrehimpuls und der Spindrehimpuls der Eielektronenfunktionen zu einem Zustand mit definiertem L , S , M_L und

¹Werden Spinorbitale aus unterschiedlichen Schalen kombiniert, ergibt sich die Zahl der möglichen SDs als Produkt der Entartungen dieser Schalen.

M_S gekoppelt werden. Generell läßt sich die Kopplung von Drehimpulsen durch Anwendung der Clebsch-Gordan-Summe erreichen. Diese kombiniert die Eigenfunktionen der allgemeinen Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{j}}_1^2, \hat{\mathbf{j}}_{z_1}$ und $\hat{\mathbf{j}}_2^2, \hat{\mathbf{j}}_{z_2}$, $|j_1 m_j\rangle$ bzw. $|j_2 m_j\rangle$, zu Eigenfunktionen der Operatorsummen $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2)^2$ und $\hat{\mathbf{J}}_z = \hat{\mathbf{j}}_{z_1} + \hat{\mathbf{j}}_{z_2}$ mit den Eigenwerten J und M_J

$$|JM_J\rangle = \sum_{m_j} |j_1 m_j\rangle |j_2(M_J - m_j)\rangle \langle j_1 j_2 m_j(M_J - m_j) | j_1 j_2 JM_J\rangle \quad , \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad J &= j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad , \\ M_J &= J, J - 1, \dots, -J \quad . \end{aligned}$$

Die benötigten Faktoren $\langle j_1 j_2 m_j(M_J - m_j) | j_1 j_2 JM_J\rangle$ werden als Clebsch-Gordan-Koeffizienten bezeichnet und können über Wigner-3j-Symbole [70] berechnet werden

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 m_j(M_J - m_j) | j_1 j_2 JM_J\rangle & \quad (2.39) \\ &= (-1)^{j_1 - j_2 - M_J} \sqrt{2J + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_j & (M_J - m_j) & M_J \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Im folgenden werden verschiedene Verfahren zur Erzeugung von LS -gekoppelten Zuständen vorgestellt, die alle auf der Anwendung dieser Summenformel basieren.

2.4.1 Einfache Anwendung der Drehimpulskopplung

Ein möglicher Weg zur Darstellung der CSF's ist die getrennte Behandlung von Raumorbitalen $|\ell m_\ell\rangle \equiv \frac{1}{r} P_{nl} Y_{\ell m_\ell}$ und Spinfunktionen $|\frac{1}{2} m_s\rangle \equiv \rho_{m_s}$. Für ein Zweielektronensystem lassen sie sich durch einmalige Anwendung der Clebsch-Gordan-Summe in die gekoppelten Darstellungen $|LM_L\rangle$ bzw. $|SM_S\rangle$ transformieren. Für N -Elektronensysteme müssen die entsprechenden Formeln jeweils $(N - 1)$ -fach angewendet werden. Dabei muß im M -ten Schritt die bisher gekoppelte M -Teilchen-Orts- oder -Spinfunktion mit einer weiteren Einteilchenfunktion gekoppelt werden. Mit der obigen Beispielkonfiguration ($2p^1, 3p^1$) erhalten wir für $L = 0$ und $M_L = 0$ die gekoppelte Ortsfunktion

$$\begin{aligned} |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{r^2} P_{2p}(1) P_{3p}(2) \left(Y_{11}(1) Y_{1-1}(2) \right. \\ &\quad \left. - Y_{10}(1) Y_{10}(2) + Y_{1-1}(1) Y_{11}(2) \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

sowie für $S = 0, 1$ und $M_S = 0$ die Spinfunktionen

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\rho_{\frac{1}{2}}(1) \rho_{-\frac{1}{2}}(2) - \rho_{-\frac{1}{2}}(1) \rho_{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad , \quad (2.41)$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\rho_{\frac{1}{2}}(1) \rho_{-\frac{1}{2}}(2) + \rho_{-\frac{1}{2}}(1) \rho_{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad , \quad (2.42)$$

der Zusatz (1) und (2) bezeichnet hier die zum Elektron 1 bzw. 2 gehörenden Koordinaten.

Das Produkt der gekoppelten Orts- und Spinfunktionen ist Eigenfunktion zu den Operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}^2$, es ist aber nicht antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Für das Zweielektronensystem läßt sich die Antisymmetrisierung durch Anwendung des Operators

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \hat{P}_{12}) \quad (2.43)$$

erreichen, dabei vertauscht der Operator \hat{P}_{12} die Koordinaten der Elektronen 1 und 2. Für eine N -Elektronenfunktion muß der entsprechende Operator alle $N!$ Permutationen des vorgegebenen Produktes erzeugen.

Die resultierenden CSFs lassen sich zu einer Summe von Determinanten mit Vorfaktoren zusammenfassen. Diese Vorfaktoren entsprechen den Symmetriekoeffizienten B_{KI} in der Definition der CSFs (2.12) und enthalten die Produkte der Clebsch-Gordan-Koeffizienten und der Normierungsfaktoren der Determinanten. Für das Beispiel ergibt sich die CSF im Zustand 1S , $M_L = 0$, $M_S = 0$ zu

$$\begin{aligned} \Phi_{1S} = & \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p1\frac{1}{2}} \psi_{3p-1-\frac{1}{2}}\| - \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p1-\frac{1}{2}} \psi_{3p-1\frac{1}{2}}\| \\ & - \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p0\frac{1}{2}} \psi_{3p0-\frac{1}{2}}\| + \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p0-\frac{1}{2}} \psi_{3p0\frac{1}{2}}\| \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p-1\frac{1}{2}} \psi_{3p1-\frac{1}{2}}\| - \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p-1-\frac{1}{2}} \psi_{3p1\frac{1}{2}}\| \end{aligned} \quad (2.44)$$

und im Zustand 3S , $M_L = 0$, $M_S = 0$ zu

$$\begin{aligned} \Phi_{3S} = & \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p1\frac{1}{2}} \psi_{3p-1-\frac{1}{2}}\| + \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p1-\frac{1}{2}} \psi_{3p-1\frac{1}{2}}\| \\ & - \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p0\frac{1}{2}} \psi_{3p0-\frac{1}{2}}\| - \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p0-\frac{1}{2}} \psi_{3p0\frac{1}{2}}\| \\ & + \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p-1\frac{1}{2}} \psi_{3p1-\frac{1}{2}}\| + \frac{1}{\sqrt{6}} \|\psi_{2p-1-\frac{1}{2}} \psi_{3p1\frac{1}{2}}\| \end{aligned} \quad (2.45)$$

dabei verwenden wir für die SDs die abkürzende Schreibweise

$$\|\psi_{nlm_\ell m_s} \psi_{n'\ell' m'_\ell m'_s}\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{nlm_\ell m_s} (1) & \psi_{nlm_\ell m_s} (2) \\ \psi_{n'\ell' m'_\ell m'_s} (1) & \psi_{n'\ell' m'_\ell m'_s} (2) \end{vmatrix} \quad (2.46)$$

und die in Gleichung (2.8) gegebene Definition der Spinorbitale.

Werden Spinorbitale gekoppelt, die derselben Schale angehören, folgt aus dem Pauli-Prinzip eine Reduzierung der erlaubten Zustände, da jedes Spinorbital nur einfach besetzt werden darf. Der Versuch, mit der oben

beschriebenen Methode einen Pauli-verbotenen Zustand zu generieren, führt bei der Antisymmetrisierung zu einer Auslöschung der Funktion. Das läßt sich am Beispiel der Konfiguration $(2p^2)$ zeigen. Zu ihr gehören nur noch 15 verschiedenen Mikrozustände² die zu den CSFs 1S , 3P und 1D korrespondieren. Ihre Zustandsfunktionen lassen sich analog zu den Gleichung (2.40) bis (2.45) erzeugen, wenn die $3p$ -Orbitale durch $2p$ -Orbitale (mit gleichem m_l und m_s) ersetzt werden.

Für den Zustand 1S können die Determinanten nach der Antisymmetrisierung mit Hilfe der Beziehung $||\psi_{n\ell m_\ell m_s} \psi_{n'\ell' m'_\ell m'_s}|| = -||\psi_{n'\ell' m'_\ell m'_s} \psi_{n\ell m_\ell m_s}||$ paarweise zusammengefaßt werden

$$\begin{aligned} \Phi_{^1S} = & \frac{1}{\sqrt{3}} ||\psi_{2p1\frac{1}{2}} \psi_{3p-1-\frac{1}{2}}|| - \frac{1}{\sqrt{3}} ||\psi_{2p0\frac{1}{2}} \psi_{3p0-\frac{1}{2}}|| \\ & + \frac{1}{\sqrt{3}} ||\psi_{2p-1\frac{1}{2}} \psi_{3p1-\frac{1}{2}}|| . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Für den 3S Zustand dagegen löschen sich die SDs paarweise aus, als Zustandsfunktion erhält man $\Phi_{^3S} = 0$.

2.4.2 Allgemein anwendbare Formulierung der LS -Kopplung

Die bisher beschriebene Berechnung der Zustandsfunktionen ist für eine Programmierung zu aufwendig. Sie führt bei der Antisymmetrisierung zu einer großen Zahl von Produkten, die umständlich zu den entsprechenden Determinanten zusammengefaßt werden müssen. Im folgenden soll eine allgemeiner formulierte Methode vorgestellt werden, die auf der Verwendung von CSFs für Elektronen einer Schale aufbaut.

Solche Konfigurationszustandsfunktionen lassen sich für 1, 2, 4ℓ , $4\ell + 1$ und $4\ell + 2$ äquivalente Elektronen direkt angeben. Für volle Schalen ($4\ell + 2$ Elektronen) und Schalen mit einem Elektron oder Loch ($4\ell + 1$ Elektronen) bestehen die CSFs aus einer Determinante deren Spinorbitalbesetzung sich aus der Zustandssymmetrie ablesen läßt. Die erlaubten Zustände beschränken sich auf $S = 0$, $L = 0$ bzw. $S = \frac{1}{2}$ und $L = \ell$.

Für 2 Elektronen bzw. 2 Löcher (4ℓ Elektronen) kann man die CSFs mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten ebenfalls eindeutig formulieren. Die nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Zustände lassen sich dabei nach den Regeln $S = 0, 1$, $L = 0, 1, \dots, 2\ell$, und $L + S = \text{gerade}$ selektieren.

Die in M_L und M_S entarteten Komponenten zweier so erzeugter Zustände $\Phi_1(p; L_1 S_1 M_L M_S)$, $\Phi_2(q; L_2 S_2 M_L M_S)$ mit p bzw. q Elektronen lassen sich

²Die Zahl der Mikrozustände für k Elektronen in einer Schale mit der Entartung n ergibt sich als Binomialkoeffizient $\binom{n}{k}$.

mit einer doppelten Clebsch-Gordan-Summe, analog Gleichung (2.38), zu CSFs mit $p + q$ Elektronen koppeln [43]

$$\begin{aligned} \Phi(p + q; L S M_L M_S) = & \quad (2.48) \\ & \sum_{M'_L M'_S} \Phi_1(p; L_1 S_1 (M_L - M'_L) (M_S - M'_S)) \cdot \Phi_2(q; L_2 S_2 M'_L M'_S) \\ & \langle L_1 L_2 (M_L - M'_L) M'_L \mid L M_L \rangle \langle S_1 S_2 (M_S - M'_S) M'_S \mid S M_S \rangle . \end{aligned}$$

Dabei entspricht das Produkt der beiden CSFs einer Summe von Produkten der in der Entwicklung auftretenden Determinanten

$$\Phi_1 \cdot \Phi_2 = \sum_{K L} B_{K1} B_{L2} \|\psi_{i_1}, \psi_{i_2}, \dots, \psi_{i_p}\|_K \cdot \|\psi_{j_1}, \psi_{j_2}, \dots, \psi_{j_q}\|_L . \quad (2.49)$$

Betrachtet man dieses Produkt erneut als Determinante mit $p + q$ Elektronen

$$\|\psi_{i_1}, \psi_{i_2}, \dots, \psi_{i_p}\| \cdot \|\psi_{j_1}, \psi_{j_2}, \dots, \psi_{j_q}\| \Rightarrow \|\psi_{i_1}, \psi_{i_2}, \dots, \psi_{i_p}, \psi_{i_{(p+1)}}, \dots, \psi_{i_{(p+q)}}\|$$

und sortiert deren Spinorbitale unter Beachtung der Vorzeichenwechsel in eine geordnete Reihenfolge um, so entspricht das der Anwendung des Antisymmetrisierungsoperators. Bei der Produktbildung auftretende SDs mit identischen Spinorbitalbesetzungen lassen sich dabei durch Addition der Koeffizienten zusammenfassen. In den Fällen, in denen beide CSFs Elektronen derselben Schale enthalten, läßt sich auch das Pauli-Prinzip berücksichtigen. Dazu werden alle Determinanten mit mehrfach besetzten Spinorbitalen aussortiert. Die Anwendung dieser modifizierten Clebsch-Gordan-Summe führt also ohne die Darstellung einzelner Spinorbitalprodukte zu der nach der Definitionsgleichung (2.12) vorgegebenen kompakten Entwicklung der CSFs.

Sollen Wellenfunktionen mit mehr als $p + q$ Elektronen (z. B. mit 3 verschiedenen Schalen) konstruiert werden, läßt sich die bisher erzeugte CSF mit weiteren direkt aufgebauten Funktionen äquivalenter Elektronen koppeln. Durch mehrfache Anwendung der Formel können damit N -Elektronenfunktionen zu beliebigen Konfigurationen generiert werden. Die für die Kopplung anzugebenden L, S -Werte der Startfunktionen und der jeweiligen Zielfunktion werden als Kopplungssequenz bezeichnet.

Als Beispiel soll hier die Kopplungssequenz für den Grundzustand (4S) von N, Konfiguration ($1s^2, 2s^2, 2p^3$), angegeben werden. Der Einfachheit halber werden zunächst alle geschlossenen Schalen also $1s^2$ (1S) und $2s^2$ (1S) zum Zustand 1S gekoppelt. Danach werden die Elektronen der $2p$ -Schale an die bisher erzeugte 1S -Funktion gekoppelt. Dabei ist es möglich, die 1S -Funktion erst mit dem Schalenzustand $2p^2$ (3P) zum Zustand 3P und diesen mit $2p^1$ (2P) zum Endzustand 4S zu koppeln, oder in umgekehrter Reihenfolge mit dem Schalenzustand $2p^1$ (2P) den Zustand 2P und dann mit $2p^2$ (3P) den Zustand 4S zu erzeugen.

Eine Besonderheit ergibt sich für Konfigurationen, die einen Unterraum von CSFs mit identischer Symmetrie besitzen. Innerhalb des Unterraums ist es möglich CSFs zu generieren die die Orthogonalitätsbedingung (2.16) verletzen. Das läßt sich vermeiden, indem die Schalen der unterschiedlichen CSFs in gleicher Reihenfolge angekoppelt werden. Als Beispiel soll hier die Konfiguration (s^1, p^1, d^1) dienen. Sie besitzt zwei 2P Zustände, deren CSFs sich mit den Kopplungssequenzen

a1) Kopplung von $s^1({}^2S)$ und $p^1({}^2P)$ zu 1P , dazu $d^1({}^2D)$ zum Zustand 2P
a2) Kopplung von $s^1({}^2S)$ und $p^1({}^2P)$ zu 3P , dazu $d^1({}^2D)$ zum Zustand 2P

b1) Kopplung von $p^1({}^2P)$ und $d^1({}^2D)$ zu 1P , dazu $s^1({}^2S)$ zum Zustand 2P
b2) Kopplung von $p^1({}^2P)$ und $d^1({}^2D)$ zu 3P , dazu $s^1({}^2S)$ zum Zustand 2P

oder

c1) Kopplung von $s^1({}^2S)$ und $d^1({}^2D)$ zu 1D , dazu $p^1({}^2P)$ zum Zustand 2P
c2) Kopplung von $s^1({}^2S)$ und $d^1({}^2D)$ zu 3D , dazu $p^1({}^2P)$ zum Zustand 2P

bestimmen lassen. Hier sind die nach (a1) und (a2), (b1) und (b2) bzw. (c1) und (c2) gekoppelten CSFs zueinander orthogonal, nicht aber die CSFs der Kombinationen zwischen (a), (b) und (c).

2.5 Nutzung der Integralsymmetrie

Der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme besteht aus einer Summe von reellen Ein- und Zweielektronenoperatoren. Seine Matrixelemente im CSF-Raum sind deshalb für reelle Zustandsfunktionen symmetrisch

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_J | \mathcal{H} | \Phi_I \rangle . \quad (2.50)$$

Auch die Radialintegrale sind invariant bezüglich einer Vertauschung der Funktionsindizes

$$\langle P_i | h_{\ell_i} | P_j \rangle = \langle P_j | h_{\ell_i} | P_i \rangle , \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle &= \langle P_i | U_{lk\nu} | P_j \rangle = \langle P_j | U_{kl\nu} | P_i \rangle = \\ \langle P_j | U_{lk\nu} | P_i \rangle &= \langle P_k | U_{ij\nu} | P_l \rangle = \langle P_k | U_{ji\nu} | P_l \rangle = \\ \langle P_l | U_{ij\nu} | P_k \rangle &= \langle P_l | U_{ji\nu} | P_k \rangle . \end{aligned} \quad (2.52)$$

Durch Beachtung dieser Symmetrie lassen sich bei der Berechnung des Energieerwartungswertes die Summen über die CSFs und die Schalenfunktionen beschränken

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle = & \sum_{I \geq J} C_{IA} C_{JA} (2 - \delta_{IJ}) \left[\sum_{i \geq j} \tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \langle P_i | h_{l_i} | P_j \rangle \right. \\ & \left. + \sum_{i \geq j} \sum_{\nu} \sum_{k \geq l} \tilde{\Gamma}_{ij\nu kl}^{IJ} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle \right] , \quad (ij) \geq (kl) , \end{aligned} \quad (2.53)$$

dabei entspricht die Notation $(ij) \geq (kl)$ den Bedingungen $i \geq k$ sowie $j \geq l$ für $i = k$. Beim Zusammenfassen der Radialintegrale muß beachtet werden, daß die Strukturfaktoren, Gleichung (2.36) und (2.37), auf Grund der Eigenschaften der Gaunt-Koeffizienten

$$c_{\ell' m' \ell m}^{\nu} = (-1)^{m' - m} c_{\ell m \ell' m'}^{\nu} \quad (2.54)$$

und der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, siehe Gleichung (2.23),

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_q | \Theta_L \rangle & \neq \langle \Theta_K | a_q^\dagger a_p | \Theta_L \rangle \quad \text{aber} \\ \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_q | \Theta_L \rangle & = \langle \Theta_L | a_q^\dagger a_p | \Theta_K \rangle , \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle & \neq \langle \Theta_K | a_q^\dagger a_s^\dagger a_r a_p | \Theta_L \rangle \quad \text{aber} \\ \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle & = \langle \Theta_L | a_q^\dagger a_s^\dagger a_r a_p | \Theta_K \rangle , \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle & \neq \langle \Theta_K | a_r^\dagger a_p^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle \quad \text{und} \\ \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle & \neq \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_q a_s | \Theta_L \rangle \quad \text{aber} \\ \langle \Theta_K | a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q | \Theta_L \rangle & = \langle \Theta_K | a_r^\dagger a_p^\dagger a_q a_s | \Theta_L \rangle , \end{aligned}$$

eine von den Integralen abweichende Symmetrie besitzen

$$\gamma_{ij}^{IJ} \neq \gamma_{ji}^{IJ} \quad \text{aber} \quad \gamma_{ij}^{IJ} = \gamma_{ji}^{JI} , \quad (2.57)$$

$$\Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} \neq \Gamma_{kl\nu ij}^{IJ} \quad \text{aber} \quad \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} = \Gamma_{kl\nu ij}^{JI} , \quad (2.58)$$

$$\Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} \neq \Gamma_{ij\nu lk}^{IJ} \quad \text{und} \quad \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} \neq \Gamma_{j\nu kl}^{IJ} \quad \text{aber} \quad \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} = \Gamma_{j\nu lk}^{IJ} .$$

Die modifizierten Strukturfaktoren $\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ}$ und $\tilde{\Gamma}_{ij\nu kl}^{IJ}$ sind deshalb eine Summe der in Gleichung (2.57) bzw. (2.58) aufgeführten unterschiedlichen Terme

$$\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} = \left(\gamma_{ij}^{IJ} + \gamma_{ij}^{JI} (1 - \delta_{IJ}) \right) F , \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \text{mit:} \quad F & = 1.0 , \quad \text{für } i \neq j , I \neq J \quad \text{und } i = j , I = J , \\ F & = 0.5 , \quad \text{für } i = j , I \neq J \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{ij\nu kl}^{IJ} = & \left(\Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} + \Gamma_{ij\nu lk}^{IJ}(1 - \delta_{ij} \delta_{kl}) \right. \\ & \left. + \left[\Gamma_{ij\nu kl}^{JI} + \Gamma_{ij\nu lk}^{JI}(1 - \delta_{ij} \delta_{kl}) \right] (1 - \delta_{IJ}) \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \delta_{IJ} \right) F , \end{aligned} \quad (2.60)$$

mit:

$$\begin{aligned} F = 2.0 , & \text{ für } i \neq j , k \neq l , (i \neq k \text{ und/oder } j \neq l) , \\ F = 1.0 , & \text{ für } i \neq j , k \neq l , i = k , j = l , \\ F = 1.0 , & \text{ für } (i = j \text{ und/oder } k = l) , \\ & (i \neq k \text{ und/oder } j \neq l) , \\ F = 0.5 , & \text{ für } i = j = k = l . \end{aligned}$$

Die für die Strukturfaktoren benötigten Übergangsdichtematrixelemente lassen sich nach Gleichung (2.25) durch Vergleich der SDs mit ein bzw. zwei vernichteten Spinorbitalen bestimmen. Dabei ist die zeitaufwendige Darstellung der SDs mit zwei vernichteten Orbitalen durch die Verwendung der Strukturfaktoren mit den getauschten CSF-Indizes ebenfalls in der beschränkten Schleifenstruktur mit $(i \geq j)$, $(k \geq l)$ und $(ij) \geq (kl)$ möglich.

2.6 Bestimmung der CI-Koeffizienten

In einer vorgegebenen orthogonalen CSF-Basis $\{\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_M\}$ läßt sich die Bestimmung der CI-Koeffizienten nach dem Variationsprinzip auf eine Diagonalisierung des in der Basis entwickelten Hamiltonoperators, Gleichung (2.35), zurückführen. Ausgehend vom Erwartungswert der Energie

$$\langle E_A \rangle = \frac{\langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle}{\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle} = \frac{\sum_{IJ} C_{IA}^* \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_{JA}}{\sum_{IJ} C_{IA}^* C_{JA} \delta_{IJ}} , \quad (2.61)$$

ergibt sich die partielle Ableitung bezüglich der CI-Koeffizienten zu

$$\frac{\partial \langle E_A \rangle}{\partial C_{IA}} = \frac{\sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_{JA} - E_A C_{IA}}{\sum_J C_{JA}^* C_{JA}} , \quad I = 1, 2, \dots, M . \quad (2.62)$$

Mit der Definition der CI-Matrix $\mathbf{H}_{IJ} = \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$ und der CI-Vektoren \mathbf{C}_A mit den Elementen C_{IA} können wir die M Gleichungen in einem Eigenwertproblem zusammenfassen

$$\mathbf{H} \mathbf{C}_A = E_A \mathbf{C}_A . \quad (2.63)$$

Die M Wurzeln dieser Eigenwertgleichung können durch Diagonalisieren der CI-Matrix simultan bestimmt werden

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{C} , \quad \mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} . \quad (2.64)$$

Als Lösung ergibt sich die Diagonalmatrix \mathbf{E} , die als Elemente das Spektrum der Eigenwerte E_A hat, und die Matrix \mathbf{C} die alle CI-Vektoren \mathbf{C}_A als Spaltenvektoren enthält. Die Diagonalisierung kann für nicht zu große Basisräume $M < 1000$ mit einem direkten numerischen Verfahren wie der Householder-Transformation mit anschließender inverser Iteration [74,75] zur Berechnung einzelner Eigenwerte bzw. mit nachfolgender QL-Diagonalisierung [76] zur Bestimmung des gesamten Eigenwertspektrums durchgeführt werden.

2.7 MCSCF-Ansatz mit Zustandsgewichtung

Bevor wir die Gleichungen zur Berechnung der Schalenfunktionen herleiten, führen wir zunächst noch eine Erweiterung des MCSCF-Ansatzes ein, die es ermöglicht, verschiedene Zustände im selben Schalenfunktionsraum zu entwickeln. Die Optimierung eines solchen Funktionsraumes läßt sich mit Hilfe der *state-averaged* Methode [77] erreichen. Bei diesem Verfahren wird ein mit frei wählbaren Koeffizienten ω_A gewichteter Mittelwert der Zustandsenergien variiert

$$\langle E \rangle = \sum_A \omega_A \langle E_A \rangle \quad , \quad \text{mit} \quad \sum_A \omega_A = 1 \quad . \quad (2.65)$$

Die Größe der in ihrer Summe auf eins normierten Koeffizienten bestimmt dabei, in welchem Maß die Eigenschaft des jeweiligen Zustands in die Lösung eingeht. Den Erwartungswert können wir nun in kompakter Form als Funktion der Radialintegrale schreiben

$$\langle E \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} \langle P_i | h_{\ell_i} | P_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij\nu kl} \Gamma_{ij\nu kl} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle \quad . \quad (2.66)$$

Dabei definieren wir die nur noch von den Indizes der Schalenfunktionen abhängigen effektiven Strukturfaktoren als

$$\gamma_{ij} = \sum_A \sum_{I \geq J} \omega_A C_{IA} \gamma_{ij}^{IJ} C_{JA} (2 - \delta_{IJ}) \quad , \quad (2.67)$$

$$\Gamma_{ij\nu kl} = \sum_A \sum_{I \geq J} \omega_A C_{IA} \Gamma_{ij\nu kl}^{IJ} C_{JA} (2 - \delta_{IJ}) \quad . \quad (2.68)$$

Werden in den letzten beiden Formeln die nach Gleichung (2.59) und (2.60) modifizierten Strukturfaktoren eingesetzt, lassen sich auch bei der Berechnung der zustandsgemittelten Energie die zu Gleichung (2.53) analogen Summenbeschränkungen ($i \geq j$) bzw. ($i \geq j$), ($k \geq l$) und ($ij \geq kl$) verwenden.

Die *state-averaged* Methode ist z. B. bei der Beschreibung von elektronischen Anregungen sinnvoll. Durch ihre Verwendung lassen sich Matrixelemente zwischen den beteiligten Zuständen, da sie im selben Funktionsraum definiert sind, auf einfache Radialintegrale reduzieren. Überlappungen zwischen

den Schalenfunktionen können auf Grund der Orthogonalitätsbedingungen nicht auftreten. Allerdings nimmt die Güte der Beschreibung für den einzelnen Zustand ab, wenn nicht gleichzeitig die Zahl der CSFs und der Schalenfunktionen erhöht wird.

2.8 Entwicklung der Orbitalgleichungen

Ausgehend vom allgemein formulierten Erwartungswert für den MCSCF-Ansatz, Gleichung (2.66), sollen nun Bestimmungsgleichungen für die Schalenfunktionen entwickelt werden. Nach dem Variationsprinzip erhält man diese Gleichungen durch Minimieren der Gesamtenergie (oder einer anderen Eigenschaft) bezüglich einer Änderung des Schalenfunktionsraumes. Dabei führt die Nebenbedingung der Orthogonalität, Gleichung (2.17), zu einer Beschränkung des Lösungsraumes. Diese läßt sich berücksichtigen, indem wir nach der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren ein Funktional

$$\mathcal{L}(E) = \langle E \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ji} (\langle P_i | P_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.69)$$

minimieren, in dem die Summe der Nebenbedingungen multipliziert mit zu bestimmenden Koeffizienten von der Gesamtenergie subtrahiert wird. Die Ableitung des Funktionals bezüglich der Änderung der Schalenfunktionen führt zu den MCSCF-Fock-Gleichungen

$$\frac{1}{2} \nabla_i \mathcal{L}(E) = \sum_j \left[\gamma_{ij} h_{\ell_i} + \sum_{\nu kl} \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu} - \epsilon_{ji} \right] | P_j \rangle = 0 \quad , \quad (2.70)$$

hierbei ist ∇_i der Vektor der partiellen Ableitungen nach den unabhängigen Variablen der Funktion P_i . Die obige Gleichung läßt sich über den Differenzenquotienten

$$\nabla_i \mathcal{L}(E(P_i)) = \lim_{\delta P_i \rightarrow 0} \frac{\mathcal{L}(E(P_i + \delta P_i)) - \mathcal{L}(E(P_i))}{\delta P_i} \quad (2.71)$$

entwickeln, indem alle Terme höherer Ordnung in δP_i vernachlässigt werden. Sie gibt nur die Ableitungen der Bra-Funktionen $\langle P_i |$ wieder. Die Ableitung der Ket-Funktionen $| P_i \rangle$ führt auf Grund der reellen Operatoren und des reellen Funktionsansatzes zu einer identischen Gleichung, deshalb verwenden wir den Faktor 1/2 vor der Funktionalableitung.

Die Fock-Gleichungen für ein System von m Schalenfunktionen lassen sich in eine $m \times m$ Matrixgleichung zusammenfassen

$$\mathbf{F} \mathbf{P} = \boldsymbol{\epsilon}^\dagger \mathbf{P} \quad , \quad \text{mit} \quad [\mathbf{F}]_{ij} = F_{ij} = \gamma_{ij} h_{\ell_i} + \sum_{\nu kl} \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu} \quad , \quad (2.72)$$

Dabei ist \mathbf{P} der Vektor aller Schalenfunktionen $[\mathbf{P}]_i = P_i$ und ϵ^\dagger die Matrix der Lagrangeschen Multiplikatoren $[\epsilon^\dagger]_{ij} = \epsilon_{ij}$. Die i -te Zeile dieses Systems

$$\sum_j F_{ij} |P_j\rangle = \sum_j \epsilon_{ji} |P_j\rangle \quad (2.73)$$

entspricht der in Gleichung (2.70) formulierten Funktionalableitung.

Im Lösungsraum der Fock-Gleichungen läßt sich eine unitäre Transformation definieren, mit der die nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren eliminiert werden können. Allerdings gibt es Fälle, in denen diese Transformation die Wellenfunktion und damit den Erwartungswert der Energie verändert. Das läßt sich mit einem einfachen Beispiel zeigen.

Für eine Konfiguration $(2p^6, 3p^2)$ optimieren wir eine Wellenfunktion, deren Lösungsraum die Schalenfunktionen P_{2p} und P_{3p} enthält. Wir definieren nun eine unitäre Transformation, die diese Schalenfunktionen austauscht. Als Ergebnis erhalten wir eine Wellenfunktion, die 6 Elektronen in 2p-Orbitalen mit einer 3p-artigen und 2 Elektronen in 3p-Orbitalen mit einer 2p-artigen Radialfunktion hat. Diese Wellenfunktion gehört eigentlich zur Konfiguration $(3p^6, 2p^2)$, beschreibt also einen anderen Zustand mit abweichender Energie. Wenden wir dagegen dieselbe Transformation auf den Lösungsraum der Konfiguration $(2p^6, 3p^6)$ an, erhalten wir eine Wellenfunktion, die zur Konfiguration $(3p^6, 2p^6)$ gehört, also unverändert ist.

In folgenden Fällen können wir bei der Lösung der Fock-Gleichungen die nichtdiagonalen Multiplikatoren eliminieren bzw. auf Null setzen:

1. Für $\ell_i \neq \ell_j$ gilt $\epsilon_{ji} = 0$, da die Orthogonalitätsbedingung sich auf Schalenfunktionen mit gleicher ℓ -Quantenzahl beschränkt.
2. Für $\ell_i = \ell_j$, $i \neq j$ ist, wenn beide Schalen für alle SDs die gleiche Spinorbitalbesetzung haben (z. B. für ein closed-shell System), eine unitäre Transformation zwischen den Schalenfunktionen i und j definiert, die die Wellenfunktion unverändert läßt. Nutzt man diese Freiheit, um den korrespondierenden Multiplikator zu eliminieren, erhält man die kanonischen SCF-Orbitale.
3. Weiterhin ist eine bezüglich der Wellenfunktion invariante unitäre Transformation zwischen zwei Schalenfunktionen definiert, wenn die Wellenfunktion alle möglichen CSFs enthält, in der Orbitale dieser Schalenfunktionen besetzt sind. In diesem Fall haben zwar nicht die einzelnen SDs für beide Schalen identische Spinorbitalbesetzungen, für die Summe der SDs bzw. CSFs ist diese Bedingung aber erfüllt. Auch hier erhält man nach der Eliminierung den kanonischen Orbitalsatz.

Es läßt sich außerdem zeigen [19], daß die zu bestimmenden Multiplikatoren für die Lösungsfunktion der Gleichung (2.72) die Bedingung $\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}$ erfüllen.

Um eine Formel zur Berechnung der Multiplikatoren herzuleiten, wird Gleichung (2.73) von links mit dem Bra $\langle P_m |$ multipliziert. Durch Auflösen nach ϵ_{mi} erhält man die Bestimmungsgleichung

$$\begin{aligned} \epsilon_{mi} &= \sum_j \langle P_m | F_{ij} | P_j \rangle \\ &= \sum_j \langle P_m | \gamma_{ij} h_{\ell_i} | P_j \rangle + \sum_{j\nu kl} \langle P_m | \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu} | P_j \rangle . \end{aligned} \quad (2.74)$$

In Kapitel 2.7 wurde erwähnt, daß sich die Gesamtenergie auch mit den modifizierten Strukturfaktoren $\tilde{\gamma}_{ij}$, $\tilde{\Gamma}_{ij\nu kl}$ bzw. mit einer Summenbeschränkung berechnen läßt

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{i \geq j} \tilde{\gamma}_{ij} \langle P_i | h_{\ell_i} | P_j \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \geq j} \sum_{\nu} \sum_{k \geq l} \tilde{\Gamma}_{ij\nu kl} \langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle , \quad (ij) \geq (kl) . \end{aligned} \quad (2.75)$$

Die Fock-Gleichungen können dagegen nicht unter Ausnutzung der vollen Symmetrie der Zweiteilchenintegrale aufgebaut werden. Hier tragen die identischen Integrale $\langle P_i | U_{kl\nu} | P_j \rangle = \langle P_k | U_{ij\nu} | P_l \rangle$ mit den Termen $U_{kl\nu} P_j$, $U_{kl\nu} P_i$, $U_{ij\nu} P_l$ und $U_{ij\nu} P_k$ zur i -ten, j -ten, k -ten bzw. l -ten Fock-Gleichung bei. Die genannten Terme lassen sich aber auch bei Verwendung der modifizierten Strukturfaktoren erzeugen, indem der Faktor $\tilde{\Gamma}_{ij\nu kl}$ mit $U_{kl\nu}$ oder mit $U_{ij\nu}$ multipliziert auf die Gleichungen mit dem jeweils anderen Indexpaar (ij bzw. kl) addiert wird.

2.9 Ansätze zur Lösung des MCSCF-Problems

Zur Lösung des MCSCF-Problems müssen sowohl die CI-Koeffizienten als auch die Schalenfunktionen bestimmt werden. Beide Teilprobleme sind voneinander abhängig, lassen sich aber sehr viel einfacher in einer unabhängigen, entkoppelten Form beschreiben. Deshalb wird für die Lösung des CI-Problems (2.63) von einem statischen Schalenfunktionsraum ausgegangen, die Orbitalgleichungen (2.72) dagegen werden mit einem vorgegebenem Satz von CI-Koeffizienten aufgebaut. Eine Gesamtlösung läßt sich durch abwechselnde Behandlung der beiden Teilprobleme in einem Iterationsprozeß erreichen.

Auch die Fock-Gleichungen lassen sich nicht durch eine Einschnitt-Methode lösen. Zum einen enthalten die Elemente der Fock-Matrix F_{ij} Potentialterme $U_{kl\nu}$, die wiederum von den Schalenfunktionen abhängen. Zum anderen sind die Terme auch über die nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ji} und die Einelektronenterme mit $\gamma_{ij} \neq 0$ gekoppelt. Eine Berücksichtigung der Kopplung in den Potentialtermen würde zu nichtlinearen Differentialgleichungen führen, für die es keine numerischen Lösungsansätze gibt. Auch hier wird deshalb auf ein iteratives Verfahren zurückgegriffen, in dem zunächst

mit Startfunktionen die Potentiale $U_{kl\nu}$, Gleichung (2.28), berechnet werden. In einem zweiten Schritt werden dann die Fock-Gleichungen aufgestellt und gelöst. Beide Schritte werden wiederholt, bis sich die Potentiale nicht mehr ändern. Da die Potentiale für den Fall das die Wellenfunktion mit nur einer CSF dargestellt wird (*restricted Hartree-Fock* Näherung), ein gemittelttes Feld der $N - 1$ Elektronen beschreiben, in dem sich das N -te Elektron bewegt, hat sich für die Lösung der Name *self-consistent field* (SCF) eingebürgert. Für ein gegebenes Potential lassen sich die Fock-Gleichungen entweder als ein Satz von inhomogenen Differentialgleichungen

$$(F_{ii} - \epsilon_{ii}) P_i = \sum_{j \neq i} (F_{ij} - \epsilon_{ji}) P_j . \quad (2.76)$$

oder als lineares homogenes Multiparameter-Differentialgleichungssystem [78, 79] schreiben

$$(\mathbf{F} - \boldsymbol{\epsilon}^\dagger) \mathbf{P} = 0 . \quad (2.77)$$

Die erste Gleichung beschreibt nur die Schalenfunktion i . Sie kann mit numerischen Standardverfahren diskretisiert werden. Allerdings berücksichtigt sie die Abhängigkeit der Lösung von den Funktionen j und den nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren nur als konstante Inhomogenität. Die einmalige Lösung von Gleichung (2.76) für jede Schalenfunktion führt also noch nicht zur Gesamtlösung, da die verwendeten Inhomogenitäten nicht mit den Lösungsfunktionen berechnet wurden. In einem Lösungsverfahren werden deshalb zunächst parallel zur Bestimmung der Potentiale alle Inhomogenitäten und dann alle Schalenfunktionen berechnet. Eine exakte Lösung der Gleichung wird damit erst bei erreichter SCF-Konvergenz möglich.

Die zweite, gekoppelte Gleichung läßt sich ebenfalls diskretisieren, ihre Lösung führt direkt zu den exakten Funktionen. Zur Bestimmung der Funktionen gibt es aber keine allgemein anwendbaren numerischen Verfahren. In dieser Arbeit wird untersucht, ob die Lösung dieses Systems zu einer Verbesserung in der Konvergenz der SCF-Iterationen führt.

3. Numerische Methoden I

Für Atome im feldfreien Raum lassen sich die Orbitalgleichungen auf eindimensionale Differentialgleichungen reduzieren. Diese Gleichungen können sowohl mit einer Basisfunktionsentwicklung als auch mit numerischen Verfahren gelöst werden.

Bei Basisfunktionsansätzen läßt sich der durch die endliche Entwicklung bedingte Fehler nicht methodisch abschätzen. Zudem muß für jedes Problem ein geeigneter Basissatz konstruiert werden. Die genauesten Resultate für Basisfunktionsmethoden erreicht man mit Basissätzen aus Slater-Funktionen, deren Exponenten mit einem Variationsansatz optimiert sind [80]. Allerdings ist der Aufwand für solche nichtlinearen Optimierungen sehr hoch.

Die numerischen Methoden haben die Möglichkeit, beliebige Schalenfunktionen mit einer sehr hohen Genauigkeit wiederzugeben. Außerdem haben sie den Vorteil, daß die Ergebnisse durch eine Extrapolation [81] kontrolliert werden können. In den folgenden Abschnitten werden die numerischen Verfahren zur Lösung der Fock- und der CI-Gleichung vorgestellt und im Detail diskutiert.

3.1 Die Wahl des Gitters

Zur numerischen Darstellung der Schalenfunktionen und der auf sie wirkenden Operatoren in der Radialkoordinate muß für die Koordinate eine Diskretisierung gewählt werden. Die Verwendung von finiten Differenzenmethoden beschränkt uns dabei auf Gitter mit einem äquidistanten Punkteabstand. Die Koordinate r selbst ist für eine Diskretisierung ungeeignet, da die Punktedichte in der Nähe des Ursprungs zu gering und im Bereich des exponentiellen Abfalls der Funktionen ($r \rightarrow \infty$) viel zu hoch ist. Andere numerische Formulierungen der Fock-Gleichungen benutzen aus diesem Grund eine Transformation in eine logarithmische Koordinate $s \sim \ln r$. Da diese Transformation für die Punkte $r = 0 \Rightarrow s = -\infty$ bzw. $r = \infty \Rightarrow s = \infty$ nicht beschränkt ist, kann sie nur in einem Abschnitt $[r_1, r_{max}]$ benutzt werden. Für das Intervall $[0, r_1]$ müssen die Funktionen durch eine Reihenentwicklung angenähert werden [82,34,35,12].

Diese Schwierigkeiten können bei der Verwendung einer rationalen Transformation vermieden werden [42,83]

$$s = \frac{r}{r+b} \quad , \quad r = \frac{sb}{1-s} \quad . \quad (3.1)$$

Bei dieser Transformation wird das Intervall $r = [0, \infty]$ nach $s = [0, 1]$ abgebildet. Die s -Koordinate wird mit $n + 2$ Punkten diskretisiert. Mit der Schrittweite $h = \frac{1}{n+1}$ ergeben sich die Punkte in r und s zu

$$s_p = \frac{p}{n+1} \quad , \quad r_p = \frac{bp}{n+1-p} \quad \text{für } p = 1, 2, \dots, n \quad , \quad (3.2)$$

als Randwerte erhalten wir

$$s_0 = r_0 = 0 \quad ; \quad s_{n+1} = 1 \quad , \quad r_{n+1} = \infty \quad . \quad (3.3)$$

Weiterhin lassen sich mit Hilfe der Beziehung $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial s}{\partial r} \frac{\partial}{\partial s}$ das Volumenelement

$$dr = w^{-2} ds = \frac{b}{(1-s)^2} ds \quad , \quad w = \frac{(1-s)}{\sqrt{b}} \quad (3.4)$$

und der Operator der zweiten Ableitung

$$\frac{d^2}{dr^2} = w^3 \frac{d^2}{ds^2} w = \frac{(1-s)^3}{b^2} \frac{d^2}{ds^2} (1-s) \quad (3.5)$$

in das rationale Gitter transformieren. Der Parameter b beeinflusst die Verteilung der Stützstellen in r . Er kann so gewählt werden, daß die Punkte in r in dem Bereich konzentriert werden, wo die Änderungen der Schalenfunktionen am größten sind.

Bleiben die letzten Gitterpunkte unberücksichtigt, läßt sich die rationale Transformation auch für eine Abbildung bis zu einem Endpunkt $p_{max} < n+1$ mit dem Abstand r_{max} bzw. s_{max} verwenden. Die Definitionen der Schrittweite und der Punkte in r und s bleiben dabei unverändert. Da die Wellenfunktion in diesem Fall durch die Randbedingungen im Integrationsbereich eingesperrt wird, d. h. es werden weiterhin die Bedingungen für $r \rightarrow \infty$ eingesetzt, kann ein zu kleiner Wert für den letzten Gitterpunkt p_{max} zu unphysikalischen Lösungen führen. Für eine geeignete Wahl fallen die Schalenfunktionen an den letzten Gitterpunkten exponentiell gegen 0 ab. Die Transformation mit einem endlichen Intervall wird verwendet, um Funktionen in einem beschränkten Raumbereich zu ermitteln (z. B. Startfunktionen für die R-Matrix-Methode).

3.2 Die Randwerte der Schalenfunktionen

Für die weitere Entwicklung der numerischen Verfahren sollen die Randwerte der Schalenfunktionen ermittelt werden. Bei der Analyse können die Zweielektronenterme unberücksichtigt bleiben, da sie für $r \rightarrow 0$ proportional zu r^ν mit $\nu \geq 0$ sind und für $r \rightarrow \infty$ verschwinden (siehe Kapitel 3.5).

Damit erhalten wir für alle Schalenfunktionen mit gleicher ℓ -Quantenzahl die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\sum_j \gamma_{ij} \left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{2Z}{r} \right\} P_j(r) = \sum_j -\epsilon_{ji} P_j(r) . \quad (3.6)$$

Faßt man die Terme γ_{ij} , ϵ_{ji} und P_j als Elemente der Matrizen $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\epsilon}^\dagger$ bzw. des Vektors \mathbf{P} auf, lassen sich die Gleichungen in Matrixschreibweise formulieren

$$\boldsymbol{\gamma} \left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{2Z}{r} \right\} \mathbf{P} = -\boldsymbol{\epsilon}^\dagger \mathbf{P} \quad (3.7)$$

Nach der Multiplikation mit $\boldsymbol{\gamma}^{-1}$ erhalten wir die Zeilengleichungen in der Normalform

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{2Z}{r} \right\} P_i(r) = \sum_j -e_{ij} P_j(r) , \quad [\boldsymbol{\gamma}^{-1} \boldsymbol{\epsilon}^\dagger]_{ij} = e_{ij} . \quad (3.8)$$

Um das Ursprungsverhalten dieser Gleichungen zu ermitteln, werden die Schalenfunktionen in eine Potenzreihe entwickelt

$$P_i(r) = \sum_{m=0}^{\infty} p_{mi} r^{\alpha+m} , \quad (3.9)$$

$$P_i''(r) = \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha+m-1)(\alpha+m) p_{mi} r^{\alpha+m-2} , \quad (3.10)$$

dabei benutzen wir schon jetzt für alle Funktionen die gleichen Exponenten, da diese nur von ℓ abhängen werden. Eingesetzt in Gleichung (3.8) erhalten wir

$$\begin{aligned} \sum_{m=0} \left([(\alpha+m-1)(\alpha+m) - \ell(\ell+1)] p_{mi} r^{\alpha+m-2} \right. \\ \left. + 2Z p_{mi} r^{\alpha+m-1} \right) = \sum_j \sum_{m=0} e_{ij} p_{jm} r^{\alpha+m} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Diese Gleichung gilt für alle Potenzen in r unabhängig. Durch Aussortieren der Potenz $r^{\alpha-2}$ können wir die Bedingung

$$\alpha(\alpha-1)p_{0j} - \ell(\ell+1)p_{0j} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \ell+1, -\ell \quad (3.12)$$

herleiten. Die am Ursprung reguläre Lösung ergibt sich mit dem positiven Exponenten $\alpha = \ell+1$. Unter Verwendung dieser Gleichung erhalten wir mit den Termen der Potenz $r^{\alpha-1}$ das Koeffizientenverhältnis

$$[(\ell+1)(\ell+2) - \ell(\ell+1)] p_{1i} + 2Z p_{0i} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_{1i}}{p_{0i}} = -\frac{Z}{\ell+1} . \quad (3.13)$$

Dieses Verhältnis entspricht wegen der Beziehungen $\lim_{r \rightarrow 0}(P_i r^{-(\ell_i+1)}) = p_{0i}$ und $\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial r}(P_i r^{-(\ell_i+1)}) = p_{1i}$ dem Grenzwert

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial}{\partial r} (P_i r^{-(\ell_i+1)})}{(P_i r^{-(\ell_i+1)})} = -\frac{Z}{\ell_i + 1} \quad (3.14)$$

und wird als Cusp [84] bezeichnet. Für das Ursprungsverhalten der Schalenfunktionen erhalten wir auf Grund dieser Überlegungen und unter Beachtung der Bedingung $\ell_i \geq 0$ den Randwert $P_i(0) = 0$.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Zweiteilchenpotentiale dieses Ergebnis nicht beeinflussen können. Die Terme ihrer Potenzreihenentwicklung $U_{kl\nu} = \sum_m u_{kl\nu m} r^{\nu+m}$, $\nu \geq 0$ werden zusätzlich mit den Schalenfunktionen multipliziert. Deshalb bleiben die für die Herleitung des Ursprungsverhaltens aufgestellten Gleichungen mit den Potenzen r^{-1} und r^0 unverändert.

Für die Bestimmung des rechten Randwertes können wir Gleichung (3.8) weiter vereinfachen, da die Potentialterme $\ell(\ell+1)/2r^2$ und Z/r im Limes $r \rightarrow \infty$ verschwinden. Übrig bleibt ein Satz von einfachen Differentialgleichungen zweiter Ordnung

$$\frac{d^2}{dr^2} P_i(r) = \sum_j e_{ij} P_j(r) \quad (3.15)$$

Die Lösungen dieses Systems sind Exponentialfunktionen $\exp(\pm a_i r)$, deren exponentieller Faktor a_i sich aus Linearkombinationen der Werte $\sqrt{e_{ij}}$ berechnet. Um reguläre Lösungen zu erhalten, wählen wir für den Exponenten das negative Vorzeichen. Damit ergeben sich die Randbedingungen $\lim_{r \rightarrow \infty} P_i(r) \sim \exp(-a_i r)$ bzw. $P_i(\infty) = 0$.

