Untersuchung von Wechselwirkungsintegralen in ultrakalten Gasen

BACHELORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science
(B. Sc.)
im Fach Physik



eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Institut für Physik
Humboldt-Universität zu Berlin

von

Paul Winter

geboren am 14.01.1996 in Berlin

Gutachter:

1. *Prof. Dr. Alejandro Saenz*
2. *Prof. Dr. Kurt Busch*

eingereicht am: *23. Januar 2018*

Zusammenfassung

Für eine quantenmechanische Konfigurationswechselwirkungsrechnung eines $^7Li_2$-Systems im Regime von ultrakalten Gasen wird ein Algorithmus zur Berechnung von sechsdimensionalen Wechselwirkungsintegralen, vorgestellt in [Silkowski, Lesiuk, Moszynski, J. Chem Phys. **142**, 124102 (2015)] für Elektronenstrukturrechnungen von Molekülen, präsentiert und geprüft. Dabei werden als Ansatz kartesische Gauß-Funktionen zur Entwicklung der Wellenfunktion genutzt. Im Gegensatz zur Elektronenstrukturrechnung wird nun kein Coulomb-Potential, sondern ein effektives (numerisches) Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen angenommen. Dieses wird mit dem Lennard-Jones-Potential und dem Morse-Potential angenähert. Im Rahmen des Algorithmus werden die Wechselwirkungsintegrale auf eindimensionale Basisintegrale zurückgeführt und für beide Näherungsfunktionen gelöst und diskutiert. Dabei muss aufgrund der Divergenz des Lennard-Jones-Potentials im Ursprung auf ein Renormierungsschema zurückgegriffen werden. Abschließend wird eine Implementierung des Schemas erläutert und für einfache Fälle getestet und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theorie **5**
2.1 System 5
2.2 Konfigurationswechselwirkungsrechnung 6
2.3 Methodik 7
2.3.1 Ansatz 7
2.3.2 Berechnung von Zweiteilchenintegralen 8
2.3.3 Berechnung der $\Pi_\lambda^\pm$-Basisintegrale 17

3 Implementierung **27**
3.1 Integralberechnung mit `gto_int` 27
3.1.1 S-Integrale mit `int_S_sub` 29
3.1.2 Rekursive Funktion `H_rec` 31
3.1.3 Subroutine `sum_R_sub` 32
3.1.4 Subroutine `sum_E_sub` 34
3.1.5 Weitere mathematische Funktionen 34
3.2 Genauigkeitstests 35
3.2.1 Normberechnung ($f_{12} \equiv 1$) 35
3.2.2 Reguläres Wechselwirkungspotential ($f_{12} = r_{12}^2$) 44
3.2.3 Renormierungsschema 47
3.3 Optimierungsvorschläge 49

4 Zusammenfassung und Ausblick **51**

A Schlegel-Koeffizienten und Kugelflächenfunktionen **57**

B Ergänzung zum $T_1^\pm$-Integral **61**

C Abstandsvariation **63**

D Ergänzungen zum Spezialfall Q=0 **65**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Dargestellt ist ein numerisches Wechselwirkungspotential eines angeregten Triplettzustandes des ^{7}Li^{7}Li Systems. Im Ausschnitt ist das Verhalten des Potentials für große Abstände dargestellt. 6

2.2 Eindimensionales Beispiel für das Produkt zweier beliebiger Gauß-Funktionen G_i (vgl. Gl. (2.10)). Die Lage des neuen Maximums ergibt sich durch Gl. (2.21). 9

2.3 Es ist das Morse-Potential aus Gl. (2.59) mit fixierten Parametern $D_e = 0{,}002\ E_h$ und $R_m = 7{,}5\ a_0$ für verschiedenen Exponenten a_{st} im Bereich von 0,5 bis 5,0 a_0^{-1} dargestellt. 19

2.4 Dargestellt ist ein numerisches Potential (blau, Kreuze) eines angeregten Tripletzustandes des ^{7}Li^{7}Li Systems und zwei Näherungsfunktionen: das Morse-Potential (grün) und das Lennard-Jones-Potential (rot). Im Ausschnitt sieht man das Verhalten für größere Abstände. Für die Parameter D_e (Dissoziationsenergie) und R_m (Lage des Minimuns) ist der Tiefpunkt der numerischen Kurve benutzt worden. Der Exponent des MRPs wurde zu $a_{\mathrm{st}} = 0{,}45\ a_0^{-1}$ gewählt. 25

3.1 Programmablaufplan der Subroutine `gto_int`. Gestrichelte Linien markieren noch ausstehende Programmteile. 29

3.2 Programmablaufplan der Subroutine `int_S_sub` zur Berechnung der Integrale aus Gl. (2.69) mit der Möglichkeit der Nutzung des Renormierungsschemas in Abschnitt 2.3.3. Dick markiert ist der Pfad ohne Nutzung einer Renormierung für $\beta \neq 0$ (aktueller Standard Pfad). . . 30