3.3 Berechnung der Radialintegrale

Die Gesamtenergie und die Elemente der Hamiltonmatrix lassen sich über eine Summe von Radialintegralen berechnen. Die Bestimmung dieser Integrale vom Typ $\int_0^\infty dr P_i(r) \Omega P_j(r)$ erfolgt im rationalen Gitter durch eine Trapezformel mit Euler-McLaurin-Korrektur [85, S. 886]

$$\int_0^1 f(s) ds = h \sum_{p=1}^n f(s_p) + \frac{h}{2} (f(s_0) + f(s_{n+1})) + \frac{h^2}{12} (f'(s_0) - f'(s_{n+1})) + O(h^4) \quad (3.16)$$

Für einen multiplikativen Operator $V(r)$ erhalten wir mit dem transformierten Volumenelement, Gleichung (3.4), die Summenformel

$$\int_0^1 dr P_i(r)V(r)P_j(r) = h \sum_{p=1}^n (w^{-1}P_i)_p V_p (w^{-1}P_j)_p + C + O(h^4) \quad (3.17)$$

mit $V_p = V(r_p)$. Um den Faktor des Volumenelements auszugleichen, werden die Werte der transformierten Funktionen $(w^{-1}P)_p = w^{-1}(s_p)P(r_p)$ benutzt. Die Terme $f(s_{n+1})$ und $f'(s_{n+1})$ am rechten Integrationsrand können vernachlässigt werden. Wie bereits gezeigt, fallen die Schalenfunktionen für $r \rightarrow \infty$ exponentiell ab. Damit gilt für jeden Operator $V(r)$, der am rechten Integrationsrand nicht exponentiell anwächst, $(w^{-1}P_i)_{n+1}V_{n+1}(w^{-1}P_j)_{n+1} = 0$ und $[(w^{-1}P_i)_{n+1}V_{n+1}(w^{-1}P_j)_{n+1}]' = 0$.

Für $r \rightarrow 0$ haben die transformierten Funktionen $(w^{-1}P)$ das gleiche Ursprungsverhalten wie die Schalenfunktionen $\lim_{r \rightarrow 0}(w^{-1}P) \sim r^{\ell+1}$. Die Operatoren $V(r)$ werden also am Ursprung mit 0 multipliziert. Die Terme $f(s_0)$ und $f'(s_0)$ können deshalb in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben. Ausnahmen ergeben sich für Potentiale, die am Ursprung eine Singularität haben. Für $V \sim a/r$ und $\ell_i = \ell_j = 0$ sowie $V \sim b/r^2$ und $\ell_i + \ell_j \leq 1$ erhalten wir in der ersten Ableitung des Integranden Terme mit der Potenz r^0 , $[(w^{-1}P_i)_0 V_0 (w^{-1}P_j)_0]' \neq 0$. Die erste Ableitung wird deshalb über eine numerische Differentiationsformel [85, S. 914] aus den Werten des Integranden an den ersten Gitterpunkten bestimmt

$$\frac{h^2}{12} [(w^{-1}P_i)_0 V_0 (w^{-1}P_j)_0]' = \frac{h}{24} (-3f_0 + 4f_1 - f_2) + O(h^4) \quad (3.18)$$

$$\text{mit } f_p = (w^{-1}P_i)_p V_p (w^{-1}P_j)_p .$$

Für das Potential $V \sim b/r^2$ und $\ell_i = \ell_j = 0$ ist zusätzlich der Randterm der Trapezformel $(w^{-1}P_i)_0 V_0 (w^{-1}P_j)_0 \neq 0$. Da das Potential für diesen Term singularär ist, kann der Wert des Integranden nicht direkt berechnet werden und wird über eine Lagrangesche Extrapolationsformel [85, S. 879] genähert

$$(w^{-1}P_i)_0 V_0 (w^{-1}P_j)_0 = 4f_1 - 6f_2 + 4f_3 - f_4 + O(h^4) . \quad (3.19)$$

Durch Zusammenfassen dieser Ausdrücke erhalten wir die Korrekturterme

$$C = \frac{h}{6} f_1 - \frac{h}{24} f_2 \quad \text{für } V \sim \frac{a}{r}; \quad \ell_i + \ell_j \leq 1 \quad \text{und } V \sim \frac{b}{r^2}; \quad \ell_i + \ell_j = 1 \quad (3.20)$$

und

$$C = \frac{3h}{8} f_0 + \frac{h}{6} f_1 - \frac{h}{24} f_2 \quad \text{für } V \sim \frac{b}{r^2}; \quad \ell_i + \ell_j = 0 . \quad (3.21)$$

Das Integral über den Operator der zweiten Ableitung wird zunächst in die rationale Koordinate transformiert

$$\int_0^\infty dr P_i \frac{d^2}{dr^2} P_j = \int_0^1 w^{-2} ds P_i w^3 \frac{d^2}{ds^2} w P_j = \int_0^1 ds (w P_i) \frac{d^2}{ds^2} (w P_j) . \quad (3.22)$$

Die Entwicklung zeigt, daß es günstig ist, die Berechnung der Ableitung und die Integration mit der transformierten Funktion (wP) durchzuführen. Das Integral erhalten wir erneut mit der korrigierten Trapezformel (3.16)

$$\int_0^1 ds (w P_i) \frac{d^2}{ds^2} (w P_j) = h \sum_{p=1}^n R_{ip} R''_{jp} + C + O(h^4) \quad (3.23)$$

$$\text{mit } R_{ip} = (w(s_p) P_i(r_p)) .$$

Die zweite Ableitung R'' läßt sich durch Anwendung einer Sechs-Punkte-Formel [85, S. 914] bis zur Fehlerordnung $O(h^5)$ bestimmen

$$\begin{aligned} R''_1 &= (-75R_1 - 20R_2 + 70R_3 + 30R_4 + 5R_5) / 60h^2 , \\ R''_2 &= (80R_1 - 150R_2 + 80R_3 - 5R_4) / 60h^2 , \\ R''_p &= (-5R_{p-2} + 80R_{p-1} - 150R_p + 80R_{p+1} - 5R_{p+2}) / 60h^2 \\ &\quad \text{für } p = 3, 4, \dots, n-2 , \\ R''_{n-1} &= (-5R_{n-3} + 80R_{n-2} - 150R_{n-1} + 80R_n) / 60h^2 , \\ R''_n &= (5R_{n-4} - 30R_{n-3} + 70R_{n-2} - 20R_{n-1} - 75R_n) / 60h^2 . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Die transformierten Funktionen R zeigen das gleiche Randwertverhalten wie die Schalenfunktionen. Für die linken Randterme der Integrationssumme ergeben sich deshalb die Bedingungen $R_0 = 0$, $R_{i0} R''_{j0} = 0$ und $(R_{i0} R''_{j0})' \neq 0$ für $\ell_i + \ell_j \leq 1$. Die Korrektur für die Ableitung des Integranden am Ursprung kann analog zum Korrekturterm C in Gleichung (3.20) berechnet werden, wenn $f_p = R_{ip} R''_{jp}$ gesetzt wird. Für die rechten Randterme erhält man wegen des exponentiellen Abfalls der Funktionen keinen Beitrag.

Die oben beschriebenen Formel führt auf Grund von numerischen Fehlern zu unsymmetrischen Integrationsergebnissen $\sum R_{ip} R''_{jp} \neq \sum R_{jp} R''_{ip}$. Sie wird deshalb nur verwandt, um über die Inhomogenität der Fock-Gleichung zu integrieren, siehe Kapitel (3.6.1). Eine Möglichkeit zur Bestimmung eines symmetrischen Ergebnisses läßt sich mit Hilfe der partiellen Integration $\int_0^1 ds uv' = uv|_0^1 - \int_0^1 ds u'v$ herleiten. Setzen wir für $uv' = RR''$ erhalten wir die Integrationsgleichung

$$\int_0^1 ds R_i R''_j = - \int_0^1 ds R'_i R'_j = -h \sum_{p=1}^n R'_{ip} R'_{jp} + C + O(h^4) . \quad (3.25)$$

Die Terme der ersten Ableitung lassen sich über eine Sechs-Punkte-Formel [85, S. 914] mit der Fehlerordnung $O(h^6)$ berechnen

$$\begin{aligned}
R'_0 &= (600R_1 - 600R_2 + 400R_3 - 150R_4 + 24R_5)/120h, \\
R'_1 &= (-130R_1 + 240R_2 - 120R_3 + 40R_4 - 6R_5)/120h, \\
R'_2 &= (-60R_1 - 40R_2 + 120R_3 - 30R_4 + 4R_5)/120h, \\
R'_p &= (6R_{p-2} - 60R_{p-1} - 40R_p + 120R_{p+1} \\
&\quad - 30R_{p+2} + 4R_{p+3})/120h \quad (3.26) \\
&\text{für } p = 3, 4, \dots, n-3,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R'_{n-2} &= (-4R_{n-4} + 30R_{n-3} - 120R_{n-2} + 40R_{n-1} + 60R_n)/120h, \\
R'_{n-1} &= (6R_{n-4} - 40R_{n-3} + 120R_{n-2} - 240R_{n-1} + 130R_n)/120h, \\
R'_n &= (-24R_{n-4} + 150R_{n-3} - 400R_{n-2} + 600R_{n-1} - 600R_n)/120h.
\end{aligned}$$

Randkorrekturen am Ursprung müssen für die Fälle $\ell_i + \ell_j \leq 1$ berücksichtigt werden. Zur Berechnung der Terme läßt sich wieder Gleichung (3.20) bzw. (3.21) verwenden, wenn für f_p der Ausdruck $R'_{ip}R'_{jp}$ eingesetzt wird. Ein Vergleich der beiden Integrationsformeln zeigt, daß die Ergebnisse der symmetrischen Formel bei gleichem Rechenaufwand etwas genauer sind. Die hier beschriebenen Integrationsformeln lassen sich auch für eine Integration bis zum Radius r_{max} verwenden. Dazu setzen wir als rechten Randwert nicht den letzten Gitterpunkt $n+1$ sondern den Punkt p_{max} ein. Da die Schalenfunktionen in diesem Fall zum Punkt p_{max} hin exponentiell gegen 0 gehen, können die Randkorrekturen unverändert übernommen werden.

3.4 Kontrolle des Cusp-Wertes

In Kapitel 3.2 wird gezeigt, daß der Cusp der Schalenfunktionen nur von der Kernladung Z und der Quantenzahl ℓ abhängt. Die Kontrolle dieser Abhängigkeit ist ein universell verwendbares Qualitätskriterium für die Lösungen des MCSCF-Problems. Sie erfolgt durch eine Berechnung des Quotienten in Gleichung (3.14). Für den Term im Nenner ergibt sich analog zur Entwicklung des Terms $(w^{-1}P_i)_0 r_0^{-2} (w^{-1}P_j)_0$, Gleichung (3.19), durch Extrapolation der Ausdruck

$$\lim_{r \rightarrow 0} (P_i r^{-(\ell_i+1)}) = 4f_1 - 6f_2 + 4f_3 - f_4 + O(h^4) . \quad (3.27)$$

mit der Kurzschreibweise $f_p = P_i(r_p)r_p^{-(\ell_i+1)}$. Die Ableitung im Zähler der Cusp-Definition $\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial r} (P_i r^{-(\ell_i+1)})$ wird in der rationalen Koordinate bestimmt. Unter Verwendung einer Fünf-Punkte-Formel [85, S. 914] erhält man

$$\begin{aligned}
\lim_{s \rightarrow 0} \frac{(1-s)^2}{b} \frac{\partial}{\partial s} (P_i r^{-(\ell_i+1)}) &= \\
&= \frac{1}{24h^2b} (-50f_0 + 96f_1 - 72f_2 + 32f_3 - 6f_4) . \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Dabei entspricht der Funktionswert f_0 des ersten Summanden dem Ergebnis von Gleichung (3.27).

3.5 Die Berechnung der Zweielektronenpotentiale

Für die Berechnung der CI- und der Fock-Matrix müssen zunächst die Zweielektronenpotentiale bestimmt werden. Die Definitionsgleichung

$$U_{kl\nu}(r) = \frac{1}{r^{\nu+1}} \int_0^r d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \tau^\nu + r^\nu \int_r^\infty d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \frac{1}{\tau^{\nu+1}} \quad (3.29)$$

ist dafür ungeeignet, da hier an jedem Gitterpunkt ein Integral über den ganzen Raum gelöst werden muß. Deshalb wird in ein System von Differentialgleichungen entwickelt. Mit den Definitionen

$$Y_{kl\nu}(r) = rU_{kl\nu}(r) \quad \text{und} \quad Z_{kl\nu}(r) = \frac{1}{r^{\nu+1}} \int_0^r d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \tau^\nu \quad (3.30)$$

erhält man durch Ableitung von $Y_{kl\nu}$ und $Z_{kl\nu}$ nach r mit Hilfe der Beziehung $\frac{d}{dr} \int_0^r d\tau f(\tau) = \frac{d}{dr}(F(r) - F(0)) = f(r)$ zwei gekoppelte Gleichungen

$$\frac{d}{dr} Z_{kl\nu}(r) = -\frac{\nu+1}{r} Z_{kl\nu}(r) + \frac{1}{r} P_k(r)P_l(r) \quad , \quad (3.31)$$

$$\frac{d}{dr} Y_{kl\nu}(r) = \frac{\nu+1}{r} Y_{kl\nu}(r) - (2\nu+1) Z_{kl\nu}(r) \quad , \quad (3.32)$$

die sich numerisch integrieren lassen [33]. Noch effizienter ist die Lösung der Differentialgleichung [42]

$$\frac{d^2}{dr^2} Y_{kl\nu}(r) = \frac{\nu(\nu+1)}{r^2} Y_{kl\nu}(r) - \frac{2\nu+1}{r} P_k(r)P_l(r) \quad , \quad (3.33)$$

die sich durch Ableitung von Gleichung (3.32) und Substitution von $Z_{kl\nu}$ ergibt. Diese können wir nach der Transformation in das rationale Gitter

$$\frac{d^2}{ds^2} \tilde{Y}_{kl\nu}(s) - \frac{\nu(\nu+1)}{bs^2w^2} \tilde{Y}_{kl\nu}(s) = -\frac{2\nu+1}{s} w^{-2} P_k(r(s))P_l(r(s)) \quad (3.34)$$

mit

$$\tilde{Y}_{kl\nu}(s) = \sqrt{b} w Y_{kl\nu}(r(s)) = U_{kl\nu}(r(s)) \quad (3.35)$$

diskretisieren. Dazu verwenden wir die Methode von Noumeroff [86], mit der die zweite Ableitung für diesen speziellen Differentialgleichungstyp (lineare Differentialgleichung ohne Term mit erster Ableitung) bereits durch eine 3-Punkte-Formel bis zu einer Fehlerordnung $O(h^4)$ angenähert wird

$$\left[\left(\frac{h^2}{12} f_{p-1} + 1 \right) \tilde{Y}_{p-1} + \left(\frac{10h^2}{12} f_p - 2 \right) \tilde{Y}_p + \left(\frac{h^2}{12} f_{p+1} + 1 \right) \tilde{Y}_{p+1} \right] \quad (3.36)$$

$$\left(-\frac{1}{2\nu+1} \right) = \frac{h^2}{12} (g_{p-1} + 10g_p + g_{p+1}) \quad .$$

Dabei gelten die Abkürzungen

$$f_p = -\frac{\nu(\nu+1)}{bs_p^2w_p^2} , \quad (3.37)$$

$$g_p = \frac{P_k(r_p)P_l(r_p)}{w_p^2s_p} \quad \text{und} \quad \tilde{Y}_p = \tilde{Y}_{kl\nu}(s_p) , \quad w_p = w(s_p). \quad (3.38)$$

Zur Bestimmung einer eindeutigen Lösung müssen die Randwerte der Funktion $Y_{kl\nu}$ ermittelt werden. Aus der Definitionsgleichung erhalten wir die Bedingungen

$$\lim_{r \rightarrow 0} Y_{kl\nu}(r) = \int_0^\infty d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \frac{1}{\tau^{\nu+1}} \lim_{r \rightarrow 0} r^{\nu+1} , \quad (3.39)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Y_{kl\nu}(r) = \int_0^\infty d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \tau^\nu \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^\nu} . \quad (3.40)$$

Die Integrale in diesen Ausdrücken sind auf Grund der Normierungsbedingung für P konstante Terme. Wir erhalten damit die Grenzwerte $\lim_{r \rightarrow 0} Y_{kl\nu}(r) = 0$ sowie $\lim_{r \rightarrow \infty} Y_{kl0}(r) = 1$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} Y_{kl\nu}(r) = 0$ für $\nu \geq 1$. Wird die Integration nur bis zum Punkt p_{max} durchgeführt, ergibt sich mit der Randbedingung der Schalenfunktion $P(r_{max}) = 0$ der äußere Grenzwert

$$\lim_{r \rightarrow r_{max}} Y_{kl\nu}(r) = \frac{1}{r_{max}^\nu} \int_0^{r_{max}} d\tau P_k(\tau)P_l(\tau) \tau^\nu . \quad (3.41)$$

Für die transformierte Schalenfunktion gelten auf Grund der Identitäten $w(0) = 1/\sqrt{b}$, $w(1) = 0$ die Randwerte

$$\tilde{Y}_{kl\nu}(0) = \tilde{Y}_{kl\nu}(\infty) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \tilde{Y}_{kl\nu}(s_{max}) = \sqrt{b} w(s_{max}) Y_{kl\nu}(r_{max}) . \quad (3.42)$$

Die diskretisierte Differentialgleichung (3.36) stellt ein lineares Gleichungssystem dar

$$\begin{pmatrix} a_1^* & b_2^* & & & & & 0 \\ b_1 & a_2 & b_3 & & & & \\ & b_2 & a_3 & b_4 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & b_{n-2} & a_{n-1} & b_n & \\ 0 & & & & b_{n-1} & a_n & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{Y}_1 \\ \tilde{Y}_2 \\ \tilde{Y}_3 \\ \vdots \\ \tilde{Y}_{n-1} \\ \tilde{Y}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{n-1} \\ d_n^* \end{pmatrix} , \quad (3.43)$$

$$b_p = -\frac{\frac{h^2}{12}f_p + 1}{2\nu + 1} , \quad (3.44)$$

$$a_p = -\frac{\frac{10h^2}{12}f_p + 2}{2\nu + 1} = \frac{12}{2\nu + 1} + 10b_p \quad (3.45)$$

$$d_1 = 10g_1 + g_2 , \quad d_n = g_{n-1} + 10g_n , \quad (3.46)$$

$$d_p = g_{p-1} + 10g_p + g_{p+1} \quad \text{für } p = 2, 3, \dots, n .$$

Bei der Formulierung bleiben die Randterme $b_0\tilde{Y}_0$, $b_{n+1}\tilde{Y}_{n+1}$, g_0 und g_{n+1} zunächst unberücksichtigt. Ihr Verhalten soll im folgenden untersucht werden. Für die Terme der Inhomogenität folgen aus den Randbedingungen der Schalenfunktionen $\lim_{r \rightarrow 0} P(r) = 0$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} P(r) \sim \exp(-\lambda r)$ die Werte $g_0 = g_{n+1} = 0$. Der Ausdruck $b_0\tilde{Y}_0$ läßt sich über die Grenzwertbildung

$$\lim_{s \rightarrow 0} b(s)\tilde{Y}(s) = \frac{1}{2\nu + 1} \frac{h^2}{12} \frac{\nu(\nu + 1)}{s^2(1 - s)^2} \tilde{Y}(s) \neq 0 \quad \text{für } \nu > 0 \quad (3.47)$$

nicht direkt bestimmen. Mit Hilfe einer Potenzreihenentwicklung (siehe Anhang A.1) läßt er sich aber bis zu Fehlerordnung $O(h^5)$ aus einer Linearkombination der Funktionswerte \tilde{Y}_1 und \tilde{Y}_2 berechnen

$$b_0\tilde{Y}_0 = c_1\tilde{Y}_1 + c_2\tilde{Y}_2 + O(h^5) . \quad (3.48)$$

Zur Berücksichtigung des Randterms werden die Koeffizienten als Korrektur auf die Terme der ersten Gleichung addiert

$$a_1^* = a_1 + c_1 = a_1 + \frac{1}{13.5 + 9h} , \quad b_2^* = b_2 + c_2 = b_2 - \frac{1}{216 + 144h} . \quad (3.49)$$

Die Korrekturen für große Kernabstände sollen zuerst für eine Integration bis s_{max} ermittelt werden. Aus der Randbedingung $P(r_{max}) = 0$ folgt auch in diesem Fall $g_{p_{max}} = 0$. Den Term $b_{p_{max}}\tilde{Y}_{p_{max}}$ können wir durch Einsetzen von Gleichung (3.41) berechnen

$$\begin{aligned} b_{p_{max}}\tilde{Y}_{p_{max}} &= \left(\frac{h^2}{12} \frac{\nu(\nu + 1)}{s_{max}^2(1 - s_{max})^2} - 1 \right) \\ &\quad * \frac{1}{2\nu + 1} \sqrt{b} w_{p_{max}} \lim_{r \rightarrow r_{max}} \frac{1}{r^\nu} Y(r) \\ &= \left(\nu(\nu + 1) \frac{h^2}{12} \frac{(1 - s_{max})^{\nu-1}}{s_{max}^{\nu+2}} - \frac{(1 - s_{max})^{\nu+1}}{s_{max}^\nu} \right) \\ &\quad * \frac{1}{2\nu + 1} \frac{1}{b^\nu} \int_0^{r_{max}} d\tau P_k(\tau) P_l(\tau) \tau^\nu = c_3 . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Für $s \rightarrow 1$ können wir weiter vereinfachen

$$\lim_{s \rightarrow 1} b(s) \tilde{Y}(s) = \left(\frac{h^2}{12} \nu(\nu + 1) 0^{\nu-1} \right) \quad (3.51)$$

$$* \frac{1}{2\nu + 1} \frac{1}{b^\nu} \int_0^\infty d\tau P_k(\tau) P_l(\tau) \tau^\nu = c_3 .$$

Dieser Grenzwert ist nur für $\nu = 1$ ungleich null. Die Berücksichtigung der Korrektur wird durch Subtraktion der Terme c_3 von der Inhomogenität der letzten Gleichung $d_{p_{max}}^* = d_{p_{max}} - c_3$ bzw. $d_n^* = d_n - c_3$ erreicht.

Die Lösung des Gleichungssystems (3.43) erfolgt durch eine LU-Zerlegung [74]. Da die tridiagonale Matrix unabhängig von den Schalenfunktionen ist, kann die LU-Zerlegung für die benötigten Werte von ν vor den SCF-Iterationen einmalig durchgeführt werden. Die Berechnung der Potentiale während der Iteration erfordert damit nur noch den Schritt des Rückeinsetzens. Das Potential $U_{kl\nu}$ erhält man schließlich durch Reskalierung nach $U_{kl\nu} = b^{-1} s^{-1} \tilde{Y}_{kl\nu}$.

3.6 Die Lösung der Fock-Gleichungen

Zur Bestimmung der Schalenfunktionen formulieren wir die homogene Differentialgleichung (2.73)

$$\sum_j \left[\gamma_{ij} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) + \sum_{kl\nu} \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu} - \epsilon_{ji} \right] P_j(r) = 0 \quad (3.52)$$

in Abhängigkeit von s

$$\sum_j \left[-\frac{\gamma_{ij}}{2} \frac{d^2}{ds^2} + \frac{\gamma_{ij}}{w^4} \left(\frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) + \frac{1}{w^4} \left(\sum_{kl\nu} \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu} - \epsilon_{ji} \right) \right] (wP_j)(s) = 0 . \quad (3.53)$$

Es zeigt sich, daß es auf Grund der Transformationseigenschaften des Operators der zweiten Ableitung günstiger ist, die Funktionen $(wP_j)(s)$ zu berechnen. Die Lösung der transformierten Gleichungen lassen sich sowohl mit der inhomogenen als auch mit der hier angegebenen homogenen Formulierung entwickeln (siehe Kapitel 2.9). Beide Verfahren sollen nun ausführlicher beschrieben werden.

3.6.1 Die inhomogene Formulierung

Um eine Bestimmungsgleichung für eine Schalenfunktion zu erhalten, wird die obige Differentialgleichung in Abhängigkeit von der i -ten Funktion formuliert

und in Normalform gebracht

$$\left[\frac{d^2}{ds^2} + \frac{2}{w^4} (\varepsilon_i - V_i(s)) \right] (wP_i)(s) = \frac{2}{w^2} X_i(s) \quad , \quad \varepsilon_i = \frac{\epsilon_{ii}}{\gamma_{ii}} \quad (3.54)$$

mit

$$V_i(s) = \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \sum_{kl\nu} \frac{\Gamma_{ii\nu kl}}{\gamma_{ii}} U_{kl\nu} \quad , \quad (3.55)$$

$$X_i(s) = \frac{1}{w^2} \sum_{j \neq i} \left[\frac{\gamma_{ij}}{\gamma_{ii}} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{ds^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) - \frac{\epsilon_{ji} + \epsilon_{ij}}{2\gamma_{ii}} + \sum_{kl\nu} \frac{\Gamma_{ij\nu kl}}{\gamma_{ii}} U_{kl\nu} \right] (wP_j) \quad . \quad (3.56)$$

In der Inhomogenität X_i werden alle Terme zusammengefaßt, die nicht von der Funktion (wP_i) abhängen. Bei der Lösung der Gleichung werden diese Terme konstant gehalten. Die zweiten Ableitungen der Funktionen (wP_j) in der Inhomogenität lassen sich nach Gleichung (3.24) berechnen. Um die Lösungsbedingung $\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}$ zu erzwingen, wird der Mittelwert der nichtdiagonalen Multiplikatoren gebildet. Der eingeführte Skalierungsfaktor w^{-2} soll die Integration der Inhomogenität $\int_0^1 ds (w^{-1}P_i)X_j$ vereinfachen. Durch Diskretisierung nach der Noumeroff-Formel ergibt sich analog zur Entwicklung der Potentialgleichung (3.36) das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} a_1^* & b_2^* & & & & & 0 \\ b_1 & a_2 & b_3 & & & & \\ & b_2 & a_3 & b_4 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & b_{n-2} & a_{n-1} & b_n & \\ 0 & & & & b_{n-1} & a_n & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (wP_i)_1 \\ (wP_i)_2 \\ (wP_i)_3 \\ \vdots \\ (wP_i)_{n-1} \\ (wP_i)_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{n-1} \\ d_n \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

mit der Abkürzung $(wP_i)(s_p) = (wP_i)_p$ und den Elementen

$$b_p = 1 + \frac{h^2}{6w_p^4} (\varepsilon_i - V_i(s_p)) \quad , \quad (3.58)$$

$$a_p = -2 + \frac{5h^2}{3w_p^4} (\varepsilon_i - V_i(s_p)) = 10b_p - 12 \quad , \quad (3.59)$$

$$d_p = \frac{h^2}{6} \left(\frac{X(s_{p-1})}{w_{p-1}^2} + 10 \frac{X(s_p)}{w_p^2} + \frac{X(s_{p+1})}{w_{p+1}^2} \right) \quad . \quad (3.60)$$

Die Randwerte der Lösung lassen sich wieder mittels einer Potenzreihenentwicklung (siehe Anhang A.2) bestimmen und korrigieren. Damit ergibt sich für $r \rightarrow 0$ die Bedingung $P(0) = (wP_i)_0 = 0$. Für große Abstände gilt, da wir gebundene Zustände beschreiben wollen, $\lim_{r \rightarrow \infty} P_i(r) \sim \exp(-\lambda r)$ und $(wP_i)_{n+1} = 0$. Wird nur bis zum Abstand r_{max} integriert, setzen wir entsprechend $P_i(r_{max}) = (wP_i)_{p_{max}} = 0$.

Der Term $b_0(wP_i)_0$ ist auf Grund der Singularitäten der Potentialterme am Ursprung für s- und p-Funktionen ungleich 0. Er wird mit einer Linearkombination der ersten beiden Funktionswerte angenähert. Mit der Fehlerordnung $O(h^4)$ ergibt sich für $\ell = 0$ die Korrektur

$$a_1^* = a_1 - \frac{1}{3 - 4.5/(Zbh)} \quad , \quad b_2^* = b_2 + \frac{1}{24 - 36/(Zbh)} \quad , \quad (3.61)$$

für $\ell = 1$ erhält man

$$a_1^* = a_1 - \frac{1}{3} \quad , \quad b_2^* = b_2 + \frac{1}{24} \quad . \quad (3.62)$$

Eine Korrektur für den Term $b_{n+1}(wP_i)_{n+1}$ wird auf Grund des exponentiellen Abfalls der Schalenfunktionen für $r \rightarrow \infty$ nicht benötigt. Für eine Integration bis r_{max} gilt analog $b_{p_{max}}(wP_i)_{p_{max}} = 0$.

3.6.2 Lösungsverfahren für die inhomogene Formulierung

Zur Lösung der diskretisierten Fock-Gleichung (3.57) müssen wir einen Wert für ε_i und die Funktion (wP_i) bestimmen. Als zusätzliche Nebenbedingungen sind dabei die Normierung

$$\int_0^\infty dr P_i^2(r) = \int_0^1 ds w^{-4} (wP_i)^2(s) = 1 \quad , \quad (3.63)$$

die durch die Quantenzahlen n_i und ℓ_i vorgegebene

$$\text{Zahl der Radialknoten} = n_i - \ell_i - 1 \quad (3.64)$$

und die Anfangssteigung der Schalenfunktionen

$$\lim_{r \rightarrow 0} (P_i r^{-(\ell_i+1)}) > 0 \quad (3.65)$$

zu beachten.¹ Ihre Berücksichtigung ermöglicht die Auswahl der gesuchten Schalenfunktion aus dem Lösungsraum des Gleichungssystems.

¹Das Vorzeichen der Anfangssteigung ist im Prinzip frei wählbar, es muß aber auf Grund der Kopplungen durch die Potentialterme für alle Funktionen gleich sein. Wir verwenden hier als Konvention das positive Vorzeichen.

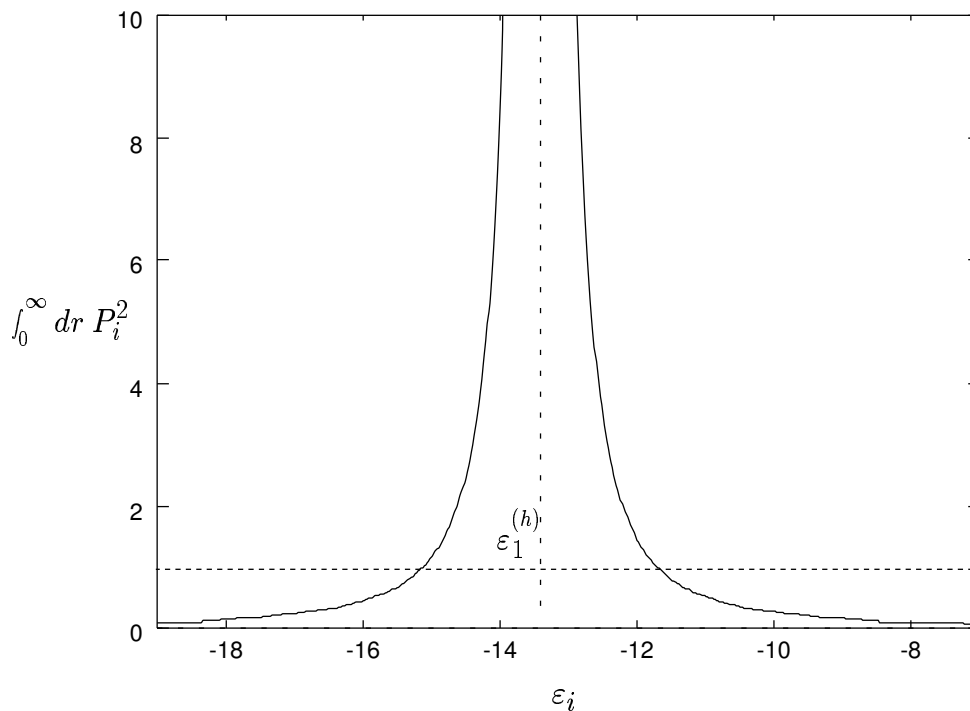


Abbildung 3.1: Abhängigkeit der Funktionsnorm vom Startwert ε_i für die 1. Lösung einer inhomogenen Fock-Gleichung, $\varepsilon_1^{(h)}$ entspricht dem 1. Eigenwert des entsprechenden homogenen Problems (Die Gleichung wurde mit einem Modellpotential für die 3d-Schale von Ag, $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2, 2p^6, 3p^6, 4p^6, 3d^{10}, 4d^9)$ 2D aufgestellt.)

Betrachten wir zunächst die Vorgehensweise für ein homogenes Gleichungssystem, $X_i(r) = 0$. Hier enthält der Lösungsraum ein Spektrum von n Eigenwerten. Zum m -ten Eigenwert korrespondiert eine Eigenfunktion mit $m-1$ Knoten. Die gesuchte Lösung finden wir deshalb für den $(n_i - \ell_i)$ -ten Eigenwert. Dieser läßt sich mit einer Sturmschen Kette [87,74] bestimmen. Der korrespondierende Eigenvektor läßt sich mit inverser Iteration [74] berechnen. Beide Verfahren gehören zu den Standardmethoden der numerischen Mathematik und werden deshalb nicht näher beschrieben.

Ist Gleichung (3.57) inhomogen, $X_i(r) \neq 0$, läßt sich für jeden Wert von ε_i eine Lösungsfunktion berechnen. Allerdings erfüllen die meisten dieser Funktionen nicht die Normierungsbedingung. Abbildung 3.1 zeigt für ein Beispielsystem, wie sich die Norm der Lösung in Abhängigkeit von ε_i verhält. Der ε -Wert an der Singularität der Funktion entspricht dem Eigenwert eines homogenen Systems, das mit derselben tridiagonalen Matrix berechnet wird. Für je einen ε -Wert rechts und links vom homogenen Eigenwert $\varepsilon^{(h)}$ erhalten wir eine normierte Lösungsfunktion deren Knotenstruktur durch den

eingeschachtelten Eigenwert bestimmt wird. D. h. für den m -ten Eigenwert hat die Lösungsfunktion mit kleinerem ε_i (links von der Singularität) $m-1$ Knoten. Die andere Funktion hat auf den letzten Gitterpunkten einen zusätzlichen Vorzeichenwechsel. Allerdings werden solche unechten Knoten — weitere können sich durch numerische Instabilitäten oder die Form der Inhomogenität ergeben — nicht als Knoten im Sinne der Nebenbedingung (3.64) gezählt. Die gesuchte Lösung mit $n_i - \ell_i - 1$ Knoten liegt also rechts oder links vom $(n_i - \ell_i)$ -ten homogenen Eigenwert. Beide Lösungen unterscheiden sich im Vorzeichen der Anfangssteigung. Mit Hilfe der Vorzeichenkonvention können wir deshalb die gesuchte Lösung auswählen.

In vielen Fällen kann die Lösung der Fock-Gleichungen ohne Kenntnis der Eigenwerte des entsprechenden homogenen Problems bestimmt werden. Dazu verwenden wir eine modifizierte inverse Iteration. In diesem Verfahren wird mit einer normierten Startfunktion, die die gesuchte Knotenstruktur besitzt, ein erster Schätzwert für ε_i ermittelt. Definieren wir die Matrixelemente

$$a_p = \tilde{a}_p + \varepsilon_i 10t_p, \quad \tilde{a}_p = -2 - \frac{5h^2}{3w_p^4} V_i(s_p), \quad t_p = \frac{h^2}{6w_p^4} \quad (3.66)$$

$$b_p = \tilde{b}_p + \varepsilon_i t_p, \quad \tilde{b}_p = 1 - \frac{h^2}{6w_p^4} V_i(s_p), \quad (3.67)$$

läßt sich Gleichung (3.57) umformulieren

$$\left[\begin{pmatrix} \tilde{a}_1^* & \tilde{b}_2^* & & 0 \\ \tilde{b}_1 & \tilde{a}_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \tilde{b}_n \\ 0 & & \tilde{b}_{n-1} & \tilde{a}_n \end{pmatrix} + \varepsilon_i \begin{pmatrix} 10t_1 & t_2 & & 0 \\ t_1 & 10t_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & t_n \\ 0 & & t_{n-1} & 10t_n \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} (wP_i)_1 \\ (wP_i)_2 \\ \vdots \\ (wP_i)_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{pmatrix},$$

$$[\tilde{\mathbf{A}} + \varepsilon_i \mathbf{T}] (\mathbf{wP}_i) = \mathbf{d}. \quad (3.68)$$

Die Auflösung nach dem diagonalen Lagrangeschen Multiplikator ε_i wird durch Multiplikation von links mit $(\mathbf{wP}_i)^\dagger$ erreicht

$$\varepsilon_i = \frac{(\mathbf{wP}_i)^\dagger \mathbf{d} - (\mathbf{wP}_i)^\dagger \tilde{\mathbf{A}} (\mathbf{wP}_i)}{(\mathbf{wP}_i)^\dagger \mathbf{T} (\mathbf{wP}_i)}. \quad (3.69)$$

Das mit den Skalarprodukten $(\mathbf{wP}_i)^\dagger \mathbf{d}$, $(\mathbf{wP}_i)^\dagger \tilde{\mathbf{A}} (\mathbf{wP}_i)$ und $(\mathbf{wP}_i)^\dagger \mathbf{T} (\mathbf{wP}_i)$ berechnete ε_i wird in das Gleichungssystem (3.57) eingesetzt. Nach der Lösung durch LU-Zerlegung [74] erhalten wir eine nichtnormierte Schalenfunktion mit der gesuchten Knotenstruktur. Diese kann normiert und zur Berechnung eines neuen Startwertes $\tilde{\varepsilon}_i$ verwandt werden. Hat die Startfunktion positive Anfangssteigung, liegt der berechnete Startwert für ε_i so, daß auch die Lösungsfunktion diese Bedingung erfüllt. Das Iterationsverfahren ist

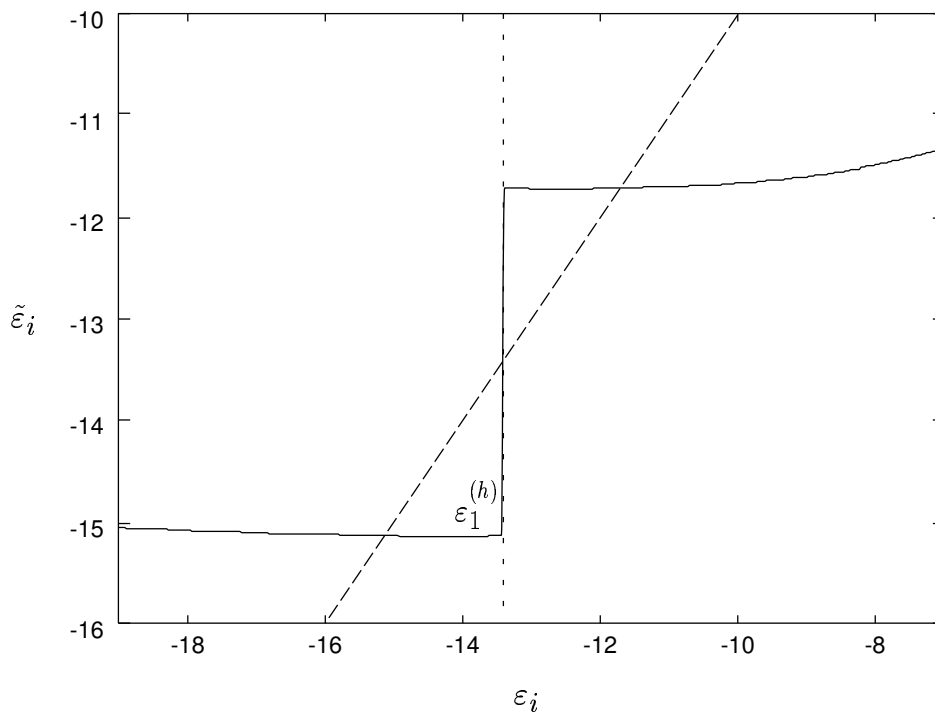


Abbildung 3.2: Abhängigkeit des $\tilde{\epsilon}_i$ -Wertes vom Startwert ϵ_i für die 1. Lösung einer inhomogenen Fock-Gleichung, $\epsilon_1^{(h)}$ entspricht dem 1. Eigenwert des entsprechenden homogenen Problems (Die Gleichung wurde mit einem Modellpotential für die 3d-Schale von Ag, $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2, 2p^6, 3p^6, 4p^6, 3d^{10}, 4d^9)$ 2D aufgestellt.)

konvergiert, wenn die berechnete Schalenfunktion normiert ist und die Differenz der ϵ_i von zwei aufeinanderfolgender Iterationen gegen Null geht. In Abbildung 3.2 läßt sich das Konvergenzverhalten demonstrieren. Aufgetragen sind die mit den normierten Lösungsfunktionen berechneten $\tilde{\epsilon}_i$ -Werte gegen die Startwerte ϵ_i . Da Erstere die Startwerte der nächsten Iteration sind, können die Iterationszyklen bis zum Erreichen der Konvergenzbedingung $\tilde{\epsilon}_i = \epsilon_i$ (angedeutet durch die Schnittpunkte der Kurve mit der Winkelhalbierenden) verfolgt werden. Zu den konvergierten ϵ_i -Werten korrespondieren die gewünschten, normierten Lösungsfunktionen, siehe Abbildung 3.1.

Die beschriebene Variante der inversen Iteration läßt sich bei guten Startnäherungen von (wP_i) ebenfalls auf das homogene Problem anwenden, wenn die jeweilige Startfunktion zusätzlich als Inhomogenität eingesetzt wird.

Für SCF-Probleme, die starke Kopplungen zwischen den Schalenfunktionen zeigen, oder die schwach gebundene Elektronen beschreiben, hat ein Teil der Fock-Gleichungen keine normierten Lösungen, oder Lösungen deren Norm extrem von ϵ_i abhängt. Betroffen sind vor allem Gleichungen von Valenz-

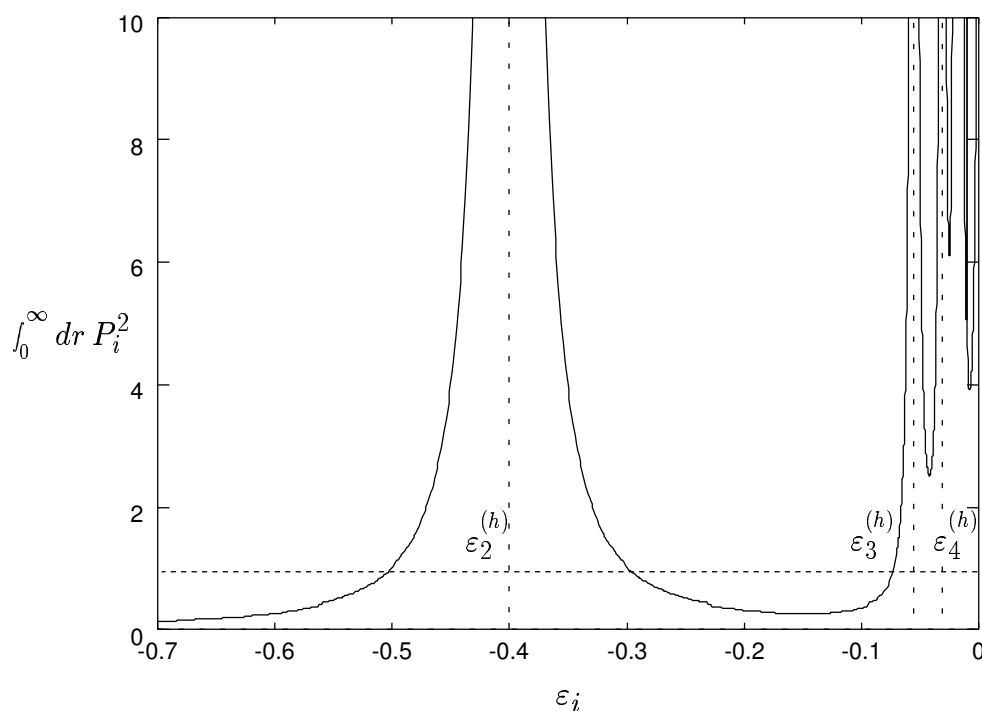


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Funktionsnorm vom Startwert ε_i für die 2.–4. Lösung einer inhomogenen Fock-Gleichung, $\varepsilon^{(h)}$ entspricht einem Eigenwert des entsprechenden homogenen Problems (Die Gleichung wurde mit einem Modellpotential für die 3d-Schale von Ag, $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2, 2p^6, 3p^6, 4p^6, 3d^{10}, 4d^9)$ 2D aufgestellt.)

orbitalen in großen Systemen, von angeregten Orbitalen, von korrelierenden MCSCF-Funktionen sowie Gleichungen mit großen Inhomogenitätsbeiträgen durch nichtverschwindende Multiplikatoren.

Abbildung 3.3 zeigt das am Beispiel der dem zweiten bis vierten Eigenwert benachbarten Lösungen der 3d-Schale von Ag. Die Lösungen am zweiten Eigenwert $\varepsilon_2^{(h)}$ korrespondieren zur besetzten 4d-Funktion. Sie sind zwar noch normiert, besitzen aber schon eine sehr große Abhängigkeit zwischen Norm und ε_i -Wert. Unter den Funktionen mit der nächsthöheren Knotenzahl, sie korrespondieren zu angeregten 5d-Orbitalen, gibt es nur noch eine normierte Lösung. Die darüberliegenden Eigenwerte, haben keine gültigen benachbarten Lösungen mehr.

Das Fehlen von normierten Lösungen bedeutet allerdings nicht, daß die entsprechenden Schalenfunktionen ungebunden oder nicht darstellbar sind. Im Verlauf der SCF-Iterationen können die Gleichungen durch die zunehmende Selbstkonsistenz der Gesamtlösung so verändert werden, daß sie normierte Lösungen besitzen. Anders formuliert, mit Startfunktionen, die der selbstkonsistenten Lösung entsprechen, ergeben sich stabile Fock-Gleichungen für

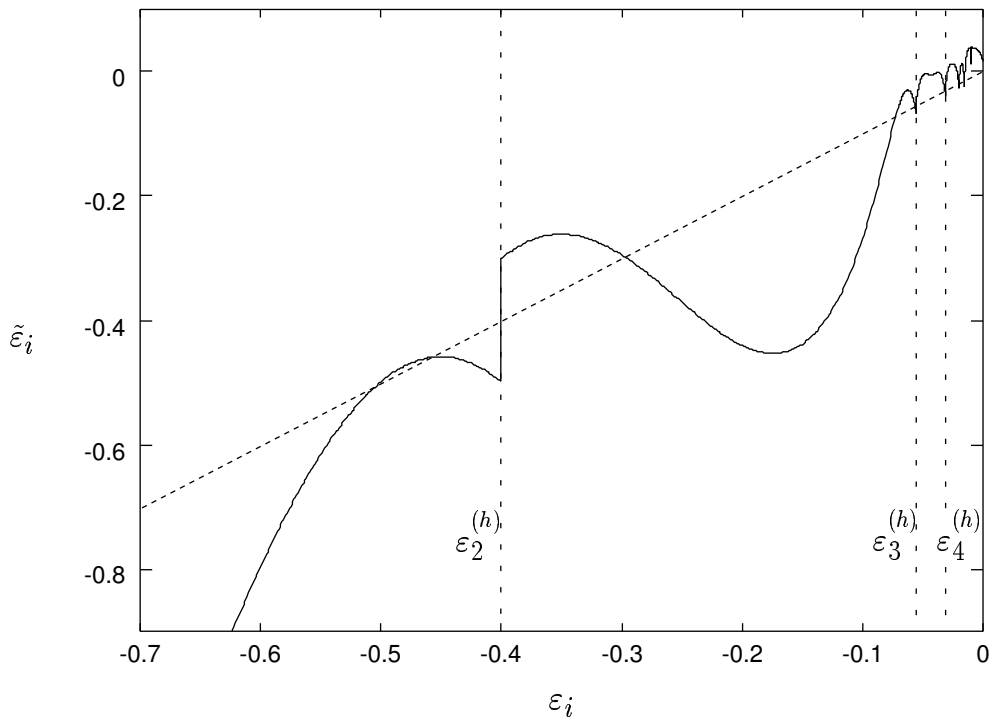


Abbildung 3.4: Abhängigkeit des $\tilde{\varepsilon}_i$ -Wertes vom Startwert ε_i für die 2.–4. Lösung einer inhomogenen Fock-Gleichung, $\varepsilon^{(h)}$ entspricht einem Eigenwert des entsprechenden homogenen Problems (Die Gleichung wurde mit einem Modellpotential für die 3d-Schale von Ag, $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2, 2p^6, 3p^6, 4p^6, 3d^{10}, 4d^9)$ 2D aufgestellt.)

alle gebundenen Orbitale. Die Lösung einer instabilen Gleichung sollte also möglichst viele der Nebenbedingungen (3.63) bis (3.65) berücksichtigen, um einer selbstkonsistenten Gesamtlösung näher zu kommen.

Die modifizierte inverse Iteration ist nicht geeignet, um solche instabilen Gleichungen zu lösen. Um das fehlende Konvergenzverhalten für das obige Beispiel zu verdeutlichen, wird in Abbildung 3.4 der mit der normierten Lösungsfunktion berechnete diagonale Lagrangesche Multiplikator $\tilde{\varepsilon}_i$ gegen den Startwert ε_i aufgetragen. Der berechnete Wert zeigt eine so starke Abhängigkeit vom Startwert, daß eine Konvergenz unmöglich wird. Unabhängig vom Startwert erhält man nach wenigen Iterationen entweder viel zu negative oder positive Werte für ε_i . Rechts von $\varepsilon_2^{(h)}$ gibt es zudem zwei Punkte die die Bedingung $\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i$ erfüllen, von denen aber nur einer zu der normierten Lösung korrespondiert. Das Konvergenzkriterium ist also nicht mehr hinreichend um eine gültige Lösung zu finden.