3.3 Programmablaufplan der rekursiven Funktion `H_rec` unter Verwendung der Rekursionsrelation (2.40) und der Gl. (2.41). Pfade, die auf den Start zurückführen, bedeuten einen rekursiven Aufruf mit veränderten Input. Der dick markierte Pfad zeigt die Rekursionsschleife. . . 31

3.4 Programmablaufplan der Subroutine `sum_R_sub`. Die erste Schleife geht über alle Einträge von R, die zweite Schleife summiert über ℓ, vergleiche dazu Gl. (3.5). Die Summen über k und m sind in den blauen Blöcken rechts zusammengefasst. 33

3.5 Laufzeit von `gto_int` in Abhängigkeit des Parameters A_x bei der Normberechnung zu den Orbitalen (0,0,1) und (0,0,0) und den Exponenten $a = c = 0{,}001$. Jeder Punkt wurde analog zu den in Tabelle 3.2 beschriebenen Verfahren gemessen. 39

3.6 Schematische Darstellung der quadratischen Näherung und des dazugehörigen Grundzustandes 40

3.7 (a) Vergleich der Ergebnisse der `gto_int`- und der NAG-Routine für verschiedene Werte des Abstandsparameters A_x, wobei die Orbitale (1,0,0) mit dem Exponenten $a = 0{,}001$ und (0,0,0) mit dem Exponenten $c = 0{,}001$ betrachtet worden sind. Zusätzlich ist eine quadratische Funktion dargestellt. (b) Relative Abweichung zwischen I_{NAG} und $I_{\mathrm{gto_int}}$ 45
3.8 Vergleich der Integralwerte der `gto_int`- und der NAG-Routine für unterschiedlichen Exponenten c bei konstanten $a = 0{,}001$, $A_x = 101$ und $\mathbf{C}$=$\mathbf{0}$. 46
3.9 Konvergenzverhalten der Rekursion (2.88) zur Berechnung von $T_s^+(x)$ für verschiedene Startindices $s_{\max}$ am Beispiel $s = 7$ und $x = \{0{,}004,\ 0{,}009,\ 0{,}01\}$. 48

D.1 Schematische Darstellung zur Berechnung der rekursiven Ableitung nach Gl. (D.4) zur Veranschaulichung der analytischen Vorschrift in Gl. (D.2) am Beispiel $\nu = 4$ und $n = 3$. Der senkrecht nach unten zeigende Pfeile spiegelt den zweiten Term in Gl. (2.46) wider, der schief nach rechts unten zeigende Pfeile steht für den ersten von n abhängigen Term. 66

Tabellenverzeichnis

2.1 Zusammenhänge und Wertebereiche zentraler Indices 17

3.1 Genauigkeitstest der Integralberechnung durch die Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Orbitale durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) und der numerischen NAG-Berechnung (I_{NAG}) durch die Routine `D01FCF` mit $A_x = 1$ und $a = c = 0{,}001$. l gibt die Summe aller Orbitalindices an. 37
3.2 Laufzeiten von `gto_int` für verschiedene Orbitale. 38
3.3 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Zentren der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) am Beispiel des (1,0,0)-Orbitals. Eine kleinschrittigere Tabelle ist im Anhang C gegeben. 38
3.4 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten c der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $a = 0{,}001$ und $A_x = 1$. 41
3.5 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten a der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $c = 0{,}001$ und $A_x = 1$. 42
3.6 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten a der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $c = 0{,}001$ und $A_x = 201$. 43
3.7 Genauigkeitstest der Integralberechnung der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Orbitale der GTOs für ein quadratischen Wechselwirkungspotential im Vergleich mit der numerischen NAG-Routine mit Konstanten $c = a = 0{,}001$ und $A_x = 1$. ACC gibt die intern abgeschätzte Genauigkeit des Integralwertes der NAG-Routine (I_{NAG}) an. 44

C.1 Genauigkeitstest der Subroutine `gto_int` zu verschiedenen Abständen am Beispiel des Orbitals (0,0,1) mit a=c=0,001 und dem analytischen Ergebnis I_{Norm} =9,6894614625937E+11 . Vergleiche mit dem Abschnitt 3.2.1. 63

Kapitel 1

Einleitung

Bose-Einstein-Kondensate (englisch *Bose-Einstein-Condensate*, kurz BEC) sind makroskopische Quantenobjekte. Sie werden aus ultrakalten, das bedeutet mit Lasern auf Mikro- bis Nanokelvin abgekühlte, bosonischen und neutralen Atome gebildet, die überwiegend den Grundzustand des quantenmechanischen Systems besiedeln. Nach der experimentellen Realisierung 1995 [6, 10, 9] und dem anschließenden Nobelpreis für Eric A. Cornell, Carl E. Wieman und Wolfgang Ketterle 2001 [3] eröffnen sich neue Forschungsgebiete in der Atom- und Molekülphysik sowie der Quantenoptik. Inzwischen werden ultrakalte Gase nicht nur aus bosonischen Atomen, sondern auch aus fermionischen und Atomen unterschiedlicher Sorten gebildet. Seit 2011 ist es möglich auch einzelne Atome zu kontrollieren und zu untersuchen [24]. Des Weiteren ist es möglich, ultrakalte Gase auch in optischen Gittern zu halten und damit Festkörper zu simulieren. Zukünftig sind sie in vielen Anwendungsbereichen vorstellbar. Vorhanden sind bereits Ansätze für Quantencomputer [23], Quantensimulatoren und Quantensensoren [18]. Letztere versprechen äußerst präzise Messungen auf der Skala einzelner Atome. Um diese Messungen zu realisieren, bedarf es auch theoretische Grundlagen und präzise Vorhersagen.