Die genaue Kenntnis der Eigenschaften des Gleichungssystems, ermöglicht die Entwicklung einer verbesserten Lösungsstrategie. Für dieses Verfahren

wird zunächst der Zusammenhang zwischen dem ε_i -Wert vor und nach der Lösung der Gleichung untersucht. Nach Gleichung (3.68) ergibt sich für den Startwert ε_i und die nichtnormierte Lösungsfunktion (wP_i)

$$\varepsilon_i = \frac{(wP_i)^\dagger d - (wP_i)^\dagger \tilde{A}(wP_i)}{(wP_i)^\dagger T(wP_i)} . \quad (3.70)$$

Die gleiche Beziehung gilt auch, wenn mit der normierten Lösungsfunktion $(w\tilde{P}_i)$ der Startwert $\tilde{\varepsilon}_i$ für die nächste Iteration berechnet wird. Setzt man die mit dem Normierungsintegral $\int_0^1 dr P_i^2 = \chi$ definierte Beziehung zwischen P_i und \tilde{P}_i

$$\tilde{P}_i = \frac{1}{\sqrt{\chi}} P_i , \quad (w\tilde{P}_i) = \frac{1}{\sqrt{\chi}} (wP_i) \quad (3.71)$$

in die Gleichung für $\tilde{\varepsilon}_i$ ein, erhält man den gesuchten Zusammenhang

$$\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + \frac{(w\tilde{P}_i)^\dagger d}{(w\tilde{P}_i)^\dagger T(w\tilde{P}_i)} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\chi}} \right) . \quad (3.72)$$

Die Gleichung kann vereinfacht werden, wenn ε_i sehr nahe an einem Eigenwert $\varepsilon^{(h)}$ liegt. Für diesen Fall geht der Term $1/\sqrt{\chi}$ gegen 0, da die Norm der Lösungsfunktion sehr groß wird. Der verbleibende Korrekturterm $((w\tilde{P}_i)^\dagger d)/((w\tilde{P}_i)^\dagger T(w\tilde{P}_i))$ wechselt wie die Funktion $(w\tilde{P}_i)$ am Eigenwert $\varepsilon^{(h)}$ das Vorzeichen. Seine Größe entspricht der halben Länge des senkrechten Sprungs an der Unstetigkeitsstelle, siehe Abbildung 3.4. Wird der Korrekturterm mit einer normierten Funktion derselben Knotenstruktur berechnet die nicht der homogenen Lösung entspricht, ändert sich seine Größe nur wenig. Mit Hilfe der Gleichung

$$\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon^{(h)} \pm \frac{(w\tilde{P}_i)^\dagger d}{(w\tilde{P}_i)^\dagger T(w\tilde{P}_i)} = \varepsilon^{(h)} \pm corr \quad (3.73)$$

lassen sich deshalb Startwerte berechnen, die unabhängig von der Güte der normierten Startfunktion $(w\tilde{P}_i)$ in der Nähe der Unstetigkeitsstelle liegen und zu Funktionen mit derselben, gewünschten Knotenzahl führen.

Bei der LU-Zerlegung kann, ähnlich wie bei einer Sturmischen Kette, die Knotenzahl der Lösung bestimmt werden, ohne die Funktion explizit zu berechnen. Diese Methode wird genutzt, um auch in den Fällen bei denen das bisher beschriebene Iterationsverfahren versagt, zu einer gültigen Lösung zu kommen. Dabei dient der mit einer Sturmischen Kette bestimmte Eigenwert $\varepsilon^{(h)}$ als Bezugspunkt. Wird mit einem Startwert begonnen, der zu einer Lösung mit einer zu kleinen oder zu großen Knotenzahl führt, läßt sich der Korrekturterm in Gleichung (3.73) jeweils halbieren, bis der Bereich mit der richtigen Knotenstruktur erreicht ist. Erhält man eine Lösung mit negativer

Anfangssteigung, wird mit einem Vorzeichenwechsel für den Korrekturterm auf die andere Seite der Unstetigkeitsstelle gewechselt.

Da die normierte Lösung in direkter Nachbarschaft zu Unstetigkeitsstelle gesucht wird, muß die Normfunktion zum Eigenwert hin ansteigen. Dies läßt sich mit den Normen von zwei auf derselben Seite der Unstetigkeitsstelle liegenden ε_i -Werten kontrollieren. Ist ein ε_i -Wert mit $\chi < 1$ gefunden, kann die Lösung mit einem Bisektionsverfahren bestimmt werden. Als zweiter Punkt ($\chi > 1$) läßt sich dabei der Eigenwert $\varepsilon^{(h)}$ verwenden. Erhält man nur ε_i -Werte mit einer Norm größer 1, kann mit einer quadratischen Extrapolation ein Punkt mit $\chi = 1$ gesucht werden. Ist dieser für die Extrapolationsfunktion nicht definiert, wird stattdessen ihr Minimum bestimmt.

Nach einer Reihe von Extrapolationsschritten erreicht man entweder eine normierte Lösung oder ein Minimum der Normfunktion mit $\chi > 1$. Im letzten Fall hat die Fock-Gleichung keine normierte Lösung. Als bestmögliche Näherung für das weitere Selbstkonsistenzverfahren wird deshalb die Funktion mit minimaler Norm verwandt. Da für diese Funktion auch die positive Anfangssteigung nicht sichergestellt ist, muß sie, um die geforderten Randbedingungen zu erfüllen, normiert² und gegebenenfalls mit (-1) multipliziert werden, bevor sie in der nächsten SCF-Iteration verwandt wird. Die quadratische Extrapolation läßt sich mit drei Wertepaaren $\varepsilon_i^{(K)}, \chi^{(K)}$ mit $K = 1, 2, 3$ durchführen. Da diese Punkte am Rand einer Unstetigkeitsstelle liegen, ist die Existenz eines Minimums in der Extrapolationsfunktion gewährleistet. Sowohl die ε_i -Werte als auch die Normen können fast gleiche Zahlenwerte haben, deshalb muß die Extrapolationsgleichung $y = a_2x^2 + a_1x + a_0$ durch eine Transformation stabilisiert werden. Mit $x_1 = \varepsilon_i^{(1)} - \varepsilon_i^{(2)}$, $x_2 = 0$, $x_3 = \varepsilon_i^{(3)} - \varepsilon_i^{(2)}$ und $y_1 = \chi^{(1)} - \chi^{(2)}$, $y_2 = 0$, $y_3 = \chi^{(3)} - \chi^{(2)}$ ergeben sich die Koeffizienten zu

$$a_0 = 0 \quad , \quad a_1 = \frac{\frac{y_3}{x_3} - \frac{y_1x_3}{x_1^2}}{1 - \frac{x_3}{x_1}} \quad , \quad a_2 = \frac{y_3}{x_3^2} - \frac{a_1}{x_3} \quad . \quad (3.74)$$

Für die Extrapolation zum Punkt $\chi = 1$ und zum Minimum erhalten wir die Gleichungen

$$\varepsilon_i^{(\chi=1)} = -\frac{a_1}{2a_2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{1 - \chi^{(1)}}{a_2}} + \varepsilon_i^{(2)} \quad , \quad (3.75)$$

$$\varepsilon_i^{(min)} = -\frac{a_1}{2a_2} + \varepsilon_i^{(2)} \quad . \quad (3.76)$$

Die mit einem dieser extrapolierten Werte aufgestellte Fock-Gleichung ergibt entweder die gesuchte Lösung oder einen besseren Startpunkt für den

²Die inhomogene Fock-Gleichung ist keine normale Eigenwertgleichung, d. h. die Norm der Lösung ist nicht beliebig. Die Funktion mit minimaler Norm ist deshalb nach der Normierung nicht mehr Lösung der Fock-Gleichung.

nächsten Extrapolationsschritt. Tritt bei der Extrapolation eine Lösung mit falscher Knotenzahl auf, wird wieder der Abstand zum Eigenwert des homogenen Systems verringert. Als Bezugspunkt läßt sich nun ein ε_i -Wert der Extrapolationsgleichung verwenden. Die Konvergenz des Extrapolationsverfahrens läßt sich über die Norm kontrollieren.

3.6.3 Die homogene Formulierung

Für die Diskretisierung der homogenen Fock-Gleichung läßt sich die zweite Ableitung erneut mit der Noumeroff-Methode entwickeln. Das sich für m Schalenfunktionen ergebende Gleichungssystem wird mit einer $m \times m$ Blockmatrix formuliert

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}_{11} & \mathbf{F}_{12} & \cdots & \mathbf{F}_{1m} \\ \mathbf{F}_{21} & \mathbf{F}_{22} & \cdots & \mathbf{F}_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{F}_{m1} & \mathbf{F}_{m2} & \cdots & \mathbf{F}_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\mathbf{wP}_1) \\ (\mathbf{wP}_2) \\ \vdots \\ (\mathbf{wP}_m) \end{pmatrix} = 0 \quad . \quad (3.77)$$

Diese setzt sich aus tridiagonalen $n \times n$ Blöcken

$$\mathbf{F}_{ij} = \begin{pmatrix} a_1^* & b_2^* & & 0 \\ b_1 & a_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & b_n \\ 0 & & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix}_{ij} \quad (3.78)$$

zusammen, für deren Elemente die Definitionen

$$(b_p)_{ij} = \gamma_{ij} + \frac{h^2}{6w_p^4} \left(\gamma_{ij} \left(\frac{Z}{r_p} - \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r_p^2} \right) + \epsilon_{ji} - \sum_{kl\nu} \Gamma_{ij\nu kl} U_{kl\nu}(r_p) \right) \quad (3.79)$$

und

$$(a_p)_{ij} = 10(b_p)_{ij} - 12\gamma_{ij} \quad (3.80)$$

gelten. Im Lösungsvektor sind die m Schalenfunktionen jeweils mit ihren Funktionswerten $(wP_i)_1, (wP_i)_2 \dots (wP_i)_n$ nacheinander angeordnet. Wie schon im eindimensionalen Fall gezeigt, werden für Schalenfunktionen mit $\ell_i = 0$ und $\ell_i = 1$ Ursprungskorrekturen benötigt. Sie lassen sich erneut nach Gleichung (3.61) bzw. (3.62) berechnen und werden nur für den Fall $\gamma_{ij} \neq 0$ eingesetzt.

3.6.4 Lösungsverfahren für die homogene Formulierung

Die Lösung des homogenen Gleichungssystems erfolgt, ganz ähnlich wie im Verfahren das für den inhomogenen Fall beschrieben wurde, durch inverse Iteration mit gleichzeitiger Anpassung der Lagrangeschen Multiplikatoren.

Deren Bestimmungsgleichung läßt sich nach einer Zerlegung der Blockmatrizen $\tilde{\mathbf{F}}_{ij} = \mathbf{F}_{ij} - \epsilon_{ji} \mathbf{T}$ bzw. der Elemente

$$(\tilde{a}_p)_{ij} = (a_p)_{ij} - \epsilon_{ji} 10t_p, \quad (3.81)$$

$$(\tilde{b}_p)_{ij} = (b_p)_{ij} - \epsilon_{ji} t_p \quad \text{mit} \quad t_p = \frac{h^2}{6w_p^4}$$

durch Multiplikation einer Zeile von Gleichung (3.77) mit $(\mathbf{wP}_k)^\dagger$ herleiten

$$\sum_j (\mathbf{wP}_k)^\dagger \tilde{\mathbf{F}}_{ij}(\mathbf{wP}_j) + \epsilon_{ji} (\mathbf{wP}_k)^\dagger \mathbf{T}(\mathbf{wP}_j) = 0 \quad (3.82)$$

Die Terme $(\mathbf{wP}_k)^\dagger \mathbf{T}(\mathbf{wP}_j)$ entsprechen den Integralen der Orthogonalitätsbedingung $\int_0^\infty dr P_k P_j = \delta_{kj}$, die Summe dieser Terme läßt sich deshalb auf den Summanden mit dem Faktor ϵ_{ki} reduzieren. Durch Umformung ergibt sich

$$\epsilon_{ki} = \frac{\sum_j (\mathbf{wP}_k)^\dagger \tilde{\mathbf{F}}_{ij}(\mathbf{wP}_j)}{(\mathbf{wP}_k)^\dagger \mathbf{T}(\mathbf{wP}_k)}. \quad (3.83)$$

Die Matrix der Lagrangeschen Multiplikatoren ist, solange die SCF-Gleichungen noch nicht erfüllt sind, nicht symmetrisch. Um diese Symmetrie zu erzwingen, wird für die weitere Berechnung jeweils der Mittelwert der Multiplikatoren $(\epsilon_{ji} + \epsilon_{ij})/2$ verwandt.

Im Lösungsverfahren werden zunächst mit einem orthogonalen Satz von Schalenfunktionen die Multiplikatoren berechnet. Mit diesen lassen sich die Fock-Gleichungen der homogenen Formulierung (3.77) aufbauen. Um die Anwendung effektiver direkter Methoden zu ermöglichen, werden diese durch Vertauschen von Zeilen und Spalten in eine Matrix mit $4m + 1$ Bändern umsortiert

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_2 & & & 0 \\ \mathbf{B}_1 & \mathbf{A}_2 & \mathbf{B}_3 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \mathbf{B}_{n-2} & \mathbf{A}_{n-1} & \mathbf{B}_n \\ 0 & & & \mathbf{B}_{n-1} & \mathbf{A}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [\mathbf{wP}]_1 \\ [\mathbf{wP}]_2 \\ \vdots \\ [\mathbf{wP}]_{n-1} \\ [\mathbf{wP}]_n \end{pmatrix} = 0. \quad (3.84)$$

Die neue Matrix setzt sich aus Blöcken \mathbf{A} und \mathbf{B} zusammen, die jeweils alle zu einem Gitterpunkt gehörenden Matrixelemente enthalten

$$\mathbf{A}_p = \begin{pmatrix} (a_p)_{11} & (a_p)_{12} & \cdots & (a_p)_{1m} \\ (a_p)_{21} & (a_p)_{22} & \cdots & (a_p)_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (a_p)_{m1} & (a_p)_{m2} & \cdots & (a_p)_{mm} \end{pmatrix}, \quad (3.85)$$

$$\mathbf{B}_p = \begin{pmatrix} (b_p)_{11} & (b_p)_{12} & \cdots & (b_p)_{1m} \\ (b_p)_{21} & (b_p)_{22} & \cdots & (b_p)_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (b_p)_{m1} & (b_p)_{m2} & \cdots & (b_p)_{mm} \end{pmatrix}, \quad [\mathbf{wP}]_p = \begin{pmatrix} (wP_1)_p \\ (wP_2)_p \\ \vdots \\ (wP_m)_p \end{pmatrix}. \quad (3.86)$$

Die Lösung dieses Systems erfolgt durch eine LU-Zerlegung für beliebige Bandstrukturmatrizen. Im Programm werden die Routinen F04LDF und F01LBF der FORTRAN-Programmbibliothek NAG [88] benutzt. Die neu bestimmten Schalenfunktionen dienen nach der Orthonormierung als Startfunktionen für die nächste Iteration. Die Konvergenz des Verfahrens läßt sich mit der Differenz der Lagrangeschen Multiplikatoren aufeinanderfolgender Iterationen überwachen

3.7 Orthogonalisierung

Bei der Herleitung der MCSCF-Gleichungen wurde für Schalenfunktionen mit gleicher ℓ -Quantenzahl die Orthogonalitätsbedingung $\int_0^\infty dr P_i P_j = \delta_{ij}$ eingeführt. Die vorgestellten Lösungsverfahren zur Bestimmung der Schalenfunktionen berücksichtigen diese Nebenbedingung nicht. Der Satz der transformierten Schalenfunktionen $(w^{-1}P_i)$ wird deshalb nach der Lösung aller Fock-Gleichungen mit dem Gram-Schmidt-Verfahren [89] orthogonalisiert

$$(w^{-1}\tilde{P}_i)_p = (w^{-1}P_i)_p - \sum_{j=1}^{i-1} (w^{-1}P_j)_p \int_0^1 ds (w^{-1}P_i)(w^{-1}P_j), \quad (3.87)$$

dabei werden die Integrale über die nichtorthogonalen Funktionen $(w^{-1}P_i)$ und $(w^{-1}P_j)$ nach Gleichung (3.17) berechnet. Nach der Orthogonalisierung wird die Norm und die Phase der Funktion $(w^{-1}\tilde{P}_i)$ kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert.

Bei der Gram-Schmidt-Orthogonalisierung werden in der Funktion mit dem Index i alle zu dem bisher behandelten Funktionssatz nichtorthogonalen Anteile entfernt. Deshalb werden Funktionen, wenn sie in der Reihenfolge hinten stehen, stärker verändert. Die erste Funktion bleibt unverändert. Diese spezielle Eigenschaft des Gram-Schmidt-Verfahrens wird genutzt, um einen Funktionssatz auch dann orthogonal zu halten, wenn ein Teil der Funktionen nicht optimiert wird (frozen-core-Näherung).

Da die Orthogonalisierungsschritte die SCF-Konvergenz entscheidend beeinflussen, hängt das Iterationsverhalten auch von der Reihenfolge der Funktionen während der Orthogonalisierung ab. Dieser Effekt macht sich vor allem bemerkbar, wenn Schalenfunktionen zur Beschreibung der Elektronenkorrelation verwandt werden.

3.8 Beschleunigung der SCF-Konvergenz

Das MCSCF-Verfahren zeigt für Probleme mit drei oder mehr Schalenfunktionen ein schlechtes Konvergenzverhalten. Auch mit einer guten Startnäherung ist ein Auffinden des Energieminimums nicht mehr möglich. Eine entscheidende Verbesserung erreicht man durch die Anwendung einer linearen Optimierungstechnik, mit der die bestmögliche Kombination der Anfangs- und Endfunktionen einer Iteration bestimmt wird.

Mit dem Vektor der Startfunktionen ($\mathbf{P}^{(K-1)}$) und den orthogonalisierten Lösungen der Fock-Gleichung ($\mathbf{P}^{(K)}$) der K -ten Iteration

$$(\mathbf{P}^{(K)})^\dagger = (P_1^{(K)}, P_2^{(K)}, \dots, P_m^{(K)}) \quad (3.88)$$

definieren wir einen Richtungsvektor $\mathbf{D}^{(K)} = \mathbf{P}^{(K)} - \mathbf{P}^{(K-1)}$ mit dem sich die Gesamtenergie³ in Abhängigkeit von den beiden Funktionssätzen formulieren läßt

$$E(\lambda) = f(\mathbf{P}^{(K-1)} + \lambda \mathbf{D}^{(K)}) \quad (3.89)$$

Um den Parameter λ_{opt} für ein Energieminimum zu berechnen, wird die Funktion $E(\lambda)$ nach einem Algorithmus von Davidon [90] durch ein kubisches Polynom angenähert. Die Koeffizienten dieses Polynoms lassen sich mit den Energiewerten $E^{(K-1)}$, $E^{(K)}$ und deren Gradienten $g^{(K-1)}$, $g^{(K)}$ bezüglich der Koordinate λ bestimmen. Letztere ergeben sich als Skalarprodukt der Ableitung des Lagrange-Funktional

$$(\nabla \mathcal{L}^{(K)})^\dagger = ((\nabla_1 \mathcal{L}^{(K)}), (\nabla_2 \mathcal{L}^{(K)}), \dots, (\nabla_m \mathcal{L}^{(K)})) \quad (3.90)$$

mit dem Richtungsvektor

$$\begin{aligned} g^{(K)} &= (\mathbf{D}^{(K)})^\dagger (\nabla \mathcal{L}^{(K)}) \\ &= \sum_{i=1}^m \sum_{p=1}^n w_p [(w^{-1} P_i^{(K)})_p - (w^{-1} P_i^{(K-1)})_p] (\nabla_i \mathcal{L}^{(K)})_p \end{aligned} \quad (3.91)$$

und lassen sich mit den transformierten Funktionen $(w^{-1} P_i)$ berechnen. Die Funktionalableitung am Punkt p ergibt sich nach Gleichung (3.57) durch Addition aller Terme einer Zeilengleichung

$$\begin{aligned} (\nabla_i \mathcal{L}^{(K)})_p &= w_p^3 (b_{p-1} (w P_i^{(K)})_{p-1} \\ &\quad + a_p (w P_i^{(K)})_p + b_{p+1} (w P_i^{(K)})_{p+1} - d_p) \quad , \end{aligned} \quad (3.92)$$

³Da das Lagrange-Funktional minimiert werden soll, muß diese Funktion eigentlich mit dem Wert des Funktionals formuliert werden. Dieser ist aber mit der Gesamtenergie identisch. Mit den orthogonalen Funktionssätzen liefern die Terme der Nebenbedingung keine zusätzlichen Beiträge.

dabei sind selbstverständlich die Ursprungskorrekturen zu berücksichtigen. Für die Berechnung der Energie und der Funktionalableitung müssen auch die Zweiteilchenpotentiale mit demselben Funktionssatz berechnet werden. Mit den Energien und den Gradienten läßt sich der Koordinatenwert λ_{opt} für das Minimum des Polynoms angeben

$$\lambda_{opt} = \frac{g^{(K-1)} + v + u}{g^{(K-1)} + g^{(K)} + 2v} = 1 - \frac{g^{(K)} + u - v}{g^{(K)} - g^{(K-1)} + v u} \quad (3.93)$$

mit

$$u = \sqrt{v^2 - g^{(K)}g^{(K-1)}} \quad , \quad v = 3(E^{(K-1)} - E^{(K)}) + g^{(K-1)} + g^{(K)} \quad . \quad (3.94)$$

Normalerweise liegt der berechnete Wert für λ_{opt} im Intervall $[0, 1]$. Geht λ_{opt} gegen 0, führt die nächste Iteration zu keiner Veränderung der Wellenfunktion. Um in diesem Fall weitere Iterationsschritte zu gewährleisten, muß für $|\lambda|$ einen minimaler Wert angegeben werden, der nicht unterschritten werden darf. Für $g^{(K-1)} > 0$ und $g^{(K)} < 0$ liegt λ_{opt} außerhalb des Intervalls $[0, 1]$. Da die Güte der Extrapolation mit dem Abstand zum Intervall $[0, 1]$ abnimmt, ist es in diesen Fällen sinnvoll, einen oberen und unteren Grenzwert für λ_{opt} zu setzen. Im Programm haben sich die Werte +4 und -1 bewährt. Im Einzelfall kann aber eine andere Wahl dieser Grenzwerte durchaus das Konvergenzverhalten beeinflussen.

3.9 Startfunktionen

Für eine Lösung der MCSCF-Gleichungen werden zunächst Startfunktionen zur Berechnung der Zweiteilchenpotentiale erzeugt. Diese müssen bereits die Randbedingungen, Gleichung (3.63) bis (3.65), erfüllen und sollten den Lösungen möglichst nahe kommen.

3.9.1 RHF-Funktionen

Die Potentiale der RHF-Gleichungen eines Atoms oder Ions mit der Kernladung Z und der Elektronenzahl N lassen sich nach einem Vorschlag von Garvey, Green und Jackman [91] durch einen Funktionsansatz beschreiben, der nicht von den Schalenfunktionen abhängt

$$u^{Gr}(r) = \frac{n-1}{r} \left[1 + \frac{\xi}{\eta[1 - \exp(\xi r)] - \xi} \right] \quad (3.95)$$

mit

$$\eta = \eta_0 + \eta_1(Z - N) \quad , \quad \xi = \xi_0 + \xi_1(Z - N) \quad . \quad (3.96)$$

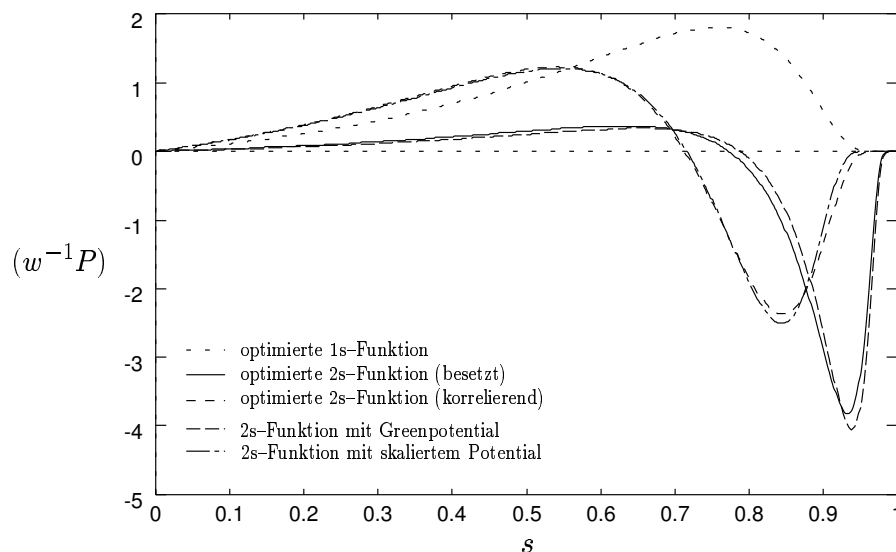


Abbildung 3.5: Startfunktionen und optimierte Funktionen für die He 2s-Schale. Die besetzten Schalen wurde für den Zustand $(1s^1, 2s^1)^3S$ berechnet, die korrelierenden Funktionen sind das Ergebnis einer MCSCF-Rechnung mit den CSFs $(1s^2)^1S$ und $(2s^2)^1S$. Zum Vergleich wird auch die 1s-Funktion dieser Rechnung wiedergegeben.

Da bei der Verwendung dieses Ansatzes keine Kopplungen zwischen den Bestimmungsgleichungen (3.54) auftreten, können diese mit den beschriebenen Verfahren für homogene Fock-Gleichungen, Kapitel 3.6.2 direkt gelöst werden. Dabei gelten die Definitionen

$$V_i^{Gr} = \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + u^{Gr} \quad \text{und} \quad X_i^{Gr} = 0 . \quad (3.97)$$

Die Parameter η_0 , η_1 , ξ_0 und ξ_1 sind nur von der Kernladung des Systems abhängig. Sie lassen sich mit einem Variationsansatz [92] bestimmen und sind für Kerne bis $Z = 54$ tabelliert [91,93]. Unter Verwendung von Extrapolationsformeln [93] wurden sie im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich für Kerne bis zur Ordnungszahl 105 berechnet.

3.9.2 Korrelierende Funktionen

Das oben beschriebene Modellpotential ist nicht geeignet, um Startfunktionen für Schalen zu generieren, die zur Beschreibung der Korrelation dienen. Das läßt sich durch den Vergleich von einer besetzten und einer korrelierenden 2s-Funktion für He, Abbildung 3.5, zeigen. Die besetzte 2s-Funktion hat ihr Maximum sehr viel weiter vom Ursprung entfernt als eine 2s-Funktion, welche für die Korrelation der 1s-Schale optimiert wurde. Letztere liegt

im gleichen radialen Bereich wie die 1s-Funktion. Die ebenfalls gezeichnete mit dem Modellpotential berechnete Startfunktion entspricht der besetzten 2s-Funktion. Mit einem Skalierungsfaktor [94] für den Term Z/r

$$V_i^{Korr} = \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \left(1 + \frac{\left(\frac{n_i^2}{n_j^2} - 1 \right) r}{\frac{n_j^2}{2(\ell_i + 1)} + r} \right) + u^{Gr} \quad , \quad X_i^{Korr} = 0 \quad (3.98)$$

läßt sich aber das Potential so verändern, daß die Lösungsfunktion auf den Raumbereich der Schale beschränkt wird, welche korreliert werden soll. Der Skalierungsfaktor ist von den Quantenzahlen der gesuchten (Index i) und der zu korrelierenden Schalenfunktion (Index j) abhängig. Die Abbildung zeigt, daß eine mit diesem Potential berechnete 2s-Funktion den Verlauf der optimierten Funktion sehr gut wiedergibt.

3.9.3 Interpolation

Natürlich können auch bereits optimierte Schalenfunktionen aus anderen Rechnungen als Startfunktionen dienen. Diese sollten sich unabhängig von den Gitterparametern in die neue Rechnung übernehmen lassen. Wir definieren deshalb eine Transformation, mit der Funktionen, die mit der Koordinate s (Parameter n , b) berechnet wurden, in der Koordinate \tilde{s} (Parameter \tilde{n} , \tilde{b}) dargestellt werden können

$$(w^{-1}P)(\tilde{s}) = \sqrt{\frac{\tilde{b}}{b}} \frac{1-s}{1-\tilde{s}} (w^{-1}P)(s) \quad \text{mit} \quad s(\tilde{s}) = \frac{\tilde{b}\tilde{s}}{(\tilde{b}-b)\tilde{s}+b} \quad . \quad (3.99)$$

Die zur Berechnung nötigen Funktionswerte $(w^{-1}P)(s)$ gehören zu s -Werten, die durch die Gitterpunkte der Koordinate \tilde{s} bestimmt sind. Sie liegen also neben dem Punkteraster in s und müssen deshalb mit einer Lagrangeschen Interpolationsformel [85, S. 879] berechnet werden

$$\begin{aligned} (w^{-1}\tilde{P})(s) = & \frac{(x^2-1)x(x-2)}{24} (w^{-1}P)_{p-2} - \frac{(x-1)x(x^2-4)}{6} (w^{-1}P)_{p-1} \\ & + \frac{(x^2-1)(x^2-4)}{4} (w^{-1}P)_p - \frac{(x+1)x(x^2-4)}{6} (w^{-1}P)_{p+1} \\ & + \frac{(x^2-1)x(x+2)}{24} (w^{-1}P)_{p+2} \quad , \quad x = s - s_p \quad , \quad (3.100) \end{aligned}$$

dabei wird der Punkt p so gewählt, daß das Interpolationsintervall $[s_{p-2}, s_{p+2}]$ möglichst zentriert zum Koordinatenwert s liegt.

Die optimierten Schalenfunktionen eignen sich besonders, zum Aufbau von umfangreichen MCSCF-Funktionen. Deren Berechnung zeigt ein besseres Konvergenzverhalten, wenn die korrelierenden Schalenfunktionen nacheinander in bereits konvergierte SCF-Ergebnisse mit weniger Funktionen eingebunden werden.

4. MCSCF-Entwicklung für Atome im statischen elektrischen Feld

Der in den ersten Kapiteln entwickelte MCSCF-Formalismus zur Bestimmung von atomaren Wellenfunktionen läßt sich auf Systeme in elektrischen Feldern erweitern. Da wir uns auf statische Felder beschränken, erhalten wir die Wellenfunktion weiterhin als Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung. Der Einfluß des Feldes wird durch Einteilchenoperatoren beschrieben, die auf die Kern- und die Elektronenkoordinaten wirken. Durch Transformation in ein kernfixiertes Koordinatensystem — das entspricht der Beschreibung eines Systems mit unendlicher Kernmasse — läßt sich die Bewegungsgleichung des Gesamtsystems erneut in Gleichungen für die Schwerpunktskoordinaten und die internen Koordinaten separieren. Wir beschäftigen uns hier mit der Lösung der internen Gleichungen, die die Elektronenstruktur des Systems bestimmen.

Das Feld führt im Raum eine Vorzugsrichtung ein. Deshalb ist im Rahmen der *LS*-Kopplung nicht mehr der Bahndrehimpuls L sondern seine Orientierung zur Feldrichtung $\Lambda = |M_L|$ Erhaltungsgröße. Das Potential in dem sich die Elektronen bewegen, setzt sich nun aus der Coulomb-Anziehung des Kernes $\sim Z/r$ und der Wirkung des Feldes $\sim z = r \cos \theta$ zusammen und geht in Feldrichtung für große Abstände gegen $-\infty$. Elektronen, die sich in diesem zuletzt genannten Raumbereich befinden werden also durch die Feldanziehung aus dem System entfernt. Da alle Elektronen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem durch die Feldanziehung dominierten Potentialbereich haben, wird das System mit einer von der Feldstärke abhängigen Wahrscheinlichkeit ionisiert. Auf Grund dieser Feldionisation gibt es keine stationären Zustände mehr. Für Systeme mit stark gebundenen Elektronen ist die Ionisationswahrscheinlichkeit bei kleinen Feldstärken allerdings vernachlässigbar gering. Wir wollen uns auf die Behandlung dieser Systeme beschränken, daher können wir die bisherige zustandsabhängige Formulierung beibehalten. Zur Beschreibung der quasistationären Zustände reicht außerdem, solange die Feldionisation unberücksichtigt bleibt, ein Satz von gebundenen Einteilchenfunktionen aus.

Da der Potentialterm der Feldwirkung vom Winkel θ abhängt, sind die in Kugelkoordinaten transformierten Einteilchen-Gleichungen, die sich durch Anwendung des MCSCF-Ansatzes ergeben, in r und θ nicht mehr separierbar. Ihre Lösung erfordert deshalb die Bestimmung einer zweidimensionalen Funktion oder die Verwendung einer geeigneten Funktionsentwicklung, die diese Abhängigkeit berücksichtigt. In dieser Arbeit benutzen wir einen

Ansatz, der die radiale Abhängigkeit der Orbitale mit einer numerischen Methode, die Winkelabhängigkeit aber mit einer Entwicklung in einem Satz von Kugelflächenfunktionen berücksichtigt. Vorteil dieser Partialwellenentwicklung ist, daß die bisher beschriebenen numerischen Verfahren zur Lösung der Schalenfunktionsgleichungen zu einem großen Teil übernommen werden können.

4.1 Die Berechnung des Energieerwartungswertes

Mit den oben genannten Näherungen ergibt sich der nichtrelativistische Hamiltonoperator eines Atoms im elektrischen Feld zu

$$\mathcal{H} = \sum_{p=1}^n [h(p) + Fz_p] + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^n g(p, q) . \quad (4.1)$$

Seine Form entspricht der Definition im feldfreien Raum, Gleichung (2.1), Ausnahme bilden die von der Feldstärke F abhängigen Terme Fz_p . Da die Feldionisation vernachlässigt wird, beschreibt die korrespondierende zeitunabhängige Schrödingergleichung $(\mathcal{H} - E_A)\Psi_A = 0$ weiterhin gebundene Zustände.

Die Wirkung des elektrischen Feldes hebt die Entartung der Lösungen mit gleichen Quantenzahlen L und S teilweise auf. Die Klassifizierung der Lösung erfolgt nun mit Hilfe der Symmetrieeoperatoren $\hat{\mathbf{L}}_z$, $\hat{\mathbf{S}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}_z$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}_z | \Psi_A \rangle &= \pm \Lambda | \Psi_A \rangle , & \hat{\mathbf{S}}^2 | \Psi_A \rangle &= S(S+1) | \Psi_A \rangle , \\ \hat{\mathbf{S}}_z | \Psi_A \rangle &= M_S | \Psi_A \rangle . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Wellenfunktion Ψ_A wird unter Verwendung des nach Gleichung (2.11) bis (2.13) definierten MCSCF-Ansatzes aus Spinorbitalen ψ_p aufgebaut. Diese Einteilchenfunktionen sind Eigenfunktionen der Einteilchen-Symmetrieeoperatoren

$$\hat{\mathbf{L}}_z | \psi_p \rangle = \pm \lambda | \psi_p \rangle , \quad \hat{\mathbf{s}}^2 | \psi_p \rangle = \frac{3}{4} | \psi_p \rangle , \quad \hat{\mathbf{s}}_z | \psi_p \rangle = \pm \frac{1}{2} | \psi_p \rangle . \quad (4.3)$$

Zu ihrer Darstellung verwenden wir einen Produktansatz, der die Möglichkeit einer separaten Lösung der Einteilchengleichung für die Koordinaten (r, θ) , ϕ und die Spinvariable σ berücksichtigt

$$\psi_{n_i \lambda_i m_\lambda(i) m_s(i)}(\vec{r}, \sigma) = f_{n_i \lambda_i}(r, \theta) e^{im_\lambda(i)\phi} \rho_{m_s(i)}(\sigma) . \quad (4.4)$$

Dabei entspricht $f_{n_i \lambda_i}$ der Schalenfunktion, $e^{im_\lambda(i)\phi}$ mit $m_\lambda(i) = \pm \lambda_i$ der Funktion, welche die Ausrichtung von λ_i spezifiziert, und $\rho_{m_s(i)}$ der Spinfunktion. Die im Raum definierten Teile dieses Produktes lassen sich in

einen Satz von Kugelflächenfunktionen entwickeln [40,41]

$$e^{im_\lambda(i)\phi} f_{n_i\lambda_i}(r, \theta) = \sum_{\ell_i=\lambda_i}^{\ell_{max}} \frac{P_{n_i\lambda_i\ell_i}(r)}{r} Y_{\ell_i m_\lambda(i)}(\theta, \phi) . \quad (4.5)$$

Als Vorfaktoren verwenden wir Funktionen $P_{n_i\lambda_i\ell_i}(r)$, die nur in der Koordinate r definiert sind. Da die Kugelflächenfunktionen eine vollständige Basis bilden, ist dieser Ansatz für $\ell_{max} = \infty$ exakt. Die endlichen Entwicklungen konvergieren schon bei kleinen ℓ_{max} -Werten zu diesem exakten Ansatz.

Für die weitere Herleitung setzen wir als Nebenbedingung erneut die Orthogonalität der Spinorbitale voraus

$$\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq} , \quad \langle \Theta_K | \Theta_L \rangle = \delta_{KL} , \quad \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} . \quad (4.6)$$

Außerdem gilt die Äquivalenzrestriktion, d. h. Orbitale mit denselben Quantenzahlen n_i und λ_i werden mit einem identischen Satz von Radialfunktionen dargestellt. Die Konfigurationsangabe der CSFs bezieht sich also auf die Schalenfunktionen $f_{n_i\lambda_i}$, die mit maximal 2 ($\lambda_i = 0$) bzw. 4 ($\lambda_i \geq 1$) Elektronen besetzt werden können.

Um den Erwartungswert der Energie $\langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle$ in Abhängigkeit von den Schalenfunktionen zu entwickeln, verwenden wir den in Kapitel 2.3 vorgestellten Formalismus der zweiten Quantisierung. Damit erhalten wir für die Matrixelemente zwischen den CSFs den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = & \sum_{pq} (h_{pq} + F z_{pq}) \sum_{KL} B_{KI} t_{pq}^{KL} B_{LJ} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \sum_{KL} B_{KI} T_{pqrs}^{KL} B_{LJ} \end{aligned} \quad (4.7)$$

mit den in Gleichung (2.25) angegebenen Übergangsdichtematrixelementen t_{pq} und T_{pqrs} sowie den im Spinorbitalraum definierten Integralen

$$h_{pq} = \langle \psi_p(1) | h(1) | \psi_q(1) \rangle_1 , \quad z_{pq} = \langle \psi_p(1) | z_1 | \psi_q(1) \rangle_1 , \quad (4.8)$$

$$g_{pqrs} = \langle \psi_p(1) \langle \psi_r(2) | g(1,2) | \psi_s(2) \rangle_2 \psi_q(1) \rangle_1 .$$

Die Integrale lassen sich durch Einsetzen der Funktionsentwicklung, Gleichung (4.4), in Abhängigkeit von den Schalenfunktionen formulieren. Jede dieser Funktionen wird auf Grund der Partialwellenentwicklung durch einen Satz von Radialfunktionen $P_{n_i\lambda_i\ell_i}$, $\ell_i = \lambda_i, \lambda_i + 1, \dots, \ell_{max}$ repräsentiert. Im folgenden werden die ersten Indizes (n_i, κ_i) dieser Radialfunktionen nicht mehr angegeben $P_{n_i\lambda_i\ell_i} \equiv P_{\ell_i}$. Identifizieren wir die Orbitalindizes p, q, r, s mit je einem Satz von Quantenzahlen $p = (n_i\lambda_i m_\lambda(i) m_s(i))$,

$q = (n_j \lambda_j m_\lambda(j) m_s(j))$, $r = (n_k \lambda_k m_\lambda(k) m_s(k))$ und $s = (n_l \lambda_l m_\lambda(l) m_s(l))$ ergibt sich für das Einelektronenintegral h_{pq}

$$h_{pq} = h_{ij} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \delta_{m_\lambda(i) m_\lambda(j)} \delta_{m_s(i) m_s(j)} \quad (4.9)$$

mit den Definitionen

$$h_{ij} = \sum_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i} | h_{\ell_i} | P_{\ell_j} \rangle \delta_{\ell_i \ell_j} \quad , \quad h_{\ell_i} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \quad . \quad (4.10)$$

Der Ausdruck für z_{pq} läßt sich mit der Koordinatentransformation $z = r \cos \theta$ und folgender Beziehung zwischen den Kugelflächenfunktionen [95, Anhang]

$$\cos \theta Y_{\ell m} = A_{\ell+1 m} Y_{\ell+1 m} + A_{\ell m} Y_{\ell-1 m} \quad (4.11)$$

$$\text{mit} \quad A_{\ell m} = \left(\frac{(\ell + m)(\ell - m)}{(2\ell + 1)(2\ell - 1)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

herleiten. Wir erhalten

$$z_{pq} = z_{ij} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \delta_{m_\lambda(i) m_\lambda(j)} \delta_{m_s(i) m_s(j)} \quad (4.12)$$

und

$$z_{ij} = \sum_{\ell_i \ell_j} A_{\ell_i+1 \lambda_i} \left(\langle P_{\ell_i} | r | P_{\ell_j} \rangle \delta_{\ell_i \ell_j-1} + \langle P_{\ell_j} | r | P_{\ell_i} \rangle \delta_{\ell_j \ell_i-1} \right) \quad . \quad (4.13)$$

Die Terme h_{ij} und z_{ij} werden auch als Einelektronenintegrale im Raum der Schalenfunktionen bezeichnet.

Für die Zweiteilchenintegrale ergibt sich analog zur Entwicklung von Gleichung (2.29) bis (2.33) der Ausdruck

$$g_{pqrs} = \sum_{\ell_i \ell_j \ell_k \ell_l} \sum_{\nu} \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu} | P_{\ell_j} \rangle c_{\ell_j m_\lambda(j), \ell_i m_\lambda(i)}^{\nu} c_{\ell_k m_\lambda(k), \ell_l m_\lambda(l)}^{\nu} \delta_{m_s(i) m_s(j)} \delta_{m_s(k) m_s(l)} \delta_{(m_\lambda(i) + m_\lambda(k))(m_\lambda(j) + m_\lambda(l))} \quad . \quad (4.14)$$

Allerdings beziehen sich die Indizes der Zweiteilchenpotentiale

$$U_{\ell_k \ell_l}^{\nu}(r) = \langle P_{\ell_k} | \frac{r_{\leq}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} | P_{\ell_l} \rangle \quad (4.15)$$

nun auf die zu den Schalen k bzw l gehörenden Radialfunktionen. Die Summe über ν ist entsprechend den Angaben in Gleichung (2.32) beschränkt. Eine Definition der Zweiteilchenintegrale im Raum der Schalenfunktionen ist nach dieser Gleichung noch nicht möglich, da die Gaunt-Koeffizienten weiterhin von den Spinorbitalindizes $m_\lambda = \pm \lambda$ abhängen. Durch Anwendung der Gruppentheorie kann diese Abhängigkeit aber auf einem Symmetrieindex τ bezogen werden. Die Schalenfunktionen $f_{n_i \lambda_i}$ lassen sich nach den irreduziblen

Darstellungen λ der Symmetriegruppe $C_{\infty v}$ klassifizieren. Den Integralen über die Koordinaten der Teilchen 1 und 2, Gleichung (4.8), entsprechen deshalb direkte Produkte der irreduziblen Darstellungen $\lambda_i \times \lambda_j$ bzw. $\lambda_k \times \lambda_l$. Das Zweiteilchenintegral ist nur dann ungleich Null, wenn beide direkten Produkte dieselbe irreduzible Darstellung τ enthalten. Die erlaubten τ -Werte sind die gemeinsamen Werte zwischen den Paaren $(\lambda_i + \lambda_j, |\lambda_i - \lambda_j|)$ und $(\lambda_k + \lambda_l, |\lambda_k - \lambda_l|)$. Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich die Gaunt-Koeffizienten in Abhängigkeit von τ formulieren

$$c_{\ell_i \ell_j \tau}^\nu = \begin{cases} c_{\ell_i \lambda_i, \ell_j - \lambda_j}^\nu = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} \langle Y_{\ell_i \lambda_i} | Y_{\nu \tau} | Y_{\ell_j - \lambda_j} \rangle & \text{für } \tau = \lambda_i + \lambda_j \\ c_{\ell_i \lambda_i, \ell_j \lambda_j}^\nu = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} \langle Y_{\ell_i \lambda_i} | Y_{\nu \tau} | Y_{\ell_j \lambda_j} \rangle & \text{für } \tau = |\lambda_i - \lambda_j| \end{cases} . \quad (4.16)$$

Damit ergibt sich für das Zweiteilchenintegral

$$g_{pqrs} = g_{ijkl\tau} \delta_{m_s(i)m_s(j)} \delta_{m_s(k)m_s(l)} \delta_{(m_\lambda(i)+m_\lambda(k))(m_\lambda(j)+m_\lambda(l))} \quad (4.17)$$

mit

$$g_{ijkl\tau} = \sum_{\ell_i \ell_j \ell_k \ell_l} \sum_{\nu} \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu . \quad (4.18)$$

Mit den im Raum der Schalenfunktionen entwickelten Integralen können wir nun den Erwartungswert der Energie, Gleichung (2.18), in Abhängigkeit von den Schalenfunktionen angeben

$$\langle \Psi_A | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle = \sum_{IJ} C_{IA} C_{JA} \left[\sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} (h_{ij} + F z_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ijkl\tau} \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} g_{ijkl\tau} \right] . \quad (4.19)$$

Dabei gelten für die von den Elektronenkoordinaten unabhängigen Struktur-faktoren die Definitionsgleichungen

$$\gamma_{ij}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_m \sum_{m_s} \delta_{\lambda_i \lambda_j} B_{KI} \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m m_s}^\dagger a_{n_j \lambda_j m m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} , \quad (4.20)$$

$$\Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_{m_\lambda(i)m_\lambda(j)} \sum_{m_\lambda(k)m_\lambda(l)} \sum_{m_s m_s'} \delta_{(m_\lambda(i)+m_\lambda(k))(m_\lambda(j)+m_\lambda(l))} B_{KI} \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m_\lambda(i) m_s}^\dagger a_{n_k \lambda_k m_\lambda(k) m_s'}^\dagger a_{n_l \lambda_l m_\lambda(l) m_s'} a_{n_j \lambda_j m_\lambda(j) m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} . \quad (4.21)$$

Die Doppelsummen über die Indizes $m_\lambda(i)m_\lambda(j)$ bzw. $m_\lambda(k)m_\lambda(l)$ hängen vom Symmetrieindex τ ab. Für $\tau = \lambda_i + \lambda_j$ ergeben sich zwei Summanden mit den Indexkombinationen $m_\lambda(i) = \pm \lambda_i$, $m_\lambda(j) = \mp \lambda_j$, für $\tau = |\lambda_i - \lambda_j|$ erhält man die Kombinationen $m_\lambda(i) = \pm \lambda_i$, $m_\lambda(j) = \pm \lambda_j$, dabei gelten jeweils die oberen bzw. unteren Vorzeichen.

Der Erwartungswert der Energie läßt sich auch mit der in Kapitel 2.5 eingeführten Summenbeschränkung formulieren, denn die soeben definierten

Integrale und Strukturfaktoren erfüllen die dort angegebenen Symmetrieverhältnisse. Die dafür nötigen modifizierten Strukturfaktoren werden unter Verwendung von γ_{ij}^{IJ} und $\Gamma_{ij\tau kl}^{IJ}$ nach Gleichung (2.59) bzw. (2.60) berechnet.

4.2 Erzeugung der CSFs

Die CSFs in $C_{\infty v}$ -Symmetrie werden mit den Quantenzahlen Λ , M_Λ , S und M_S klassifiziert. Sie besitzen in den meisten Fällen eine eins zu eins Korrespondenz zu CSFs in sphärischer Symmetrie, klassifiziert durch L , M_L , S und M_S . Dabei gilt der Zusammenhang $\Lambda = |M_L|$ und $M_\Lambda = M_L$.

Ausnahmen bilden Konfigurationen, die zu mehreren Zuständen derselben $C_{\infty v}$ -Symmetrie führen. Z. B. erhält man für die Konfiguration p^2 die Zustände 1S und 1D . Die $M_L = 0$ Komponenten dieser Zustände werden im Feld gemischt und bilden zwei Zustände mit $\Lambda = M_\Lambda = 0$. Die CSFs in sphärischer Symmetrie sind umgekehrt bestimmte Linearkombinationen der beiden CSFs in $C_{\infty v}$ -Symmetrie. Verwendet man in diesen Fällen nur eine CSF in $C_{\infty v}$ -Symmetrie zur Darstellung der Wellenfunktion erhält man für schwache Feldstärken schlechte Ergebnisse, die nicht zu den Zuständen in sphärischer Symmetrie korrespondieren. Durch Einbeziehung aller CSFs einer Konfiguration mit gleichen Quantenzahlen M_L , S und M_S in eine MCSCF-Rechnung lassen sich dagegen Wellenfunktionen generieren, die unabhängig von der Feldstärke die richtigen Symmetrieeigenschaften haben. Dabei können mit Hilfe der in Kapitel 2.7 beschriebenen *state-averaged* Methode auch die energetisch höheren Zustände optimiert werden.

Die Wellenfunktionen lassen sich also generell mit den CSFs in sphärischer Symmetrie aufbauen. Diese werden mit den in Kapitel 2.4 beschriebenen Verfahren erzeugt.