Werden ultrakalte Gase in optischen Dipolfallen gehalten, wie es in der Arbeitsgruppe um S. Jochim [24] getan wird, kann nach [13] das Fallenpotential in erster Näherung als harmonisch angenommen werden. Auch in optischen Gittern, wie in [25], kann eine einzelne Mulde um ihr Minima harmonisch genähert werden. Eine sehr erfolgreiche Methode BECs theoretisch zu beschreiben, liefert die „Meanfield-Theorie“, bei der angenommen wird, dass sich der quantenmechanische Zustand des Mehrteilchensystems durch eine einzige effektive Wellenfunktion darstellen lässt. Durch iterative Verfahren kann so nicht nur die Energie, sondern auch die Form des BECs abgeschätzt werden. Wechselwirken die Atome nicht, entsteht eine gaußförmige Dichteverteilung, die dem Grundzustand des harmonischen Oszillators entspricht. Im Falle einer Wechselwirkung zwischen den Atomen kann im Grenzfall niedriger Energien das sogenannte δ-Pseudopotential genutzt werden. Dies entspricht einer Kontaktwechselwirkung (s-Wellen-Streuung) mit effektiver Streulänge, sodass es sein kann, abhängig von der Atomsorte, dass effektiv abstoßende (positive Streulänge) und anziehende (negative Streulänge) Wechselwirkungen entstehen. Letztere erschweren die Bildung eines ultrakalten Gases, da das System dann nicht stabil ist. Eine Möglichkeit der Modifizierung der Wechselwirkung besteht experimentell durch die sogenannte magnetische Feshbach-Resonanz, bei der die Hyperfeinstruktur der Atome und damit die Verschiebung der Energieniveaus durch ein äußeres Magnetfeld ausgenutzt wird. Möchte man über die „Meanfield-Theory“ hinausgehen, bie-

tet sich eine quantenmechanische Konfigurationswechselwirkungsrechnung (englisch *Configuration Interaction*, kurz CI) in Analogie zur Elektronenstrukturrechnung an. Im Falle des optischen Gitters übernimmt nun ein Minima des Fallenpotentials, das heißt eine Mulde, für die Atome eines ultrakalten Gases die Rolle eines Kernpotentials für Elektronen in Molekülen. Anstatt Elektronenkonfigurationen um Atomkerne werden nun Atomkonfigurationen um Muldenminima im optischen Gitter betrachtet. Im Gegensatz zu den Elektronen, die gegenseitig mit den Coulomb-Potential wechselwirken, hat die zwischenatomare Wechselwirkung in ultrakalten Gasen eine komplizierte Form. B. D. Esry und Chris H. Greene zeigen in [11], dass unter Verwendung des δ-Pseudopotentials die Energie bei einer CI-Rechnung nicht konvergiert. Eine mögliche Lösung des Problems kann eine Modifizierung des δ-Pseudopotentials sein. Für eine CI-Rechnung sollte das δ-Pseudopotential energieabhängig sein, da auch höherenergetische Orbitale zur Wechselwirkung beitragen. Eine Renormierung des δ-Pseudopotentials, für die Verwendung in einer CI-Rechnung, wird unter anderem auch in der Doktorarbeit von S. Sala [20] erfolglos versucht. Ein andere Lösungsmethode kann es sein, von der Niedrigenergienäherung Abstand zu nehmen und ein realistischeres Wechselwirkungspotential zu benutzen. Diese können (numerisch) aus Elektronenstrukturrechnungen oder Experimenten bestimmt werden.

Charakteristisch für zwischenatomare Wechselwirkungspotentiale ist zum einen eine starke Abstoßung bei sehr kleinen Abständen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne und Elektronen. Zum anderen entsteht durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung bei neutralen Atomen ein kurzreichweitiger ($\sim -\frac{1}{r^6}$) anziehender Teil. Die atomaren Einheiten stellen dabei eine natürliche Skala (u.a. Längenskala) für das Wechselwirkungspotential dar. Hinzu kommt, dass der experimentelle Aufbau die Größe der Falle und damit die tendenzielle Ausdehnung des ultrakalten Gases bestimmt. Da es um die Beschreibung ultrakalter Gase geht, gibt das Experiment also eine weitere natürliche Skala des Problems wieder. Liegen beide Skalen viele Größenordnungen weit auseinander, kann die Situation meist näherungsweise separiert gelöst werden. Hier kann im einfachsten Fall sowohl das Fallenpotential als auch das Wechselwirkungspotential in ihren Minima quadratisch genähert werden, wodurch abermals Gauß-Funktionen eine Näherung für die Wellenfunktion darstellen. Durch zum Beispiel der oben erwähnten magnetische Feshbach-Resonanz oder einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Atomen werden beide Skalen experimentell angenähert. Ein nächster Schritt ist also, auch theoretisch einen Weg zu finden um ultrakalte Gase mit vergleichbaren Wechselwirkungs- und Fallenpotentialen berechnen zu können.