4.3 Formulierung der MCSCF-Gleichungen

Die Formulierung der MCSCF-Gleichungen folgt den Schritten, die in den Kapiteln 2.7 und 2.8 beschrieben werden. Zunächst definieren wir analog zu Gleichung (2.66) eine kompakte Formulierung des zustandsgemittelten Energieerwartungswertes

$$\langle E \rangle = \sum_A \langle E_A \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} (h_{ij} + Fz_{ij}) + \sum_{ijkl\tau} \Gamma_{ij\tau kl} g_{ijkl\tau} \quad (4.22)$$

mit den effektiven Strukturfaktoren

$$\gamma_{ij} = \sum_A \sum_{I \geq J} \omega_A C_{IA} \gamma_{ij}^{IJ} C_{JA} (2 - \delta_{IJ}) \quad , \quad (4.23)$$

$$\Gamma_{ij\tau kl} = \sum_A \sum_{I \geq J} \omega_A C_{IA} \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} C_{JA} (2 - \delta_{IJ}) \quad . \quad (4.24)$$

Da bei der Variation dieses Erwartungswertes die Nebenbedingungen der Orthogonalität

$$\sum_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i} | P_{\ell_j} \rangle \delta_{\ell_i \ell_j} = \delta_{ij} \quad \text{für} \quad \lambda_i = \lambda_j \quad (4.25)$$

zu berücksichtigen sind, bilden wir ein Lagrange-Funktional

$$\mathcal{L}(E) = \langle E \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ji} \left(\sum_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i} | P_{\ell_j} \rangle \delta_{\ell_i \ell_j} - \delta_{ij} \right) . \quad (4.26)$$

Dieses Funktional wird bezüglich einer Änderung der Radialfunktionen P_{ℓ_i} minimiert. Wir erhalten die MCSCF-Fock-Gleichung für die i -te Radialfunktion

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \nabla_{\ell_i} \mathcal{L}(E) &= \sum_j \sum_{\ell_j} \left[(\gamma_{ij} h_{\ell_i} - \epsilon_{ji}) \delta_{\ell_i \ell_j} \right. & (4.27) \\ &+ \gamma_{ij} F r \left(A_{\ell_i+1 \lambda_i} \delta_{\ell_i \ell_j-1} + A_{\ell_i \lambda_i} \delta_{\ell_i \ell_j+1} \right) \left. \right] P_{\ell_j} \\ &+ \sum_{jkl\tau} \Gamma_{ij\tau kl} \left(\sum_{\ell_j \ell_k \ell_l \nu} U_{\ell_k \ell_l}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu P_{\ell_j} \right) = 0 , \end{aligned}$$

dabei entspricht der Gradientenoperator ∇_{ℓ_i} einer partiellen Ableitung bezüglich der unabhängigen Variablen in P_{ℓ_i} .

Die Gleichungen für die unterschiedlichen Radialfunktionen P_{ℓ_i} einer Schale sind gekoppelt. Um sie zu einer Schalenfunktionsgleichung zusammenzufassen, definieren wir den Vektor \mathbf{P}_i mit den Komponenten P_{ℓ_i} , den Vektor \mathbf{X}_i mit den Komponenten

$$\begin{aligned} [\mathbf{X}_i]_{\ell_i} &= \sum_{j \neq i} \left[\frac{\gamma_{ij}}{\gamma_{ii}} \sum_{\ell_j} \left(h_{\ell_i} \delta_{\ell_i \ell_j} + F r A_{\ell_i+1 \lambda_i} \delta_{\ell_i \ell_j-1} \right. \right. & (4.28) \\ &+ \left. \left. F r A_{\ell_i \lambda_i} \delta_{\ell_i \ell_j+1} \right) P_{\ell_j} \right. \\ &+ \left. \sum_{kl\tau} \frac{\Gamma_{ij\tau kl}}{\gamma_{ii}} \sum_{\ell_j \ell_k \ell_l \nu} U_{\ell_k \ell_l}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu P_{\ell_j} \right] \end{aligned}$$

und auf dieselbe Weise die Matrix \mathbf{V}_i mit den Elementen

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell_i} &= \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \sum_{kl\tau} \frac{\Gamma_{ii\tau kl}}{\gamma_{ii}} \sum_{\ell_3 \ell_4 \nu} U_{\ell_k \ell_l}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu c_{\ell_i \ell_i \tau}^\nu , & (4.29) \\ [\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell'_i} &= \sum_{kl\tau} \frac{\Gamma_{ii\tau kl}}{\gamma_{ii}} \sum_{\ell_3 \ell_4 \nu} U_{\ell_k \ell_l}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu c_{\ell'_i \ell_i \tau}^\nu \\ &+ F r \left(A_{\ell_i+1 \lambda_i} \delta_{\ell_i+1 \ell'_i} + A_{\ell_i \lambda_i} \delta_{\ell_i-1 \ell'_i} \right) \quad \text{mit} \quad \ell_i \neq \ell'_i . \end{aligned}$$

Mit diesen Definitionen können wir die Fock-Gleichung einer Schale als inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Normalform schreiben

$$\left[\mathbf{1} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\epsilon_{ii}}{\gamma_{ii}} \right) - 2\mathbf{V}_i \right] \mathbf{P}_i = 2\mathbf{X}_i - \sum_j \frac{2\epsilon_{ji}}{\gamma_{ii}} \mathbf{P}_j . \quad (4.30)$$

Für die Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ji} erhalten wir durch Multiplikation mit \mathbf{P}_j^\dagger von links die Bestimmungsgleichung

$$\frac{\epsilon_{ji}}{\gamma_{ii}} = \mathbf{P}_j^\dagger \left[\mathbf{1} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \right) + \mathbf{V}_i \right] \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j^\dagger \mathbf{X}_i . \quad (4.31)$$

Wie bereits in Kapitel 2.8 beschrieben wird, kann ein großer Teil der nichtdiagonalen Multiplikatoren eliminiert werden. Die dort genannten Bedingungen, lassen sich für diese Variante der Fock-Gleichung übernehmen, wenn statt ℓ_i die Nebenquantenzahl λ_i verwandt wird.

5. Numerische Methoden II

Die MCSCF-Gleichungen für Atome im statischen elektrischen Feld lassen sich durch eine Partialwellenentwicklung der Schalenfunktionen auf Integrale und Differentialgleichungen in der Koordinate r zurückführen. Diese sind zwar, im Gegensatz zur Formulierung ohne Feld, für Radialfunktionen und nicht für Schalenfunktionen definiert, sie haben aber generell dieselbe mathematische Form. Insbesondere gelten die für die Zweiteilchenpotentiale und die Schalenfunktionen entwickelten Randbedingungen.

Bei der Lösung der MCSCF-Gleichungen können wir die in Kapitel 3 beschriebenen numerischen Methoden verwenden. Die Diskretisierung erfolgt im rationalen Gitter. Die Integration über einzelne Radialfunktionsbeiträge wird mit der angegebenen Trapezformel (3.16) durchgeführt. Auch die Randkorrekturen lassen sich unverändert übernehmen, allerdings beziehen sich die Bedingungen für ihre Verwendung auf den ℓ -Wert der mit der Radialfunktion multiplizierten Kugelflächenfunktion in der Partialwellenentwicklung.

Zur Bestimmung der Integrale im Schalenfunktionsraum, Gleichung (4.10), (4.13) und (4.18), müssen nun zusätzlich die Summen über die ℓ -Indizes ausgeführt werden.

Da die Zweiteilchenpotentiale für Paare von Radialfunktionen definiert sind, nimmt ihre Zahl enorm zu. Bestimmt werden sie durch Lösung des Gleichungssystems (3.43), wobei in der Inhomogenität statt der Schalenfunktionen die Radialfunktionen eingesetzt werden. Bei der Summation der Potentiale zum Aufbau der CI-Matrix und der Fock-Gleichungen ist außerdem die Multiplikation mit den modifizierten Gaunt-Koeffizienten zu berücksichtigen.

Die Verfahren zum Lösen der Fock-Gleichungen, zur Orthogonalisierung, zur Konvergenzbeschleunigung und zur Bestimmung von Startfunktionen müssen, da sie sich jeweils auf alle Radialfunktionen einer Schale beziehen, angepaßt werden. Die nötigen Änderungen werden im folgenden beschrieben.

5.1 Lösung der Fock-Gleichungen

Die Fock-Gleichung (4.30) einer Schale beschreibt einen Satz von Radialfunktionen P_{ℓ_i} mit $\ell_i = \lambda_i, \lambda_i + 1, \dots, \lambda_{max}$. Diese Radialfunktionen sind über die von der Feldstärke F abhängigen Potentialbeiträge $[\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell'_i}$ gekoppelt. Mit dem transformierten Inhomogenitätsvektor

$$\tilde{\mathbf{X}}_i(s) = \left(\mathbf{1} \frac{1}{w} \right) \mathbf{X}_i(r) - \sum_j \frac{\epsilon_{ji} + \epsilon_{ij}}{2\gamma_{ii}} \mathbf{P}_j \quad (5.1)$$

und der transformierten Funktion $(\mathbf{wP}_i)(s) = \mathbf{1}w(s)\mathbf{P}_i(r)$ ergibt sich in der rationalen Koordinate s die Differentialgleichung

$$\left[\mathbf{1} \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{2}{w^4} \epsilon_i \right) - \frac{2}{w^4} \mathbf{V}_i \right] (\mathbf{wP}_i)(s) = 2 \frac{2}{w^2} \tilde{\mathbf{X}}_i(s) \quad , \quad \epsilon_i = \frac{\epsilon_{ii}}{\gamma_{ii}} \quad . \quad (5.2)$$

Diese Gleichung ist das Pendant zu Gleichung (3.54) in der Formulierung ohne Feld. Da sie für einen Vektor von Radialfunktionen definiert ist, führt ihre Diskretisierung mit der Noumeroff-Formel zu einem Gleichungssystem mit Blockstruktur

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_{1i1i} & \mathbf{C}_{1i2i} & \cdots & \mathbf{C}_{1i\ell_{max}i} \\ \mathbf{C}_{2i1i} & \mathbf{A}_{2i2i} & \cdots & \mathbf{C}_{2i\ell_{max}i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{C}_{\ell_{max}i1i} & \mathbf{C}_{\ell_{max}i2i} & \cdots & \mathbf{A}_{\ell_{max}i\ell_{max}i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\mathbf{wP}_{1i}) \\ (\mathbf{wP}_{2i}) \\ \vdots \\ (\mathbf{wP}_{\ell_{max}i}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{1i} \\ \mathbf{D}_{2i} \\ \vdots \\ \mathbf{D}_{\ell_{max}i} \end{pmatrix} \quad . \quad (5.3)$$

Die Elemente der tridiagonalen Blockmatrizen

$$\mathbf{A}_{\ell_i \ell_i} = \begin{pmatrix} a_1^* & b_2^* & & 0 \\ b_1 & a_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & b_n \\ 0 & & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix}_{\ell_i \ell_i} \quad , \quad \mathbf{C}_{\ell_i \ell'_i} = \begin{pmatrix} 10c_1 & c_2 & & 0 \\ c_1 & 10c_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & c_n \\ 0 & & c_{n-1} & 10c_n \end{pmatrix}_{\ell_i \ell'_i} \quad (5.4)$$

enthalten die Potentialbeiträge und den diskretisierten Ableitungsoperator

$$(b_p)_{\ell_i \ell_i} = 1 + \frac{h^2}{6w_p^4} (\epsilon_i - [\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell_i}(s_p)) \quad , \quad (a_p)_{\ell_i \ell_i} = 10(b_p)_{\ell_i \ell_i} - 12 \quad , \quad (5.5)$$

$$(c_p)_{\ell_i \ell'_i} = -\frac{h^2}{6w_p^4} [\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell'_i}(s_p) \quad . \quad (5.6)$$

Die Lösungsfunktion und die rechte Seite sind als Supervektoren definiert. Ihre Komponenten sind Vektoren, die sich aus den Werten der diskretisierten Funktionen $(\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger = (w_1 P_{\ell_i}(r_1), w_2 P_{\ell_i}(r_2), \dots, w_n P_{\ell_i}(r_n))$ und der Inhomogenität $\mathbf{D}_{\ell_i}^\dagger = (d_1, d_2, \dots, d_n)_{\ell_i}$ mit

$$(d_p)_{\ell_i} = \frac{h^2}{6} \left(\frac{[\tilde{\mathbf{X}}_i]_{\ell_i}(s_{p-1})}{w_{p-1}^2} + 10 \frac{[\tilde{\mathbf{X}}_i]_{\ell_i}(s_p)}{w_p^2} + \frac{[\tilde{\mathbf{X}}_i]_{\ell_i}(s_{p+1})}{w_{p+1}^2} \right) \quad (5.7)$$

zusammensetzen. beim Aufstellen des Gleichungssystems müssen für $\ell_i \leq 1$ die Ursprungskorrekturen, Gleichung (3.20) bzw. (3.21) berücksichtigt werden. Die Lösung dieser Eigenwertgleichung erfolgt mit der modifizierten inversen

Iteration, siehe auch Kapitel 3.6.2. Für den diagonalen Multiplikator erhalten wir durch Zerlegung der diagonalen Blockmatrizen $\tilde{\mathbf{A}}_{\ell_i \ell_i} = \mathbf{A}_{\ell_i \ell_i} - \varepsilon_i \mathbf{T}$ bzw. der Elemente

$$(\tilde{a}_p)_{\ell_i \ell_i} = (a_p)_{\ell_i \ell_i} - \varepsilon_i 10t_p, \quad (5.8)$$

$$(\tilde{b}_p)_{\ell_i \ell_i} = (b_p)_{\ell_i \ell_i} - \varepsilon_i t_p \quad \text{mit} \quad t_p = \frac{h^2}{6w_p^4}$$

und durch Multiplikation mit $(\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger$ die Bestimmungsgleichung

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_{\ell_i} (\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger \tilde{\mathbf{A}}_{\ell_i \ell_i} (\mathbf{wP}_{\ell_i}) - (\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger \mathbf{D}_{\ell_i}}{\sum_{\ell_i} (\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger \mathbf{T} (\mathbf{wP}_{\ell_i})} \quad (5.9)$$

$$+ \frac{\sum'_{\ell'_i} (\mathbf{wP}_{\ell'_i})^\dagger \mathbf{C}_{\ell_i \ell'_i} (\mathbf{wP}_{\ell'_i})}{\sum_{\ell_i} (\mathbf{wP}_{\ell_i})^\dagger \mathbf{T} (\mathbf{wP}_{\ell_i})}.$$

Nach der Berechnung von ε_i mit Startfunktionen läßt sich die Fock-Gleichung (5.3) aufbauen. Zur Bestimmung der Lösungsfunktion wird das Gleichungssystem zu einem tridiagonalen Block-System umgeformt

$$\begin{pmatrix} \bar{\mathbf{A}}_1 & \bar{\mathbf{B}}_2 & & 0 \\ \bar{\mathbf{B}}_1 & \bar{\mathbf{A}}_2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \bar{\mathbf{B}}_n \\ 0 & & \bar{\mathbf{B}}_{n-1} & \bar{\mathbf{A}}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [\mathbf{wP}_i]_1 \\ [\mathbf{wP}_i]_2 \\ \vdots \\ [\mathbf{wP}_i]_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [\bar{\mathbf{D}}]_1 \\ [\bar{\mathbf{D}}]_2 \\ \vdots \\ [\bar{\mathbf{D}}]_n \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Dabei sind in den Blöcken $\bar{\mathbf{A}}$ und $\bar{\mathbf{B}}$ jeweils Matrixelemente zusammengefaßt, die zu einem Gitterpunkt gehören

$$\bar{\mathbf{A}}_p = \begin{pmatrix} (a_p)_{1_i 1_i} & 10(c_p)_{1_i 2_i} & \cdots & 10(c_p)_{1_i \ell_{\max i}} \\ 10(c_p)_{2_i 1_i} & (a_p)_{2_i 2_i} & \cdots & 10(c_p)_{2_i \ell_{\max i}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 10(c_p)_{\ell_{\max i} 1_i} & 10(c_p)_{\ell_{\max i} 2_i} & \cdots & (a_p)_{\ell_{\max i} \ell_{\max i}} \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

$$\bar{\mathbf{B}}_p = \begin{pmatrix} (b_p)_{1_i 1_i} & (c_p)_{1_i 2_i} & \cdots & (c_p)_{1_i \ell_{\max i}} \\ (c_p)_{2_i 1_i} & (b_p)_{2_i 2_i} & \cdots & (c_p)_{2_i \ell_{\max i}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (c_p)_{\ell_{\max i} 1_i} & (c_p)_{\ell_{\max i} 2_i} & \cdots & (b_p)_{\ell_{\max i} \ell_{\max i}} \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

Lösungsvektor und Inhomogenität haben die Komponenten

$$[\mathbf{wP}_i]_p = \begin{pmatrix} w_p P_{1_i}(r_p) \\ w_p P_{2_i}(r_p) \\ \vdots \\ w_p P_{\ell_{\max i}}(r_p) \end{pmatrix}, \quad \bar{\mathbf{D}}_p = \begin{pmatrix} (d_p)_{1_i} \\ (d_p)_{2_i} \\ \vdots \\ (d_p)_{\ell_{\max i}} \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Die Lösung dieses Systems mit $4\ell_{max} + 1$ Bändern erfolgt durch eine LU-Zerlegung für beliebige Bandstrukturmatrizen unter Verwendung der Routinen F04LDF und F01LBF der FORTRAN-Programmbibliothek NAG [88]. Die neu bestimmten Radialfunktionen dienen nach der Normierung als Startfunktionen für die nächste Iteration. Die Konvergenz des Verfahrens läßt sich mit der Differenz der diagonalen Multiplikatoren aufeinanderfolgender Iterationen überwachen.

5.2 Orthogonalisierung und Konvergenzbeschleunigung

Zur Orthogonalisierung und zur Beschleunigung der SCF-Konvergenz können die in Kapitel 3.7 und 3.8 beschriebenen Verfahren so angepaßt werden, daß sie auf den Satz von Radialfunktionen wirken.

Die Orthogonalitätsbedingung $\int_0^\infty dr (\sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} P_{\ell_i} P_{\ell_j}) = \delta_{ij}$, sie gilt nur für Schalen mit gleicher Quantenzahl λ , ist auf Grund des Faktors $\delta_{\ell_i \ell_j}$ nur für Radialfunktionspaare zu berücksichtigen, deren zugehörige Kugelflächenfunktionen denselben Wert für ℓ haben. Für die transformierten Funktionen ergibt sich nach dem Gram-Schmidt-Verfahren [89] die Orthogonalisierungsgleichung

$$(w^{-1}\tilde{P}_{\ell_i})_p = (w^{-1}P_{\ell_i})_p - \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{\ell_i \ell_j}^{\ell_{max}} (w^{-1}P_{\ell_j})_p \int_0^1 ds (w^{-1}P_{\ell_i})(w^{-1}P_{\ell_j}) \delta_{\ell_i \ell_j} . \quad (5.14)$$

Für die Entwicklung der Konvergenzbeschleunigung wird die Definition der Vektoren $\mathbf{P}^{(K)}$ und $(\nabla \mathcal{L}^{(K)})$ erweitert

$$(\mathbf{P}^{(K)})^\dagger = ((\mathbf{P}_1^{(K)})^\dagger, (\mathbf{P}_2^{(K)})^\dagger, \dots, (\mathbf{P}_m^{(K)})^\dagger) \quad (5.15)$$

$$\text{mit } (\mathbf{P}_i^{(K)})^\dagger = (P_{1_i}^{(K)}, P_{2_i}^{(K)}, \dots, P_{\ell_{max i}}^{(K)})$$

bzw.

$$(\nabla \mathcal{L}^{(K)})^\dagger = ((\nabla_1 \mathcal{L}^{(K)})^\dagger, \nabla_2 \mathcal{L}^{(K)})^\dagger, \dots, (\nabla_m \mathcal{L}^{(K)})^\dagger) \quad (5.16)$$

$$\text{mit } (\nabla_i \mathcal{L}^{(K)})^\dagger = (\nabla_{1_i} \mathcal{L}^{(K)}, \nabla_{2_i} \mathcal{L}^{(K)}, \dots, \nabla_{\ell_{max i}} \mathcal{L}^{(K)}) .$$

Mit diesen Definitionen ergibt sich bei Verwendung der transformierten Funktionen $(w^{-1}P_{\ell_i})$ für die Gradienten die Bestimmungsgleichung

$$\begin{aligned} g^{(K)} &= (\mathbf{P}^{(K)} - \mathbf{P}^{(K-1)})^\dagger (\nabla \mathcal{L}^{(K)}) \quad (5.17) \\ &= \sum_{i=1}^m \sum_{\ell_i=\lambda_i}^{\ell_{max}} \sum_{p=1}^n w_p \left[(w^{-1}P_{\ell_i}^{(K+1)})_p - (w^{-1}P_{\ell_i}^{(K)})_p \right] (\nabla_{\ell_i} \mathcal{L}^{(K)})_p . \end{aligned}$$

Die Funktionalableitung $(\nabla_{\ell_i} \mathcal{L}^{(K)})_p$ am Punkt p läßt sich durch Addition

aller Terme einer Zeile in Gleichung (5.3) berechnen

$$\begin{aligned}
 (\nabla_{\ell_i} \mathcal{L}^{(K)})_p = w_p^3 & \left\{ (b_{p-1})_{\ell_i \ell_i} (wP_{\ell_i}^{(K)})_{p-1} + (b_{p+1})_{\ell_i \ell_i} (wP_{\ell_i}^{(K)})_{p+1} \right. \\
 & + (a_p)_{\ell_i \ell_i} (wP_{\ell_i}^{(K)})_p - (d_p)_{\ell_i} + \sum_{\ell'_i \neq \ell_i} [(c_{p-1})_{\ell_i \ell'_i} (wP_{\ell'_i}^{(K)})_{p-1} \\
 & \left. + (c_p)_{\ell_i \ell'_i} (wP_{\ell'_i}^{(K)})_p + (c_{p+1})_{\ell_i \ell'_i} (wP_{\ell'_i}^{(K)})_{p+1} - (d_p)_{\ell_i}] \right\} , \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

dabei sind selbstverständlich die Ursprungskorrekturen zu berücksichtigen.

5.3 Bestimmung von Startfunktionen

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Startfunktionen mit Hilfe der in Kapitel 3.9 eingeführten Modellpotentiale. Dazu werden die in Gleichung (5.2) eingesetzten Potentialterme neu definiert

$$[\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell_i} = \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + u^{Gr} , \quad \mathbf{X}_i = 0 \quad (5.19)$$

$$[\mathbf{V}_i]_{\ell_i \ell'_i} = Fr \left(A_{\ell_i+1 \ell_i} \delta_{\ell_i+1 \ell'_i} + A_{\ell_i \ell_i} \delta_{\ell_i-1 \ell'_i} \right) \quad \text{mit} \quad \ell_i \neq \ell'_i .$$

Um die Lösung des sich ergebenden homogenen Gleichungssystems zu bestimmen, werden zunächst Funktionen für die Feldstärke $F = 0$ berechnet. In diesem Fall entspricht eine der Radialfunktionen der Schalenfunktion in der Formulierung ohne Feld. Die anderen Radialfunktionen sind Null, sie beschreiben ja die Störung, die das Feld auf die Schalenfunktion ausüben würde. Das Gleichungssystem reduziert sich damit auf eine einfache, homogene Differentialgleichung, die mit den in Kapitel 3.6.2 aufgeführten Methoden zu lösen ist.

Ist dieser ersten Satz von Radialfunktionen bestimmt, erhält man die Lösung des Gleichungssystems bei der gewünschten Feldstärke mit Hilfe der modifizierten inversen Iteration.

Sollen Rechnungen zur Erhöhung der Genauigkeit wiederholt oder bei mehreren Feldstärken durchgeführt werden, sind die bereits optimierten Funktionen der bisherigen Ergebnisse als Startfunktionen geeigneter. Bei ihrer Verwendung kann die Zahl der Radialfunktionen in der Partialwellenentwicklung vergrößert werden, indem für jede Schale weitere auf Null gesetzte Funktionen hinzugefügt werden. Wenn für die Rechnungen neue Gitterparameter benutzt werden, ist jede Radialfunktion mit Hilfe von Gleichung (3.100) in das neue Gitter zu transformieren.

6. Relativistische MCSCF-Entwicklung

Die Relativistische Quantenmechanik unterscheidet sich in einigen Aspekten grundlegend von der nichtrelativistischen Theorie. Der Spin wird von Beginn an in die relativistische Wellengleichung einbezogen. Er muß nicht nachträglich als zusätzliche Eigenschaft in die Beschreibung eingeführt werden. Das zeigt sich schon in der Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion, denn die Erhaltungsgröße bezüglich einer Drehung des Raumes ist der Gesamtdrehimpuls, die Vektorsumme aus Bahndrehimpuls und Spin. Außerdem besitzen die relativistischen Gleichungen zusätzliche Lösungen, die zu Zuständen mit negativer Energie (inklusive der Ruheenergie mc^2) korrespondieren. Diese beschreiben Teilchen der gleichen Masse aber entgegengesetzter Ladung (Antiteilchen).

Andererseits entspricht die 1928 von Dirac [5,6] eingeführte Gleichung zur relativistischen Beschreibung eines Elektrons ihrer Form nach der nichtrelativistischen, zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, d. h. der Dirac-Operator wirkt wie der Hamiltonoperator nur auf die Ortskoordinaten des Elektrons, die Zeit geht als parametrische Variable des Systems in die Gleichung ein¹. Deshalb kann das aus der nichtrelativistischen Quantenmechanik vertraute Zustandsbild beibehalten werden, das System wird also weiter über Zustände $|\Psi\rangle$ beschrieben, die sich in der Zeit entwickeln². Diese werden durch Wellenfunktionen Ψ repräsentiert, die nun vierkomponentige Funktionen der Ortskoordinaten sind. Die Interpretation des Betragsquadrates der Wellenfunktion $\Psi^*\Psi$ als Wahrscheinlichkeitsdichte gilt ebenso wie die Definition der Erwartungswerte $\langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle$. Mit zusätzlichen Näherungen für die Kern-Elektron- und die interelektronische Wechselwirkung läßt sich diese Formulierung auch auf N -Elektronenatome und Moleküle übertragen [96]. Basierend auf der Dirac-Gleichung wird in diesem Kapitel der Energieerwartungswert für N -Elektronenatome im Rahmen des MCSCF-Ansatzes formuliert. Ziel ist es, die winkelabhängigen Teile der Gleichung als Strukturfaktoren zusammenzufassen und deren Berechnung zu entwickeln.

¹Streng genommen ist diese Aussage falsch, denn in der Relativitätstheorie sind Ortskoordinaten und Zeit gleichberechtigte dynamische Variablen. Da die Dirac-Gleichung aber auf den Einteilchen-Fall beschränkt ist, gibt es im System nur *eine* bezüglich des Elektrons definierte Zeit. Diese dynamische (d. h. von der Bewegung des Elektrons abhängige) Zeit wird mit der nichtrelativistischen Zeit gleichgesetzt.

²In die voll relativistische Beschreibung von Mehrteilchensystemen müssen mehrere Zeitvariablen einbezogen werden, damit ist die formelle Ähnlichkeit zur S-Gleichung (absolut definierte Zeit für alle Teilchen) nicht mehr gegeben, das Zustandsbild bricht zusammen.

6.1 Der relativistische MCSCF-Ansatz

Wie der nichtrelativistische Hamiltonoperator läßt sich auch der relativistische Operator zur Beschreibung eines eines N -Elektronenatoms mit der Kernladung Z auf eine Summen von Ein- und Zweielektronenoperatoren reduzieren

$$\mathcal{H} = \sum_{p=1}^N h(p) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^N g(p, q) . \quad (6.1)$$

Der Einelektronenoperator, Dirac-Operator,

$$h(p) = -i\hbar c \boldsymbol{\alpha}_p \nabla_p + mc^2 \beta(p) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_p} , \quad (6.2)$$

mit der Ruhemasse m und der Lichtgeschwindigkeit c , beschreibt ein Elektron im Coulomb-Feld des Kerns. Er wird mit Hilfe der Dirac-Matrizen

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

und

$$\boldsymbol{\alpha}_p = [\alpha_{x_p}, \alpha_{y_p}, \alpha_{z_p}] , \quad \alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k^P \\ \sigma_k^P & 0 \end{pmatrix} , \quad k = x, y, z \quad (6.4)$$

definiert, dabei ist $\boldsymbol{\alpha}_p$ ein Zeilenvektor aus 4×4 Matrizen, deren Elemente sich über die Pauli-Spin-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}^P$ angeben lassen

$$\sigma_x^P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y^P = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (6.5)$$

Unter Verwendung von atomaren Einheiten ($\hbar \hat{=} 1$, $e \hat{=} 1$, $4\pi\epsilon_0 \hat{=} 1$ und $m \hat{=} 1$) und Kugelkoordinaten erhalten wir für den Dirac-Operator

$$h(p) = -i c \alpha_{r_p} \left(\frac{d}{dr_p} + \frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_p} \beta \hat{\mathbf{K}}_p \right) + c^2 \beta - \frac{Z}{r_p} \quad (6.6)$$

mit der neuen Variablen

$$\alpha_{r_p} = \frac{\boldsymbol{\alpha}_p \vec{r}_p}{r_p} . \quad (6.7)$$

Der Operator $\hat{\mathbf{K}}$ ist über das skalare Produkt des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{I}}$ und des Spinoperators $\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^P = \frac{1}{2}[\sigma_x^P, \sigma_y^P, \sigma_z^P]$ definiert

$$\hat{\mathbf{K}}_p = \beta \left(1 + \boldsymbol{\sigma}_p \cdot \hat{\mathbf{I}}_p \right) . \quad (6.8)$$

Er enthält alle winkelabhängigen Teile des Dirac-Operators, entspricht also dem Drehimpulsoperator in der nichtrelativistischen Theorie. Die Herleitung dieser Transformation und die Eigenschaften des Operators $\hat{\mathbf{K}}$ werden im Anhang B.1 beschrieben.

Der Operator zur Beschreibung der interelektronischen Wechselwirkung ist bisher noch nicht in einer voll relativistischen, gegenüber einer Lorentztransformation invarianten Formulierung entwickelt worden [97, Abschnitt 38]. Wir verwenden hier den nichtrelativistischen Operator³

$$g(p, q) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_q|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{pq}} . \quad (6.9)$$

Seine Transformation in Kugelkoordinaten ist in Gleichung (2.4) angegeben.

Der relativistische Hamiltonoperator ist ebenso wie sein nichtrelativistisches Pendant invariant bezüglich einer Permutation der Elektronenkoordinaten. Da die Wellenfunktion ein System von Fermionen beschreibt, ist also erneut das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen. Weiterhin kommutiert der Hamiltonoperator mit dem Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}}$, dessen z -Komponente $\hat{\mathbf{J}}_z$ und dem Dirac-Äquivalent des Paritätsoperators $\hat{\mathcal{P}}^D$

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{j}}_p = \sum_{p=1}^N (\hat{\mathbf{I}}_p + \hat{\mathbf{s}}_p) , \quad \hat{\mathbf{J}}_z = \sum_{p=1}^N \hat{\mathbf{j}}_{z_p} , \quad \hat{\mathcal{P}}^D = \beta \prod_{p=1}^N \hat{\rho}_p . \quad (6.10)$$

Seine Zustandsfunktionen Ψ_A werden deshalb nach den Eigenwerten dieser Operatoren klassifiziert

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 | \Psi_A \rangle &= J(J+1) | \Psi_A \rangle , & \hat{\mathbf{J}}_z | \Psi_A \rangle &= M_J | \Psi_A \rangle , \\ \hat{\mathcal{P}}^D | \Psi_A \rangle &= \pm 1 | \Psi_A \rangle . \end{aligned} \quad (6.11)$$

Die Wellenfunktion läßt sich mit dem schon bekannten MCSCF-Ansatz, Gleichung (2.11) bis (2.13), in einer Basis von vierkomponentigen Einteilchenfunktionen darstellen. Für diese verwenden wir die Form

³Der Coulomb-Operator ist nur vom Ort der Teilchen abhängig, dabei wird impliziert, daß sich die Teilchen in einer absolut definierten, nichtrelativistischen Zeit befinden, der Operator ist deshalb nicht Lorentz-invariant. Seine Verwendung ist eine Verletzung der relativistischen Theorie, sie ermöglicht aber die Beibehaltung des Zustandsbildes für Mehrelektronensysteme, da weiterhin für alle Elektronen eine gemeinsame, absolute Zeit definiert ist.

$$\psi_{n_i j_i \kappa_i m_j(i)}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \left[\begin{array}{c} P_{n_i \kappa_i}(r) \chi_{\kappa_i m_j(i)}(\theta, \phi) \\ i Q_{n_i \kappa_i}(r) \chi_{-\kappa_i m_j(i)}(\theta, \phi) \end{array} \right] \quad (6.12)$$

mit den zweikomponentigen Symmetriefunktionen

$$\chi_{\kappa_i m_j(i)}(\theta, \phi) = \sum_{m_s} Y_{l(m_j - m_s)} \rho_{\frac{1}{2} m_s} \langle l \frac{1}{2} (m_j(i) - m_s) m_s | j m_j(i) \rangle \quad (6.13)$$

und den Spinfunktionen

$$\rho_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \rho_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (6.14)$$

Der gewählte Funktionsansatz entspricht in seinen Symmetrieeigenschaften den Lösungen der Eielektronen-Dirac-Gleichung für das Coulomb-Potential. Die Einteilchenfunktionen sind also Eigenfunktionen der Eielektronen-Symmetrieeoperatoren

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}^2 | \psi_p \rangle &= j(j+1) | \psi_p \rangle , & \hat{\mathbf{j}}_z | \psi_p \rangle &= m_j | \psi_p \rangle , \\ \beta \hat{\phi} | \psi_p \rangle &= \pm 1 | \psi_p \rangle . \end{aligned} \quad (6.15)$$

Sie lassen sich im sphärischen Fall auch bezüglich der Eigenwerte des Operators $\hat{\mathbf{K}}$, Gleichung (6.8), klassifizieren

$$\hat{\mathbf{K}} \psi_{n_i j_i \kappa_i m_j(i)} = -\kappa_i \psi_{n_i j_i \kappa_i m_j(i)} . \quad (6.16)$$

Für κ_i besteht im Gegensatz zu j_i eine eindeutige Zuordnung zu den ℓ -Werten der Kugelflächenfunktionen in der Funktionsentwicklung

$$\begin{aligned} j &= |\kappa| - \frac{1}{2} , & \ell &= -\kappa - 1 , & j &= \ell + \frac{1}{2} \quad \text{für } \kappa < 0 , \\ \ell &= \kappa , & j &= \ell - \frac{1}{2} \quad \text{für } \kappa > 0 . \end{aligned} \quad (6.17)$$

Es ist deshalb sinnvoll, den Index κ für die Einteilchen- bzw. die Symmetriefunktionen zu verwenden. Die Herleitung dieser Funktionen wird in Anhang B.2 wiedergegeben.

Um die Entwicklung des Energieerwartungswertes zu vereinfachen, führen wir wieder die Orthogonalitätsbedingung für die Spinorbitale ein

$$\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq} , \quad \langle \Theta_K | \Theta_L \rangle = \delta_{KL} , \quad \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} . \quad (6.18)$$

Bezogen auf die Schalenfunktionen erhalten wir den Ausdruck

$$\int_0^\infty dr P_{n_i \kappa_i} P_{n_j \kappa_j} + \int_0^\infty dr Q_{n_i \kappa_i} Q_{n_j \kappa_j} = \delta_{ij} \quad \text{für } \kappa_i = \kappa_j . \quad (6.19)$$

Ebenso verwenden wir erneut die Äquivalenzrestriktion, d. h. Schalenfunktionspaare $P_{n_i \kappa_i}$, $Q_{n_i \kappa_i}$ werden zu Darstellung von bis zu $2|\kappa|$ Eielektronenfunktionen mit verschiedenen Werten für $m_j(i)$ verwandt. Die Konfigurationsangabe

Tabelle 6.1: Die Quantenzahlen der Schalenfunktionen in der relativistischen MCSCF-Entwicklung

Schale	s _{1/2}	p _{1/2}	p _{3/2}	d _{3/2}	d _{5/2}	f _{5/2}	f _{7/2}	g _{7/2}	g _{9/2}
Symbol	s	\bar{p}	p	\bar{d}	d	\bar{f}	f	\bar{g}	g
κ	-1	1	-2	2	-3	3	-4	4	-5
ℓ	0	1	1	2	2	3	3	4	4
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
Parität	+	-	-	+	+	-	-	+	+
Entartung	2	2	4	4	6	6	8	8	10

der CSF-Definition bezieht sich auf die Besetzungszahlen dieser durch n , j und κ klassifizierten Schalen. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die Werte der zu den Schalen gehörenden Quantenzahlen.

6.2 Die Entwicklung der Matrixelemente

Da wir in der relativistischen Formulierung zum Aufbau der Wellenfunktion den MCSCF-Ansatz verwenden, können wir den Erwartungswert der Energie

$$\langle E_A \rangle = \sum_{I,J=1}^M C_{IA}^* \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_{JA} \quad (6.20)$$

erneut in der Sprache der zweiten Quantisierung (siehe Kapitel 2.3) entwickeln. Mit den in Gleichung (2.25) definierten Übergangsdichtematrixelementen erhalten wir den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle &= \sum_{pq} h_{pq} \sum_{KL} B_{KI} t_{pq}^{KL} B_{LJ} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \sum_{KL} B_{KI} T_{pqrs}^{KL} B_{LJ} . \end{aligned} \quad (6.21)$$

Die Integrale im Raum der Einteilchenfunktionen

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \langle \psi_p(1) | h(1) | \psi_q(1) \rangle_1 \\ g_{pqrs} &= \langle \psi_p(1) \langle \psi_r(2) | g(1,2) | \psi_s(2) \rangle_2 \psi_q(1) \rangle_1 . \end{aligned} \quad (6.22)$$

müssen nun in Abhängigkeit von den Radialfunktionen formuliert werden. Dabei identifizieren wir die Einteilchenfunktionsindizes p , q , r und s mit den Quantenzahlen $p = (n_i \kappa_i j_i m_j(i))$, $q = (n_j \kappa_j j_j m_j(j))$, $r = (n_k \kappa_k j_k m_j(k))$ und $s = (n_l \kappa_l j_l m_j(l))$. Um das Einteilchenintegral zu entwickeln, verwenden

wir die in Anhang B.1 angegebene Formulierung des Dirac-Operators

$$h = c\alpha_r p_r + \frac{ic}{r}\alpha_r \beta \hat{\mathbf{K}} + mc^2\beta - \frac{Z}{r} \quad (6.23)$$

$$= \begin{pmatrix} c^2 - \frac{Z}{r} & (-i)c \left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{\hat{\mathbf{k}}}{r} \right) \\ (-i)c \left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{\hat{\mathbf{k}}}{r} \right) & -c^2 - \frac{Z}{r} \end{pmatrix}$$

mit $\hat{\mathbf{k}} = (1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}})$ und setzen die Funktionsentwicklung, Gleichung (6.12), ein. Unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$\left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \chi_{\kappa m_j} = -\chi_{-\kappa m_j} \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{k}} \chi_{\kappa m_j} = -\kappa \chi_{\kappa m_j} \quad (6.24)$$

erhalten wir nach der Integration über die Winkelkoordinaten den Ausdruck

$$h_{pq} = h_{ij} \delta_{\kappa_i \kappa_j} \delta_{m_j(i) m_j(j)} \quad (6.25)$$

mit den nur von den Schalenfunktionen abhängigen Integralen

$$h_{ij} = \left(\langle P_{n_i \kappa_i} | P_{n_j \kappa_j} \rangle - \langle Q_{n_i \kappa_i} | Q_{n_j \kappa_j} \rangle \right) c^2 \quad (6.26)$$

$$- \langle P_{n_i \kappa_i} | \frac{Z}{r} | P_{n_j \kappa_j} \rangle - \langle Q_{n_i \kappa_i} | \frac{Z}{r} | Q_{n_j \kappa_j} \rangle$$

$$- c \left(\langle P_{n_i \kappa_i} | \frac{d}{dr} - \frac{\kappa_i}{r} | Q_{n_j \kappa_j} \rangle - \langle Q_{n_i \kappa_i} | \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_i}{r} | P_{n_j \kappa_j} \rangle \right).$$

Die Entwicklung des Zweiteilchenintegrals mit Hilfe der Operatoridentität (2.4) führt zunächst zu einer Gleichung

$$g_{pqrs} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^{\nu}}{r_2^{\nu+1}}$$

$$* \left\{ P_{n_i \kappa_i}(r_1) P_{n_j \kappa_j}(r_1) \left[\int_{\Omega_1} \chi_{\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \right] \right.$$

$$\left. + Q_{n_i \kappa_i}(r_1) Q_{n_j \kappa_j}(r_1) \left[\int_{\Omega_1} \chi_{-\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{-\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \right] \right\}$$

$$* \left\{ P_{n_k \kappa_k}(r_2) P_{n_l \kappa_l}(r_2) \left[\int_{\Omega_2} \chi_{\kappa_k m_j(k)}^* \chi_{\kappa_l m_j(l)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 \right] \right.$$

$$\left. + Q_{n_k \kappa_k}(r_2) Q_{n_l \kappa_l}(r_2) \left[\int_{\Omega_2} \chi_{-\kappa_k m_j(k)}^* \chi_{-\kappa_l m_j(l)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 \right] \right\},$$

in der sich die Integrale über die beliebigen Radialkoordinaten r_1 , r_2 und die Winkelräume Ω_1 bzw. Ω_2 separieren lassen. Mit Hilfe der Integrationslösungen

$$\int_{\Omega_1} \chi_{\pm\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{\pm\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 = \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu \quad (6.27)$$

$$\int_{\Omega_2} \chi_{\pm\kappa_k m_j(k)}^* \chi_{\pm\kappa_l m_j(l)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 = \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} d_{j_l m_j(l), j_k m_j(k)}^\nu \quad (6.28)$$

bzw. der Definition der Koeffizienten [98]

$$d_{j m, j' m'}^\nu = \sqrt{(2j+1)(2j'+1)(-1)^{m'+\frac{1}{2}}} \quad (6.29)$$

$$\begin{pmatrix} j' & \nu & j \\ -m' & (m' - m) & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & \nu & j \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} .$$

$$d_{j m, j' m'}^\nu \neq 0 \quad \text{für} \quad |j - j'| \leq \nu \leq j + j' \quad (6.30)$$

$$j + j' + \nu = \text{gerade} \quad \text{für} \quad \text{sgn}(\kappa) \neq \text{sgn}(\kappa')$$

$$j + j' + \nu = \text{ungerade} \quad \text{für} \quad \text{sgn}(\kappa) = \text{sgn}(\kappa') .$$

läßt sich diese Gleichung zusammenfassen. Damit erhalten wir für das Zweiteilchenintegral

$$g_{pqrs} = g_{ijkl} \delta_{(m_j(i)+m_j(k))(m_j(j)+m_j(l))} d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu d_{j_l m_j(l), j_k m_j(k)}^\nu \quad (6.31)$$

mit den Integralen im Raum der Schalenfunktionen

$$g_{ijkl} = \langle P_{n_i \kappa_i} | U_{kl}^\nu(r_1) | P_{n_j \kappa_j} \rangle_{r_1} + \langle Q_{n_i \kappa_i} | U_{kl}^\nu(r_1) | Q_{n_j \kappa_j} \rangle_{r_1} \quad (6.32)$$

sowie der Definition der Zweiteilchenpotentiale

$$U_{kl}^\nu(r_1) = \langle P_{n_k \kappa_k} | \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} | P_{n_l \kappa_l} \rangle_{r_2} + \langle Q_{n_k \kappa_k} | \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} | Q_{n_l \kappa_l} \rangle_{r_2} . \quad (6.33)$$

Es ergeben sich nur Beiträge für

$$\text{sgn}(\kappa_i) \neq \text{sgn}(\kappa_j) \quad \text{und} \quad \text{sgn}(\kappa_k) \neq \text{sgn}(\kappa_l) \quad (6.34)$$

$$\Rightarrow j_i + j_j + \nu, j_k + j_l + \nu = \text{gerade} ,$$

$$\text{sgn}(\kappa_i) = \text{sgn}(\kappa_j) \quad \text{und} \quad \text{sgn}(\kappa_k) = \text{sgn}(\kappa_l)$$

$$\Rightarrow j_i + j_j + \nu, j_k + j_l + \nu = \text{ungerade} ,$$

dabei läuft der Index ν in Schritten von 2 in den Grenzen

$$\nu_{min} = \max(|j_i - j_j|, |j_k - j_l|) , \quad \nu_{max} = \min(j_i + j_j, j_k + j_l) . \quad (6.35)$$

Eine detaillierte Herleitung der Ein- und Zweiteilchenintegrale im Raum der Schalenfunktionen findet sich in Anhang B.3 bzw. B.4.

Setzt man die Entwicklung der Matrixelemente im Raum der Einteilchenfunktionen ein, so erhält man für die Elemente der Hamilton-Matrix, Gleichung (6.21), die Beziehung

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl}^{IJ} g_{ijkl} \quad (6.36)$$

mit der Definition der relativistischen Strukturfaktoren

$$\gamma_{ij}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_{m_j=-j_i}^{j_i} \delta_{\kappa_i \kappa_j} B_{KI} \langle \Theta_K | a_{n_i \kappa_i m_j}^\dagger a_{n_j \kappa_j m_j} | \Theta_L \rangle B_{LJ} \quad , \quad (6.37)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{ijkl}^{IJ} = & \sum_{KL} \sum_{m_j(i)=-j_i}^{j_i} \sum_{m_j(j)=-j_j}^{j_j} \sum_{m_j(k)=-j_k}^{j_k} \sum_{m_j(l)=-j_l}^{j_l} \\ & \delta_{(m_j(i)+m_j(k))(m_j(j)+m_j(l))} d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu d_{j_l m_j(l), j_k m_j(k)}^\nu B_{KI} \\ & \langle \Theta_K | a_{n_i \kappa_i m_j(i)}^\dagger a_{n_k \kappa_k m_j(k)}^\dagger a_{n_l \kappa_l m_j(l)} a_{n_j \kappa_j m_j(j)} | \Theta_L \rangle B_{LJ} \quad . \end{aligned} \quad (6.38)$$

Die relativistischen Matrixelemente h_{ij} und g_{ijkl} erfüllen die in Kapitel 2.5 für ihre nichtrelativistischen Pendanten angegebenen Symmetriebeziehungen

$$h_{ij} = h_{ji} \quad , \quad g_{ijkl} = g_{jivkl} = g_{klvij} = g_{lkvij} \quad (6.39)$$

Die Summen über die Indizes i , j , k und l lassen sich deshalb analog zu Gleichung (2.53) beschränken. Die in dieser Gleichung aufgeführten modifizierten Strukturfaktoren werden erneut nach Gleichung (2.59) bzw. (2.60) berechnet.

6.3 Die Darstellung der CSFs

Die CSFs der relativistischen Formulierung sind Eigenfunktionen zu den Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ und $\hat{\mathbf{J}}_z$, sie werden also durch die Quantenzahlen J und M_J klassifiziert. Ihre Konfiguration wird über die Besetzungszahlen der beteiligten Schalen angegeben. Wie in der nichtrelativistischen Formulierung (Kapitel 2.4) ist die Darstellung der CSFs durch Anwendung einer Clebsch-Gordan-Summe, Gleichung (2.38), möglich. Allerdings wird nur der Gesamtdrehimpuls der Einteilchenfunktionen gekoppelt, da Spin und Bahndrehimpuls keine Erhaltungsgrößen sind (jj -Kopplung).

Zum Aufbau der Slaterdeterminanten und zur Berechnung der Symmetriekoeffizienten wird eine Variante des in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen

Verfahrens genutzt. Zunächst werden CSF's $\Phi_1(p; J_1 M_J)$ und $\Phi_2(q; J_2 M_J)$ mit p bzw. q Elektronen derselben Schale aufgebaut. Sie lassen sich für die Besetzungszahlen 1, 2, $2j-1$ (2 Löcher), $2j$ (1 Loch) und $2j+1$ (vollbesetzte Schale) eindeutig angeben, da in diesen Fällen jeweils nur ein CSF für die erlaubten Symmetrien existiert. Im einem weiteren Schritt werden diese CSFs zu einer antisymmetrischen Zustandsfunktion mit $p+q$ Elektronen gekoppelt

$$\Phi(p+q; J M_J) = \sum_{M'_J} \Phi_1(p; J_1(M_J - M'_J)) \cdot \Phi_2(q; J_2 M'_J) \\ * \langle J_1 J_2(M_J - M'_J) M'_J | J M_J \rangle .$$

Die Antisymmetrie der Wellenfunktion wird sichergestellt, indem man die Produkte der in den CSFs verwendeten Slaterdeterminanten als Determinate mit $p+q$ Elektronen schreibt und entsprechend der Definition der SDs $i_1 < i_2 < \dots < i_{p+q}$ ordnet

$$\|\psi_{i_1}, \dots, \psi_{i_p}\| \cdot \|\psi_{j_1}, \dots, \psi_{j_q}\| \Rightarrow \|\psi_{i_1}, \psi_{i_2}, \dots, \psi_{i_p}, \psi_{i_{(p+1)}}, \dots, \psi_{i_{(p+q)}}\| .$$

Sollen CSF's mit mehr als $p+q$ Elektronen erzeugt werden, lassen sich die bisher generierten CSF's mit weiteren Zustandsfunktionen für Elektronen einer Schale erneut nach Gleichung (6.40) koppeln.

Die hier beschriebene jj -Kopplung eignet sich zur Behandlung von Systemen mit großer Kernladung. In der Spektroskopieliteratur wird diesen schweren Atomen häufig eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung zugeschrieben. Allerdings ist die Verwendung dieses Begriffes irreführend. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist im Rahmen der LS -Kopplung definiert und bezeichnet die Energiekorrektur, die sich ergibt, wenn die LS -Terme einer Konfiguration zu Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulsoperators $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ gekoppelt werden.