Im Rahmen der erwähnten CI-Rechnung müssen Basisfunktionen zur Entwicklung der Wellenfunktion gewählt werden. Aus den genannten Gründen (z.B. Form der Dichteverteilung von ultrakalten Gasen bei nichtwechselwirkenden Atomen) bieten sich kartesische Gauß-Funktionen, eingeführt von Boys 1950 [5], als Ansatz an. Auch in der Elektronenstrukturrechnung sind diese sehr beliebt, da sich die Überlapp-, Einteilchen- und Zweiteilchenintegrale analytisch stark vereinfachen lassen. Obwohl Basisfunktionen, motiviert durch die Lösung des Wasserstoffgrundzustandes (Slater-Funktionen), eine bessere Näherung von Atomorbitalen darstellen, zeigt sich, dass die Verwendung von linearkombinierten Gauß-Funktionen zu einer deutlich effizienteren und ähnlich genauen Berechnungen führt. 2015 ist von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski ein Algorithmus zur Berechnung von Zweiteilchenintegralen bei Elektronenstrukturrechnungen von Molekülen unter Verwendung von kartesischen Gauß-Funktionen veröffentlicht worden [27]. Dieser geht dabei von

einer an sich beliebigen Wechselwirkungsfunktion in Abhängigkeit des Abstandes der Elektronen aus. Diese Tatsache ermöglicht es, den Algorithmus auch im Regime der ultakalten Gase mit realistischem Wechselwirkungspotential zu verwenden. Die Bedeutung eines Algorithmus zur Berechnung von Zweiteilchenintegralen für nicht Coulomb-artige Wechselwirkungen geht über das Gebiet der ultrakalten Gase hinaus. Auch in anderen Vielteilchentheorien, wie zum Beispiel der Kern- und Elementarteilchenphysik, kommen effektive Wechselwirkungspotentiale vor. Daher ist eine Betrachtung dieses Algorithmus zur Berechnung der sechsdimensionalen Zweiteilchenintegrale mit variablem Wechselwirkungspotential auch allgemein von Interesse.

Ziel dieser Arbeit soll es also sein, den Algorithmus aus [27] zu überprüfen und zu implementieren, anschließend das Programm zu testen und daraus einen möglichen Anwendungsbereich für eine CI-Rechnung im Regime der ultrakalten Gase abzuschätzen. Es soll also die Grundlage geschaffen werden um eine Erweiterung S. Salas Programm zur Berechnung von ultrakalten Gasen mit mehr als zwei Teilchen im Rahmen einer CI-Rechnung zu ermöglichen.

Demzufolge wird zunächst das betrachtete System erklärt und theoretische Grundlagen erläutert, die für eine CI-Rechnung nötig sind. Anschließend wird der Algorithmus aus [27] präsentiert und auf die hier dargestellte Anwendung angepasst. In Kapitel 3 wird die Implementierung erläutert und getestet. Danach wird ein Fazit gezogen und ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen gegeben.

Kapitel 2

Theorie

Im Rahmen dieser Arbeit werden, wenn nicht anders gekennzeichnet, atomare Einheiten verwendet. Das bedeutet, Energien werden in Einheiten von
1 E_h (Hartree) = 2 Rydberg $\approx$ 27.21 eV, Massen in m_e, Strecken in a_0 und Ladungen in Einheiten von e angegeben.

2.1 System

Untersucht wird ein ultrakaltes Zweiteilchensystem. Stellvertretend für andere Systeme mit denen ultrakalte Gase gebildet werden können, kann das bosonische Zweiatomsystem $^7Li_2$ betrachtet werden. Der Hamilton-Operator

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{2} \hat{\mathrm{T}}_{\mathrm{K}_i} + \sum_{i=1}^{2} \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathrm{U}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{2.1}$$

beschreibt mithilfe der nicht-relativistischen, stationären Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathrm{H}}\,|\Psi\rangle = \mathrm{E}\,|\Psi\rangle \tag{2.2}$$

das System. $\hat{\mathrm{T}}_{\mathrm{K}_j} = \frac{1}{2\mathrm{M}}\nabla^2_{r_j}$ ist der Operator der kinetischen Energie des jeweiligen Kerns mit der Lithiummasse M. $\hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{F}}$ beschreibt ein Fallenpotential, welches in dieser Arbeit als isotrop und harmonisch angenommen wird,

$$\hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}\,\mathrm{M}\,\omega^2\,\mathbf{r}_i^2 = \frac{1}{2}\,\mathrm{M}\,\omega^2\left(\mathrm{x}_i^2 + \mathrm{y}_i^2 + \mathrm{z}_i^2\right) \quad . \tag{2.3}$$

$\hat{\mathrm{U}}$ ist eine aus Elektronenstrukturrechnung oder Experimenten bekanntes oder motiviertes effektives Wechselwirkungspotential. Für Li^7Li^7 ist in [13] und den darin enthaltenden Referenzen ein solches Potential stückweise zusammengestellt worden, das in Grafik 2.1 dargestellt ist.