Für Systeme mit geringer Kernladung ist diese Korrektur vernachlässigbar, der Bahndrehimpuls L wird eine näherungsweise gute Quantenzahl. Die CSFs lassen sich also in sehr guter Näherung mit Hilfe der LS -Kopplung formulieren. Da bei der LS -Kopplung die in diesen Systemen auftretende Quasi-Entartung von Orbitalen automatisch berücksichtigt wird, kann sie bei der Verwendung von nur einer CSF in der CI-Entwicklung (RHF-Näherung) zu besseren Ergebnissen führen als die jj -Kopplung.

Das soll an Hand eines Beispielen verdeutlicht werden. Die jj -gekoppelten CSFs der Konfigurationen (p^2) und (\bar{p}^2) mit $J = 0$ haben denselben Drehimpuls und dieselbe Parität. Ihre Zustandsenergien sind in Systemen mit geringer Kernladung nahezu entartet. Um eine adäquate Beschreibung des energetisch niedrigsten Zustandes mit $J = 0$ zu erhalten, müssen beide CSFs in eine CI- bzw. MCSCF-Rechnung integriert werden.

Diese mit dem CI-Ansatz optimierte Zustandsfunktion, entspricht in der Spinorbitalbesetzung der Determinanten einer LS -gekoppelten CSF mit der Konfiguration (p^2) und der Symmetrie 1S . Bei Verwendung der LS -gekoppelten CSF ergibt sich also ein besseres Ergebnis als mit *einer* jj -gekoppelten CSF, welche ja nur einen Teil der Determinanten enthält.

Für die Berechnung von Atomen mit kleiner Ordnungszahl ist es bei Verwendung der jj -Kopplung also nötig, alle CSFs, die zu einem Konfigurationszustand im LS -Schema beitragen, in einem CI- oder MCSCF-Ansatz zu berücksichtigen, um die Qualität einer Rechnung mit der entsprechenden LS -gekoppelten CSF zu übertreffen. Bei der Beschreibung von Systemen mit hoher Ordnungszahl wird zum einen der Fehler der LS -Kopplung größer, zum anderen wird die Quasi-Entartung von jj -gekoppelten Zuständen mit unterschiedlichen Orbitalen gleicher Drehimpulsquantenzahl ℓ aufgehoben. Deshalb führt in diesem Fall die jj -Kopplung im Rahmen der Eindeterminantennäherung zu besseren Ergebnissen als die LS -Kopplung.

7. Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf den beschriebenen Formulierungen und den angegebenen numerischen Lösungsverfahren wurden zwei Computerprogramme entwickelt, mit denen sich nichtrelativistische MCSCF-Wellenfunktionen für beliebige N -Elektronen-Atome im feldfreien Raum und im statischen elektrischen Feld berechnen lassen. Beide Programme ermöglichen sowohl die allgemeine Berechnung von Konfigurationszustandsfunktionen und Strukturfaktoren im Rahmen der LS -Kopplung als auch die Optimierung der numerischen Funktionen für frei wählbare Funktionsräume und Gitterparameter. Wegen der hohen Qualität der Wellenfunktionen und der Flexibilität der Ansätze eignen sich die Programme zur Untersuchung verschiedenster physikalischer Eigenschaften von Atomen.

Weiterhin wurde ein Programm zur Berechnung von CSFs und Strukturfaktoren im Rahmen der jj -Kopplung geschrieben. Dieses Programm sowie ein großer Teil der beschriebenen numerischen Methoden bilden die Grundlagen für ein relativistisches MCSCF-Programm welches Thema zukünftiger Forschungsarbeiten sein wird.

An Hand von einigen Beispielen sollen die Funktionalität und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Programme demonstriert werden. Außerdem werden Anwendungen zur Interpretation eines Plasmaspektrums, und zur Berechnung von atomaren Polarisier- und Hyperpolarisierbarkeiten vorgestellt.

7.1 Das MCSCF-Programm für Atome im feldfreien Raum

Das MCSCF-Programm zur Berechnung von Atomen im feldfreien Raum wurde auf der Grundlage einer Formulierung von F. Biegler-König und J. Hinze [42] entwickelt. Die aktuelle Programmversion wurde in allen Teilen überarbeitet und in wesentlichen Bereichen neu programmiert. Zur Diskretisierung der Fock-Gleichungen wird nun eine effiziente Dreipunkte-Formel verwandt. Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt mit einem neuentwickelten Verfahren unter kontrollierter Berücksichtigung aller Nebenbedingungen. Um die Zahl der SCF-Iterationen zu minimieren wurden die numerischen Verfahren zur Bestimmung der Integrale, der Lagrangeschen Multiplikatoren und der Gradienten aufeinander abgestimmt. Damit konnte gleichzeitig eine höhere Genauigkeit für das Gesamtergebnis erreicht werden. Die Schwerpunkte dieser neuen Implementierung liegen in der allgemeinen

Anwendbarkeit sowie der hohen numerischen Genauigkeit und Laufsicherheit. Die integrierte dynamische Speicherverwaltung unterstützt die Verarbeitung von Problemen mit großem Speicherbedarf für die Strukturfaktoren und die Funktionswerte. Das Programm kann, auf Grund seines modularen Aufbaus, ohne Schwierigkeiten erweitert werden, um zusätzliche, noch nicht implementierte Erwartungswerte zu berechnen.

7.1.1 Die Bestimmung der numerischen Genauigkeit

Bei der Verwendung von finiten Differenzen-Verfahren läßt sich das Resultat mit Hilfe einer Extrapolation [81] kontrollieren. Dazu wird die berechnete Größe F als Funktion der Schrittweite h in eine Potenzreihe entwickelt

$$F(h) = F_0 + Ah^t + O(h)^{t+1} \quad , \quad (7.1)$$

dabei ist t die Ordnung des Abschneidfehlers des numerischen Verfahrens. Durch die Verwendung mehrerer Ergebnisse $F(h)$ bei unterschiedlichen Schrittweiten können der Koeffizient A der Potenzreihe und eine bessere Näherung für das exakte Ergebnis, F_0 , bestimmt werden. Durch eine zusätzliche Berechnung des Exponenten t läßt sich außerdem überprüfen, ob die programmierten numerischen Verfahren die theoretisch mögliche Fehlerordnung erreichen.

Das Extrapolationsverfahren läßt sich allgemein auf Größen anwenden, die mit dem exakt gleichen Verfahren bei unterschiedlichen Punktezahlen bestimmt wurden. Bezogen auf das SCF-Verfahren ist diese Bedingung nur erfüllt, wenn man die zu extrapolierende Größe mit derselben Wellenfunktion bei unterschiedlichen Punktezahlen berechnet. Das ist z. B. bei einer Integration möglich, wenn jeder oder jeder zweite Gitterpunkt verwandt wird. Werden die Größen in zwei bei unterschiedlichen Punktezahlen durchgeführten SCF-Rechnungen bestimmt, erfüllen sie die oben genannte Bedingung nicht, d. h. sie werden nicht mit derselben Wellenfunktion berechnet. Der Unterschied zwischen den Wellenfunktionen verschiedener SCF-Rechnungen wird geringer, wenn die SCF-Konvergenz verbessert wird.

Die Gesamtenergie bildet hier eine Ausnahme. Ihr Wert konvergiert im Verlauf der SCF-Iterationen bis zur Maschinengenauigkeit und wird damit unabhängig vom SCF-Verfahren. Das bedeutet, daß sich bei weiteren Iterationen zwar die Wellenfunktion aber nicht die Gesamtenergie ändert.¹ Deshalb lassen sich Energiewerte, die mit dieser Genauigkeit bestimmt wurden auch dann zur Extrapolation verwenden, wenn sie aus verschiedenen SCF-Rechnungen stammen.

¹Der Grund für die hohe Genauigkeit des Erwartungswertes $\langle E \rangle$ läßt sich durch folgende Überlegung zeigen: Wir definieren die Funktion Ψ als Eigenfunktion zum Hamiltonoperator \mathcal{H} mit dem Eigenwert \mathcal{E} und die normierte Funktion $(\Psi + \delta\Psi)$, die eine Näherung zu Ψ ist. Da $(\Psi + \delta\Psi)$ nicht linear abhängig von Ψ sein darf, ist $\delta\Psi$ orthogonal zu Ψ . Deshalb gilt $\langle \Psi + \delta\Psi | \mathcal{H} | \Psi + \delta\Psi \rangle = \mathcal{E} + \langle \delta\Psi | \mathcal{H} | \delta\Psi \rangle$. Der Fehler $\delta\Psi$ geht also nur als quadratischer Term in den Erwartungswert ein, weil Ψ Eigenfunktion zum Operator \mathcal{H} ist.

Zur Kontrolle des numerischen MCSCF-Programms wird das Extrapolationsverfahren auf die Gesamtenergie angewandt. Mit drei, bei verschiedenen Punktezahlen n optimierten Energiewerten werden die Parameter A und t sowie die Näherung für das exakte Ergebnis E_0 bestimmt. Da nur der erste Koeffizient der Potenzreihe berücksichtigt wird, hat die extrapolierte Energie einen Fehler der Ordnung h^{t+1} . Sie ist damit um ein bis zwei Zehnerpotenzen genauer als das Einzelergebnis, das bei der höchsten Punktezahl bestimmt wurde. Die relativen numerischen Fehler der Einzelergebnisse ergeben sich über die Abschätzung

$$\delta E(h) = \left| \frac{E_0 - E(h)}{E_0} \right|. \quad (7.2)$$

In den Tabellen 7.1 bis 7.5 werden Extrapolationsergebnisse von verschiedenen SCF- sowie MCSCF-Rechnungen vorgestellt. Alle Rechnungen wurden auf einer HP 9000/735 mit einer doppelt genauen Darstellung der reellen Zahlen durchgeführt, damit ist die maximal erreichbare Genauigkeit auf 13 bis 14 signifikante Ziffern festgelegt. Die Funktionen wurden optimiert, bis die relative Änderung der Gesamtenergien aufeinanderfolgender SCF-Iterationen der Maschinengenauigkeit entsprach, $|E^{K+1} - E^K|/E^K < 1.14 \cdot 10^{-14}$. Um die Extrapolation nicht durch die Abhängigkeit vom Gitterparameter b zu verfälschen (siehe Kapitel 7.1.2), wurde für die mit unterschiedlichen Schrittweiten berechneten Ergebnisse eines Systems derselbe b -Wert eingesetzt. Als zusätzliches Qualitätskriterium wird in den Tabellen der Quotient der Gesamtenergie und der kinetischen Energie, $-\langle E \rangle / \langle T \rangle$, aufgeführt. Nach dem Virialtheorem muß er für MCSCF-Funktionen im feldfreien Raum den Wert Eins besitzen.

Die in den Tabellen aufgeführten Beispiele sind so ausgewählt, daß auch die numerischen Routinen, die nur bei Problemen mit nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren und nichtdiagonalen reduzierten Dichtematrizen erster Ordnung zum Einsatz kommen, getestet werden. Da alle im Programm verwendeten numerischen Methoden eine Fehlerordnung $t \geq 4$ besitzen, muß für die Gesamtenergie ebenfalls die Ordnung h^4 erreicht werden. Diese Bedingung ist bei allen Extrapolationen erfüllt, das gesamte numerische Verfahren ist also einwandfrei implementiert.

Die Abschätzung der relativen numerischen Fehler δE zeigt, daß sowohl RHF-Rechnungen von größeren open-shell Systemen (RHF-Ergebnis für Ag) als auch MCSCF-Rechnungen mit großen Schalenfunktionsräumen (MCSCF-Rechnung für He mit 45 Funktionen) eine sehr gute SCF-Konvergenz erreichen. Auch bei den komplexen MCSCF-Problemen reichen schon 400 Punkte aus, um eine auf neun bis zehn Stellen genaue Gesamtenergie zu erhalten. Die tabellierten Virialquotienten und die mit identischen CSF-Räumen berechneten Referenzergebnisse für Ne, Ag, und He (mit 11 CSF's) bestätigen die hohe Qualität der berechneten Wellenfunktionen. Bei ausreichender Punktzahl läßt sich die Gesamtenergie mit Maschinengenauigkeit bestimmen.

Tabelle 7.1: RHF-Ergebnis für Ne (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2, 2p^6)$, 1S , Gitterparameter $b = 0.25$

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	δE^a
200	-128.5470976	0.9999999924451	$4.0 \cdot 10^{-9}$
400	-128.54709807	1.0000000004227	$2.7 \cdot 10^{-10}$
800	-128.547098107	0.999999999927	$1.7 \cdot 10^{-11}$
1600	-128.5470981092	1.0000000011793	$1.0 \cdot 10^{-12}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$	Referenzergebnisse
200	400	800	3.881	-128.5470981096	-128.5470980 ^b
400	800	1600	4.025	-128.54709810932	-128.54710 ^c

Tabelle 7.2: RHF-Ergebnis für Ag (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^1, 2p^6, 3p^6, 4p^6, 3d^{10}, 4d^{10})$, 2S , Gitterparameter $b = 0.11$

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	δE^a
400	-5197.698276	0.99999993665	$3.8 \cdot 10^{-9}$
800	-5197.6984599	0.9999999564	$2.6 \cdot 10^{-10}$
1600	-5197.69847227	0.9999999966	$1.7 \cdot 10^{-11}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$	Referenzergebnis
400	800	1600	3.888	-5197.6984731651	-5197.698452 ^b

Tabelle 7.3: MCSCF-Rechnung für C (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2, 2p^2)$, 3P , korrelierende Funktionen $(3s, 3p, 4p, 3d)$, 33 CSFs, nichtdiagonale reduzierte Dichtematrix erster Ordnung, Gitterparameter $b = 0.25$

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	δE^a
400	-37.79168514	0.9999996216	$5.4 \cdot 10^{-10}$
800	-37.7916851239	0.9999996212	$2.6 \cdot 10^{-11}$
1600	-37.79168512298	0.9999999056	$1.2 \cdot 10^{-12}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$	Referenzergebnis
400	800	1600	4.376	-37.791685122932	-37.68861890 ^b

^a relativer numerischer Fehler, Abschätzung nach Gleichung (7.2)^b Roothaan-Hartree-Fock-Ergebnis mit optimierten STO [80]^c numerisches RHF-Ergebnis [99]

Tabelle 7.4: MCSCF-Rechnung für He (Grundzustand), $(1s^2)$, 1S , korrelierende Orbitale (2s-4s, 2p-4p, 3d-4d, 4f, 5g), 11 CSFs, diagonale reduzierte Dichtematrix erster Ordnung, Gitterparameter $b = 0.56$

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	δE^a
200	-2.903033187	1.0000000423	$3.2 \cdot 10^{-9}$
400	-2.9030331777	1.0000000257	$1.9 \cdot 10^{-10}$
800	-2.90303317714	1.0000000293	$1.3 \cdot 10^{-11}$
1600	-2.9030331771021	1.0000000207	$8.1 \cdot 10^{-13}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$	Referenzergebnisse
200	400	800	4.060	-2.903033177103	-2.903033^b
400	800	1600	3.953	-2.9030331770997	-2.903724^c

Tabelle 7.5: MCSCF-Rechnung für He (Grundzustand), $(1s^2)$, 1S , korrelierende Orbitale (2s-9s, 2p-9p, 3d-9d, 4f-9f, 5g-9g, 6h-9h, 7i-9i, 8k-9k, 9l), 45 CSFs, diagonale reduzierte Dichtematrix erster Ordnung, Gitterparameter $b = 0.56$

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	δE^a
400	-2.9036492167	0.99999999232	$1.9 \cdot 10^{-10}$
800	-2.90364921583	0.99999999156	$1.3 \cdot 10^{-11}$
1600	-2.9036492157927	0.99999999096	$8.7 \cdot 10^{-13}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$	Referenzergebnis
400	800	1600	3.912	-2.9036492157902	-2.903724377021^d

^a relativer numerischer Fehler, Abschätzung nach Gleichung (7.2)

^a numerisches MCSCF-Ergebnis mit identischem CSF-Raum [33]

^b Exakte nichtrelativistische Energie (Hylleraas-Entwicklung) [100]

^c Exakte nichtrelativistische Energie (mit einer finiten Elemente-Methode) [101]

7.1.2 Die Abhängigkeit der Ergebnisse vom Gitterparameter b

Die Wahl des Gitterparameters b beeinflusst die Verteilung der Gitterpunkte in r . Kleinere b -Werte führen zu einer höheren Punktedichte in Kernnähe und ermöglichen eine gute Beschreibung für Systeme, die eine größere Elektronendichte in Kernnähe aufweisen (hohe Kernladung). Die Bestimmung geeigneter Gitterparameter ist über die Kontrolle des Virialquotienten $-\langle E \rangle / \langle T \rangle$ oder der Gesamtenergie möglich. In Tabelle 7.6 wird die Abhängigkeit dieser Größen vom Gitterparameter am Beispiel einer RHF-Rechnung für Ne skizziert.

Tabelle 7.6: b -Abhängigkeit des RHF-Ergebnisses Ne (Grundzustand), ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$), 1S , $E(0) = -128.54709810932$ a.u.

b	$\langle E \rangle, n = 200$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	$\langle E \rangle, n = 1600$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$
1.500	-128.5312350	0.99979465	-128.54709367925	0.9999999436
1.250	-128.5395992	0.99990274	-128.54709606732	0.9999999739
1.000	-128.5441686	0.99996187	-128.54709733162	0.9999999905
0.750	-128.5462658	0.99998909	-128.54709789397	0.9999999991
0.500	-128.5469752	0.99999835	-128.54709807838	1.0000000008
0.300	-128.5470925	0.99999992	-128.54709810794	1.0000000018
0.200	-128.5470991	1.00000002	-128.54709810954	0.9999999985
0.150	-128.5470998	1.00000006	-128.54709810945	0.9999999987
0.125	-128.5471024	1.00000015	-128.54709810934	1.0000000003
0.100	-128.5471438	1.00000090	-128.54709810918	0.9999999965
0.090	-128.5472618	1.00000284	-128.54709810910	0.9999999981
0.080	-128.5477549	1.00001067	-128.54709810899	1.0000000008

Die tabellierten Werte zeigen, daß die Gesamtenergie in einem größeren, von der Schrittweite abhängigen Intervall ($b = [0.30, 0.10]$ für 200 Punkte, $b = [0.30, 0.08]$ für 1600 Punkte) mit einer der Punktezahl entsprechenden Genauigkeit bestimmt wird. Außerhalb dieser Wertebereiche nimmt die Qualität der Beschreibung ab. Da die mit 200 Punkten optimierte Gesamtenergie in Abhängigkeit von b monoton ansteigt, erreicht Ihr Zahlenwert im Intervall $[0.30, 0.20]$ eine exakte Übereinstimmung mit bei kleineren Schrittweiten bestimmten Ergebnissen. Damit wird eine Genauigkeit vorgetäuscht, die jenseits der Möglichkeiten der numerischen Methode liegt.

Unter Verwendung von RHF-Rechnungen wurde eine Formel ermittelt, mit der sich für die Berechnung von Grundzuständen geeignete b -Werte in Abhängigkeit von der Kernladung Z der Elektronenzahl N und der Zahl der Gitterpunkte n abschätzen lassen [102]

$$b(Z, N, n) = \left(0.85 \frac{1}{\sqrt{Z}} - 0.04 \right) \sqrt[3]{\frac{800}{n}} \sqrt{\frac{2}{(Z - N + 2)}} . \quad (7.3)$$

Diese Formel kann auch bei positiv oder einfach negativ geladenen Ionen verwendet werden. Bei der Optimierung von angeregten Zuständen muß der b -Wert ausgehend von dieser Abschätzung vergrößert werden, bis ausreichend Punkte zur Beschreibung der äußersten Extrema der Schalenfunktionen zur Verfügung stehen.

7.1.3 Verbesserte SCF-Konvergenz für angeregte Zustände

In Kapitel 3.6.2 wurde gezeigt, daß der ε_i -Wert bei Fock-Gleichungen, die schwach gebundene Elektronen beschreiben, sehr empfindlich von der

Tabelle 7.7: RHF-Rechnungen für angeregte Zustände von Sc^{2+} , ($1s^2$, $2s^2$, $3s^2$, $2p^6$, $3p^6$, nd^1), 2D , Punktezahl 12000, Gitterparameter $b = 4.2$

Orbital	$\langle E \rangle$	$-\langle E \rangle / \langle T \rangle$	ε_{nd}
3d	- 759.09235827027	0.9999999768	- 0.9044903297
4d	- 758.60154976773	0.9999999778	- 0.3870200655
5d	- 758.44440576168	0.9999999822	- 0.2295989942
7d	- 758.32346643539	0.9999999768	- 0.1086076286
12d	- 758.24923767290	0.9999999793	- 0.0343735752
17d	- 758.23150827213	0.9999999787	- 0.0166440289
22d	- 758.22465085013	0.9999999748	- 0.0097865922
32d	- 758.21941571214	0.9999999794	- 0.0045514509
42d	- 758.21748447876	0.9999999814	- 0.0026202172
52d	- 758.21657096455	1.0000000023	- 0.0017067029
Ionisationsgrenze (Rechnung für Sc^{3+} , 1S)			
∞d	- 758.21486410963	0.9999999946	0.00

Norm der Schalenfunktionen abhängt. Solange die SCF-Konvergenz noch nicht erreicht ist, haben solche Gleichungen häufig Lösungen, die nicht alle geforderten Randbedingungen erfüllen. Das Verfahren der inversen Iteration führt in diesen Fällen zu Radialfunktionen mit falscher Knotenzahl und zu einer Divergenz der gesamten SCF-Rechnung. Als Ergebnis der Stabilitätsuntersuchung wurde eine neue Lösungsstrategie vorgestellt, die eine Berücksichtigung möglichst vieler Randbedingungen sicherstellt. Diese führt auch dann zum Erfolg, wenn Fock-Gleichungen im Verlauf der SCF-Iterationen keine normierten Lösungen besitzen. Durch die Implementierung dieses Verfahrens konnte das Konvergenzverhalten für angeregte Zustände in der RHF-Näherung und für MCSCF-Rechnungen entscheidend verbessert werden. Das läßt sich mit einer RHF-Rechnung für angeregte Zustände von Sc^{2+} (Tabelle 7.7) demonstrieren. Während mit der inversen Iteration nur die Berechnung der im Sc-Grundzustand besetzten 3d-Funktion möglich ist, lassen sich mit dem neuen Lösungsverfahren auch angeregte Zustände mit d-Funktionen an der Ionisationsgrenze zur SCF-Konvergenz bringen.

Um die hoch angeregten Zustände mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben, ist allerdings ein erheblicher Aufwand erforderlich. Das letzte Extremum der 52d-Funktion liegt bei einem Kernabstand von über 2500 Bohr, die inneren Elektronenfunktionen haben dagegen nur eine Ausdehnung von ca. 30 Bohr. Die Rechnungen wurden deshalb mit einer ungewöhnlich hohen Punktezahl (12000) durchgeführt. Die tabellierte Virialquotienten zeigen, daß auf diese Weise eine gleichbleibend hohe Qualität für die Wellenfunktionen aller Anregungsstufen erreicht wird.

7.1.4 Das Lösungsverfahren für homogene Fock-Gleichungen

In numerischen SCF-Verfahren wird normalerweise die inhomogene Form (siehe Kapitel 2.9) der Fock-Gleichungen zur Bestimmung der Schalenfunktionen verwandt. Bei der Lösung werden deshalb die gegenseitigen Abhängigkeiten der Gleichungen durch die nichtdiagonalen Terme der Fock-Matrix F_{ij} und der nichtdiagonalen Lagrangschen Multiplikatoren ϵ_{ji} nur indirekt berücksichtigt. Das führt bei SCF-Rechnungen, die die Bestimmung einer großen Zahl von Multiplikatoren erfordern, zu Konvergenzschwierigkeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, ein neues Lösungsverfahren zu entwickeln, das diese Kopplungen bei der Bestimmung der Schalenfunktionen explizit berücksichtigt. Die in Kapitel 3.6.4 beschriebene Methode wird zunächst auf SCF-Probleme ohne nichtdiagonale Multiplikatoren angewandt. Hier konvergiert das Iterationsverfahren zur Lösung des Gleichungssystems ähnlich gut wie die modifizierte inverse Iteration zur Lösung der inhomogenen Gleichungen. Auch das gesamte SCF-Verfahren zeigt ein fast identisches Konvergenzverhalten. Wird der Funktionssatz nicht nur bei jedem SCF-Iterationsschritt (Vorgehensweise beim inhomogenen Lösungsverfahren) sondern bei jeder Iteration zur Lösung des Gleichungssystems orthogonalisiert, so ergibt sich für das neue Lösungsverfahren sogar eine geringfügig bessere Gesamtkonvergenz. Allerdings wird dieser Vorteil durch einen deutlichen Mehraufwand für den einzelnen Iterationsschritt relativiert.

Die Eigenschaften des Verfahrens bei der Lösung eines allgemeinen SCF-Problems, lassen sich mit Hilfe einer einfachen MCSCF-Rechnung für He (1S , Funktionen: $1s$, $2s$, CSFs: $1s^2$, $2s^2$) untersuchen. Obwohl diese Rechnung mit dem Standardverfahren ohne Schwierigkeiten zur Konvergenz gebracht werden kann, erhält man mit der neuen Methode kein vernünftiges Ergebnis, das Iterationsverfahren zur Bestimmung der Schalenfunktionen divergiert. Eine Analyse des Divergenzverhaltens zeigt, daß die Werte der für jeden Iterationsschritt bestimmten Matrix ϵ oszillieren. Werden (von Hand) für die nichtdiagonalen Multiplikatoren über mehrere Iterationen konstante Werte eingesetzt die sehr nahe bei der gesuchten Lösung liegen, läßt sich die Konvergenz des Verfahrens erzwingen. Die zur Symmetrisierung der ϵ -Matrix verwendete Mittelwertbildung ist dagegen nicht geeignet, um die Oszillation der ϵ -Werte zu verhindern. Inwieweit sich die Symmetrisierung der Multiplikatormatrix durch eine unitäre Orbitaltransformation (z. B. in der Art wie sie Werner und Knowles [103,104] in einem Basisfunktions-MCSCF-Verfahren einsetzen) erreichen läßt, muß noch untersucht werden. Auf Grund der durchgeführten Tests ist zu erwarten, daß sich das Verfahren zur Lösung des homogenen Fock-Gleichungssystems durch eine geeignetere Methode zur Berechnung der ϵ -Matrix auch für allgemeine SCF-Rechnungen zur Konvergenz bringen läßt.

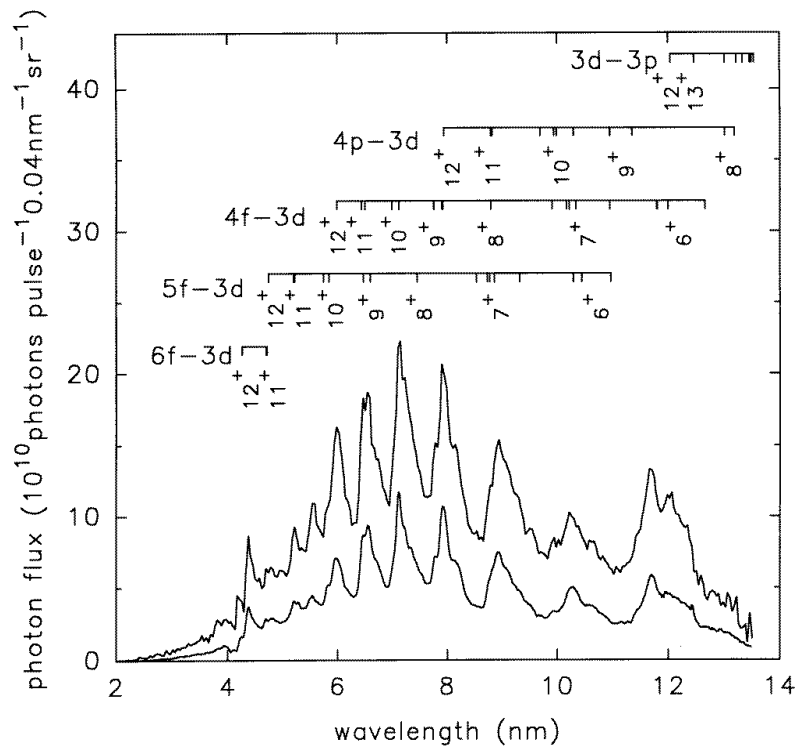


Abbildung 7.1: Emissionsspektren eines mit Laserlicht (1064 nm) erzeugten Galliumplasmas. Die Spektren wurden bei einer Pulsenergie von 500 mJ (oben) bzw. 300 mJ (unten) aufgenommen. Im oberen Teil der Abbildung werden die mit Hilfe der SCF-Rechnungen bestimmten Übergänge für unterschiedliche Ionisationsstufen angegeben.

7.2 Interpretation eines Plasmaspektrums von Gallium

In Zusammenarbeit mit T. Döhring, N. Böwering und U. Heinzmann wurde das MCSCF-Programm zur Interpretation der Struktur eines Emissionsspektrums von Galliumplasma angewendet (die Ergebnisse sind in *J. Phys. B* veröffentlicht [105]). Das von T. Döhring und N. Böwering aufgenommene Spektrum (Abbildung 7.1) wurde durch Bestrahlen einer geschmolzenen Galliumprobe mit Laserlicht (Nd:YAG-Laser, Wellenlänge 1064 nm, Pulsenergie ≤ 1000 mJ, Pulsdauer 8 ns, Wiederholrate 10 Hz) erzeugt. Die Beobachtung erfolgte in einem Winkel von 80° zur Einstrahlrichtung im Wellenlängenbereich von 2 bis 12 nm mit einer Auflösung von $\lambda/\Delta\lambda = 50 - 100$.²

Um eine Basis für die Zuordnung der beobachteten Liniengruppen zu erhalten, wurden im Energiebereich zwischen 100 eV und 300 eV Übergangsenergien für

²Der experimentelle Aufbau, die Kalibrierung, und die Datenaufnahme werden in der Dissertation von T. Döhring beschrieben [106].

verschiedene Galliumionen bestimmt. Berücksichtigt wurden Übergänge in den Grundzustand die den Auswahlregeln $\Delta M_L = \pm 1$ und $\Delta M_S = 0$ gehorchen, da diese die intensivsten Linien in den Spektren der isoelektronischen Ionen haben. Die Berechnung der beteiligten Zustände wurde ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf dem RHF-Niveau durchgeführt. Um den dabei auftretenden Fehler abzuschätzen, wurden Übergangsenergien von isoelektronischen Ionen berechnet und mit spektroskopischen Daten verglichen. Die ermittelten Abweichungen liegen unterhalb von 1 eV, eine Ausnahme bilden die Übergänge aus den Konfigurationen $3p^5 3d^n$ (2 eV). Die Korrektur, die sich durch eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt, ist klein gegenüber dem angegebenen Fehler der Daten, sie bleibt deshalb ebenfalls unberücksichtigt. Die berechneten Übergänge und die Ionisierungspotentiale der im Plasma auftretenden Ionisationsstufen sind in Tabelle 7.8 zusammengestellt. Zur Übersicht sind die Übergangsenergien zusätzlich in Abbildung 7.1 eingetragen.

Durch einen Vergleich der experimentell beobachteten Liniengruppen mit den berechneten Übergängen läßt sich eine qualitative Erklärung für die Struktur des Spektrums geben:

1. Im Wellenlängenbereich zwischen 4 nm und 12 nm wird das Plasmaspektrum durch Emissionsbanden von hochionisierten Galliumionen (Ga^{6+} bis Ga^{12+}) bestimmt.
2. Die Struktur des Spektrums wird durch Übergänge vom Typ $3p^6 3d^{n-1} 4f-3p^6 3d^n$ geprägt. Die Energien dieser Übergänge sind für die unterschiedlichen Ionisationsstufen gegeneinander jeweils um einen nahezu konstanten Betrag verschoben. Im Bereich kleiner Wellenlänge lassen sich auch einige weniger intensive $5f-3d$ und $6f-3d$ Übergänge identifizieren.
3. Auch die $4p-3d$ Übergänge bilden Gruppen von Banden mit konstanten Energieunterschieden für die Übergänge der verschiedenen Ionisationsstufen. Auf Grund des begrenzten Auflösungsvermögens sind diese Banden durch benachbarte $4f-3d$ Linien anderer Ionisationsstufen überlagert. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Übergänge lassen sich deshalb nicht abschätzen.
4. Die $3d-3p$ Übergänge von Ga^{12+} lassen sich bei einer Wellenlänge im Bereich von 12 nm zuordnen [107,108]. Für die benachbarten, höheren und niedrigeren Ionisationsstufen sind die Banden dieser Übergänge zu größeren Wellenlängen verschoben. Da diese Wellenlängen am Rand des Meßbereiches des Monochromators liegen, können sie im Spektrum nicht aufgelöst werden.

Die im Plasma auftretenden Ionen haben Konfigurationen mit offenen d-Schalen. Sie besitzen deshalb eine große Zahl von LS -Zuständen bzw. Übergängen, die mit dem verwendeten Monochromator nicht aufgelöst werden

Tabelle 7.8: Berechnete Übergänge und Ionisierungspotentiale für Galliumionen in verschiedenen Ionisierungsstufen

Energie eV	Zuordnung	Lit. für isoel. Ionen
Ga XV, Ga ¹⁴⁺ , (Cl-Sequenz) , IP = 507.4 V ± 1.0 V		
93.8 ± 1.0	3p ⁵ ² P – 3p ⁴ ,3d (³ P) ² D	Cu[109]
Ga XIV, Ga ¹³⁺ , (Ar-Sequenz) , IP = 471.2 V ± 1.0 V		
99.5 ± 0.6	3p ⁶ ¹ S – 3p ⁵ ,3d (² P) ¹ P	Cu[109], Fe[110]
Ga XIII, Ga ¹²⁺ , (K-Sequenz) , IP = 358.1 V ± 1.0 V		
95.3 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁵ ,3d ² (¹ G) ² F	Ga[108],Cu[109],Fe[110]
103.0 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁵ ,3d ² (³ F) ² D	Ga[108],Cu[109],Fe[110]
	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁵ ,3d ² (³ P) ² P	Ga[108],Cu[109],Fe[110]
156.4 ± 0.2	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁶ ,4p (¹ S) ² P	Cu[109],Fe[110]
207.4 ± 0.2	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁶ ,4f (¹ S) ² F	K[111],Ca[111],Sc[111], Ti[111],V[111], Cr[111],Mn[111], Cu[109],Fe[110,111]
261.4 ± 0.2	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁶ ,5f (¹ S) ² F	Cu[109],Fe[110]
290.9 ± 0.2	3p ⁶ ,3d ² D – 3p ⁶ ,6f (¹ S) ² F	Cu[109],Fe[110]
Ga XII, Ga ¹¹⁺ , (Ca-Sequenz) , IP = 321.1 V ± 1.0 V		
91.6 ± 0.5	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁵ ,3d ³ (² H) ³ G	Cu[109]
91.9 ± 0.5	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁵ ,3d ³ (⁴ F) ³ F	Cu[109]
140.7 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,4p (² D) ³ D	Cu[109], Fe[112]
141.3 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,4p (² D) ³ F	Cu[109]
191.2 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,4f (² D) ³ F	Cu[109], Fe[112]
192.7 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,4f (² D) ³ G	Cu[109], Fe[112]
237.6 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,5f (² D) ³ F	Fe[112]
238.5 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,5f (² D) ³ G	Fe[112]
263.2 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,6f (² D) ³ F	Fe[112]
263.6 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ² ³ F – 3p ⁶ ,3d,6f (² D) ³ G	Fe[112]
Ga XI, Ga ¹⁰⁺ , (Sc-Sequenz) , IP = 283.0 V ± 1.0 V		
88.4 ± 2.0	3p ⁶ ,3d ³ ² H – 3p ⁵ ,3d ⁴ (³ D) ⁴ F	
92.1 ± 2.0	3p ⁶ ,3d ³ ² H – 3p ⁵ ,3d ⁴ (³ G) ⁴ F	
93.0 ± 2.0	3p ⁶ ,3d ³ ² H – 3p ⁵ ,3d ⁴ (³ H) ⁴ G	
93.8 ± 2.0	3p ⁶ ,3d ³ ² H – 3p ⁵ ,3d ⁴ (⁵ D) ⁴ F	
120.5 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ³ ² H – 3p ⁶ ,3d ² ,4p (³ F) ² G	Co[113]
124.2 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,4p (³ F) ⁴ F	Co[113]
124.9 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,4p (³ F) ⁴ D	Co[113]
128.1 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,4p (³ P) ⁴ D	Co[113]
174.3 ± 0.4	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,4f (³ F) ⁴ F	

Tabelle 7.8: Fortsetzung

Energie eV	Zuordnung	Lit. für isoel. Ionen
Ga XI, Ga ¹⁰⁺ , (Sc-Sequenz) , IP = 283.0 V ± 1.0 V		
177.7 ± 0.4	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,4f (³ P) ⁴ F	
212.5 ± 0.4	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,5f (³ F) ⁴ F	
216.2 ± 0.4	3p ⁶ ,3d ³ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ² ,5f (³ P) ⁴ F	
Ga X, Ga ⁹⁺ , (Ti-Sequenz) , IP = 246.6 V ± 1.0 V		
109.3 ± 1.0	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4p (⁴ F) ⁵ D	
113.3 ± 1.0	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4p (⁴ P) ⁵ D	
156.7 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4f (⁴ F) ⁵ F	
157.0 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4f (⁴ F) ⁵ D	
159.9 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4f (⁴ P) ⁵ F	
160.3 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,4f (⁴ P) ⁵ D	
188.2 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,5f (⁴ F) ⁵ F	
191.9 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁴ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ³ ,5f (⁴ P) ⁵ F	
Ga IX, Ga ⁸⁺ , (V-Sequenz) , IP= 214.2 V ± 1.0 V		
94.1 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ⁵ ⁴ D – 3p ⁶ ,3d ⁴ ,4p (⁵ D) ⁴ D	Ni[114]
95.4 ± 0.3	3p ⁶ ,3d ⁵ ⁶ S – 3p ⁶ ,3d ⁴ ,4p (⁵ D) ⁶ P	Ni[114]
141.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁵ ⁶ S – 3p ⁶ ,3d ⁴ ,4f (⁵ D) ⁶ P	
166.5 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁵ ⁶ S – 3p ⁶ ,3d ⁴ ,5f (⁵ D) ⁶ P	
Ga VIII, Ga ⁷⁺ , (Cr-Sequenz) , IP = 171.7 V ± 1.0 V		
113.3 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,4f (⁶ S) ⁵ F	
120.0 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,4f (⁴ G) ⁵ F	
121.4 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,4f (⁴ P) ⁵ F	
122.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,4f (⁴ D) ⁵ F	
125.3 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,4f (⁴ F) ⁵ F	
133.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,5f (⁶ S) ⁵ F	
140.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,5f (⁴ G) ⁵ F	
141.4 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,5f (⁴ P) ⁵ F	
142.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,5f (⁴ D) ⁵ F	
145.3 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁶ ⁵ D – 3p ⁶ ,3d ⁵ ,5f (⁴ F) ⁵ F	
Ga VII, Ga ⁶⁺ , (Mn-Sequenz) , IP = 143.3 V ± 1.0 V		
98.0 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,4f (⁵ D) ⁴ G	
103.5 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,4f (³ G) ⁴ G	
105.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,4f (³ D) ⁴ F	
105.2 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,4f (³ D) ⁴ G	
113.1 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,5f (⁵ D) ⁴ G	
118.8 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,5f (³ G) ⁴ G	
120.5 ± 0.6	3p ⁶ ,3d ⁷ ⁴ F – 3p ⁶ ,3d ⁶ ,5f (³ D) ⁴ G	

können. Um eine sichere Zuordnung einzelner Linien zu gewährleisten, müßte die experimentelle Auflösung deutlich verbessert werden. Auf der theoretischen Seite könnte die Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten eine genauere Analyse der Plasmaspektren unterstützen.

7.3 Das MCSCF-Programm für Atome im statischen elektrischen Feld

Die Implementierung der feldabhängigen MCSCF-Formulierung erforderte eine vollständige Überarbeitung des MCSCF-Programms für Atome im feldfreien Raum. Auf Grund der veränderten Definition der Strukturfaktoren und der Zweiteilchenpotentiale waren sowohl das Programm zur Berechnung der Strukturfaktoren als auch die Routinen zum Aufbau der CI-Matrix und der Potentialterme der Fock-Gleichungen neu zu strukturieren. Weiterhin wurde ein neues Verfahren zur Lösung der feldabhängigen, gekoppelten Schalenfunktionsgleichung entwickelt.

Während der Entwicklung wurden neben der in Kapitel 5.1 beschriebenen, direkten Methode zur Lösung des auftretenden linearen Gleichungssystems, Gleichung (5.10), auch iterative Methoden getestet. Bei diesen Verfahren werden die nichtdiagonalen Blockmatrizen einer Zeilengleichung mit den Funktionen der vorhergehenden Iteration multipliziert und auf die rechte Seite addiert.³ Der sich ergebende Satz von ℓ_{max} tridiagonalen $n \times n$ Systemen wird durch mehrmaliges Aktualisieren der rechten Seiten gelöst. Damit läßt sich die Lösung des Gesamtsystems ($n \cdot \ell_{max} \times n \cdot \ell_{max}$) auf die mehrfache Bestimmung der $n \times n$ Gleichungen reduzieren. Die iterativen Verfahren, getestet wurden Gauss-Seidel-artige Verfahren und Relaxationsverfahren [115], waren bei sehr geringen Feldstärken zwar effizienter als die direkte Lösung, erwiesen sich aber als instabil, sobald Feldstärken über $1 \cdot 10^{-4}$ a.u. verwendet wurden.

Das vorliegende MCSCF-Programm für Atome in statischen elektrischen Feldern besitzt denselben Funktionsumfang wie die Implementierung der Formulierung ohne Feld. Die Ergebnisse von Rechnungen bei Feldstärke Null sind im Rahmen der erreichbaren numerischen Genauigkeit identisch. Auch das Konvergenzverhalten ist für diese Rechnungen gleich gut. Allerdings ist der Mehraufwand gegenüber Rechnungen im feldfreien Raum, der durch die Darstellung der Schalenfunktionen mit der Partialwellenentwicklung entsteht, enorm. Für die in Tabelle 7.10 vorgestellte RHF-Rechnung des Grundzustandes von Cr müssen z. B. statt 7 Schalenfunktionen 66 Radialfunktionen berechnet werden, die Zahl der benötigten Zweiteilchenpotentiale vergrößert sich sogar von 35 auf 6272. Damit erhöht sich allein der Speicherbedarf (bei gleicher Punktezahl) um den Faktor 150.

³Dasselbe Verfahren wird bei der Formulierung der inhomogenen Fock-Gleichungen verwandt.

7.3.1 Die Bestimmung der numerischen Genauigkeit

Zur Bestimmung der numerischen Genauigkeit und zur Kontrolle der implementierten numerischen Verfahren wird erneut das in Kapitel 7.1.1 vorgestellte Extrapolationsverfahren auf die Gesamtenergie angewandt. Um dabei auch die feldabhängigen Terme zu überprüfen, werden Rechnungen bei mittleren Feldstärken ausgewählt. Die berechneten Gesamtenergien können deshalb nicht mit Ergebnissen im feldfreien Raum verglichen werden.

Die in den Tabellen 7.9 bis 7.11 zusammengefaßten Resultate zeigen, daß die erreichbare Genauigkeit sowohl bei RHF- als auch bei MCSCF-Problemen nur minimal von den Werten abweicht, die (mit der selben Punktezahl) für die Ergebnisse ohne Feld ermittelt wurden. Der zusätzlich bestimmte Exponent t liegt jeweils im Intervall $[3.9, 4.1]$. Die numerischen Verfahren sind also alle mit der Fehlerordnung h^4 implementiert. In der Tabelle wird zusätzlich das induzierte Dipolmoment $\langle z \rangle$ angegeben. Da es mit einer durch Energieminimierung bestimmten Wellenfunktion berechnet wird, ist sein Wert mit einem deutlich größeren Fehler behaftet als die optimierte Gesamtenergie. Für die Bestimmung von Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten (siehe Kapitel 7.4) ist deshalb die Gesamtenergie besser geeignet. (Das Virialtheorem gilt nur für Wellenfunktionen im feldfreien Raum. Der Quotient $-\langle E \rangle / \langle T \rangle$ ist also für feldabhängige Rechnungen kein Qualitätskriterium und wurde deshalb nicht in den Tabellen aufgenommen.)

7.3.2 Die Wahl der Parameter b und ℓ_{max}

In der feldabhängigen Formulierung läßt sich die Qualität der berechneten Wellenfunktionen bei gegebener Punktezahl über den Gitterparameter b und die Zahl der in der Partialwellenentwicklung verwendeten Funktionen beeinflussen. Die Zahl der Radialfunktionen in der Partialwellenentwicklung legt fest, wie vollständig die Deformation der Orbitale im Feld beschrieben werden kann. Für die im Rahmen der Näherung einsetzbaren Feldstärken ist diese Deformation gering. Die Schalenfunktionen haben eine annähernd sphärische Symmetrie. Sie werden hauptsächlich mit Hilfe der Radialfunktion beschrieben, deren ℓ -Wert der ℓ -Quantenzahl der Schale (in sphärischer Symmetrie) entspricht. Der Beitrag der anderen Radialfunktionen zur Schalenfunktion wird mit zunehmendem Unterschied der ℓ -Werte von der ℓ -Quantenzahl geringer.

Ein zu großer Wert für das maximale ℓ der Partialwellenentwicklung (ℓ_{max}) führt deshalb nur zu einer Erhöhung des Rechenaufwandes und nicht zu einem besseren Ergebnis. Wird der Wert für ℓ_{max} zu klein gewählt, nimmt die Qualität der Ergebnisse mit steigender Feldstärke ab. Bei der Beschränkung auf eine Radialfunktion läßt sich nur der feldfreie Zustand richtig beschreiben. Um das Konvergenzverhalten der Partialwellenentwicklung zu demonstrieren, wurden für je ein System mit besetzter p-Schale und besetzter d-Schale

Tabelle 7.9: RHF-Ergebnis für Ne (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2, 2p^6)$, 1S , Gitterparameter $b = 0.20$, 5 Funktionen pro Schale, $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ a.u.

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$\langle z \rangle / \text{a.u.}$	δE^a
400	- 128.547099354	- 0.0023758737	$4.4 \cdot 10^{-10}$
800	- 128.5470993011	- 0.0023767232	$2.6 \cdot 10^{-11}$
1600	- 128.54709929791	- 0.0023767511	$1.6 \cdot 10^{-12}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$
400	800	1600	4.063	- 128.547099297713

Tabelle 7.10: RHF-Ergebnis für Cr (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^1, 2p^6, 3p^6, 3d^5)$, 7S , Gitterparameter $b = 0.16$, 6 Funktionen pro Schale, $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ a.u.

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$\langle z \rangle / \text{a.u.}$	δE^a
400	- 1043.3564223	- .112905011	$1.0 \cdot 10^{-9}$
800	- 1043.35643206	- .112909070	$6.4 \cdot 10^{-10}$
1600	- 1043.356432691	- .112909219	$4.2 \cdot 10^{-11}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$
400	800	1600	3.950	- 1043.3564327351

Tabelle 7.11: MCSCF-Rechnung für Be (Grundzustand), $(1s^2, 2s^2)$, 1S , korrelierende Funktionen $(3s, 4s, 3p, 4p, 3d)$, 32 CSFs, nichtdiagonale reduzierte Dichtematrix erster Ordnung, Gitterparameter $b = 0.44$, 4 Funktionen pro Schale, $F = 2.4 \cdot 10^{-3}$ a.u.

n	$\langle E \rangle / \text{a.u.}$	$\langle z \rangle / \text{a.u.}$	δE^a
400	- 14.633418051	- 0.089445101	$6.0 \cdot 10^{-10}$
800	- 14.63341804288	- 0.089445098	$3.5 \cdot 10^{-11}$
1600	- 14.633418042394	- 0.089445138	$2.1 \cdot 10^{-12}$

Extrapolation:

n_1	n_2	n_3	Ordnung	$E_0 / \text{a.u.}$
400	800	1600	4.100	- 14.6334180423642

^a relativer numerischer Fehler, Abschätzung nach Gleichung (7.2)

Tabelle 7.12: ℓ_{max} -Abhängigkeit des RHF-Ergebnisses für Ne, ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$), 1S , $n = 800$, $b = 0.20$, $F = 1.0 \cdot 10^{-2}$ a.u.

Funktionen	$\langle E \rangle$ / a.u.	$\langle \mu \rangle$ / a.u.
2	- 128.547187252320	- 0.017829919705
3	- 128.547216975992	- 0.023777879198
4	- 128.547216978745	- 0.023778965582
5	- 128.547216978746	- 0.023778963784
6	- 128.547216978746	- 0.023778962921

Tabelle 7.13: ℓ_{max} -Abhängigkeit des RHF-Ergebnisses für Cr, ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^2$, $3d^5$, $4s^1$), 7S , $n = 800$, $b = 0.16$, $F = 1.0 \cdot 10^{-3}$ a.u.

Funktionen	$\langle E \rangle$ / a.u.	$\langle \mu \rangle$ / a.u.
3	- 1043.35643190619	- 0.112597977733
4	- 1043.35643206277	- 0.112912814666
5	- 1043.35643206279	- 0.112912385764
6	- 1043.35643206279	- 0.112912300038

Rechnungen mit unterschiedlichen Werten für ℓ_{max} durchgeführt. Dabei wurde zur Verdeutlichung der Abhängigkeit eine vergleichsweise hohen Feldstärken eingesetzt.