Eine mögliche experimentelle Vorlage für ein Zweiatomsystem ist erstmals 2011 gelungen [24]. Hier handelt es sich um eine optische Dipolfalle, die in erster Ordnung auch durch ein quadratisches Potential beschrieben werden kann [20]. Die ermittelte effektive Fallenfrequenz liegt in der Größenordnung von 10^4 Hz $\approx 10^{-12}$ E_h.

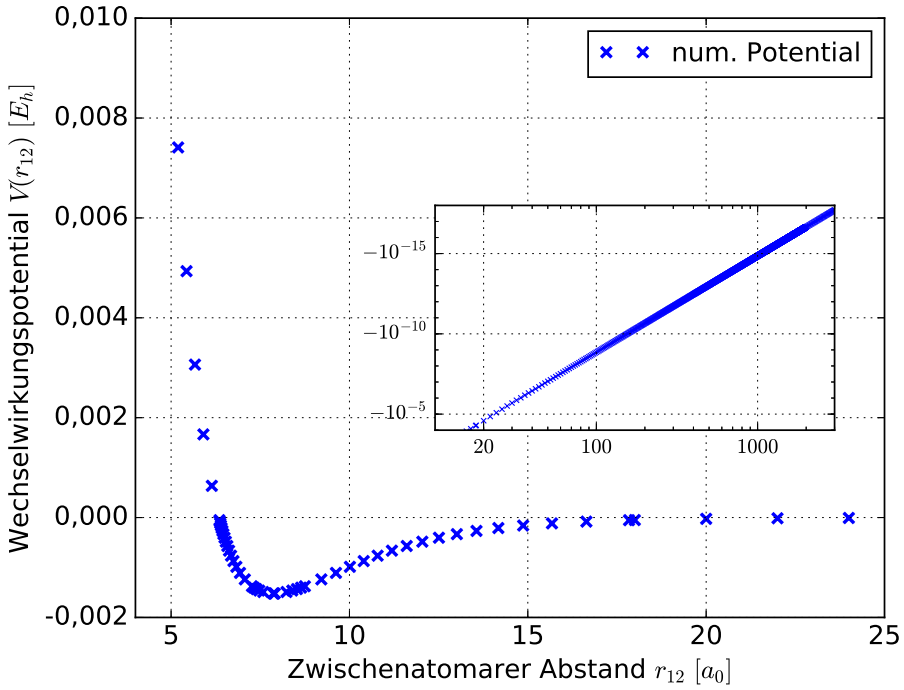


Abbildung 2.1 Dargestellt ist ein numerisches Wechselwirkungspotential eines angeregten Triplettzustandes des ^{7}Li^{7}Li Systems. Im Ausschnitt ist das Verhalten des Potentials für große Abstände dargestellt.

2.2 Konfigurationswechselwirkungsrechnung

Da Gl. (2.2) im Allgemeinen nur schwer zu lösen ist, kann nun eine aus der Quantenchemie (siehe z.B. [28]) bekannte Lösungsmethode herangezogen werden: die Konfigurationswechselwirkungsrechnung (CI). Dazu wird die Wellenfunktion in einer endlichen Basis $|\Phi_n\rangle$ entwickelt,

$$|\Psi\rangle \approx \sum_n^N c_n |\Phi_n\rangle \quad . \tag{2.4}$$

Anschließend wird Gleichung (2.2) mit $\langle\Phi_j|$ multipliziert. Es entsteht das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S}\,\mathbf{c} \tag{2.5}$$

mit

$$H_{jn} = \langle\Phi_j|\,\hat{\mathrm{H}}\,|\Phi_n\rangle \tag{2.6}$$
$$S_{jn} = \langle\Phi_j|\Phi_n\rangle \quad . \tag{2.7}$$

In der Elektronenstrukturrechnung werden die Basisfunktionen $|\Phi_n\rangle$ aus Slater-Determinaten, das heißt aus einer antisymmetrisierten Summe von Hartree-Produkten (Produkte aus Einteilchenwellenfunktionen), zusammengesetzt. Diese können weiterhin durch eine Hartree-Fock-Rechnung an das System, genauer dessen Grundzustand, angepasst werden. Dadurch sind die Basisfunktionen automatisch orthogo-

nal und wenn alle Konfigurationen[1] berücksichtigt werden, ist dieser Ansatz exakt. Im letzten Fall spricht man auch von *Full-CI*. Im Prinzip ist eine vorgeschobene Hartree-Fock-Rechnung nicht nötig. Basierend auf dem Variationsprinzip der Quantenmechanik ist es auch möglich reine Testfunktionen als Basisfunktionen zu benutzen. In diesem Fall wäre die Entwicklung (2.4) exakt, wenn der Basissatz vollständig ist. Die Matrix **S** beinhaltet den sogenannten Überlapp der Basisfunktionen und entspricht einer Einheitsmatrix, wenn die Basisfunktionen orthogonal sind. Um für Fermionen das Pauli-Prinzip zu erfüllen, muss die Wellenfunktion antisymmetrisiert werden. Im Falle von Bosonen muss die Wellenfunktion symmetrisiert werden. Für das gegebene (bosonische) Zweiteilchensystem folgt also

$$|\Phi_n\rangle = \left|\phi_n^{1,1}\right\rangle \otimes \left|\phi_n^{2,2}\right\rangle + \left|\phi_n^{1,2}\right\rangle \otimes \left|\phi_n^{2,1}\right\rangle \qquad , \tag{2.8}$$

wobei $|\phi_n^{1,2}\rangle$ die erste Einteilchenwellenfunktion (Einteilchenbasisfunktion) der n-ten Mehrteilchenbasiswellenfunktion ausgewertet für Teilchen 2 ist.

2.3 Methodik

2.3.1 Ansatz

Als Ansatz für die oben erwähnten Einteilchenbasisfunktionen werden sogenannte kartesische Gauß-Funktionen (englisch *gaussian-typ orbitals*, kurz GTOs genannt) verwendet. Dieser Ansatz entstammt der Arbeit von Boys in den 1950er Jahren [5] und ist heute Standard bei der Elektronenstrukturrechnung (siehe z.B. [28], [29]). Die Einteilchenwellenfunktion in Ortsdarstellung ist also durch

$$\left\langle \mathbf{r}|\phi_n^{1,1}\right\rangle = \psi_n^a(\mathbf{r}_1) \tag{2.9}$$

mit

$$\begin{aligned}\psi_n^a(i,k,m,a,\mathbf{A},\mathbf{r}) &= N_{ikm}(a)\cdot(x-A_x)^i\cdot(y-A_y)^k\cdot(z-A_z)^m\cdot \\ &\quad \cdot\exp\left[-a\cdot\left((x-A_x)^2+(y-A_y)^2+(z-A_z)^2\right)\right] \\ &= N\cdot x_A^i y_A^k z_A^m\cdot e^{-ar_A^2} \\ &= \psi_n^a(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{2.10}$$

gegeben. N ist ein Normierungsfaktor und lässt sich mithilfe von

$$N_{ikm}(a) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{(4a)^{\frac{i+k+m}{2}}}{\sqrt{(2i-1)!!\cdot(2k-1)!!\cdot(2m-1)!!}} \tag{2.11}$$

berechnen (vgl. [17]), wobei dieser auch weggelassen werden kann und man dann von nicht normierten GTOs spricht. **A** ist das Zentrum der Gauß-Funktion. Die natürlichen Zahlen (i,k,m) geben die Drehimpulsquantenzahlen des Orbitals an. So entspricht zum Beispiel das Tupel (0,0,0) einem s-Orbital und (1,0,0) einem p-Orbital in x-Richtung. Der entschiedene Vorteil der GTOs liegt in ihrer mathematischen

[1] Mit Konfigurationen sind hierbei Hartree-Produkte gemeint, die Orbitale beinhalten, die im Grundzustand des Systems nicht besetzt sind. Man spricht auch von „virtuellen“ oder angeregten Orbitalen.

Einfachheit. Neben der Besonderheit, dass sich je zwei GTOs um unterschiedliche Zentren als ein GTO um ein neues Zentrum schreiben lassen, vereinfachen die Gauß-Funktionen die Integralbildung. Der Nachteil von GTOs in der Elektronenstrukturrechnung, dass Atomorbitale schlechter dargestellt werden können als mit Slater-Funktionen, ist im Falle von ultrakalten Gasen weniger relevant. Im wechselwirkungsfreien Fall ($\hat{\mathrm{U}} = 0$) vereinfacht sich der Hamilton-Operator (2.1) auf ein entkoppeltes System von zwei Teilchen im harmonischen Oszillator. Da Lösungen des harmonischen Oszillators Hermite-Funktionen sind und diese GTOs in gewisser Weise enthalten, bietet sich der Ansatz besonders an.