Die Ergebnisse werden in den Tabellen 7.12 und 7.13 zusammengefaßt. Da die Rechnungen mit 800 Punkten durchgeführt wurden, läßt sich die Gesamtenergie mit 11 signifikanten Ziffern bestimmen. Der Vergleich mit den bei höheren ℓ_{max} -Werten bestimmten Ergebnissen zeigt, daß diese Genauigkeit bereits mit 3 (Ne) bzw. 4 Radialfunktionen (Cr) erreicht wird. Die Erhöhung von ℓ_{max} um Eins ändert die Gesamtenergie kaum, führt aber zu einer deutlich höheren Genauigkeit für das Dipolmoment. Eine weitere Verbesserung der Ergebnisse ist in beiden Fällen nicht zu erreichen. Die zusätzlich berechneten Radialfunktionen bewirkt bei den Schalenfunktionen keine signifikante Änderung.

Generell läßt sich angeben, daß unabhängig von der verwendeten Feldstärke eine sehr gute Beschreibung gewährleistet ist, wenn ein ℓ_{max} -Wert gewählt wird, der um 2 größer ist, als die maximale ℓ -Quantenzahl der im System auftretenden Schalen.

Auf Grund der geringen Deformation der Schalenfunktionen lassen sich die Kriterien für eine geeignete Wahl des Parameters b aus der feldfreien Formulierung übernehmen (siehe Kapitel 7.1.2). Damit können b -Werte zur Beschreibung von Grundzuständen erneut nach Gleichung (7.3) bestimmt werden.

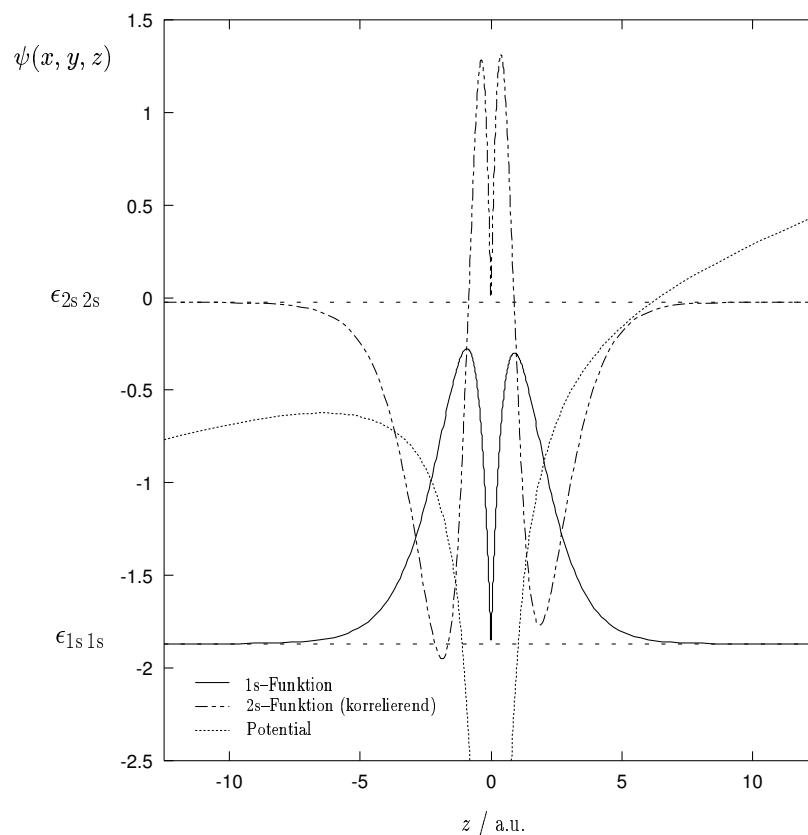


Abbildung 7.2: Schalenfunktionen einer MCSCF-Rechnung für He, $(1s^2)$, 1S , korrelierende Funktion $2s$, 2 CSFs, $F = 4.85 \cdot 10^{-2}$ a.u. . Die Funktionen sind für $x = y = 0$ in Abhängigkeit von z dargestellt. Die Nulllinie ist jeweils um die Orbitalenergie ε_i verschoben. Zusätzlich ist die Summe des Kernpotentials und des feldabhängigen Potentials eingezeichnet.

7.3.3 Feldstärkenabhängige Konvergenzprobleme

Neben den SCF-typischen Konvergenzproblemen bei der Beschreibung von angeregten Zuständen und bei Rechnungen mit einer Vielzahl von nichtdiagonalen Multiplikatoren tritt bei der Lösung der feldabhängigen SCF-Gleichungen eine neue Art von divergentem Verhalten auf: Während die Gesamtenergie im Verlauf der SCF-Iterationen immer negativer wird, ändert sich das induzierte Dipolmoment von Iteration zu Iteration stärker. Die Selbstkonsistenz wird auch nach vielen Iterationen nicht erreicht. Dieses Verhalten ist sowohl bei RHF-Rechnungen von stark polarisierbaren Systemen (Na, Ka) als auch bei MCSCF-Rechnungen zu beobachten. Seine Ursache läßt sich an Hand von Abbildung 7.2 erklären.

Diese Abbildung zeigt die 1s- und die 2s-Funktion einer MCSCF-Rechnung für Helium als Funktion von z . Beide Schalenfunktionen sind durch die Wirkung eines Feldes deformiert. Ihre globalen Extrema liegen jeweils links vom Ursprung. Zusätzlich ist das Einteilchenpotential der Fock-Gleichungen (Summe aus Kernpotential und feldabhängigem Potential) eingezeichnet. Am linken Rand des Diagramms ist deutlich zu sehen, daß dieses Potential nicht gegen Null ansteigt, sondern nach einem Maximum abfällt. Die Wellenfunktion ist in diesem Bereich nicht Null, der beschriebene Zustand kann deshalb mit einer geringen Wahrscheinlichkeit ionisieren (Feldionisation). In der gewählten Formulierung bleibt die Feldionisation unberücksichtigt, d. h. alle Schalenfunktionen werden durch Einführung der Randbedingung $P_{\ell_i} = 0$ für $r \rightarrow \infty$ auf ein exponentielles Abklingverhalten festgelegt.

Ist die Feldstärke allerdings zu groß, oder ist eine der Schalenfunktionen hinter dem Potentialmaximum deutlich von Null verschieden, wird im Verlauf des Iterationsverfahrens ein neues Funktionsextremum bei großen Abständen aufgebaut. In vielen Fällen ist das Auftreten des Extremums ein Hinweis darauf, daß der beschriebene Zustand nicht mehr quasistationär ist (zu hohe Feldstärke). Wird das Extremum dagegen auch bei Feldstärken beobachtet, bei denen nur ein kleines induziertes Dipolmoment ($\leq 10^{-2}$ a.u.) zu erwarten ist, ist sein Auftreten in einem ungünstigen Verlauf der SCF-Iterationen begründet. In diesen Fällen läßt sich eine Konvergenz erreichen, in dem die Integration nur bis zu einem Abstand r_{max} kurz hinter dem Potentialmaximum ausgeführt wird (siehe Kapitel 3.1). Dabei wird die Randbedingung auf den Abstand r_{max} vorverlegt und das Extremum unterdrückt. Bei den durchgeführten MCSCF-Rechnungen war es ausreichend die letzten 5 von 500 Gitterpunkten zu streichen $p_{max} = p_{n-4}$. Um sicher zu gehen, daß die Verwendung des reduzierten Gitters keinen Einfluß auf das Gesamtergebnis hat, wurde die Rechnung mit den optimierten Funktionen als Startfunktionen unter Berücksichtigung aller Gitterpunkte wiederholt. Die Ergebnisse waren im Rahmen der numerischen Genauigkeit identisch.

7.4 Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten

Die feldabhängige Beschreibung von Atomen ermöglicht die Berechnung von Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten. Diese für die theoretische Beschreibung der atomaren Wechselwirkung, der Elektron-Atom-Streuung und der optischen Materialeigenschaften wichtigen Größen sind über eine McLaurin-Reihenentwicklung der Gesamtenergie oder des induzierten Dipolmomentes definiert

$$\mu_z^A(F) = \sum_{i=0} \frac{1}{(2i+1)!} \left(\frac{\partial^{(2i+1)} \mu_z^A}{\partial F^{2i+1}} \right)_{F=0} F^{2i+1}, \quad (7.4)$$

$$E_A(F) = E_A(F=0) + \sum_{i=1} \frac{1}{(2i)!} \left(\frac{\partial^{2i} E_A}{\partial F^{2i}} \right)_{F=0} F^{2i} , \quad (7.5)$$

(die angegebene Formel ist auf ein homogenes Feld beschränkt). Bei der Entwicklung sind jeweils nur die Terme gerader bzw. ungerader Potenz zu berücksichtigen, da die Energie eine symmetrische und das induzierte Dipolmoment eine antisymmetrische Funktion der Feldstärke ist. Die Polarisierbarkeit $-(\partial\mu_z^A/\partial F)_{F=0} = -(\partial^2 E_A/\partial F^2)_{F=0}$, und die Hyperpolarisierbarkeit $-(\partial^3\mu_z^A/\partial F^3)_{F=0} = -(\partial^4 E_A/\partial F^4)_{F=0}$, sind der erste und zweite Koeffizient dieser Entwicklung. Nach der *finite field* Methode [49] lassen sie sich aus Dipolmoment- oder Energiewerten berechnen, die bei unterschiedlichen Feldstärken ermittelt wurden. Dabei kann entweder eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate oder eine Bestimmung der korrespondierenden Ableitungen mit finiten Differenzenformeln verwendet werden.

Für einen durch die Quantenzahlen L und S klassifizierten, atomaren Zustand ergibt sich das statistisch gemittelte Dipolmoment zu

$$\bar{\mu}_z^A = \sum_{\Lambda(A)=0}^{L(A)} \frac{2 - \delta_{\Lambda 0}}{2L + 1} \mu_z^\Lambda , \quad \Lambda = |M_L| . \quad (7.6)$$

Um die Ergebnisse mit experimentell bestimmten Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten vergleichen zu können, müssen die Koeffizienten der McLaurin-Reihe in gleicher Weise gemittelt werden. Dazu ist eine separate Berechnung der zum Zustand A korrespondierenden $L + 1$ Zustände im elektrischen Feld erforderlich.

In dieser Arbeit werden Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten für die Atome der zweiten bis vierten Periode präsentiert. Ihre Berechnung erfolgte auf der Grundlage von numerischen RHF-Ergebnissen. Erstmals werden auch Ergebnisse vorgestellt, die auf numerischen MCSCF-Rechnungen basieren.

7.4.1 RHF-Ergebnisse für He bis Kr

Die Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten der Atome He bis Kr wurden durch Anpassung an Dipolmoment- und Energiewerte bestimmt. Diese Daten wurden durch die Optimierung einer *single configuration* Wellenfunktion bei unterschiedlichen Feldstärken erzeugt. In den Fällen, in denen die Grundzustandskonfiguration im Feld zu mehreren Zuständen derselben Symmetrie Λ , S führt (siehe Kapitel 4.2), war es nötig, diese in eine *state-averaged* Rechnung zu integrieren, um sowohl die feldfreien als auch die feldabhängigen Zustände in der richtigen Symmetrie zu beschreiben. Die Optimierungen wurden für jeden Zustand separat mit einem Gewicht Eins durchgeführt. Damit erfolgt auch in diesen Fällen eine Behandlung auf dem RHF-Niveau.

Um eine gute Beschreibung der nichtlinearen Feldeffekte zu garantieren, wurde die Zahl der Radialfunktionen in der Partialwellenentwicklung um Zwei größer gewählt als die maximale ℓ -Quantenzahl der Schalen. D. h. die Atome He bis Ca wurden mit je vier und die Atome Sc bis Kr mit je fünf Funktionen pro Schale berechnet. Die elektrische Feldstärke wurde so begrenzt, daß das induzierte Dipolmoment im Intervall zwischen 0 a.u. und 0.2 a.u. lag. In diesem Bereich ist eine ausreichende numerische Genauigkeit zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit gewährleistet. Andererseits wird das Ergebnis noch nicht durch die gewählten Randbedingungen (Vernachlässigung der Feldionisation) verfälscht. Um die in den Tabellen angegebene Genauigkeit zu erreichen, wurde die Anpassung mit 10 bis 20 Datenpunkten durchgeführt. Die Radialfunktionen wurden jeweils mit 500 oder 600 Gitterpunkten dargestellt.

Der Vergleich von Ergebnissen, die mit einer Anpassung der Dipolmomente bzw. der Energie bestimmt wurden, ermöglicht eine Kontrolle der erreichten SCF-Konvergenz. Für exakt bestimmte SCF-Wellenfunktionen sind die berechneten Koeffizienten im Rahmen der in der Tabelle angegebenen Genauigkeit gleich. In diesen Fällen führt die Berücksichtigung eines weiteren Koeffizienten bei der Anpassung zu keiner Änderung der Werte für die ersten beiden Parameter. Da die Gesamtenergie mit höherer Genauigkeit bestimmt werden kann als das Dipolmoment (siehe Kapitel 7.3.2), erreicht die Anpassung an Energiedaten im allgemeinen die geringere Standardabweichung, obwohl die Feldstärke jeweils mit einer um Eins erhöhten Potenz in die Terme der Koeffizienten eingeht. Die hier verwendete Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erwies sich gegenüber den finiten Differenzenformeln als deutlich stabiler.

Die Abbildungen 7.3 und 7.4 geben einen Überblick über die berechneten, statistisch gemittelten Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten der atomaren Grundzustände der zweiten bis vierten Periode. In Tabelle 7.16 werden die Ergebnisse für die einzelnen M_L -Komponenten sowie für angeregte Zustände der Grundzustandskonfiguration präsentiert. Zusätzlich werden in der Tabelle theoretisch und experimentell bestimmte Polarisierbarkeiten verschiedener Autoren wiedergegeben.

Die Polarisierbarkeiten für die Atome der zweiten und dritten Periode stimmen sehr gut mit RHF-Ergebnissen überein, die mit Basisfunktionsmethoden berechnet wurden. In der dritten Periode sind dagegen einige Unterschiede festzustellen. Für Zn (1S , $M_L = 0$) und Ga (2P , $M_L = 0$) liegen die von Reinsch und Meyer [116] bestimmten Werte um 9 % bzw. 13 % über den numerischen RHF-Ergebnissen. Vermutlich sind diese Abweichungen auf Beschränkungen zurückzuführen, die die von den Autoren verwendeten Basissätze aufweisen.

In der Literatur sind bisher keine RHF-Polarisierbarkeiten für die offensichtlichen Übergangsmetallelemente bekannt. Die mit einer störungstheoretischen Methode auf der Basis von analytischen SCF-Wellenfunktionen bestimmten

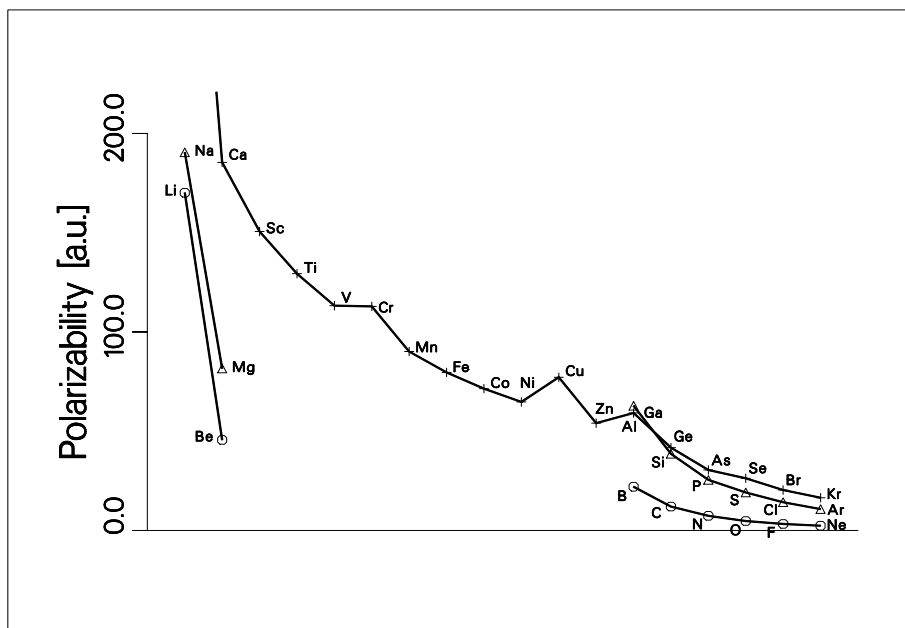


Abbildung 7.3: Gemittelte RHF-Polarisierbarkeiten der Grundzustände der Atome Li bis Kr. Kreise, Elemente der zweiten Periode; Dreiecke, Elemente der dritten Periode; Kreuze, Elemente der vierten Periode.

Ergebnisse von Thorhallsson et al. [117] haben auf Grund der verwendeten Näherungen einen ziemlich großen Fehler.

Bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten im Rahmen der RHF-Näherungen werden die Beiträge der Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt. In einer Untersuchung von Reinsch und Meyer [51] wird gezeigt, daß diese Beiträge innerhalb der zweiten und dritten Periode von links nach rechts immer geringer werden. Sie haben große negative Werte für die Alkalimetalle und kleine positive für die Edelgase. Es ist zu erwarten, daß sich dieses Ergebnis für die Hauptgruppenelemente der vierten Periode übernehmen läßt. Mit dieser Überlegung und den vorhandenen experimentellen Daten läßt sich abschätzen, daß sich der Korrelationsfehler von -30% für K kontinuierlich bis zu $+2\%$ für Kr verändert. Für die Übergangsmetalle existieren keine zuverlässigen Daten, die Korrelationseffekte berücksichtigen. Die Resultate der benachbarten Hauptgruppenelemente lassen aber darauf schließen, daß die numerischen RHF-Ergebnisse um maximal 25% zu hoch sind.

In Tabelle 7.17 werden die numerisch berechneten RHF-Hyperpolarisierbarkeiten theoretischen und experimentellen Referenzdaten gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den RHF-Daten aus Basissatzrechnungen. Die Abweichungen der RHF-Resultate von den experimentellen Werten weisen darauf hin, daß die Korrelationskorrekturen einen wichtigen Beitrag zu den Hyperpolarisierbarkeiten liefern. Aus diesem

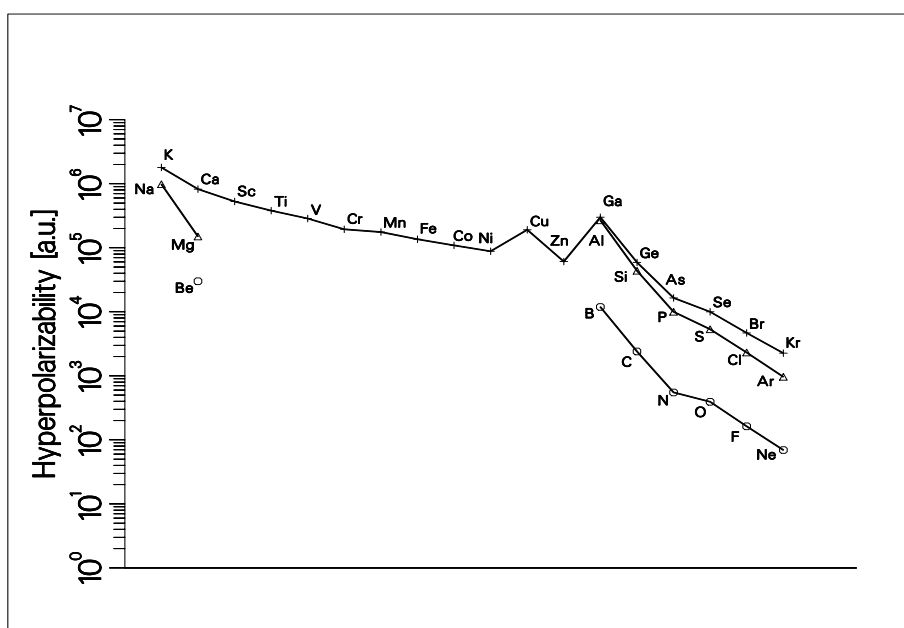


Abbildung 7.4: Gemittelte RHF-Hyperpolarisierbarkeiten der Grundzustände der Atome Be bis Kr. Kreise, Elemente der zweiten Periode; Dreiecke, Elemente der dritten Periode; Kreuze, Elemente der vierten Periode.

Grund könnten die Ergebnisse deutlich von den wahren, d. h. korrelierten Werten abweichen. Die geringe Anzahl der theoretischen und experimentellen Referenzergebnisse läßt aber keine allgemeine Fehlerabschätzung zu.

7.4.2 MCSCF-Ergebnisse für kleine Atome

Die Berechnung von Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten auf der Grundlage von feldabhängigen MCSCF-Ergebnissen ermöglicht eine Berücksichtigung der Korrelationsbeiträge. Allerdings muß für eine gute Beschreibung der Korrelationseffekte eine umfangreiche Schalenfunktionsbasis bzw. CSF-Basis zur Verfügung gestellt werden. Die MCSCF-Rechnung ist deshalb um ein Vielfaches aufwendiger als die Rechnung im Rahmen der RHF-Näherung. Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Optimierung von MCSCF-Systemen ist das schlechte Konvergenzverhalten. Hierfür sind neben den bei MCSCF-Problemen häufig vorhandenen lokalen Minima auch die Instabilitäten verantwortlich, die bei der Lösung der korrelierenden Schalenfunktionen im Feld auftreten (siehe Kapitel 7.3.3). Für die hier vorgestellten MCSCF-Ergebnisse war es deshalb erforderlich, die korrelierenden Funktionen nacheinander einzuführen. D. h. ein Satz von optimierten Schalenfunktionen wurde jeweils um ein bis zwei Funktionen erweitert und erneut optimiert. Als Grundlage für dieses Verfahren diente das

Tabelle 7.14: Polarisierbarkeiten (P, 1 a.u. = $1.648776 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$) und Hyperpolarisierbarkeiten (HP, 1 a.u. = $6.2353777 \cdot 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$) für He, Vergleich verschiedener MCSCF-Ergebnisse

CSFs	$\langle E \rangle$ / a.u.	Korrelation	P	HP
(1s ²), ¹ S	-2.861679997	0.0 %	1.3222	36.1
+ (2s ²), ¹ S	-2.877996815	39.1 %	1.4481	50.1
+ (2p ² (¹ S)), ¹ S; (2p ² (¹ D)), ¹ D _(M_L=0)	-2.897673561	86.2 %	1.3830	45.7
+ 6 CSFs ^a	-2.901840556	96.2 %	1.3846	44.1
	-2.903724 ^b	100.0 %	1.384 ^c	43.6 ^d

^a (3s²), ¹S; (3p²(¹S)), ¹S; (3p²(¹D)), ¹D_(M_L=0); (3d²(¹S)), ¹S; (3d²(¹D)), ¹D_(M_L=0); (3d²(¹G)), ¹G_(M_L=0);

^b Exakte nichtrelativistische Energie (Hylleraas-Entwicklung), Pekeris [100]

^c Experimentelles Ergebnis, Dalgarno und Kingston [118]

^d CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [119], das Ergebnis ist nicht exakt, hat aber einen sehr hohen Korrelationsbeitrag

Ergebnis einer RHF-Rechnung. Die Konvergenz dieser Rechnungen war auch von den ausgewählten CSFs abhängig. Um die Lösungen der Fock-Gleichungen zu stabilisieren, wurden außerdem die Integrationen nur bis zum $n - 4$ -ten Gitterpunkt ausgeführt. Es erwies sich als günstig, die Optimierung des MCSCF-Systems zuerst bei der maximal gewünschten Feldstärke durchzuführen und dieses Ergebnis als Startwert für die Rechnungen bei geringerer Feldstärke zu verwenden.

In den Tabellen 7.14 bzw. 7.15 werden Ergebnisse für He und Be vorgestellt. Die zugrundeliegenden MCSCF-Rechnungen wurden jeweils mit fünf Radialfunktionen pro Schale und 500 Gitterpunkten (600 für Be) durchgeführt. Bei der Anpassung zur Bestimmung der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit wurden 15 bis 20 Energiewerte bei Feldstärken von 0.0 a.u. bis 0.034 a.u. (0.0 a.u. bis 0.02 a.u. für Be) verwandt.

Für das Zweielektronensystem He ist die Korrelation noch vergleichsweise einfach zu beschreiben. Bereits mit 5 zusätzlichen Schalenfunktionen, (im Feld auf Grund der Symmetriereduktion 9 Funktionen) erhält man 96.2 % der Korrelationsenergie⁴. Die erzeugte Wellenfunktion ist von sehr hoher Qualität. Das zeigt sich besonders bei der berechneten Hyperpolarisierbarkeit, die mit dem CCSD(T)-Ergebnis von Rice et al. sehr gut übereinstimmt.⁵ Die Resultate, die mit kleineren CSF-Räumen berechnet wurden, liegen sowohl über als auch unter dem exakten Ergebnis. Dabei wird die Abweichung

⁴Die Korrelationsenergie ist als Differenz der exakten nichtrelativistischen Energie und der RHF-Energie definiert.

⁵Die in Tabelle 7.17 angegebenen experimentellen Hyperpolarisierbarkeiten wurden bei einer Wellenlänge von 514.5 nm bzw. 632.8 nm gemessen, sie liegen deshalb über dem hier angegebenen, frequenzunabhängigen, theoretischen Ergebnis.

Tabelle 7.15: Polarisierbarkeiten (P, 1 a.u. = $1.648776 \cdot 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$) und Hyperpolarisierbarkeiten (HP, 1 a.u. = $6.2353777 \cdot 10^{-65} \text{C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-3}$) für Be, Vergleich verschiedener MCSCF-Ergebnisse

CSFs	$\langle E \rangle$ / a.u.	Korrelation	P	HP
$(1s^2, 2s^2), {}^1S$	-14.57302317	0.0 %	45.62	$3.95 \cdot 10^4$
+ $(1s^2, 2p^2({}^1S)), {}^1S$; $(1s^2, 2p^2({}^1D)), {}^1D_{(M_L=0)}$	-14.61684533	46.9 %	36.36	$2.64 \cdot 10^4$
+ 29 CSFs ^a	-14.63331076	64.5 %	37.24	$3.35 \cdot 10^4$
	-14.66654 ^b	100.0 %	36.6 ^c	$3.19 \cdot 10^4$ ^d

^a $(1s^2, 3s^2), {}^1S$; $(1s^2, 4s^2), {}^1S$; $(2s^2, 3s^2), {}^1S$; $(2s^2, 4s^2), {}^1S$;
 $(1s^1, 2s^1, 3s^2), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 4s^2), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 1s, 3s^1, 4s^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 3s, 3s^1, 4s^1), {}^1S$;
 $(1s^2, 3p^2({}^1S)), {}^1S$; $(1s^2, 3p^2({}^1D)), {}^1D_{(M_L=0)}$; $(1s^2, 4p^2({}^1S)), {}^1S$; $(1s^2, 4p^2({}^1D)), {}^1D_{(M_L=0)}$;
 $(1s^1, 2s^1, 1s, 2p^1, 3p^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 3s, 2p^1, 3p^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 1s, 2p^1, 3p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$;
 $(1s^1, 2s^1, 3s, 2p^1, 3p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$; $(1s^1, 2s^1, 1s, 2p^1, 4p^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 3s, 2p^1, 4p^1), {}^1S$;
 $(1s^1, 2s^1, 1s, 2p^1, 4p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$; $(1s^1, 2s^1, 3s, 2p^1, 4p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$;
 $(1s^1, 2s^1, 1s, 3p^1, 4p^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 3s, 3p^1, 4p^1), {}^1S$; $(1s^1, 2s^1, 1s, 3p^1, 4p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$;
 $(1s^1, 2s^1, 3s, 3p^1, 4p^1), {}^1D_{(M_L=0)}$; $(1s^2, 3d^2({}^1S)), {}^1S$; $(1s^2, 3d^2({}^1D)), {}^1D_{(M_L=0)}$;
 $(1s^2, 3d^2({}^1G)), {}^1G_{(M_L=0)}$; $(1s^1, 2p^2({}^1D), 3d^1), {}^1S$; $(1s^1, 2p^2({}^1S), 3d^1), {}^1D_{(M_L=0)}$

^b Exakte nichtrelativistische Energie (Hylleraas-Entwicklung), Sims und Hagstrom[120]

^c Hylleraas-VP-Methode, Sims et al. [64]

^d MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [121], das Ergebnis ist nicht exakt, hat aber einen sehr hohen Korrelationsbeitrag

umso geringer, je höher der Korrelationsbeitrag ist.

Eine noch bessere Beschreibung des Korrelationsbeitrages zur Polarisierbarkeit und zur Hyperpolarisierbarkeit ist bei Verwendung des MCSCF-Ansatzes nur bedingt möglich, da sich die MCSCF-Lösung bei einer Vergrößerung des CSF-Raums nur asymptotisch an das exakte nichtrelativistische Ergebnis annähert. Das zeigt sich bei den in sphärischer Symmetrie durchgeführten MCSCF-Rechnungen für He (siehe Tabelle 7.4 und 7.5). Diese Rechnungen beschreiben mit 11 Funktionen bzw. 45 Funktionen 99.98 % und 99.998 % der Korrelationsenergie. Die letzte dieser Rechnungen müßte feldabhängig mit 165 Funktionen durchgeführt werden, sie erreicht damit eine Größe die mit der heutigen Computertechnik nicht handhabbar ist.

Für das Berylliumatom läßt sich ein großer Teil der Korrelation durch Berücksichtigung der 2p-Schale beschreiben (46.9 % Korrelationsenergie). Die verbesserte Qualität der Wellenfunktion zeigt sich auch in den Ergebnissen für die Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeit. Diese stimmen deutlich besser mit den Referenzergebnissen überein. Die MCSCF-Rechnung mit 13 Schalenfunktionen (7 in sphärischer Symmetrie) bzw. 32 CSFs führt zu Resultaten, die nur noch um 1.6 % (Polarisierbarkeit) und 5 % (Hyperpolarisierbarkeit) abweichen. Damit läßt sich auch für Beryllium mit einer beschränkten MCSCF-Entwicklung eine gute Beschreibung der Eigenschaften im elektrischen Feld erreichen.

Tabelle 7.16: Polarisierbarkeiten (P, 1 a.u. = $1.648776 \cdot 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$) und Hyperpolarisierbarkeiten (HP, 1 a.u. = $6.2353777 \cdot 10^{-65} \text{C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-3}$) von atomaren Zuständen

At.	Zust.	M_L	Diese Arbeit		Referenzergebnisse für die Polarisierbarkeiten			
			P	HP	SCF	Korreliert		Exp.
He	^1S	0	1.32223	$3.61 \cdot 10^1$	1.322 ^{a1} 1.322 ^{a5}	1.384 ^{a2} 1.394 ^{a6} 1.3832 ^{a3} 1.3831 ^{a7} 1.3832 ^{a8}		1.384 ^{a4}
Li	^2S	0	170.1	$-5.5 \cdot 10^4$	169.948 ^{a9} 169.2 ^{b4} 169.8 ^{b8} 170.3 ^{c1}	164.25 ^{b1} 164.10 ^{b5} 163.7 ^{b9} 164.5 ^{c2} 163.6 ^{c4} 164 ^{b2} 164.5 ^{b6} 168.1 ^{a6} 163.8 ^{c3} 163.2 ^{c5}		164 ± 4 ^{b3} 148 ± 13 ^{b7}
Be	^1S	0	45.616	$3.95 \cdot 10^4$	45.604 ^{c6} 45.608 ^{c9} 45.62 ^{b8} 40.57 ^{d3} 45.63 ^{c1} 45.6 ^{d7} 45.62 ^{a5}	37.59 ^{c7} 37.3 ^{d1} 37.29 ^{b9} 36.7 ^{d4} 37.84 ^{c2} 36.5 ^{d8} 37.298 ^{c8} 36.28 ^{d2} 37.59 ^{a6} 36.18 ^{c4} 36.6 ^{c4}		
B	^2P	± 1	19.610	$5.8 \cdot 10^3$	19.5 ^{d7}	17.3 ^{d8}		
		0	26.839	$2.41 \cdot 10^4$	27.2 ^{d7}	23.2 ^{d8}		
		<i>av</i>	22.020	$1.1 \cdot 10^4$	22.16 ^{c1} 22.1 ^{d7}	20.47 ^{c2} 19.2 ^{d8}		
C	^3P	± 1	12.994	$3.1 \cdot 10^3$	12.7 ^{d9} 12.63 ^{e2} 12.9 ^{d7}	12.1 ^{e1} 12.0 ^{d8}	11.22 ^{e3}	
		0	10.112	$1.00 \cdot 10^3$	9.8 ^{d9} 9.75 ^{e2} 10.1 ^{d7}	9.9 ^{e1} 9.9 ^{d8}	9.06 ^{e3}	
		<i>av</i>	12.033	$2.4 \cdot 10^3$	12.07 ^{c1} 12.9 ^{d7}	11.84 ^{c2}		
	^1D	± 2	10.832	$1.70 \cdot 10^3$	10.5 ^{d9} 10.6 ^{d7}	10.9 ^{e1} 10.2 ^{d8}		
		± 1	12.708	$5.9 \cdot 10^3$	12.8 ^{d9} 12.1 ^{d7}	14.1 ^{e1} 11.9 ^{d8}		
		0	14.056	$8.7 \cdot 10^3$	13.5 ^{d9} 13.4 ^{d7}	15.2 ^{e1} 13.0 ^{d8}		
^1S	0	14.086	$1.18 \cdot 10^4$	14.1 ^{d9} 12.3 ^{d7}	16.2 ^{e1} 11.9 ^{d8}			
N	^4S	0	7.3581	$5.5 \cdot 10^2$	7.3 ^{d9} 7.365 ^{c1} 6.88 ^{d7}	7.3 ^{e1} 6.88 ^{d8}	7.43 ^{c2}	7.63 ± 0.4 ^{e4}
		^2D	± 2	7.2149	$8.3 \cdot 10^2$	7.2 ^{d9} 7.22 ^{d7}	7.7 ^{e1} 7.22 ^{d8}	

Tabelle 7.16: Fortsetzung

At.	Zust.	M_L	Diese Arbeit		Referenzergebnisse für die Polarisierbarkeiten				
			P	HP	SCF	korreliert	exp.		
N	2D	± 1	7.0994	$1.20 \cdot 10^3$	7.2 ^{d9} 7.15 ^{d7}	8.2 ^{e1}	7.09 ^{d8}		
		0	7.2370	$1.61 \cdot 10^3$	7.3 ^{d9} 7.29 ^{d7}	8.3 ^{e1}	7.29 ^{d8}		
	2P	± 1	7.5330	$1.90 \cdot 10^3$	7.7 ^{d9} 7.56 ^{d7}	8.9 ^{e1}	7.02 ^{d8}		
		0	7.5497	$9.79 \cdot 10^2$	7.5 ^{d9} 7.49 ^{d7}	8.1 ^{e1}	7.22 ^{d8}		
	O	3P	± 1	4.5658	$2.18 \cdot 10^2$	4.6 ^{d9} 4.59 ^{e5} 4.52 ^{d7}	5.0 ^{e1} 4.93 ^{e6}	4.45 ^{d8}	
			0	5.0690	$7.45 \cdot 10^2$	5.1 ^{d9} 5.03 ^{e5} 5.06 ^{d7}	6.1 ^{e1} 5.81 ^{e6}	4.99 ^{d8}	
<i>av</i>		4.7335	$3.93 \cdot 10^2$	4.772 ^{c1}	5.412 ^{c2}		5.2 ± 0.4 ^{e4}		
1D		± 2	5.0641	$6.63 \cdot 10^2$	5.1 ^{d9} 5.06 ^{d7}	5.9 ^{e1}	5.06 ^{d8}		
		± 1	4.5939	$3.21 \cdot 10^2$	4.6 ^{d9} 4.59 ^{d7}	5.2 ^{e1}	4.59 ^{d8}		
		0	4.4857	$2.41 \cdot 10^2$	4.5 ^{d9} 4.52 ^{d7}	5.0 ^{e1}	4.45 ^{d8}		
	1S	0	5.0556	$5.96 \cdot 10^2$	5.0 ^{d9} 5.06 ^{d7}	5.8 ^{e1}	4.79 ^{d8}		
F	2P	± 1	3.3670	$2.02 \cdot 10^2$	3.4 ^{d9} 3.37 ^{d7}	3.9 ^{e1}	3.23 ^{d8}		
		0	3.1174	$8.5 \cdot 10^1$	3.1 ^{d9} 3.10 ^{d7}	3.4 ^{e1}	2.97 ^{d8}		
	<i>av</i>	3.2838	$1.63 \cdot 10^2$	3.291 ^{c1}	3.759 ^{c2}				
Ne	1S	0	2.37674	$6.93 \cdot 10^1$	2.377 ^{e7} 2.34 ^{f1} 2.368 ^{c1} 2.374 ^{a5}	2.672 ^{e8} 2.69 ^{f2} 2.669 ^{f4} 2.679 ^{c2}	2.677 ^{e9} 2.698 ^{f3}	2.663 ^{a4}	
Na	1S	0	190.50	$9.83 \cdot 10^5$	189.2 ^{b8} 192.76 ^{c1}	162 ^{b2} 190.0 ^{a6} 162.0 ^{c4}	162.4 ^{b9} 162.6 ^{d4} 165.02 ^{c2}	159.2 ± 3.4 ^{b3} 164.6 ± 11.5 ^{f5}	
Mg	1S	0	81.594	$1.50 \cdot 10^5$	81.61 ^{f6} 81.585 ^{g1} 81.35 ^{b8} 75.92 ^{d3} 81.87 ^{g3}	70.69 ^{f7} 71.2 ^{g2} 70.74 ^{b9} 70.5 ^{d4} 71.32 ^{g4}	71.695 ^{f8} 70.7 ^{d2} 73.52 ^{a6} 72.5 ^{c4}	75.0 ± 3.5 ^{f9}	

Tabelle 7.16: Fortsetzung

At.	Zust.	M_L	Diese Arbeit		Referenzergebnisse für die Polarisierbarkeiten				
			P	HP	SCF	korreliert		exp.	
Al	2P	± 1	53.4132	$9.20 \cdot 10^5$					
		0	82.32	$6.2 \cdot 10^5$					
		<i>av</i>	62.807	$8.2 \cdot 10^5$	63.07 ^{g3}	56.27 ^{g4}	45 ^{g5}	46 ± 2 ^{g6}	
Si	3P	± 1	41.780	$5.76 \cdot 10^4$	41.4 ^{d9}	39.4 ^{e1}			
		0	32.871	$1.58 \cdot 10^4$	32.4 ^{d9}	30.7 ^{e1}			
		<i>av</i>	38.61	$4.37 \cdot 10^4$	38.83 ^{g3}	36.2 ^{g4}			
	1D	± 2	35.764	$2.80 \cdot 10^4$	35.5 ^{d9}	33.7 ^{e1}			
		± 1	45.896	$1.05 \cdot 10^5$	46.6 ^{d9}	46.4 ^{e1}			
		0	49.785	$1.24 \cdot 10^5$	50.5 ^{d9}	50.6 ^{e1}			
1S	0	51.418	$1.54 \cdot 10^5$	50.1 ^{d9}	51.1 ^{e1}				
P	4S	0	25.469	$1.0 \cdot 10^4$	25.2 ^{d9} 25.41 ^{g3}	24.6 ^{e1}	24.52 ^{g4}		
		2D	± 2	26.900	$1.34 \cdot 10^4$	26.6 ^{d9}	26.6 ^{e1}		
			± 1	27.366	$1.88 \cdot 10^4$	27.8 ^{d9}	28.3 ^{e1}		
	2P	0	28.095	$2.32 \cdot 10^4$	28.2 ^{d9}	28.9 ^{e1}			
		± 1	29.735	$2.35 \cdot 10^4$	30.0 ^{d9}	30.9 ^{e1}			
		0	28.139	$1.57 \cdot 10^4$	27.7 ^{d9}	27.6 ^{e1}			
S	3P	± 1	18.058	$3.50 \cdot 10^3$	17.9 ^{d9}	18.1 ^{e1}			
		0	21.277	$9.3 \cdot 10^3$	21.4 ^{d9}	22.6 ^{e1}			
		<i>av</i>	19.131	$5.34 \cdot 10^3$	19.17 ^{g3}	19.60 ^{g4}			
	1D	± 2	21.445	$8.8 \cdot 10^3$	21.5 ^{d9}	22.4 ^{e1}			
		± 1	18.828	$4.85 \cdot 10^3$	18.8 ^{d9}	19.2 ^{e1}			
		0	18.049	$3.7 \cdot 10^3$	17.9 ^{d9}	18.1 ^{e1}			
1S	0	21.051	$8.01 \cdot 10^3$	20.8 ^{d9}	21.3 ^{e1}				
Cl	2P	± 1	14.740	$2.8 \cdot 10^3$	14.7 ^{d9}	15.3 ^{e1}			
		0	13.233	$1.34 \cdot 10^3$	13.0 ^{d9}	13.3 ^{e1}			
		<i>av</i>	14.238	$2.31 \cdot 10^3$	14.20 ^{g3}	14.71 ^{g4}			
Ar	1S	0	10.758	$9.66 \cdot 10^2$	10.73 ^{f1} 10.76 ^{g7} 10.693 ^{g3} 10.774 ^{a5}	11.21 ^{f2} 11.096 ^{g4}	11.08 ^{f4}	11.08 ^{a4}	
K	2S	0	417.8	$1.8 \cdot 10^6$	399.4 ^{b8} 418.0 ^{c1}	290 ^{b2} 298.0 ^{d4} 287.6 ^{c2}	287.6 ^{b9} 289.4 ^{c4}	292.8 ± 6.1 ^{b3} 305.0 ± 21.6 ^{f5}	
					Ca	1S	0	185.44	$8.24 \cdot 10^5$
Sc	2D	± 2	155.86	$5.38 \cdot 10^5$					
		± 1	148.13	$5.21 \cdot 10^5$					
		0	145.03	$5.26 \cdot 10^5$					
		<i>av</i>	150.60	$5.29 \cdot 10^5$	181 ^{h4}	120 ^{h5}	107.1 ^{h6}		

Tabelle 7.16: Fortsetzung

At.	Zust.	M_L	Diese Arbeit		Referenzergebnisse für die Polarisierbarkeiten		
			P	HP	SCF	korreliert	exp.
Ti	3F	± 3	131.440	$3.80 \cdot 10^5$			
		± 2	129.479	$3.81 \cdot 10^5$			
		± 1	128.121	$3.82 \cdot 10^5$			
		0	127.45	$3.82 \cdot 10^5$			
		<i>av</i>	129.36	$3.81 \cdot 10^5$	151^{h4}	99^{h5}	91.8^{h6}
V	4F	± 3	111.357	$2.86 \cdot 10^5$			
		± 2	113.189	$2.87 \cdot 10^5$			
		± 1	114.297	$2.83 \cdot 10^5$			
		0	114.951	$2.88 \cdot 10^5$			
		<i>av</i>	113.234	$2.86 \cdot 10^5$	129^{h4}	87^{h5}	80.6^{h6}
Cr	7S	0	112.88	$1.94 \cdot 10^5$	77.6^{h7}	79^{h5}	
Mn	6S	0	90.139	$1.76 \cdot 10^5$	98.5^{h4}	63^{h5}	65.5^{h6}
Fe	5D	± 2	81.618	$1.37 \cdot 10^5$			
		± 1	78.604	$1.36 \cdot 10^5$			
		0	77.619	$1.35 \cdot 10^5$			
		<i>av</i>	79.613	$1.36 \cdot 10^5$	85.9^{h4}	57^{h5}	58.4^{h6}
Co	4F	± 3	72.345	$1.09 \cdot 10^5$			
		± 2	71.493	$1.09 \cdot 10^5$			
		± 1	70.964	$1.09 \cdot 10^5$			
		0	70.590	$1.09 \cdot 10^5$			
		<i>av</i>	71.456	$1.09 \cdot 10^5$	76.2^{h4}	51^{h5}	52.3^{h6}
Ni	3F	± 3	63.937	$8.79 \cdot 10^4$			
		± 2	64.791	$8.85 \cdot 10^4$			
		± 1	65.163	$8.86 \cdot 10^4$			
		0	65.394	$8.85 \cdot 10^4$			
		<i>av</i>	64.739	$8.83 \cdot 10^4$	68.8^{h4}	46^{h5}	48.2^{h6}
Cu	2S	0	77.190	$1.91 \cdot 10^5$	61.4^{h4}	49^{h5}	
Zn	1S	0	54.066	$6.09 \cdot 10^4$	58.90^{h8}	48^{h5}	40.9^{h6}
					54.06^{h3}	47.83^{h9}	35.1^{i1}
					43.2^{i2}		
Ga	2P	± 1	47.980	$9.62 \cdot 10^4$	47.67^{h8}	42.04^{h9}	
		0	81.54	$7.2 \cdot 10^5$	91.85^{h8}	80.67^{h9}	
		<i>av</i>	59.17	$8.8 \cdot 10^5$			
Ge	3P	± 1	45.38	$7.8 \cdot 10^4$	45.75^{h8}	45.6^{h9}	
		0	34.405	$2.02 \cdot 10^4$	33.96^{h8}	31.65^{h9}	
		<i>av</i>	41.72	$5.9 \cdot 10^4$			
As	4S	0	30.469	$1.65 \cdot 10^4$	30.33^{h8}	29.1^{h9}	
Se	3P	± 1	23.798	$6.5 \cdot 10^3$	23.52^{h8}	23.4^{h9}	
		0	28.184	$1.7 \cdot 10^4$	28.62^{h8}	29.6^{h9}	
		<i>av</i>	25.260	$1.0 \cdot 10^4$			

Tabelle 7.16: Fortsetzung

At.	Zust.	M_L	Diese Arbeit		Referenzergebnisse für die Polarisierbarkeiten			
			P	HP	SCF	korreliert	exp.	
Br	² P	± 1	21.089	$5.59 \cdot 10^3$	21.16^{h8}	21.6^{h9}		
		0	18.897	$2.87 \cdot 10^3$	18.51^{h8}	18.5^{h9}		
		<i>av</i>	20.358	$4.68 \cdot 10^3$				
Kr	¹ S	0	16.476	$2.26 \cdot 10^3$	16.48^{h3}	17.16^{f2}	17.08^{i4}	16.734^{a4}
					16.47^{f1}	16.79^{i5}	16.79^{f4}	
					16.44^{i3}			
					16.46^{i6}			

^{a1} Rice et al. [119]^{a2} CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [119]^{a3} VP-Methode (ν -abhängig), Bishop und Pipin [122]^{a4} Dalgarno und Kingston [118]^{a5} RHF-Ergebnis Sitter Jr. und Hurst [123]^{a6} VM-Ergebnis (*frozen core*) Figari et al. [124]^{a7} VP-Methode, Thakkar [125]^{a8} VP-Methode, Buckingham und Hibbard [126]^{a9} USCF-Ergebnis, El-Bakali Kassimi und Thakkar [127]^{b1} CCSD(T)-Ergebnis, El-Bakali Kassimi und Thakkar [127]^{b2} Pseudopotential-Ergebnis, Fuentealba und Reyes [128]^{b3} Molof et al. [59]^{b4} SCF-Ergebnis, Maroulis und Bishop [129]^{b5} VP-Methode, Pipin und Bishop [130]^{b6} MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [131]^{b7} Chamberlain und Zorn [132]^{b8} RHF-Ergebnis, Müller et al. [133]^{b9} CI(ν)+CPP-Ergebnis, Müller et al. [133]^{c1} RHF-Ergebnis, Werner und Meyer [50]^{c2} PNO-CEPA-Ergebnis, Werner und Meyer [50]^{c3} Hylleras-VP-Ergebnis, Sims et al. [64]^{c4} Abgeschätzte unter Grenze, Beck und Nicolaidis [67]^{c5} DOSD (semiempirisch), Zeiss und Meath [134]^{c6} Pluta und Kurtz [135]^{c7} CASSCF-Ergebnis, Pluta und Kurtz [135]^{c8} CCD+ST(CCD)-Ergebnis, Thakkar [136]^{c9} Maroulis und Thakkar [121]^{d1} MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [121]^{d2} Pseudopotential-Ergebnis, Fuentealba et al. [137]^{d3} CHF-Ergebnis, Sen und Schmidt [138]^{d4} Pseudopotential-Ergebnis, Maeder und Kutzelnigg [139]^{d5} Hylleras-VP-Ergebnis, Sims und Rumble [140]^{d7} RHF-Ergebnis, Stevens und Billingsley [141]

- d8* MCSCF-Ergebnis, Stevens und Billingsley [141]
- d9* RHF-Ergebnis, Andersson und Sadlej [142]
- e1* CASPT2-Ergebnis, Andersson und Sadlej [142]
- e2* RHF-Ergebnis, Schröder et al. [143]
- e3* CEPA-SD-Ergebnis, Schröder et al. [143]
- e4* Alpher und White [144]
- e5* RHF-Ergebnis, Jaquet et al. [145]
- e6* CEPA-SD-Ergebnis, Jaquet et al. [145]
- e7* RHF-Ergebnis, Rice et al. [146]
- e8* Extrapoliertes RAS-Ergebnis, Christiansen und Jørgensen [147]
- e9* CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [146]
- f1* RHF-Ergebnis, Rice et al. [119]
- f2* CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [119]
- f3* CCSD+ST(CCD)-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [148]
- f4* DOSD (semiempirisch), Kumar und Meath [149]
- f5* Hall und Zorn [150]
- f6* RHF-Ergebnis, Castro und Canuto [151]
- f7* CCD+ST(CCD)-Ergebnis, Castro und Canuto [151]
- f8* MP4-Ergebnis, Archibong und Thakkar [152]
- f9* Stwalley 1971
- g1* RHF-Ergebnis, Archibong und Thakkar [152]
- g2* MRCI+Q-Ergebnis, Partridge et al. [153]
- g3* RHF-Ergebnis, Reinsch und Meyer [51]
- g4* PNO-CEPA-Ergebnis, Reinsch und Meyer [51]
- g5* DFT-Ergebnis, Milani et al. [154]
- g6* Milani et al. [154]
- g7* CHF-Ergebnis, McEachran et al. [155]
- g9* VP-Ergebnis, Glass [156]
- h1* Miller und Bederson [157]
- h2* Magnasco und Figari [158]
- h3* CHF-Ergebnis, Szmytkowski [159]
- h4* Störungstheoretische Methode, Thorhallsson et al. [117]
- h5* Abgeschätztes relativistisches Ergebnis, Miller [53]
- h6* VP-Ergebnis, Chandler und Glass [160]
- h7* Störungstheoretische Methode, Teachout und Pack [161]
- h8* RHF-Ergebnis, Reinsch und Meyer [116]
- h9* korrigiertes PNO-CEPA-Ergebnis, Reinsch und Meyer [116]
- i1* MCSCF-Ergebnis mit relativistischem ECP, Rosenkrantz et al. [68]
- i2* RHF-Ergebnis mit relativistischem ECP, Rosenkrantz et al. [68]
- i3* RHF-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [162]
- i4* MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [162]
- i5* VP-Methode, Hibbert et al. [163]
- i6* CHF-Ergebnis (*frozen core*), McEachran et al. [155]

Tabelle 7.17: Hyperpolarisierbarkeiten ($1 \text{ a.u.} = 6.2353777 \cdot 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$) der atomaren Grundzustände. Vergleich der Werte mit theoretischen und experimentellen Referenzergebnissen.