Um die Matrixelemente (2.6) zu ermitteln, müssen die Einteilchenintegrale

$$\langle\psi_j|\,\hat{\mathrm{O}}(\mathbf{r}_1)\,|\psi_n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 (\psi_j^a(\mathbf{r}_1))^* \hat{\mathrm{O}}(\mathbf{r}_1)\psi_n^b(\mathbf{r}_1) \tag{2.12}$$

und Zweiteilchenintegrale

$$I = \langle\psi_j|\,\hat{\mathrm{U}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\,|\psi_n\rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1\ \mathrm{d}\mathbf{r}_2\ (\psi_j^a(\mathbf{r}_1)\psi_j^c(\mathbf{r}_2))^* f_{12}(r_{12})\psi_n^b(\mathbf{r}_1)\psi_n^d(\mathbf{r}_2) \tag{2.13}$$

zu den Operatoren $\hat{\mathrm{O}} = \{\hat{\mathrm{T}}_\mathrm{K}, \hat{\mathrm{V}}_\mathrm{F}\}$ bzw. $\hat{\mathrm{U}}$ berechnet werden. Für die oberen Einteilchenintegrale in Gl. (2.12) gibt es bereits Algorithmen, die effizient implementiert werden können (siehe dazu zum Beispiel [28]). Die Zweiteilchenintegrale stellen dagegen einen größeren Rechenaufwand dar. Anzumerken ist hier, dass die in Gl. (2.13) einzusetzenden GTOs prinzipiell unterschiedliche Zentren haben können. Im Extremfall treten also 4-Zentrenintegrale über GTOs auf.

2.3.2 Berechnung von Zweiteilchenintegralen

Der in diesem Kapitel vorgestellte Algorithmus entstammt der Veröffentlichung [27] von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski. Anders als in dieser Arbeit wird er dort zur Berechnung von Zweielektronenintegralen im Rahmen von Elektronenstrukturrechnungen an Molekülen verwendet. Weiterhin werden sechs spezielle Fälle für den Integrand dargestellt. Für diese Arbeit reicht es aus, den dritten Fall (in [27] *kernel function 3*, $k_3(r_{12})$, genannt) zu betrachten.

Zur Ableitung des Algorithmus werden vier Schritte zur Umformung des Integrals vorgenommen.

2.3.2.1 McMurchie-Davidson Schema

Im Abschnitt II.B. von [27] folgt man dem McMurchie-Davidson Schema. Dieses entstammt [17] und nutzt aus, dass sich ein Produkt aus je zwei Gauß-Funktionen um die Punkte $\mathbf{A}$ bzw. $\mathbf{B}$ als neue Gauß-Funktion um einen Punkt $\mathbf{P}$ auf der Strecke $\overline{\mathbf{AB}}$ schreiben lassen. In Abbildung 2.2 ist eine eindimensionale Darstellung eines solchen Produkts dargestellt.

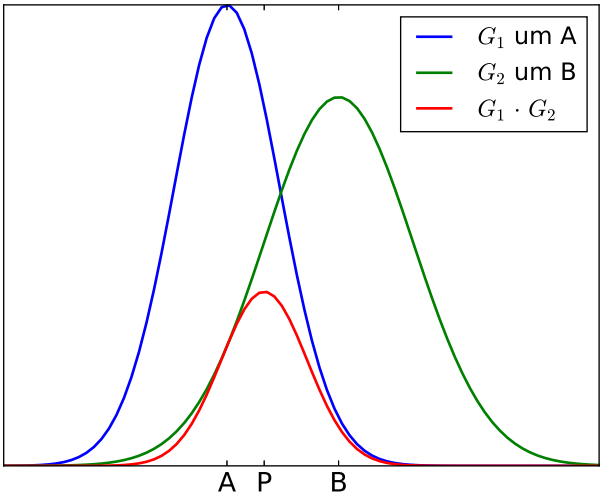


Abbildung 2.2 Eindimensionales Beispiel für das Produkt zweier beliebiger Gauß-Funktionen G_i (vgl. Gl. (2.10)). Die Lage des neuen Maximums ergibt sich durch Gl. (2.21).

Dieses Vorgehen lässt sich beliebig oft wiederholen, was ein besonderer Vorteil für die oben erwähnten 4-Zentrenintegrale darstellt. Das Produkt von zwei nicht normierten GTOs lässt sich als

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_b(\mathbf{r}_1) = x_A^i \, y_A^k \, z_A^m \cdot x_B^j \, y_B^l \, z_B^n \cdot e^{-br_B^2 - ar_A^2} \tag{2.14}$$

$$= \sum_{t=0}^{i+j} E_t^{i,j} \sum_{u=0}^{k+l} E_u^{k,l} \sum_{v=0}^{m+n} E_v^{m,n} \, \Lambda_{tuv}(\mathbf{r}_1, p, \mathbf{P}) \tag{2.15}$$

mit

$$\Lambda_{tuv}(\mathbf{r}_1, p, \mathbf{P}) = \frac{\mathrm{d}^t}{\mathrm{d}P_x^t} \frac{\mathrm{d}^u}{\mathrm{d}P_y^u} \frac{\mathrm{d}^v}{\mathrm{d}P_z^v} \; \exp(-pr_{1,P}^2) \tag{2.16}$$

schreiben. Die nötigen Koeffizienten werden rekursiv mithilfe von

$$E_0^{0,0} = \exp(-\frac{ab}{p}(A_x - B_x)^2) \tag{2.17}$$

$$E_0^{i+1,j} = -\frac{b}{p}(A_x - B_x)E_0^{i,j} + E_1^{i,j} \tag{2.18}$$

$$E_0^{i,j+1} = \frac{a}{p}(A_x - B_x)E_0^{i,j} + E_1^{i,j} \tag{2.19}$$

$$E_t^{i,j} = \frac{1}{2pt}\left(iE_{t-1}^{i-1,j} + jE_{t-1}^{i,j-1}\right) \tag{2.20}$$