	NHF ^{a1}	RHF	korreliert		exp.
He ¹ S ¹ Σ ⁺	$3.61 \cdot 10^1$	$3.62 \cdot 10^1$ ^{a2} $3.6 \cdot 10^1$ ^{a6}	$4.36 \cdot 10^1$ ^{a3} $4.31 \cdot 10^1$ ^{a7}	$4.3104 \cdot 10^1$ ^{a4}	$(4.72 \pm 0.3) \cdot 10^1$ ^{a5} $(5.4 \pm 0.4) \cdot 10^1$ ^{a8}
Li ² S ² Σ ⁺	$-5.5 \cdot 10^4$	$-5.52 \cdot 10^4$ ^{a9} $-8.6 \cdot 10^4$ ^{b3} $-9.63 \cdot 10^4$ ^{b6}	$2.880 \cdot 10^3$ ^{b1} $2.9 \cdot 10^3$ ^{b4}	$2.9 \cdot 10^3$ ^{b2} $4.3 \cdot 10^3$ ^{b5}	
Be ¹ S ¹ Σ ⁺	$3.95 \cdot 10^4$	$3.930 \cdot 10^4$ ^{b7} $3.9117 \cdot 10^4$ ^{c1}	$2.930 \cdot 10^4$ ^{b8} $3.19 \cdot 10^4$ ^{c2}	$3.148 \cdot 10^4$ ^{b9}	
Ne ¹ S ¹ Σ ⁺	$6.93 \cdot 10^1$	$6.88 \cdot 10^1$ ^{c3} $6.867 \cdot 10^1$ ^{c7} $7.19 \cdot 10^1$ ^{a2} $4.2 \cdot 10^2$ ^{d1}	$1.06 \cdot 10^2$ ^{c4} $1.19 \cdot 10^2$ ^{a3} $1.14 \cdot 10^2$ ^{c9}	$1.098 \cdot 10^2$ ^{c5} $1.100 \cdot 10^2$ ^{c8}	$(1.08 \pm 0.02) \cdot 10^2$ ^{c6} $(1.01 \pm 0.08) \cdot 10^2$ ^{a8}
Na ² S ² Σ ⁺	$9.83 \cdot 10^5$		$1.03 \cdot 10^5$ ^{b2}		
Mg ¹ S ¹ Σ ⁺	$1.50 \cdot 10^5$	$1.48 \cdot 10^5$ ^{d2} $1.491 \cdot 10^5$ ^{d5}	$1.00 \cdot 10^5$ ^{d3}	$1.020 \cdot 10^5$ ^{d4}	
Ar ¹ S ¹ Σ ⁺	$9.66 \cdot 10^2$	$9.67 \cdot 10^2$ ^{a2} $1.01 \cdot 10^3$ ^{d1}	$1.220 \cdot 10^3$ ^{a3}		$(1.167 \pm 0.006) \cdot 10^3$ ^{d6} $(1.17 \pm 0.08) \cdot 10^3$ ^{a8}
K ² S ² Σ ⁺	$1.8 \cdot 10^6$		$3.6 \cdot 10^5$ ^{b2}		
Ca ¹ S ¹ Σ ⁺	$8.24 \cdot 10^5$	$7.974 \cdot 10^5$ ^{d5}	$3.83 \cdot 10^5$ ^{d4}		
Kr ¹ S ¹ Σ ⁺	$2.26 \cdot 10^3$	$2.260 \cdot 10^3$ ^{a2}	$2.810 \cdot 10^3$ ^{a3}		$(2.600) \cdot 10^3$ ^{d6} $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^3$ ^{a8}

^{a1} Diese Arbeit

^{a2} RHF-Ergebnis, Rice et al. [119]

^{a3} CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [119]

^{a4} VP-Methode (ν -abhängig), Bishop und Pipin [122]

^{a5} (514.5 nm), Carusotto et al. [164]

^{a6} RHF-Ergebnis, Sitter Jr. und Hurst [123]

^{a7} VP-Methode, Buckingham und Hibbard [126]

^{a8} (632.8 nm), Buckingham und Dunmur [165]

^{a9} USCF-Ergebnis, El-Bakali Kassimi und Thakkar [127]

^{b1} CCSD(T)-Ergebnis, El-Bakali Kassimi und Thakkar [127]

^{b2} Pseudopotential-Ergebnis, Fuentealba und Reyes [128]

^{b3} Maroulis und Bishop [129]

^{b4} VP-Methode, Pipin und Bishop [130]

^{b5} MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [131]

^{b6} Roy und Bhattacharya [166]

^{b7} Pluta und Kurtz [135]

^{b8} CASSCF-Ergebnis, Pluta und Kurtz [135]

^{b9} CCD+ST(CCD)-Ergebnis, Thakkar [136]

^{c1} Maroulis und Thakkar [121]

^{c2} MP4-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [121]

^{c3} Christiansen und Jørgensen [147]

^{c4} Extrapoliertes RAS-Ergebnis, Christiansen und Jørgensen [147]

^{c5} CCSD(T)-Ergebnis, Rice et al. [146]

^{c6} Shelton und Donley [167]

^{c7} Rice et al. [146]

^{c8} CCSD(T)-Ergebnis, Chong und Langhoff [168]

^{c9} CCD+ST(CCD)-Ergebnis, Maroulis und Thakkar [148]

^{d1} Sitter und Hurst [123]

^{d2} Castro und Canuto [151]

^{d3} CCD+ST(CCD)-Ergebnis, Castro und Canuto [151]

^{d4} MP4-Ergebnis, Archibong und Thakkar [152]

^{d5} Archibong und Thakkar [152]

^{d6} Shelton [169]

Da das Referenzergebnis für die Hyperpolarisierbarkeit ebenfalls nur näherungsweise bestimmt wurde, ist die Fehlerangabe von 5 % nur eine Abschätzung. Maroulis und Thakkar [121] geben für ihr Ergebnis eine Genauigkeit von $\pm 0.12 \cdot 10^4$ a.u. an. Andere Referenzergebnisse (Thakkar [136] $3.148 \cdot 10^4$ a.u. , Pluta und Kurtz [135] $2.930 \cdot 10^4$ a.u.) liegen im angegebenen Fehlerbereich oder sind etwas kleiner als dieser Wert. Die Qualität des Ergebnisses für die Hyperpolarisierbarkeit muß deshalb durch eine Rechnung mit einer umfangreicheren MCSCF-Entwicklung bestätigt werden.

7.5 Das relativistische Strukturfaktorprogramm

Das relativistische Strukturfaktorprogramm ist für den in Kapitel 6 entwickelten, allgemeinen MCSCF-Ansatz formuliert. Es generiert die CSFs im Rahmen der jj -Kopplung und berechnet die Dichtematrizen im Raum der Einteilchenfunktionen durch Anwendung der Vernichtungsoperatoren. Zur Erzeugung der Strukturfaktoren werden die Produkte der Dichtematrizen mit den Winkelintegralen und den Symmetriekoeffizienten aufsummiert (Gleichung (6.37) und (6.38)). Die Strukturfaktoren werden unter Beachtung der vollen Integralsymmetrie bestimmt und gespeichert. Sie lassen sich damit effizient und ohne zusätzliche Sortierung zum Aufbau der CI-Matrix sowie der effektiven Strukturfaktoren in einem MCDF-Programm (*Multiconfiguration-Dirac-Fock*) verwenden.

Das Programm ist modular aufgebaut. Es liegt in einer unabhängigen Version vor, kann aber auch in ein üünftiges MCDF-Programm integriert werden. Auf Grund seiner dynamischen Speicherverwaltung ist es in der Lage auch umfangreiche MCSCF-Entwicklungen zu bearbeiten. Neben dem Interpreter zum Einlesen der Kopplungsinformation ist bereits eine Routine zur Eingabe der im MCDF-Verfahren verwendeten Schalen in physikalischer Notation integriert.

Um das Programm zu testen, wurden sowohl die erzeugten CSFs als auch die berechneten Strukturfaktoren verschiedener Systeme mit Referenzergebnissen von Grant [31] verglichen oder von Hand nachgerechnet. Dabei konnte in allen Fällen eine exakte Übereinstimmung erreicht werden. (Auf eine Gegenüberstellung der Testergebnisse und der Vergleichswerte wird hier verzichtet, da die Strukturfaktoren erst in Verbindung mit den entsprechenden Integralen physikalische Aussagekraft besitzen.)

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der *Multiconfiguration Self-Consistent Field* Ansatz (MCSCF) zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion von N -Elektronen-Atomen verwendet. Für nichtrelativistische Systeme im feldfreien Raum und im statischen elektrischen Feld sowie für relativistische feldfreie Systeme wird der Energieerwartungswert aufgestellt und auf radialabhängige Integrale reduziert. Mit Hilfe des Variationsprinzips werden für die nichtrelativistischen Systeme die Gleichungen zur Bestimmung der CI-Koeffizienten und der Radialfunktionen formuliert. Außerdem werden numerische Ansätze zur Darstellung der Funktionen präsentiert und neue Verfahren zur Lösung der numerischen Fock-Gleichungen vorgestellt und diskutiert.

Zwei auf der Grundlage dieser Formulierung entwickelte Computerprogramme werden präsentiert. Mit den Programmen lassen sich numerische MCSCF-Wellenfunktionen für Atome und Ionen im feldfreien Raum und erstmalig auch im statischen elektrischen Feld berechnen. In beiden Programmen ist eine Berechnung der Strukturfaktoren für den allgemeinen MCSCF-Ansatz im Rahmen der *LS*-Kopplung integriert. Die breite Anwendungsmöglichkeit, die Flexibilität und die hohe numerische Genauigkeit der Implementierung wird an Hand von ausgewählten Beispielen demonstriert.

Zusätzlich werden Anwendungen zur Interpretation der Struktur eines Plasmaspektrums von Gallium und zur Berechnung der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit von Atomen vorgestellt. Im Rahmen der RHF-Näherung werden Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten für verschiedene Zustände der Atome He bis Kr angegeben. Erstmals werden auch Resultate präsentiert, die auf numerischen MCSCF-Ergebnissen basieren.

Weiterhin wird ein Programm zur Berechnung der relativistischen Strukturfaktoren im Rahmen der *jj*-Kopplung vorgestellt. Dieses Programm ist ebenfalls für den allgemeinen MCSCF-Ansatz, also ohne Beschränkung der Zahl der offenen Schalen und der Auswahl der Konfigurationszustandsfunktionen implementiert. Es bildet eine der Grundlagen für ein relativistisches MCSCF-Programm, welches Thema zukünftiger Forschungsarbeiten sein wird.

Auf Grund der bisherigen Anwendungen und des derzeitigen erreichten Entwicklungsgrades der numerischen MCSCF-Programme ergeben sich drei wesentliche Erweiterungsmöglichkeiten. Der Anwendungsbereich des Programms für Atome im feldfreien Raum läßt sich durch eine Implementierung weiterer Erwartungswerte ausbauen. Die feldabhängige Formulierung kann ohne großen Mehraufwand um die Behandlung inhomogener Felder ergänzt werden. Damit

wird eine Berechnung zusätzlicher elektrischer Eigenschaften von Atomen möglich. Eine Weiterentwicklung des numerischen MCSCF-Verfahrens sollte sich auf eine Verbesserung der Konvergenzeigenschaften konzentrieren. In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung des Lösungsverfahrens für die Fock Gleichungen in der Form eines homogenen Multiparameter-Differentialgleichungssystems noch nicht abgeschlossen. Dabei ist von besonderem Interesse, welche Auswirkung diese Lösungsmethode auf das gesamte SCF-Verfahren hat.

Anhang

A. Ursprungskorrekturen

A.1 Ursprungskorrektur für die Zweiteilchenpotentiale

Für die Berechnung der Zweiteilchenpotentiale nach Gleichung (3.43) muß der Term $b_0\tilde{Y}_0$ trotz der Randbedingung $\tilde{Y}_0 = 0$ berücksichtigt werden, da b_0 singularär ist. Um den Term auszuwerten, wird er mit einer Linearkombination der ersten beiden Funktionspunkte entwickelt

$$b_0\tilde{Y}_0 = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{\hbar^2 \nu(\nu+1)}{12 b s^2 w^2} + 1}{2\nu + 1} \tilde{Y} \approx c_1 \tilde{Y}_1 + c_2 \tilde{Y}_2 \quad \text{mit} \quad w(s)^2 = \frac{(1-s)^2}{b} . \quad (\text{A.1})$$

Dazu wird das Ursprungsverhalten der Differentialgleichung mit einer Potenzreihenentwicklung untersucht. Mit den Ansätzen

$$\tilde{Y}(s) = \sum_{m=0}^{\infty} y_m s^{\alpha+m} , \quad (\text{A.2})$$

$$\tilde{Y}''(s) = \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha + m - 1)(\alpha + m) y_m s^{\alpha+m-2} , \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{s^{-2}}{(1-s)^2} &= \frac{s^{-2}}{1 + (s^2 - 2s)} = s^{-2} \left[1 + (2s - s^2) + (2s - s^2)^2 + \dots \right] \\ &= s^{-2} \left[1 + 2s + 3s^2 + \dots \right] \quad \text{für} \quad (2s - s^2) \ll 1 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

ergibt sich für $s \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}''(s) - \frac{\nu(\nu+1)}{b s^2 w^2} \tilde{Y}(s) + \frac{2\nu+1}{s w^2} P_k(r) P_l(r) \\ = \left[(\alpha - 1)\alpha - \nu(\nu+1) \right] y_0 s^{\alpha-2} \\ \left(\left[(\alpha + 1)\alpha - \nu(\nu+1) \right] y_1 - 2\nu(\nu+1)y_0 \right) s^{\alpha-1} + O(s^\alpha) = 0 . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Die letzte Gleichung ist für jede Potenz von s unabhängig erfüllt. Durch Aussortieren der Terme $s^{\alpha-2}$ läßt sich deshalb eine Bedingung für α herleiten

$$\alpha(\alpha - 1)y_0 = \nu(\nu + 1)y_0 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \nu + 1, -\nu . \quad (\text{A.6})$$

Mit der regulären Lösung $\alpha = \nu + 1$ ergibt sich aus der zweiten Gleichung ($s^{\alpha-1}$) das Koeffizientenverhältnis

$$[(\nu + 1)(\nu + 2) - \nu(\nu + 1)]y_1 = 2\nu(\nu + 1)y_0 \quad \Leftrightarrow \quad y_1 = \nu y_0 \quad . \quad (\text{A.7})$$

Den gesuchten Ausdruck $b_0\tilde{Y}_0$ erhalten wir für $\nu = 1$ über den Grenzwert

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{h^2}{12} \frac{1}{2\nu + 1} \frac{\nu(\nu + 1)}{s^2(1 - s)^2} \tilde{Y}(s) = \frac{h^2}{18} y_0 \quad , \quad (\text{A.8})$$

für alle anderen Werte von ν gilt $b_0\tilde{Y}_0 = 0$. Der Term für $\nu = 1$ soll nun aus den Punkten \tilde{Y}_1 und \tilde{Y}_2 bis zur Fehlerordnung $O(h^5)$ bestimmt werden. Für die Punkte ergeben sich mit dem Potenzreihenansatz (A.2) und der Koeffizientenbeziehung (A.7) die Gleichungen

$$\tilde{Y}_1 = y_0 h^2 + y_1 h^3 + y_2 h^4 + O(h^5) = y_0 h^2(1 + h) + y_2 h^4 + O(h^5) \quad , \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_2 &= y_0(2h)^2 + y_1(2h)^3 + y_2(2h)^4 + O(h^5) & (\text{A.10}) \\ &= y_0 4h^2(1 + 2h) + y_2 16h^4 + O(h^5) \quad . \end{aligned}$$

Durch Differenzbildung kann der Koeffizient y_2 eliminiert werden, Umformung nach y_0 ergibt

$$y_0 = \frac{\tilde{Y}_2 - 16\tilde{Y}_1}{h^2(-12 - 8h)} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Dieser Ausdruck wird in Gleichung (A.8) eingesetzt und ergibt die gesuchten Koeffizienten

$$c_1 = -\frac{1}{13.5 + 9h} \quad \text{und} \quad c_2 = -\frac{1}{216 + 144h} \quad . \quad (\text{A.12})$$

A.2 Ursprungskorrektur für die Fock-Gleichungen

Das Ursprungsverhalten der Fock-Gleichungen kann analog zur Vorgehensweise bei den Potentialgleichungen (siehe Anhang A.1) untersucht werden. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die Gleichung mehrere Schalenfunktionen koppelt. Da diese alle dieselbe ℓ -Quantenzahl besitzen, wird für ihren Potenzreihenansatz jeweils dasselbe α verwandt (die Exponenten der Potenzreihe sind nur von der Nebenquantenzahl ℓ abhängig). Mit den Entwicklungen

$$(wP_i)(s) = \sum_{m=0}^{\infty} r_{mi} s^{\alpha+m} \quad , \quad (\text{A.13})$$

$$(wP_i)''(s) = \sum_{m=0}^{\infty} (\alpha + m - 1)(\alpha + m)r_{mi}s^{\alpha+m-2} , \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{s^{-2}}{(1-s)^2} = \frac{s^{-2}}{1+(s^2-2s)} = s^{-2} [1 + 2s + 3s^2 + \dots] , \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{s^{-1}}{(1-s)^3} = \frac{s^{-1}}{1+(3s^2-3s-s^3)} = s^{-1} [1 + 3s + \dots] \quad (\text{A.16})$$

ergibt sich für $s \rightarrow 0$ aus der Differentialgleichung (3.52)

$$\begin{aligned} \sum_j \gamma_{ij} \left\{ [\alpha(\alpha-1) - \ell(\ell+1)] r_{0j} s^{\alpha-2} \right. \\ \left. + [(\alpha+1)\alpha - \ell(\ell+1)] r_{1j} s^{\alpha-1} \right. \\ \left. + [2bZ - 2\ell(\ell+1)] r_{0j} s^{\alpha-1} + O(s^\alpha) \right\} = 0 , \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

dabei sind die Terme der Zweiteilchenpotentiale und der Lagrangeschen Multiplikatoren nicht mit aufgeführt, da sie mindestens mit der Potenz s^α multipliziert werden. Aus der unabhängigen Lösung für die Potenz $s^{\alpha-2}$ folgt die Bedingung

$$\alpha(\alpha-1) \sum_j \gamma_{ij} r_{0j} = \ell(\ell+1) \sum_j \gamma_{ij} r_{0j} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \ell + 1, -\ell . \quad (\text{A.18})$$

Für die reguläre Lösung gilt $\alpha = \ell + 1$. Damit ergibt sich für die Terme der Potenz $s^{\alpha-1}$

$$\begin{aligned} \sum_j \gamma_{ij} \left\{ (\ell+2)(\ell+1)r_{1j} + 2bZr_{0j} - \ell(\ell+1)r_{1j} - 2\ell(\ell+1)r_{0j} \right\} \\ = \sum_j \gamma_{ij} \left\{ r_{1j} + \left(\frac{bZ}{\ell+1} - \ell \right) r_{0j} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Diese Gleichung ist für alle Funktionen i derselben Nebenquantenzahl erfüllt. Mit der Matrix γ , definiert durch die Elemente γ_{ij} , und den Vektoren \mathbf{r}_m mit den Elementen r_{mj} ergibt sich das Gleichungssystem

$$\gamma \mathbf{r}_1 = \gamma \left(-\frac{bZ}{\ell+1} + \ell \right) \mathbf{r}_0 . \quad (\text{A.20})$$

Die Multiplikation mit γ^{-1} zeigt, daß diese Matrixgleichung für jedes Paar von Koeffizienten einzeln gilt

$$r_{1j} = \left(-\frac{bZ}{\ell+1} + \ell \right) r_{0j} . \quad (\text{A.21})$$

Der hier gezeigte Beweis läßt sich auch auf die Gesamtgleichung (A.17) anwenden. Sie gilt also ebenfalls für jedes j unabhängig.

Mit dem Koeffizientenverhältnis können nun die Korrekturen für die Randterme der Numerov-Diskretisierung ermittelt werden. Für die Inhomogenität folgt aus Gleichung (A.17), daß die Ableitungs- und Potentialterme einer Schalenfunktion in ihrer Summe jeweils 0 ergeben. Für die Näherung

$$b_0(wP_i)_0 = c_1(wP_i)_1 + c_2(wP_i)_2 + O(h^4) \quad (\text{A.22})$$

entwickeln wir unter Verwendung der Potenzreihe die Grenzwerte

$$b_0(wP_i)_0 = 0 \quad , \quad \text{für } l > 1 \quad , \quad (\text{A.23})$$

$$b_0(wP_i)_0 = \frac{r_{0i}}{b^2} \quad , \quad \text{für } l = 1 \quad (\text{A.24})$$

und

$$b_0(wP_i)_0 = \frac{r_{0i}Z}{b} \quad , \quad \text{für } l = 0 \quad . \quad (\text{A.25})$$

Die Koeffizienten r_{0i} lassen sich wie bei der Korrektur der Zweiteilchenpotentiale über die Linearkombination der ersten beiden Funktionspunkte bestimmen. Dazu formulieren wir die Punkte $(wP_i)_1$ und $(wP_i)_2$ mit Hilfe der Potenzreihe. Für den Fall $\ell = 1$ bilden wir die Differenz, um r_{1i} zu eliminieren, und lösen nach r_{0i} auf

$$r_0 = \frac{2(wP_i)_1}{h^2} - \frac{(wP_i)_2}{4h^2} \quad . \quad (\text{A.26})$$

Durch Einsetzen in Gleichung (A.24) ergibt sich für die Koeffizienten

$$c_1 = -\frac{1}{3} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{1}{24} \quad . \quad (\text{A.27})$$

Analog erhalten wir für $l = 0$ durch Eliminierung von r_{2i} und Einsetzen von Gleichung (A.21)

$$r_0 = \frac{4(wP_i)_1}{h(3 - 2Zbh)} - \frac{(wP_i)_2}{2h(3 - 2Zbh)} \quad (\text{A.28})$$

und mit der Beziehung (A.25) die Koeffizienten

$$c_1 = -\frac{1}{3 - 4.5/(Zbh)} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{1}{24 - 36/(Zbh)} \quad . \quad (\text{A.29})$$

B. Herleitungen für den relativistischen Ansatz

B.1 Der Dirac-Operator in Kugelkoordinaten

Im folgenden wird eine Herleitung des Dirac-Operators in Kugelkoordinaten gegeben. Wegen der Eigenschaft der Pauli-Spinmatrizen, Gleichung (6.5),

$$(\sigma_k^P)^2 = 1 \quad , \quad \sigma_k^P \sigma_l^P = -\sigma_l^P \sigma_k^P = -i\sigma_m^P \quad , \quad (\text{B.1})$$

mit k, l, m zyklische Permutationen von x, y, z

gilt für zwei Operatoren A und B , die mit $\boldsymbol{\sigma}^P = [\sigma_x^P, \sigma_y^P, \sigma_z^P]$ kommutieren, die Identität

$$(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot A)(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot B) = A \cdot B + i\boldsymbol{\sigma}^P \cdot [A \times B] \quad . \quad (\text{B.2})$$

Mit der zu Gleichung (6.4) analogen Definition der Dirac-Matrix

$$\boldsymbol{\alpha} = [\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z] \quad , \quad \alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k^P \\ \sigma_k^P & 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad k = x, y, z \quad (\text{B.3})$$

und der oben angegebenen Operatoridentität erhält man für das skalare Produkt zwischen $\boldsymbol{\alpha}$ und dem Orts- und Impulsoperator \vec{r} bzw. $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ die Entwicklung

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{r})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) &= \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \vec{r} \\ \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \vec{r} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{1}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{r})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (\text{B.4}) \\ &= \mathbf{1}(\vec{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\boldsymbol{\sigma}^P \cdot [\vec{r} \times \hat{\mathbf{p}}]) = \mathbf{1}(\vec{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\hbar \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{l}}) \quad , \end{aligned}$$

das letzte Gleichheitszeichen gilt auf Grund der Definition des Drehimpulsoperators $\hbar\hat{\mathbf{l}} = [\vec{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$. Durch Einsetzen der Definition der Kugelkoordinaten und der Transformationsbeziehung

$$\frac{\partial}{\partial k} = \frac{\partial r}{\partial k} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial k} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial k} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad , \quad k = x, y, z \quad (\text{B.5})$$

läßt sich das erste Skalarprodukt des letzten Ausdrucks weiter entwickeln

$$\vec{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar(\vec{r} \cdot \nabla) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \quad . \quad (\text{B.6})$$

Wir führen neue Variablen ein

$$\alpha_r = \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \vec{r} \\ \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \vec{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{mit } (\alpha_r)^2 = \mathbf{1} \frac{(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \vec{r})^2}{r^2} = \mathbf{1} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{r}}{r^2} + i \boldsymbol{\sigma}^P \frac{[\vec{r} \times \vec{r}]}{r^2} \right) = \mathbf{1} \quad , \quad (\text{B.8})$$

$$p_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad \text{und} \quad \vec{r} \cdot \hat{\mathbf{p}} = rp_r + i\hbar \quad . \quad (\text{B.9})$$

Nun erhalten wir für Gleichung (B.4)

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{r})(\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \alpha_r r (\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \mathbf{1} [rp_r + i\hbar(1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}})] \quad . \quad (\text{B.10})$$

Multiplikation der Terme vor und hinter dem zweiten Gleichheitszeichen mit α_r von links und Division durch r ergibt

$$(\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \alpha_r \left[p_r + \frac{i\hbar}{r}(1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}}) \right] = \alpha_r \left[-i\hbar \frac{d}{dr} + \frac{i\hbar}{r} \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}} \right] \quad . \quad (\text{B.11})$$

Wir definieren den Operator

$$\hat{\mathbf{K}} = \beta(1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}}) \quad , \quad \beta^2 = \mathbf{1} \quad , \quad (\text{B.12})$$

seine Bedeutung läßt sich mit der Definition des Spin- $\hat{s} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^P$ und des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{s}}$ sowie mit der Beziehung $[\hat{\mathbf{1}} \times \hat{\mathbf{1}}] = i\hat{\mathbf{1}}$ herleiten.

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{K}}^2 &= (1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}})^2 = (\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}})^2 + 2\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}} + 1 \\ &= \hat{\mathbf{1}}^2 + i\boldsymbol{\sigma}^P \cdot [\hat{\mathbf{1}} \times \hat{\mathbf{1}}] + 2\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}} + 1 = \hat{\mathbf{1}}^2 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot i\hat{\mathbf{1}} + 2\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}} + 1 \\ &= \hat{\mathbf{1}}^2 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}} + \frac{3}{4} + \frac{1}{4} = (\hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}^P)^2 + \frac{1}{4} = \hat{\mathbf{j}}^2 + \frac{1}{4} \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Durch Einsetzen von Gleichung (B.11) und (B.12) in die Definition des Dirac-Operators

$$h = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + mc^2\beta + V(r) \quad (\text{B.14})$$

erhalten wir den gewünschten Ausdruck in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} h &= c\alpha_r p_r + \frac{i\hbar c}{r} \alpha_r \beta \hat{\mathbf{K}} + mc^2\beta + V(r) \\ &= \begin{pmatrix} mc^2 + V(r) & (-i)\hbar c \left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{\hat{\mathbf{k}}}{r} \right) \\ (-i)\hbar c \left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{\hat{\mathbf{k}}}{r} \right) & -mc^2 + V(r) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

mit der Abkürzung $\hat{\mathbf{k}} = (1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}})$.

B.2 Eigenfunktionen des Dirac-Operators

Im folgenden Abschnitt werden die Eigenfunktionen des Einteilchen-Dirac-Operators entwickelt. Zunächst gilt es Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{s}}$ zu bestimmen. Dazu werden mit einer Clebsch-Gordan-Summe, Gleichung (2.38), die Bahndrehimpuls- $Y_{\ell m_\ell}$ und die Spinfunktion $\rho_{\frac{1}{2} m_s}$ in die gekoppelte Darstellung transformiert

$$\chi_{jm_j} = \sum_{m_s} Y_{\ell(m_j - m_s)} \rho_{\frac{1}{2} m_s} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j - m_s) m_s | j m_j \rangle, \quad j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (\text{B.16})$$

mit

$$\rho_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.17})$$

Um die Eigenschaften der Funktion χ_{jm_j} und der mit ihrer Definition verknüpften Operatoren kennenzulernen, beweisen wir, daß dieser Ansatz zu Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{\mathbf{I}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ und $\hat{\mathbf{j}}_z = \hat{\mathbf{I}}_z + \hat{\mathbf{s}}_z$ sowie des Paritätsoperators $\hat{\wp}$ führt. Für die ersten Terme der Entwicklung von $\hat{\mathbf{j}}^2$ ergeben sich die Eigenwerte

$$\hat{\mathbf{I}}^2 \chi_{jm_j} = \ell(\ell + 1) \chi_{jm_j}, \quad \hat{\mathbf{s}}^2 \chi_{jm_j} = \frac{3}{4} \chi_{jm_j}. \quad (\text{B.18})$$

Um den Term $2\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ zu entwickeln, definieren wir die allgemeinen Leiteroperatoren

$$\hat{\mathbf{j}}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{j}}_x + i \hat{\mathbf{j}}_y), \quad \hat{\mathbf{j}}_0 = \hat{\mathbf{j}}_z, \quad \hat{\mathbf{j}}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{j}}_x - i \hat{\mathbf{j}}_y) \quad (\text{B.19})$$

bzw.

$$\hat{\mathbf{j}}_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{j}}_+ - \hat{\mathbf{j}}_-), \quad \hat{\mathbf{j}}_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{j}}_+ + \hat{\mathbf{j}}_-), \quad (\text{B.20})$$

bezogen auf die Drehimpuls- und Spinfunktionen haben sie die Wirkung

$$\hat{\mathbf{I}}_+ Y_{\ell m_\ell} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\ell - m_\ell)(\ell + m_\ell + 1)} Y_{\ell(m_\ell + 1)}, \quad (\text{B.21})$$

$$\hat{\mathbf{I}}_- Y_{\ell m_\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\ell + m_\ell)(\ell - m_\ell + 1)} Y_{\ell(m_\ell - 1)}, \quad (\text{B.22})$$

$$\hat{\mathbf{s}}_+ \rho_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \rho_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}, \quad \hat{\mathbf{s}}_- \rho_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.23})$$

Durch Einsetzen der Definitionen erhalten wir für das Skalarprodukt

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{I}}_x \hat{\mathbf{s}}_x + \hat{\mathbf{I}}_y \hat{\mathbf{s}}_y + \hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{s}}_z = -\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{s}}_+ - \hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{s}}_- + \hat{\mathbf{I}}_0 \hat{\mathbf{s}}_0 \quad (\text{B.24})$$

Für die Wirkung der Operatoren nach dem letzten Gleichheitszeichen ergeben sich die Ausdrücke

$$\hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{s}}_- \chi_{jm_j} = -\frac{1}{2} \sqrt{\ell(\ell+1) - m_j^2 + \frac{1}{4}} Y_{\ell(m_j+\frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j - \frac{1}{2}) \frac{1}{2} | j m_j \rangle , \quad (\text{B.25})$$

$$\hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{s}}_+ \chi_{jm_j} = -\frac{1}{2} \sqrt{\ell(\ell+1) - m_j^2 + \frac{1}{4}} Y_{\ell(m_j-\frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} | j m_j \rangle , \quad (\text{B.26})$$

$$\hat{\mathbf{I}}_0 \hat{\mathbf{s}}_0 \chi_{jm_j} = \left[(m_j + \frac{1}{2}) (-\frac{1}{2}) Y_{\ell(m_j+\frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} | j m_j \rangle + (m_j - \frac{1}{2}) (\frac{1}{2}) Y_{\ell(m_j-\frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j - \frac{1}{2}) \frac{1}{2} | j m_j \rangle \right] . \quad (\text{B.27})$$

Berücksichtigt man die zusätzlich die Beziehung zwischen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten

$$\frac{\langle \ell \frac{1}{2} (m_j - \frac{1}{2}) \frac{1}{2} | j m_j \rangle}{\langle \ell \frac{1}{2} (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} | j m_j \rangle} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{\ell - m_j + \frac{1}{2}}} & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\sqrt{\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{\ell + m_j + \frac{1}{2}}} & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{B.28})$$

und deren Werte

$$\langle \ell \frac{1}{2} (m_j \mp \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{2} | j m_j \rangle = \begin{cases} \sqrt{\frac{\ell \pm m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ \mp \sqrt{\frac{\ell \mp m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

(in der Gleichung gelten jeweils die oberen oder unteren Vorzeichen) erhält man für die Wirkung von $2\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ den Ausdruck

$$2\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \chi_{jm_j} = \begin{cases} \ell \chi_{jm_j} & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -(\ell + 1) \chi_{jm_j} & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} . \quad (\text{B.30})$$

Durch Einsetzen von Gleichung (B.18) und (B.30) in die Operatoridentität erhalten wir den gesuchten Beweis für $\hat{\mathbf{j}}^2$

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \chi_{jm_j} = \left\{ \begin{array}{l} [\ell(\ell+1) + \frac{3}{4} + \ell] \chi_{jm_j} \\ [\ell(\ell+1) + \frac{3}{4} - (\ell+1)] \chi_{jm_j} \end{array} \right\} = j(j+1) \chi_{jm_j} . \quad (\text{B.31})$$

Für $\hat{\mathbf{j}}_z$ ergibt sich aus dem Funktionsansatz

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_z \chi_{jm_j} &= \left[(m_j + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}) Y_{\ell(m_j + \frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} \mid j m_j \rangle \right. \\ &\quad \left. + (m_j - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}) Y_{\ell(m_j - \frac{1}{2})} \rho_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} \langle \ell \frac{1}{2} (m_j - \frac{1}{2}) \frac{1}{2} \mid j m_j \rangle \right] = m_j \chi_{jm_j} . \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Die Paritätsoperation beinhaltet einfach den Ersatz des Ortsvektors \vec{r} durch $-\vec{r}$. In Kugelkoordinaten entspricht das dem Ersetzen von (θ, ϕ) durch $(\pi - \theta, \pi + \phi)$. Die Parität der Funktion χ wird deshalb nur durch die Eigenschaft der Kugelflächenfunktion bestimmt

$$\hat{\mathcal{P}} \chi_{jm_j} = (-1)^\ell \chi_{jm_j} . \quad (\text{B.33})$$

Mit den Quantenzahlen j und m_j ist keine eindeutige Identifizierung der Kugelflächenfunktion in der Definition von χ_{jm_j} möglich, da für zwei benachbarten ℓ -Werte derselbe j -Wert erlaubt ist. Wir definieren deshalb einen Operator $\hat{\mathbf{k}} = (1 - 2\hat{\mathbf{1}} \cdot \hat{\mathbf{s}})$

$$\hat{\mathbf{k}} \chi_{jm_j} = -\kappa \chi_{jm_j} = \begin{cases} -\ell \chi_{jm_j} & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ (1 + \ell) \chi_{jm_j} & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{B.34})$$

für dessen Eigenwerte $-\kappa$ eine eindeutige Zuordnung zu ℓ existiert. Es gelten folgende Zusammenhänge zwischen j , κ und ℓ

$$|\kappa| = j + \frac{1}{2} , \quad \ell = \kappa \quad \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} , \quad \ell = -\kappa - 1 \quad \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} . \quad (\text{B.35})$$

Für die weitere Herleitung benutzen wir für die Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{j}}$ und $\hat{\mathbf{k}}$ die Notation $\chi_{\kappa m_j}$.

Für die Transformation des Dirac-Operators in Kugelkoordinaten wurde der Operator $\hat{\mathbf{K}} = \beta(1 + \boldsymbol{\sigma}^P \cdot \hat{\mathbf{1}}) = \beta \hat{\mathbf{k}}$ definiert. Er enthält alle winkelabhängigen Terme des Dirac-Operators. Die Eigenfunktionen des Operators $\hat{\mathbf{K}}$ sind Kombinationen der Funktionen $\chi_{\kappa m_j}$ und $\chi_{-\kappa m_j}$. Für die Eigenfunktionen des Dirac-Operators ergibt sich damit der allgemeine Funktionsansatz

$$\psi_{nj\kappa m_j}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{n\kappa}(r) \chi_{\kappa m_j}(\theta, \phi) \\ iQ_{n\kappa}(r) \chi_{-\kappa m_j}(\theta, \phi) \end{bmatrix} . \quad (\text{B.36})$$

Es soll bewiesen werden, daß die Funktion ψ die geforderten Eigenschaften besitzt. Es gilt

$$\hat{\mathbf{K}} \psi_{nj\kappa m_j} = \begin{pmatrix} P_{n\kappa} \hat{\mathbf{k}} \chi_{\kappa m_j} & 0 \\ 0 & -iQ_{n\kappa} \hat{\mathbf{k}} \chi_{-\kappa m_j} \end{pmatrix} = -\kappa \psi_{nj\kappa m_j} . \quad (\text{B.37})$$

Für $\hat{\mathbf{j}}^2$ folgt nach Gleichung (B.13) und (B.35)

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}^2 \psi_{nj\kappa m_j} &= (\hat{\mathbf{K}}^2 + \frac{1}{4}) \psi_{nj\kappa m_j} = (\kappa^2 + \frac{1}{4}) \psi_{nj\kappa m_j} \\ &= ([j + \frac{1}{2}]^2 + \frac{1}{4}) \psi_{nj\kappa m_j} = j(j+1) \psi_{nj\kappa m_j} . \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Weiterhin ergibt sich nach Gleichung (B.32)

$$\hat{\mathbf{j}}_z \psi_{nj\kappa m_j} = m_j \psi_{nj\kappa m_j} . \quad (\text{B.39})$$

Für das Dirac-Äquivalent des Paritätsoperators $\beta \hat{\phi}$ erhält man die Eigenwertgleichung

$$\beta \hat{\phi} \psi_{nj\kappa m_j} = \begin{pmatrix} P_{n\kappa} \hat{\phi} \chi_{\kappa m_j} & 0 \\ 0 & -i Q_{n\kappa} \hat{\phi} \chi_{-\kappa m_j} \end{pmatrix} \quad (\text{B.40})$$

$$= \begin{cases} (-1)^\kappa \psi_{nj\kappa m_j} & \text{für } \kappa > 0 \\ (-1)^{-\kappa-1} \psi_{nj\kappa m_j} & \text{für } \kappa < 0 \end{cases} . \quad (\text{B.41})$$

B.3 Entwicklung der Eielektronenintegrale

Zur Herleitung der Eiteilchenintegrale im Raum der Schalenfunktionen muß die Wirkung des Skalarprodukts $\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r}$ auf die Symmetriefunktionen $\chi_{\kappa m_j}$ ermittelt werden. Zunächst wird das Skalarprodukt ausgeführt

$$\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \sigma_x^P \frac{x}{r} + \sigma_y^P \frac{y}{r} + \sigma_z^P \frac{z}{r} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{pmatrix} . \quad (\text{B.42})$$

Mit der Definition der Kugelkoordinaten ($x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$) sowie der Euler-Beziehung ($\cos \phi \pm i \sin \phi = \exp(\pm i\phi)$) läßt sich dieser Ausdruck umformen zu

$$\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix} . \quad (\text{B.43})$$

Für die Wirkung des Operators $\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r}$ auf die Symmetriefunktionen erhält man durch Einsetzen der Beziehungen

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{\ell m_\ell} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} Y_{\ell m_\ell} \\ &= \sqrt{\frac{(\ell + m_\ell + 1)(\ell - m_\ell + 1)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} Y_{(\ell+1)m_\ell} \\ &\quad + \sqrt{\frac{(\ell + m_\ell)(\ell - m_\ell)}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)}} Y_{(\ell-1)m_\ell} , \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

$$\begin{aligned}
\sin \theta e^{-i\phi} Y_{\ell m_\ell} &= \sqrt{\frac{4\pi}{8}} Y_{1-1} Y_{\ell m_\ell} & (B.45) \\
&= \sqrt{\frac{(\ell - m_\ell + 1)(\ell - m_\ell + 2)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} Y_{(\ell+1)(m_\ell-1)} \\
&\quad - \sqrt{\frac{(\ell + m_\ell - 1)(\ell + m_\ell)}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)}} Y_{(\ell-1)(m_\ell-1)} ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sin \theta e^{i\phi} Y_{\ell m_\ell} &= \sqrt{\frac{4\pi}{8}} (-Y_{11}) Y_{\ell m_\ell} & (B.46) \\
&= -\sqrt{\frac{(\ell + m_\ell + 1)(\ell + m_\ell + 2)}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} Y_{(\ell+1)(m_\ell+1)} \\
&\quad + \sqrt{\frac{(\ell - m_\ell)(\ell - m_\ell - 1)}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)}} Y_{(\ell-1)(m_\ell+1)} ,
\end{aligned}$$

der Werte der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, Gleichung (B.29), und der obigen Entwicklung des Operators die Gleichung

$$\left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \chi_{\kappa m_j} = -\chi_{-\kappa m_j} \quad (B.47)$$

Auf Grund der Unitarität des Operators, siehe Gleichung (B.8), folgt außerdem

$$\left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \chi_{-\kappa m_j} = -\chi_{\kappa m_j} , \quad \text{da} \quad \left(\boldsymbol{\sigma}^P \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right)^2 = 1 . \quad (B.48)$$

Weiterhin gilt für die Wirkung des Ableitungsoperators auf die Radialfunktionen P und Q der Zusammenhang

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) \frac{1}{r} P_{n\kappa}(r) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} P_{n\kappa}(r) . \quad (B.49)$$

Setzen wir diese Ausdrücke und die Entwicklung des Dirac-Operators, Gleichung (B.15), in das Produkt $h\psi_{nj\kappa m_j}$ ein, erhalten wir die Gleichung

$$h\psi_{nj\kappa m_j} = \begin{cases} \left[\left(V(r) + mc^2 \right) \frac{1}{r} P_{n\kappa} + i\hbar c \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r^2} \right) i Q_{n\kappa} \right] \chi_{\kappa m_j} \\ \left[\left(V(r) - mc^2 \right) \frac{1}{r} i Q_{n\kappa} + i\hbar c \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r^2} \right) P_{n\kappa} \right] \chi_{-\kappa m_j} \end{cases} . \quad (B.50)$$

Multiplikation mit der komplex konjugierten Funktion $\psi_{n'j'\kappa'm'_j}^*$ und Integration über alle Winkelkoordinaten führt zu dem gesuchten Ausdruck für das Matrixelement

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n'j'\kappa'm'_j}^* h \psi_{nj\kappa m_j} \\ &= \int_0^\infty dr \left[(P_{n'\kappa'} P_{n\kappa} + Q_{n'\kappa'} Q_{n\kappa}) V + (P_{n'\kappa'} P_{n\kappa} - Q_{n'\kappa'} Q_{n\kappa}) mc^2 \right. \\ & \quad \left. - \hbar c P_{n'\kappa'} \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) Q_{n\kappa} + \hbar c Q_{n'\kappa'} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

B.4 Entwicklung der Zweielektronenintegrale

Zur Entwicklung der Zweielektronenintegrale werden zunächst einige Beziehungen aufgelistet:

- Clebsch-Gordan-Koeffizienten [70, Gleichung 1.5-47]

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \sqrt{2J+1} (-1)^{j_2-j_1-M} \quad (\text{B.52})$$

- Integrale über drei Kugelflächenfunktionen [70, Gleichung 1.2-29]

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega Y_{\ell_1 m_1}^* Y_{\nu \alpha} Y_{\ell_2 m_2} &= (-1)^{m_2} \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\nu+1)}{4\pi}} \\ & * \begin{pmatrix} \ell_1 & \nu & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \nu & \ell_2 \\ -m_2 & \alpha & m_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

mit $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$

- Summenbeziehung zwischen $3j$ - und $6j$ -Symbolen [95, Gleichung C-33]

$$\begin{aligned} \sum_{M_1 M_2 M_3} (-1)^{J_1+J_2+J_3+M_1+M_2+M_3} & \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{pmatrix} \\ & * \begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

wegen der Eigenschaften der $3j$ -Symbole gilt:

$$M_1 - M_2 + m_3 = M_2 - M_3 + m_1 = M_3 - M_1 + m_2 = 0 ,$$

die Dreifachsumme ist deshalb beschränkt auf

$$M_3 , \quad M_2 = M_3 - m_1 , \quad M_1 = M_3 + M_2$$

– Identität zwischen $3j$ - und $6j$ -Symbolen [170, S. 519]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & \nu \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{\sqrt{(\ell_1+1)(\ell_2+1)}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \nu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & \nu \\ \ell_2 & \ell_1 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \quad (\text{B.55})$$

– Symmetrieeigenschaften der $3j$ -Symbole [70, Gleichung 1.5-58/59]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.56})$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \nu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell_1 & \nu & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{da} \quad \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \nu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$$

für $\ell_1 + \ell_2 + \nu = \text{ungerade}$.

Mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich die winkelabhängigen Integrale des Zweielektronenterms ausführen und zusammenfassen. Setzt man die Funktionsentwicklung, Gleichung (6.12), und die Operatorentwicklung in Kugelkoordinaten (2.4) ein ergibt sich der Ausdruck

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n_i \kappa_i m_j(i)}(1) \langle \psi_{n_k \kappa_k m_j(k)}(2) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \psi_{n_l \kappa_l m_j(l)}(2) \rangle_2 \psi_{n_j \kappa_j m_j(j)}(1) \rangle_1 \quad (\text{B.57}) \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^{\nu}}{r_2^{\nu+1}} \\ & * \left\{ P_{n_i \kappa_i}(r_1) P_{n_j \kappa_j}(r_1) \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \right] \right. \\ & \quad \left. + Q_{n_i \kappa_i}(r_1) Q_{n_j \kappa_j}(r_1) \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{-\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{-\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \right] \right\} \\ & * \left\{ P_{n_k \kappa_k}(r_2) P_{n_l \kappa_l}(r_2) \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{\kappa_k m_j(k)}^* \chi_{\kappa_l m_j(l)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 \right] \right. \\ & \quad \left. + Q_{n_k \kappa_k}(r_2) Q_{n_l \kappa_l}(r_2) \left[\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \chi_{-\kappa_k m_j(k)}^* \chi_{-\kappa_l m_j(l)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 \right] \right\}, \end{aligned}$$

dabei sind die Winkelkoordinaten von Teilchen 1 und 2 mit Ω_1 bzw. Ω_2 abgekürzt. Zunächst entwickeln wir eines der in eckigen Klammern stehenden Winkelintegrale. Mit der Definition der Symmetriefunktionen, Gleichung (B.16), erhalten wir

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi_{\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \\
&= \sum_{m_s} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega_1 Y_{\ell_i(m_j(i)-m_s)}^* Y_{\nu\alpha}^* Y_{\ell_j(m_j(j)-m_s)} \\
&\quad * \langle \ell_i \frac{1}{2} (m_j(i) - m_s) m_s \mid j_i m_j(i) \rangle \\
&\quad * \langle \ell_j \frac{1}{2} (m_j(j) - m_s) m_s \mid j_j m_j(j) \rangle .
\end{aligned}$$

Einsetzen der Definitionen für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten (B.52) und für die Integrale über drei Kugelflächenfunktionen (B.53) führt zu

$$\begin{aligned}
I &= \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} \sum_{m_s} \sqrt{(2\ell_i+1)(2\ell_j+1)} \begin{pmatrix} \ell_i & \nu & \ell_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{1-\ell_i-\ell_j-m_j(i)-m_s} \\
&\quad * \sqrt{(2j_i+1)(2j_j+1)} \begin{pmatrix} \ell_j & \nu & \ell_i \\ -(m_j(j)-m_s) & \alpha & (m_j(i)-m_s) \end{pmatrix} \\
&\quad * \begin{pmatrix} \ell_j & \frac{1}{2} & j_j \\ (m_j(j)-m_s) & m_s & -m_j(j) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_i & \frac{1}{2} & j_i \\ (m_j(i)-m_s) & m_s & -m_j(i) \end{pmatrix} .
\end{aligned}$$

Nach der Anwendung der Vertauschungsrelationen (B.56) und der Umformung des Vorzeichenterms

$$(-1)^{1-\ell_i-\ell_j-m_j(i)-m_s} = (-1)^{-m_j(j)+\frac{1}{2}} (-1)^{\frac{1}{2}+\ell_i+\ell_j+(m_j(i)-m_s)+(m_j(j)-m_s)-m_s}$$

kann die Summe über m_s analog zu Gleichung (B.54) ausgeführt werden

$$\begin{aligned}
I &= \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} \sum_{m_s} \sqrt{(2\ell_i+1)(2\ell_j+1)} \sqrt{(2j_i+1)(2j_j+1)} (-1)^{-m_j(j)+\frac{1}{2}} \\
&\quad * \begin{pmatrix} \ell_j & \ell_i & \nu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_j & j_i & \nu \\ -m_j(j) & m_j(i) & \alpha \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_j & j_i & \nu \\ \ell_i & \ell_j & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} .
\end{aligned}$$

Mit Hilfe von Gleichung (B.55) kann nun weiter zusammengefaßt werden

$$I = \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu \quad (\text{B.58})$$

$$\text{mit } d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu = \sqrt{(2j_i+1)(2j_j+1)} (-1)^{m_j(j)+\frac{1}{2}} \quad (\text{B.59})$$

$$\begin{pmatrix} j_j & \nu & j_i \\ -m_j(j) & \alpha & m_j(i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_j & \nu & j_i \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} .$$

Für das Integral über die Symmetriefunktionen mit dem Index $-\kappa$ erhalten wir denselben Ausdruck. Auf Grund der Eigenschaften des Integrals über

drei Kugelflächenfunktionen lassen sich für die Indizes ν und α die schon aus der nichtrelativistischen Formulierung bekannten Grenzen angeben

$$\nu = |\ell_j - \ell_i|, |\ell_j - \ell_i| + 2, \dots, \ell_j + \ell_i \quad , \quad \alpha = m_j(j) - m_j(i) \quad .$$

In Abhängigkeit von der Quantenzahlen j gelten damit die Grenzen

$$\begin{aligned} d_{j m_j, j' m'}^\nu \neq 0 \quad \text{für} \quad |j - j'| \leq \nu \leq j + j' & \quad (B.60) \\ j + j' + \nu = \textit{gerade} & \quad \text{für} \quad \text{sgn}(\kappa) \neq \text{sgn}(\kappa') \\ j + j' + \nu = \textit{ungerade} & \quad \text{für} \quad \text{sgn}(\kappa) = \text{sgn}(\kappa') \quad . \end{aligned}$$

Für die Integrale über den zweiten Koordinatensatz erhalten wir mit einer analogen Herleitung die Gleichung

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \chi_{\kappa_i m_j(i)}^* \chi_{\kappa_j m_j(j)} Y_{\nu\alpha}(\Omega_2) d\Omega_2 = \sqrt{\frac{2\nu+1}{4\pi}} d_{j_l m_j(l), j_k m_j(k)}^\nu \quad . \quad (B.61)$$

Mit diesen Entwicklungen läßt sich Gleichung (B.57) zusammenfassen

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n_i \kappa_i m_j(i)}(1) \langle \psi_{n_k \kappa_k m_j(k)}(2) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \psi_{n_l \kappa_l m_j(l)}(2) \rangle_2 \psi_{n_j \kappa_j m_j(j)}(1) \rangle_1 & (B.62) \\ & = \sum_\nu \left(\langle P_{n_i \kappa_i} \mid U_{kl}^\nu(r_1) \mid P_{n_j \kappa_j} \rangle_{r_1} + \langle Q_{n_i \kappa_i} \mid U_{kl}^\nu(r_1) \mid Q_{n_j \kappa_j} \rangle_{r_1} \right) \\ & \quad \delta_{(m_j(i)+m_j(k))(m_j(j)+m_j(l))} d_{j_i m_j(i), j_j m_j(j)}^\nu d_{j_l m_j(l), j_k m_j(k)}^\nu \end{aligned}$$

mit

$$U_{kl}^\nu(r_1) = \langle P_{n_k \kappa_k} \mid \frac{r_{<}^\nu}{r_{>^{\nu+1}}} \mid P_{n_l \kappa_l} \rangle_{r_2} + \langle Q_{n_k \kappa_k} \mid \frac{r_{<}^\nu}{r_{>^{\nu+1}}} \mid Q_{n_l \kappa_l} \rangle_{r_2} \quad , \quad (B.63)$$

der Index ν läuft in Schritten von 2 in den Grenzen

$$\nu_{min} = \max(|j_i - j_j|, |j_k - j_l|) \quad , \quad \nu_{max} = \min(j_i + j_j, j_k + j_l) \quad . \quad (B.64)$$

C. Beschreibung der MCSCF-Programme

C.1 Das Programm für Atome im feldfreien Raum

Mit dem Programm **atom** lassen sich numerische MCSCF-Wellenfunktionen für Mehr-Elektronen-Atome bzw. Ionen mit geschlossenen und offenen Schalen darstellen. Berechnet werden die Symmetriekoeffizienten und Slaterdeterminanten der CSF und für jede besetzte Schale die Schalenfunktionen P_i , die Erwartungswerte der Schalenenergie $\langle \varepsilon \rangle$, der kinetischen Energie $\langle t \rangle$, der Operatoren r^{-2} , r^{-1} , 1 , r , r^2 sowie der Cusp und $P_i(r) * r^{-(l_i+1)}$ für $r \rightarrow 0$. Zusätzlich werden die entsprechenden Erwartungswerte der Gesamtwellenfunktion sowie der Virialquotient $-\langle E \rangle / \langle T \rangle$ ermittelt.

Die Darstellung der CSF und die Berechnung der für die Aufsummierung der Potentiale und der Energie benötigten Strukturfaktoren wird in einem separaten Programmteil ausgeführt. Die Strukturfaktoren können in Dateien gespeichert bzw. aus Dateien eingelesen werden. Für die Auswahl der CSFs bestehen keine Einschränkungen.

Die Startfunktionen für die MCSCF-Iteration werden für besetzte Orbitale mit Hilfe des Green-Potentials [93], für korrelierende Orbitale mit dem modifizierten Modellpotential [94] erzeugt. Konvergenzkriterium für den MCSCF-Zyklus ist eine vom Benutzer vorgegebene untere Grenze für die Änderung der Gesamtenergie und des SCF-Gradienten. Zur Beschleunigung der SCF Konvergenz wird die kubische Interpolationsmethode nach Davidon [90] verwendet.

Zusätzliche Optionen:

- Die optimierten Funktionen können in Dateien gespeichert werden. Die gespeicherten Funktionen können unabhängig von den gewählten Gitterparametern erneut als Startfunktionen eingelesen werden. Dabei ist es auch möglich den Funktionsraum durch zusätzliche Funktionen zu vergrößern.
- Um bessere Startfunktionen zu erhalten, läßt sich vor der MCSCF-Rechnung eine SCF-Rechnung durchführen.
- Einzelne Schalenfunktionen können von der Optimierung ausgeschlossen werden (*frozen*).
- Die Zahl der Integrationspunkte kann kleiner gewählt werden als die Zahl der Gitterpunkte (Integration bis r_{max}).
- Mehrere Zustände können nach der *state-averaged* Methode gleichzeitig optimiert werden.
- CI- und SCF-Rechnungen können durchgeführt werden.

Programmstruktur

Das gesamte Programm ist in FORTRAN77 (Standard) geschrieben. Ausnahme bildet die Verwendung des *include*-Kommandos. Mit diesem Befehl wird die Datei *dstore.common* eingebunden, in der die Speichergröße deklariert wird. Das Programm arbeitet mit einer dynamischen Speicherverwaltung. Alle Felder zur Erzeugung und Abspeicherung der CSFs, sowie die von der Zahl der Schalenfunktionen und der Punkte abhängigen Felder und Vektoren im MCSCF-Programm werden in einem in dynamische Bereiche unterteilten Gesamtvektor abgelegt. Die Größe dieses Vektors wird in *dstore.common* festgelegt. Für das Programm wird folgende Struktur verwendet:

Eingabe

Start SCF-Routine (optional)

- ┌ Berechnen der Startfunktionen
- ├ Berechnen der SCF-Strukturfaktoren (Strukturfaktorteil)
- └ Berechnen von SCF-Startfunktionen (SCF-Schleife)

Start Strukturfaktorteil

- ┌ Eingabe (Strukturfaktorteil)
- ├ Einlesen der Kopplungssequenz, Erzeugen der CSFs
- ├ Erzeugen der CSFs mit einer vernichteten Schale
- ├ Berechnen der Zweielektronenstrukturfaktoren
- └ Berechnen der Einelektronenstrukturfaktoren

Start MCSCF-Routine

Potentiale, Ableitungen

Start CI-Schleife

- ┌ Berechnen der Hamilton-Matrix
- ├ Diagonalisieren
- ├ Berechnen der effektiven Strukturfaktoren
- ├ Start SCF-Schleife
 - ┌ Berechnen der Fock-Potentiale
 - ├ Berechnen der Multiplikatoren
 - ├ Lösen der Fock-Gleichungen
 - ├ Potentiale, Ableitungen
 - ├ → Rücksprung in die CI-Schleife
 - ├ Gradienten, Konvergenzbeschleunigung
 - └ Potentiale, Ableitungen
- └ Gradienten (mit CI-Ergebnis), Konvergenzbeschleunigung

Ausgabe

Die Programmstruktur wird in linearer Form wiedergegeben. Im Programm selber wird die CI-Schleife und die SCF-Schleife jeweils zweimal pro Iteration

durchlaufen, da zur Lösung der Fock-Gleichungen und zur Berechnung der Gradienten dieselbe Unterprogrammabfolge benötigt wird.

Eingabeparameter

Folgende Größen müssen als Eingabeparameter angegeben werden (voreingestellte Werte sind in eckigen Klammern [] angegeben).

1. *title* Titel des Laufes
2. *Z* ($\in \mathbb{R}$) Kernladung
3. *N* ($\in \mathbb{R}$) Zahl der Elektronen
4. *ipf* ($\in \mathbb{N}$) Eingabeflagge (siehe unten)
- pkf* ($\in \mathbb{N}$) Programmkontrollflagge
- opf* ($\in \mathbb{N}$) Ausgabeflagge
5. optional *ipf* = 1
 - mnp* ($\in \mathbb{N}$) Zahl der Gitterpunkte für das Intervall $r = [0; \infty]$, [800]
 - np* ($\in \mathbb{N}$) Zahl der Punkte über die integriert wird $np \leq mnp$, [800]
 - b* ($\in \mathbb{R}$) Skalierungsparameter für das verwendete Gitter, $[b = (0.85\sqrt{Z}^{-1} - 0.4)\sqrt{2}/\sqrt{Z - N + 2}]$, für $b = 0$ wird die Voreinstellung übernommen
6. optional *ipf* = 2
 - thres* ($\in \mathbb{R}$) Konvergenz-threshold, $[1 \cdot 10^{-12}]$
 Konvergenz bei $thres >$ Änderung der Energie
 $thres >$ Änderung des SCF-Gradienten
7. optional *ipf* = 4
 - itmci* ($\in \mathbb{N}$) Maximale Zahl der CI-Iterationen, [200]
 - itm scf* ($\in \mathbb{N}$) Maximale Zahl der SCF-Iterationen pro CI-Iteration, [1]
 - itmci* ($\in \mathbb{N}$) Maximale Zahl der inversen Iterationen, [15]
8. optional *ipf* = 64
 - dampc* ($\in \mathbb{R}$) Faktor zur Begrenzung der Iterationsschrittweite [1.0]
9. optional *pkf* = 32
 - wfout* Name der Ausgabedatei für die Schalenfunktionen

10. optional $pkf = 64$
wfin Name der Input-Datei für die Schalenfunktionen
11. optional $ipf = 1$
string Wird eine SCF-Rechnung als Startrechnung für die MCSCF-Rechnung durchgeführt muß an dieser Stelle die zusätzliche Angabe für diese Rechnung erfolgen:
 SCF-Schalenfunktionen
 SCF-Multiplikatoren
ncsf, opf2
 Kopplungssequenz
12. optional $ipf = 8$
string Angabe der Schalen (siehe unten)
 Voreinstellung: Die Orbitale werden nach der angegebenen Gesamtzahl der Elektronen für das Atom im Grundzustand nach dem Aufbauprinzip besetzt. Es wird immer eine Konfiguration mit höchstens einer offenen Schale erzeugt. Das Flag zum Einfrieren der Orbitale wird nicht gesetzt. (Nur für *closed shell* SCF-Rechnungen zu empfehlen.)
13. optional $ipf = 16$
string Angabe der nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren die Null gesetzt bzw. berechnet werden sollen (siehe unten)
 Voreinstellung: Alle nichtdiagonalen Multiplikatoren zwischen geschlossenen und offenen Schalen sowie zwischen zwei offenen Schalen werden berechnet, korrelierende Schalen werden wie offene behandelt.
14. optional $ipf = 32$
nstate Zahl der zu optimierenden Zustände, [1]
wt Gewichtungsfaktoren (*nstate* Werte)
15. *ncsf* ($\in \mathbb{N}$) Zahl der CSFs
16. *opf2* ($\in \mathbb{N}$) Programmkontrollflagge für den Strukturfaktorteil (siehe unten)

17. optional $opf2 = 16$, Angaben zur Abschätzung des benötigten Speichers

- $mxsd(1)$ ($\in \mathbb{N}$) Gemittelte Zahl der SD's pro CSF, [20]
 $mxsd(2)$ ($\in \mathbb{N}$) Max. Wert von $(2L + 1)(2S + 1)$ in der Kopplungssequenz, [36]
 $mxsd(3)$ ($\in \mathbb{N}$) Zahl der CSFs mit einer vernichteten Schalenfunktion, [maximal möglicher Wert: $nsh * ncsf$]
 $mxsd(4)$ ($\in \mathbb{N}$) Zahl der SD's mit einer vernichteten Schalenfunktion, [$mxsd(3) * mnsd$], mit $mnsd$ = wahrer Wert von $mxsd(1)$
 $mxsd(5)$ ($\in \mathbb{N}$) Zahl der SD's mit zwei vernichteten Schalenfunktionen, [$mnsd * ncfmx$], mit $ncfmx$ = maximale Zahl der CSFs mit einer vernichteten Schale
 $mxis$ ($\in \mathbb{N}$) Größe des Puffers für die IJ -Indizes, [500]
 $mxgs$ ($\in \mathbb{N}$) Größe des Puffers für die Strukturfaktoren, [500]
 $mxges$ ($\in \mathbb{N}$) Größe des Puffers für die effektiven Strukturfaktoren, [500]

Der voreingestellten Wert kann durch Eingabe einer Zahl ≤ 0 gewählt werden. Für $mxsd(2)$ muß der maximale Wert eingegeben werden. Die anderen Abschätzungen werden vom Programm, soweit der dynamische Speicher es zuläßt, ausreichend groß gewählt. Hier kann also die Voreinstellung übergeben werden.

18. optional $opf = 8, 32$

- $ccip$ Dateiname für die Eingabe und $ij\nu$ -Index
 $indf$ Dateiname für die IJ -Indizes
 $gamf$ Dateiname für die Strukturfaktoren
 $geff$ Dateiname für die effektiven Strukturfaktoren

Werden die Dateinamen nicht angegeben, führt ein Überlauf der Puffer für die Strukturfaktoren und die Indexvektoren zum Programmabbruch.

19. $string$ Kopplungssequenz (siehe unten)

Programmsteuerung

Die Funktionen des Programms können durch vier Flaggen gesteuert werden. Jeder Option ist ein Zahlenwert zugeordnet; den zu übergebenden Flaggenwert erhält man durch Addition dieser Werte. Soweit nicht anders angegeben, können die Optionen gleichzeitig benutzt werden.

1. ipf Eingabeflagge

- $ipf = 1$ Eingabe der Integrationsparameter mnp, np, b
 $ipf = 2$ Eingabe des Konvergenz-threshold $thres$

- $ipf = 4$ Eingabe der Zahl der Iterationen $itmci$, $itmscf$, $itminv$
- $ipf = 8$ Eingabe der Schalen und der Besetzungszahlen
- $ipf = 16$ Eingabe der nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren, die null gesetzt oder berechnet werden sollen
- $ipf = 32$ Eingabe für die *state-averaged* Rechnung
- $ipf = 64$ Eingabe des Dämpfungskoeffizienten $dampc$

2. pkf Programmkontrollflagge

- $pkf = 0$ Berechnen der Startfunktionen mit dem Green-Potential
- $pkf = 1$ Berechnen von SCF-Startfunktionen
- $pkf = 4$ SCF-Rechnung
- $pkf = 8$ CI-Rechnung
- $pkf = 16$ Nur Startfunktionen berechnen (mit Green-Potential)
- $pkf = 32$ Schalenfunktionen in Datei schreiben
- $pkf = 64$ Schalenfunktionen aus Datei lesen

3. opf Ausgabeflagge

- $opf = 1$ Ausgabe der Ergebnisse des Green-Potentials
- $opf = 2$ Ausgabe der Minima, Maxima und Knoten der Schalenfunktionen
- $opf = 4$ Ausgabe aller Punkte der Schalenfunktionen
- $opf = 8$ Ausgabe der MCSCF/CI-Ergebnisse
- $opf = 16$ Kurze Ausgabe für jede SCF/CI-Iteration
- $opf = 32$ Ausgabe für jede CI-Iteration
- $opf = 64$ Ausgabe für jede SCF/CI-Iteration

4. $opf2$ Kontrollflagge für das Strukturfaktorprogramm

- $opf2 = 1$ Ausgabe der erzeugten CSFs
- $opf2 = 2$ Ausgabe der erzeugten CSFs für alle M_L und M_S
- $opf2 = 4$ Ausgabe der berechneten Strukturfaktoren
- $opf2 = 8$ Abspeichern der Strukturfaktoren in Ausgabedateien
- $opf2 = 16$ Eingabe der Abschätzung für den benötigten Speicher
- $opf2 = 32$ Einlesen der Strukturfaktoren (keine Ausgabe möglich)

Eingabe der Schalen

Die Eingabe der Schalen erfolgt über eine Zeichenkette, die vom Programm zeilenweise (bis zu 78 Zeichen pro Zeile) eingelesen wird. Eine Zeile kann aus mehreren Blöcken der Form

$$k l ne [c k' l'] [*], \dots, \dots$$

bestehen. Dabei sind k die n -Quantenzahl der Schale, eingegeben als Zahl, l die l -Quantenzahl der Schale, eingegeben als Symbol (s,p,d,f,g,h,i,k,l,m) und ne

die Besetzungszahl der Schale, eingegeben als Zahl. Optional kann die Schale durch Angabe des Buchstabens 'c' als korrelierende Funktion gekennzeichnet werden. Dabei muß durch k' und l' (analog zu k und l) zusätzlich angegeben werden, welche Schale korreliert werden soll. Diese Information wird (nur) zur Berechnung der Startfunktionen mit dem modifizierten Modellpotential benötigt. Für korrelierende Schalen muß außerdem die Besetzungszahl auf Null gesetzt werden. Weiterhin kann die Schale durch Angabe des Symbols '*' vom Optimierungsverfahren ausgeschlossen werden.

Die Blöcke werden durch Kommata voneinander getrennt, der Block mit der letzten Schalenangabe wird mit dem Zeilenende 'return' abgeschlossen. Die Schaleninformation kann über mehrere Zeilen eingegeben werden, dazu muß der letzte Block vor dem Zeilenende mit einem Komma abgeschlossen werden, andere Zeilenumbrüche sind nicht erlaubt. In der Zeichenkette enthaltene Leerzeichen sowie in Apostroph stehender Text, 'Kommentar', werden vom Programm nicht interpretiert.

Die Schalen müssen nach aufsteigender ℓ -Quantenzahl geordnet angegeben werden, $l_i \leq l_j$ für $i < j$.

Beispiel: Xenon, 54 Elektronen, Grundzustand

```
1s2* , 2s2, 3s2, 4s2, 5s2, 2p6, 3p6, 4p6, 5p6,   '1s eingefroren'
3d10, 4d10                                       'Eingabeende'
```

Angabe der Multiplikatoren

Vom Programm werden automatisch alle nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren zwischen geschlossenen und offenen sowie zwischen zwei offenen Schalen berechnet (korrelierende Schalen werden wie offene behandelt). Sollen einige dieser Multiplikatoren null gesetzt werden bzw. andere berechnet werden müssen dies vom Benutzer angegeben werden. Die Information wird wie bei der Angabe der Schalen zeilenweise eingelesen (78 Zeichen pro Zeile) und blockweise interpretiert. Ein Block hat die Form

$$\pm k_1 l_1 k_2 l_2, \dots, \dots$$

Wobei k_1, k_2 die n -Quantenzahlen, Angabe als Zahl, und l_1, l_2 die ℓ -Quantenzahlen, Angabe als Symbol (s,p,d,f,g,h,i,k,l,m), der Schalen sind, zwischen denen der Multiplikator verändert werden soll. Durch Voransetzen des '+'-Zeichens wird der entsprechende Multiplikator berechnet, durch Voransetzen des '-'-Zeichens auf Null gesetzt.

Analog zu der Angabe der Schaleninformation können die Blöcke auf mehrere Zeilen verteilt und mit 'Kommentar' versehen werden.

Beispiel: Helium, 2 Elektronen, angeregter Zustand, $1s^1 2s^1, ^3P$

```
-1s 2s      'Multiplikator zwischen 1s und 2s wird null gesetzt'
```

Eingabe der Kopplungssequenz

Die Kopplungssequenz wird vom Programm als Zeichenkette (bis zu 78 Zeichen pro Zeile) zeilenweise eingelesen. Die Information wird durch einen Interpreter blockweise übersetzt und in das Programm übernommen. Dabei werden eingefügte Leerzeichen nicht beachtet. Ein Block hat die Form

$$(nl\ ne\ [, ML])\ M' L', \dots, \dots [ML\ mlst]\ [MS\ msst]$$

Die in runden Klammern stehende Zeichenkette erzeugt für alle möglichen M_L und M_S Werte CSFs im Zustand L, S mit ne Elektronen in der Schale mit den Quantenzahlen n, l . Dabei wird n als Zahl, l als Symbol ($s, p, d, f, g, h, i, k, l, m$) eingegeben.

Die Angabe des CSF-Zustandes für eine Schale (Ausdruck in eckigen Klammern) ist nur nötig, wenn 2 oder $4l$ Elektronen in der Schale gekoppelt werden, sie wird durch ein Komma abgetrennt. Die Multiplizität M ist dabei als Zahl, der L -Zustand L als Symbol ($S, P, D, F, G, H, I, K, L, M$) anzugeben.

Diese CSFs werden mit den CSFs der bisherigen Blöcke zum Zustand L_{CSF}, S_{CSF} gekoppelt. dabei werden wieder alle M_L und M_S Zustände erzeugt. Multiplizität M' und L -Zustand L' sind wie bei der Schale anzugeben.

Ist die gesamte CSF definiert, kann optional, durch Angabe der Buchstaben 'ML' und der Zahl $mlst$, der M_L -Wert sowie, durch Angabe der Buchstaben 'MS' und der Zahl $msst$, der M_S -Wert des LS -Zustandes spezifiziert werden. Unterbleibt die Angabe dieser Werte, wird die CSF mit maximalem M_L und M_S erzeugt.

Die einzelnen Blöcke werden durch Kommata voneinander getrennt, der letzte Block zur Kopplung des CSFs wird mit dem Zeilenende 'return' abgeschlossen. Die Kopplungsinformation für ein CSF kann über mehrere Zeilen gehen, dazu wird die Zeile nach dem Ende des Blocks mit einem Komma abgeschlossen, der Zeilenumbruch darf nicht innerhalb eines Blocks erfolgen. Die Kopplungssequenz kann kommentiert werden, Text der in Apostroph steht 'Kommentar', wird nicht interpretiert.

Beispiel: Kohlenstoff, 6 Elektronen, Erzeugung von zwei CSFs mit

$L=1$ und $S=1$

Schalenfunktionen: $n_1 = 1$ $l_1 = 0$
 $n_2 = 2$ $l_2 = 0$
 $n_3 = 2$ $l_3 = 1$
 $n_4 = 3$ $l_4 = 1$

Kopplungsstrings:

(1s 2) 1S, (2s 2) 1S, (2p 2, 3P) 3P '1. CSF, $1s^2, 2s^2, 2p^2$ '
(1s 2) 1S, (2s 2) 1S, (2p 1) 2P,
(3p 1, 2P) 3P '2. CSF, $1s^2, 2s^2, 2p^1, 3p^1$ '

Eingabedatei

Titel des Laufes					
<i>Z</i>	<i>N</i>	<i>ipf</i>	<i>pkf</i>	<i>opf</i>	
<i>mnf</i>	<i>np</i>	<i>b</i>			(optional, <i>ipf</i> = 1)
<i>thres</i>					(optional, <i>ipf</i> = 2)
<i>itmci</i>	<i>itmfcf</i>	<i>itminv</i>			(optional, <i>ipf</i> = 4)
<i>dampc</i>					(optional, <i>ipf</i> = 64)
<i>wfout</i>					(optional, <i>pkf</i> = 32)
<i>wfin</i>					(optional, <i>pkf</i> = 64)
<i>nstate</i>	<i>wt</i>				(optional, <i>ipf</i> = 32)
Angaben für die vorgezogene SCF-Rechnung					(optional, <i>pkf</i> = 1)
Schalen					(optional, <i>ipf</i> = 8)
Multiplikatoren					(optional, <i>ipf</i> = 16)
<i>ncsf</i>	<i>opf2</i>				
<i>mxsd(1)</i>	<i>mxsd(2)</i>	<i>mxsd(3)</i>	<i>mxsd(4)</i>	<i>mxsd(5)</i>	(optional <i>opf2</i> = 16)
<i>mxis</i>	<i>mxgs</i>	<i>mxges</i>			(optional <i>opf2</i> = 16)
<i>ccip</i>	<i>indf</i>	<i>gamf</i>	<i>geff</i>		(optional <i>opf2</i> = 8)
Kopplungssequenz					

C.2 Das Programm für Atome im elektrischen Feld

Das Programm für Atome im statischen elektrischen Feld hat dieselbe generelle Struktur und denselben Funktionsumfang wie das Programm für Atome in sphärischer Symmetrie. Änderungen ergeben sich bei der Eingabe. Nach der Angabe der Programmkontrollflaggen *ipf*, *pkf* und *opf* muß zusätzlich die Feldstärke (in a.u.) und die Zahl der Radialfunktionen pro Schale ℓ_{max} vorgegeben werden. Außerdem ändert sich die Angabe der Schalenfunktionen und der Lagrangeschen Multiplikatoren.

Eingabe der Schalen

Die Eingabe der Schalen erfolgt über eine Zeichenkette, die vom Programm zeilenweise (bis zu 78 Zeichen pro Zeile) eingelesen wird. Eine Zeile kann aus mehreren Blöcken der Form

$$k \ l \ \lambda \ ne \ [c \ k' \ l'] \ [*], \ \dots \ , \ \dots$$

bestehen. Dabei sind *k* die *n*-Quantenzahl der Schale, eingegeben als Zahl, *l* die ℓ -Quantenzahl der Schale (in sphärischer Symmetrie), eingegeben als Symbol (s,p,d,f,g,h,i,k,l,m), λ die λ -Quantenzahl, ebenfalls als Symbol, und *ne* die Besetzungszahl der Schale, eingegeben als Zahl. Optional kann die Schale durch Angabe des Buchstabens 'c' als korrelierende Funktion gekennzeichnet werden. Dabei muß durch *k'* und *l'* (analog zu *k* und *l*) zusätzlich angegeben werden, welche Schale (in sphärischer Symmetrie) korreliert werden

soll. Diese Information wird (nur) zur Berechnung der Startfunktionen mit dem modifizierten Modellpotential benötigt. Für korrelierende Schalen muß außerdem die Besetzungszahl auf Null gesetzt werden. Weiterhin kann die Schale durch Angabe des Symbols '*' vom Optimierungsverfahren ausgeschlossen werden.

Die Blöcke werden durch Kommata voneinander getrennt, der Block mit der letzten Schalenangabe wird mit dem Zeilenende 'return' abgeschlossen. Die Schaleninformation kann über mehrere Zeilen eingegeben werden, dazu muß der letzte Block vor dem Zeilenende mit einem Komma abgeschlossen werden, andere Zeilenumbrüche sind nicht erlaubt. In der Zeichenkette enthaltene Leerzeichen sowie in Apostroph stehender Text, 'Kommentar', werden vom Programm nicht interpretiert.

Die Schalen müssen nach aufsteigender λ -Quantenzahl geordnet angegeben werden, $\lambda_i \leq \lambda_j$ für $i < j$.

Beispiel: Neon, 10 Elektronen, Grundzustand

1ss2, 2ss2, 3ssc2s*, 2ps2, 2pp4 '3s korreliert 2s, eingefroren'

Angabe der Multiplikatoren

Vom Programm werden automatisch alle nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren zwischen geschlossenen und offenen sowie zwischen zwei offenen Schalen berechnet (korrelierende Schalen werden wie offene behandelt). Sollen einige dieser Multiplikatoren null gesetzt werden bzw. andere berechnet werden müssen dies vom Benutzer angegeben werden. Die Information wird wie bei der Angabe der Schalen zeilenweise eingelesen (78 Zeichen pro Zeile) und blockweise interpretiert. Ein Block hat die Form

$$\pm k_1 l_1 \lambda_1 k_2 l_2 \lambda_2, \dots, \dots$$

Wobei k_1, k_2 die n -Quantenzahlen, Angabe als Zahl, l_1, l_2 die ℓ -Quantenzahlen (in sphärischer Symmetrie), Angabe als Symbol (s,p,d,f,g,h,i,k,l,m), und λ_1, λ_2 die λ -Quantenzahlen, ebenfalls als Symbol, der Schalen sind, zwischen denen der Multiplikator verändert werden soll. Durch Voransetzen des '+'-Zeichens wird der entsprechende Multiplikator berechnet, durch Voransetzen des '-'-Zeichens auf Null gesetzt.

Analog zu der Angabe der Schaleninformation können die Blöcke auf mehrere Zeilen verteilt und mit 'Kommentar' versehen werden.

Beispiel: Helium, 2 Elektronen, angeregter Zustand, $1s^1 2s^1, ^3P$

-1ss 2ss 'Multiplikator zwischen 1s und 2s wird null gesetzt'

Literaturverzeichnis

- [1] W. Heisenberg. *Der Teil und das Ganze*, S. 55. (DTV, München, BRD, 1991).
- [2] E. Schrödinger. *Ann. Physik* **79**, 361, 489, 734 (1926).
- [3] E. Schrödinger. *Ann. Physik* **80**, 437 (1926).
- [4] E. Schrödinger. *Ann. Physik* **81**, 109 (1926).
- [5] P. A. M. Dirac. *Proc. Roy. Soc. London A* **117**, 610 (1928).
- [6] P. A. M. Dirac. *Proc. Roy. Soc. London A* **118**, 351 (1928).
- [7] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89, 111 (1928).
- [8] V. Fock. *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [9] V. Fock. *Z. Physik* **62**, 795 (1930).
- [10] D. R. Hartree und W. Hartree. *Proc. Roy. Soc.* **A149**, 210 (1935).
- [11] D. R. Hartree und W. R. Hartree. *Proc. R. Soc. A* **157**, 490 (1936).
- [12] D. R. Hartree. *The Calculation of Atomic Structures*. (John Wiley and Sons, New York, USA, 2957).
- [13] J. C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*, Band 1 und 2. (McGraw-Hill, New York, USA, 1960).
- [14] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [15] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [16] J. Frenkel. *Wave Mechanics*, Band 2, Advanced General Theory. (Clarendon Press, Oxford, UK, 1934).
- [17] D. R. Hartree, W. R. Hartree und B. Swirles. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A 238**, 229 (1939).
- [18] A. P. Jucys. *Adv. Chem. Phys.* **14**, 191 (1969).
- [19] J. Hinze. *J. Chem. Phys.* **59**, 6424 (1973).

- [20] R. McWeeny und B. T. Sutcliffe. *Comput. Phys. Rep.* **2**, 217 (1985).
- [21] J. H. Detrich und A. C. Wahl. In *Recent Developments and Applications of Multiconfigurational Hartree-Fock Methods*. (NRCC Proc. Nr. 10, Report LBL-12157, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, USA, 1981).
- [22] H.-J. Werner. Direct MCSCF and MCSCF-CI Methods. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, USA, 1987.
- [23] R. Shepard. The MCSCF Method. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, USA, 1987.
- [24] B. O. Roos. The CASSCF Method. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, USA, 1987.
- [25] G. Racah. *Phys. Rev.* **61**, 186 (1942).
- [26] G. Racah. *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).
- [27] G. Racah. *Phys. Rev.* **63**, 367 (1943).
- [28] G. Racah. *Phys. Rev.* **76**, 1352 (1949).
- [29] A. Hibbert. *Comp. Phys. Comm.* **1**, 359 (1969).
- [30] A. Hibbert. *Comp. Phys. Comm.* **2**, 180 (1971).
- [31] I. P. Grant. *Comp. Phys. Comm.* **5**, 263 (1973).
- [32] J. P. Desclaux. *Comp. Phys. Comm.* **9**, 31 (1975).
- [33] C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock Method for Atoms*. (John Wiley and Sons, New York, USA, 1971).
- [34] C. Froese Fischer. *J. Comp. Phys.* **10**, 211 (1972).
- [35] C. Froese Fischer. *J. Comp. Phys.* **27**, 221 (1978).
- [36] C. Froese Fischer. *Comp. Phys. Comm.* **64**, 369 (1991).
- [37] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayers und N. C. Pyper. *Comp. Phys. Comm.* **21**, 207 (1980).
- [38] K. G. Dyall, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia und E. P. Plummer. *Comp. Phys. Comm.* **55**, 425 (1989).

-
- [39] I. P. Grant. *Advan. At. Mol. Phys.* **32**, 169 (1994).
- [40] F. Tobin und J. Hinze. *J. Chem. Phys.* **70**, 1751 (1979).
- [41] T. Voegel, J. Hinze und F. Tobin. *J. Chem. Phys.* **70**, 1107 (1979).
- [42] F. Biegler-König und J. Hinze. *J. Comp. Phys.* **67**, 290 (1986).
- [43] J. Hinze und F. Biegler-König. Numerical relativistic and non-relativistic MCSCF for Atoms and Molecules. In *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, herausgegeben von R. Carbo und M. Klobukowski, Nummer 70 in studies in physical and theoretical chemistry, S. 405. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1990.
- [44] T. M. Miller und B. Bederson. *Adv. At. Mol. Phys.* **13**, 1 (1977).
- [45] T. M. Miller und B. Bederson. *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).
- [46] D. P. Shelton und E. J. Rice. *Chem. Rev.* **94**, 3 (1994).
- [47] A. Dalgarno. *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 282 (1959).
- [48] S. Kaneko. *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1600 (1959).
- [49] H. D. Cohen und C. C. J. Roothaan. *J. Chem. Phys.* **43**, S34 (1965).
- [50] H.-J. Werner und W. Meyer. *Phys. Rev. A* **13**, 13 (1976).
- [51] E. A. Reinsch und W. Meyer. *Phys. Rev. A* **14**, 915 (1976).
- [52] W. R. Johnson, D. Kolb und K.-N. Huang. *At. Data. Nucl. Data Tables* **28**, 333 (1983).
- [53] T. M. Miller. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Kapitel E, S. E-66. (CRC Press, Boca Raton, USA, 1993).
- [54] E. Polack, E. J. Robinson und B. Bederson. *Phys. Rev.* **131A**, 1210 (1964).
- [55] E. J. Robinson, J. Levine und B. Bederson. *Phys. Rev.* **146**, 95 (1966).
- [56] J. Levine, R. J. Celotta und B. Bederson. *Phys. Rev.* **171**, 31 (1968).
- [57] M. A. Player und P. G. H. Sandars. *Phys. Lett.* **A30**, 475 (1969).
- [58] R. W. Schmieder, A. Lurio und W. Happer. *Phys. Rev. A* **3**, 1209 (1971).
- [59] R. W. Molof, H. L. Schwartz, T. M. Miller und B. Bederson. *Phys Rev A* **10**, 1131 (1974).

- [60] D. A. Crosby und J. C. Zorn. Phys. Rev. A **16**, 488 (1977).
- [61] K. T. Chung und R. P. Hurst. Phys. Rev. **152**, 35 (1977).
- [62] R. Sklarew und J. Callaway. Phys. Lett. **25A**, 177 (1967).
- [63] G. A. Victor, A. Dalgarno und A. J. Taylor. J. Phys. B **1**, 13 (1968).
- [64] J. S. Sims, S. Hagstrom und J. R. Rumble Jr. Phys. Rev. A **14**, 576 (1976).
- [65] R. M. Glover und F. Weinhold. J. Chem. Phys. **66**, 185 (1977).
- [66] K. T. Chung. Phys. Rev. A **15**, 1347 (1977).
- [67] D. R. Beck und C. A. Nicolaides. Chem. Phys. Lett. **49**, 357 (1977).
- [68] M. E. Rosenkrantz, W. J. Stevens, M. Krauss und D. D. Konowalow. Chem. Phys. **72**, 2525 (1980).
- [69] H. Friedrich. *Theoretische Atomphysik*. (Springer-Verlag, Berlin, BRD, 1990).
- [70] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. (Academic Press, New York, USA, 1978).
- [71] E. U. Condon und G. H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. (Cambridge UP, Cambridge, UK, 1953).
- [72] E. U. Condon und H. Odabasi. *Atomic Structure*. (Cambridge UP, Cambridge, UK, 1980).
- [73] H.-J. Glaeske, J. Reinhold und P. Volkmer. *Quantenchemie*, Band 5. (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, GDR, 1986).
- [74] J. H. Wilkinson. *The Algebraic Eigenvalue Problem*. (Clarendon Press, Oxford, UK, 1965).
- [75] A. Dubrulle. Num. Math. **15**, 450 (1970).
- [76] R. S. Martin und J. H. Wilkinson. Num. Math. **12**, 377 (1968).
- [77] K. K. Docken und J. Hinze. J. Chem. Phys. **57**, 4928 (1972).
- [78] H. Volkmer. *Multiparameter Eigenvalue Problems and Expansion Theorems*. (Springer Verlag, Berlin, BRD, 1988).
- [79] F. V. Atkinson. *Multiparameter Eigenvalue Problems*. (Academic Press, New York, USA, 1982).

-
- [80] G. H. Bunge, J. A. Barientos und A. V. Bunge. *At. Data Nucl. Data Tables* **53**, 113 (1993).
- [81] L. F. Richardson. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **210**, 307 (1910).
- [82] C. Froese Fischer. *Comp. Phys. Comm.* **2**, 124 (1971).
- [83] J. Hinze. *The Self Consistent Field Method*. unveröffentlicht, 1991.
- [84] T. Kato. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [85] M. Abramowitz und I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. (National Bureau of Standards, 1964).
- [86] B. Noumeroff. *Publ. Observatoire Astrophys. Central Russ.* **2**, 188 (1923).
- [87] J. Stoer und R. Burlisch. *Einführung in die numerische Mathematik*. (Springer-Verlag, New York, USA, 1973).
- [88] Numerical Algebra Group. *NAG FORTRAN Library Manual, Mark 9*, 1982.
- [89] G. H. Golub und C.F. Van Loan. *Matrix Computations*. (North Oxford Academic Publishing, Oxford, UK, 1983).
- [90] G. R. Walsh. *Methods of Optimisation*. (John Wiley and Sons, London, UK, 1975).
- [91] A. E. S. Green, R. H. Garvey und C. H. Jackman. *Intern. J. Quant. Chem. Symp.* **9**, 43 (1975).
- [92] J. N. Bass, A. E. S. Green und J. H. Wood. *Adv. Quantum Chem.* **7**, 263 (1973).
- [93] R. H. Garvey, C. H. Jackman und A. E. S. Green. *Phys. Rev. A* **12**, 1144 (1975).
- [94] J. Hinze. *Modifiziertes Modellpotential für CI-Funktionen*. Private Mitteilung, 1993.
- [95] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, Band I und II. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, 5. Auflage, 1975).
- [96] L. Zülicke. *Quantenchemie*, Band 2. (Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, BRD, 1985).
- [97] H. A. Bethe und E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems*. In *Handbuch der Physik*, herausgegeben von S. Flügge. Springer-Verlag, Berlin, BRD, 1957.

- [98] I. P. Grant. *Advan. At. Mol. Phys.* **19**, 747 (1970).
- [99] C. Froese Fischer. *Atomic Data* **4**, 301 (1972).
- [100] C. L. Pekeris. *Phys. Rev.* **112**, 1649 (1958).
- [101] J. Ackermann. *Phys. Rev. A* **52**, 1968 (1995).
- [102] J. Stiehler. *Numerische SCF-Wellenfunktionen für Atome*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, Bielefeld, 1992.
- [103] H.-J. Werner und P. J. Knowles. *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [104] P. J. Knowles und H.-J. Werner. *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [105] T. Döhning, J. Stiehler, N. Böwering und U. Heinzmann. *J. Phys. B* **27**, L663 (1994).
- [106] T. Döhning. *Das laserinduzierte Plasma – eine Röntgenlichtquelle*. Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Bielefeld, 1993.
- [107] B. C. Fawcett und R. W. Hayes. *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 623 (1975).
- [108] V. Kaufmann, J. Sugar und W. L. Rowan. *J. Opt. Soc. Am.* **B 6**, 142 (1989).
- [109] T. Shirai, Y. Funatake, K. Mori, J. Sugar, W. L. Wiese und Y. Nakai. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 127 (1990).
- [110] T. Shirai, T. Nagakaki, Y. Nakai, J. Sugar, K. Ishi und K. Mori. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 1 (1991).
- [111] C. E. Moore. *Atomic Energy Levels*, Band I-III. (Natl. Bur. Stand., Washington DC, USA, 1959).
- [112] J. O. Ekberg. *Phys. Scr.* **23**, 7 (1981).
- [113] A. N. Ryabtsev und A. A. Ramonas. *Opt. Spec.* **49**, 143 (1981).
- [114] A. J. J. Raassen. *Physica* **100 C**, 404 (1980).
- [115] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teulosky und W. T. Vetterling. *Numerical recipes*. (Cambridge University Press, New York, USA, 1989).
- [116] E. A. Reinsch und W. Meyer. Polarisierbarkeiten der Atome Zn bis Kr. private communication, 1994.
- [117] J. Thorhallsson, C. Fisk und S. Fraga. *Theor. Chim. Acta* **10**, 388 (1968).

-
- [118] A. Dalgarno und A. E. Kingston. Proc. Phys. Soc. (London) **259 A**, 424 (1961).
- [119] J. E. Rice, P. R. Taylor T. J. Lee und J. Almlöv. J. Chem. Phys. **94**, 4972 (1991).
- [120] J. S. Sims und S. Hagstrom. Phys. Rev. A **4**, 908 (1971).
- [121] G. Maroulis und A. J. Thakkar. J. Phys. B **21**, 3819 (1988).
- [122] D. M. Bishop und J. Pipin. J. Chem. Phys. **91**, 3549 (1989).
- [123] R. E. Sitter Jr. und R. P. Hurst. Phys. Rev. A **5**, 5 (1972).
- [124] G. Figari, G. F. Musso und V. Magnasco. Mol. Phys. **50**, 1173 (1983).
- [125] A. J. Thakkar. J. Chem. Phys. **75**, 4496 (1981).
- [126] A. D. Buckingham und P. G. Hibbard. Symp. Farad. Soc. **2**, 41 (1968).
- [127] N. El-Bakali Kassimi und A. J. Thakkar. Phys. Rev. A **50**, 2948 (1994).
- [128] P. Fuentealba und O. Reyes. J. Phys. B. **26**, 2245 (1993).
- [129] G. Maroulis und D. M. Bishop. J. Phys. B **19**, 369 (1986).
- [130] J. Pipin und D. M. Bishop. Phys. Rev. A **45**, 2736 (1992).
- [131] G. Maroulis und A. J. Thakkar. J. Phys. B **22**, 2439 (1989).
- [132] G. E. Chamberlain und J. C. Zorn. Phys. Rev. **129**, 677 (1963).
- [133] W. Müller, J. Flesch und W. Meyer. J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).
- [134] G. D. Zeiss und W. J. Meath. Mol. Phys. **33**, 1155 (1977).
- [135] T. Pluta und H. A. Kurtz. Chem. Phys. Lett. **189**, 255 (1992).
- [136] A. J. Thakkar. Phys. Rev. A **40**, 1130 (1989).
- [137] P. Fuentealba, L. von Szentepaly, H. Preuss und H. Stoll. J. Phys. B. **18**, 1287 (1985).
- [138] K. D. Sen und D. C. Schmidt. Int. J. Quant. Chem. **19**, 373 (1981).
- [139] F. Maeder und W. Kutzelnigg. Chem. Phys. **42**, 95 (1979).
- [140] J. S. Sims und J. R. Rumble Jr. Phys. Rev. A **8**, 2231 (1973).
- [141] W. C. Stevens und F. P. Billingsley II. Phys. Rev. A **8**, 2236 (1972).

- [142] K. Andersson und A. J. Sadlej. Phys. Rev. A **46**, 2356 (1992).
- [143] K. Schröder, V. Staemmler, V. Smith, M. D. Fowler und R. Jaquet. J. Phys. B **24**, 2487 (1991).
- [144] R. D. Alpher und D. R. White. Phys. Fluids **2**, 153 (1959).
- [145] R. Jaquet, V. Staemmler, M. D. Smith und D. R. Fowler. J. Phys. B. **25**, 285 (1992).
- [146] J. E. Rice G. E. Scuseria, T. J. Lee, P. R. Taylor und J. Almlöv. Chem. Phys. Lett. **191**, 23 (1992).
- [147] O. Christiansen und P. Jørgensen. Chem. Phys. Lett. **207**, 367 (1993).
- [148] G. Maroulis und A. J. Thakkar. Chem. Phys. Lett. **156**, 87 (1989).
- [149] A. Kumar und W. J. Meath. Can. J. Chem. **63**, 1616 (1985).
- [150] W. D. Hall und J. C. Zorn. Phys. Rev. A **10**, 1141 (1974).
- [151] M. A. Castro und S. Canuto. J. Phys. Lett. **176**, 105 (1993).
- [152] E. F. Archibong und A. J. Thakkar. Phys. Rev. A **44**, 5478 (1991).
- [153] H. Partridge, C. W. Bauschlicher Jr., L. G. M. Pettersson, A. D. McLean, D. Liu, M. Yoshimine und A. Komornicki. J. Chem. Phys. **92**, 5377 (1990).
- [154] P. Milani, I. Moullet und W. A. de Heer. Phys. Rev. A **42**, 5150 (1990).
- [155] R. P. McEachran, A. D. Stauffer und S. Greita. J. Phys. B **12**, 3119 (1979).
- [156] R. Glass. J. Phys. B **20**, 4649 (1987).
- [157] T. M. Miller und B. Bederson. Phys. Rev. A **14**, 1572 (1976).
- [158] V. Magnasco und G. Figari. Chem. Phys. Lett. **111**, 539 (1984).
- [159] R. Szymtkowski. *Positron scattering by closed shell atoms in the relativistic polarized orbital method*. Dissertation, University of Gdańsk, Gdańsk, Poland, 1993.
- [160] G. S. Chandler und R. Glass. J. Phys. B **20**, 1 (1987).
- [161] R. R. Teachout und R. T. Pack. At. Data **3**, 195 (1971).
- [162] G. Maroulis und A. J. Thakkar. J. Chem. Phys. **89**, 7320 (1988).

-
- [163] A. Hibbert, K. L. Bell und K. A. Berrington. *J. Phys. B* **20**, L349 (1987).
- [164] S. Carusotto, E. Iacopini, E. Polacco, F. Scuri, G. Stefanini und E. Zavatini. *Nuova Cimento D* **5**, 328 (1985).
- [165] A. D. Buckingham und D. A. Dunmur. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1176 (1968).
- [166] H. P. Roy und A. K. Bhattacharya. *Mol. Phys.* **31**, 649 (1976).
- [167] D. P. Shelton und E. A. Donley. *Chem. Phys. Lett.* **195**, 591 (1992).
- [168] D. P. Chong und S. R. Langhoff. *J. Chem. Phys.* **93**, 570 (1990).
- [169] D. P. Shelton. *Phys. Rev. A* **42**, 7578 (1990).
- [170] A. deShalit und I. Talmi. *Nuclear Shell Theory*. (Academic Press, New York, USA, 1963).

Veröffentlichungen aus dem Inhalt dieser Arbeit:

T. Döhning, J. Stiehler, N. Böwering und U. Heinzmann, *Soft x-ray spektrum of a laser-produced gallium plasma*, J. Phys. B **27**, L663 – L669 (1994)

J. Stiehler und J. Hinze, *The calculation of polarizabilities and hyperpolarizabilities for atoms He to Kr with a numerical RHF method*, J. Phys. B **28**, 4055 – 4071 (1995)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter der Leitung von Herrn Prof. J. Hinze PhD. angefertigt, dem ich für die Einführung in die Materie und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit aufrichtig danke.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. A. Alijah und Herrn Dr. D. Andrae für die stete Diskussionsbereitschaft und für die Lektüre des Manuskriptes.

Herrn U. Welz danke ich für die Unterstützung im Umgang mit der Rechneranlage und dem Textverarbeitungssystem.

Ferner danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute und kollegiale Arbeitsklima, das wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Theorie relativistischer Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente*.

Frau Dr. P. Westerteicher danke ich für Ihre Hilfe und Ihre Geduld.