berechnet (siehe z.B. auch [21]), wobei das neue Zentrum durch

$$p := a + b \qquad , \qquad \mathbf{P} := \frac{a\mathbf{A} + b\mathbf{B}}{p} \tag{2.21}$$

bestimmt ist. Eine analoge Umformung kann für das zweite Teilchen ($\mathbf{r}_2$) mit

$$q := c + d \qquad , \qquad \mathbf{Q} := \frac{c\mathbf{C} + d\mathbf{D}}{q} \tag{2.22}$$

durchgeführt werden. Weiterhin zeigt Boys, dass alle Integrale dieses Typs eine |**P**-**Q**| Abhängigkeit haben, das heißt, dass sie nicht von den einzelnen Komponenten der Vektoren **P** und **Q** abhängen. Daher gilt $\left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^i = \left(-\frac{\partial}{\partial Q_x}\right)^i = (-1)^i \left(\frac{\partial}{\partial Q_x}\right)^i$, was für das Integral Gl. (2.13) bedeutet:

$$I = \sum_{t=0}^{i+j} E_t^{i,j} \sum_{u=0}^{k+l} E_u^{k,l} \sum_{v=0}^{m+n} E_v^{m,n} \, (-1)^{t+u+v} \cdot \sum_{t'=0}^{i'+j'} E_{t'}^{i',j'} \sum_{u'=0}^{k'+l'} E_{u'}^{k',l'} \sum_{v'=0}^{m'+n'} E_{v'}^{m',n'} \, R^{t+t',u+u',v+v'} \quad , \tag{2.23}$$

wobei die gestrichenen Indices für die Potenzen der GTO des zweiten Teilchens ($\mathbf{r}_2$) stehen. Weiterhin wird die Schreibweise

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \frac{\mathrm{d}^\tau}{\mathrm{d}Q_x^\tau} \, \frac{\mathrm{d}^\rho}{\mathrm{d}Q_y^\rho} \, \frac{\mathrm{d}^\sigma}{\mathrm{d}Q_z^\sigma} \, B \tag{2.24}$$

mit

$$B = \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \; e^{-pr_{1,\mathbf{P}}^2} \cdot f_{12}(r_{12}) \cdot e^{-qr_{2,\mathbf{Q}}^2} \tag{2.25}$$

genutzt, wobei B das sogenannte *Basisintegral* ist. Weiter wird dem McMurchie-Davidson Schema nicht gefolgt. An dieser Stelle sei außerdem darauf hingewiesen, dass in [27] der Fall $Q = 0$ nicht diskutiert wird. Daher kann vorerst immer angenommen werden, dass $Q \neq 0$ ist. Sobald die hier benutzten Ableitungen in Gl. (2.24) ausgewertet werden, wird jedoch der Grenzfall $Q \to 0$ diskutiert.

2.3.2.2 Analytische Modifikationen des Basisintegrals

Als nächstes vereinfachen Silkowski, Lesiuk und Moszynski [27] das Basisintegral in drei Schritten:

1. Es wird beobachtet, dass, wie erwähnt, B nur vom Betrag der Differenz von **P** und **Q** abhängt. Daher kann nun eine Koordinatenverschiebung vorgenommen werden, die einen Punkt (z.B. **P**) im Ursprung legt[2].
   $\Rightarrow \; \mathbf{P}_{\text{neu}} = \mathbf{0} \; , \qquad \mathbf{Q}_{\text{neu}} = \mathbf{Q} - \mathbf{P}$

2. Anschließend wird die noch verschobene Gauß-Funktion in komplexe Kugelflächenfunktionen und modifizierte sphärische Besselfunktionen der ersten Art entwickelt. Es gilt:

   $$e^{-qr_{2,\mathbf{Q}}^2} = 4\pi e^{-qQ^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} i_\ell(2qQr_2) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_m^{\ell\,*}(\hat{Q}) Y_m^\ell(\hat{r}_2) \quad , \tag{2.26}$$

   wobei $Q = |\mathbf{Q}|$ und $\hat{Q}$ der Winkelanteil ist. Diese Gleichung kann durch Verwendung der Gleichungen in [12] gezeigt werden. Da über den gesamten Raum integriert wird, entfallen aus Symmetriegründen alle Terme außer ℓ=0 ($\Rightarrow m$=0). Daher verbleibt B bei

   $$B = e^{-qQ^2} \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \; e^{-pr_1^2 - qr_2^2} \frac{\sinh(2qQr_2)}{2qQr_2} \cdot f_{12}(r_{12}) \quad . \tag{2.27}$$

[2] Im Folgenden wird $\mathbf{Q}_{\text{neu}}$ weiterhin mit **Q** bezeichnet.

3. Als letzte Umformung wird eine Koordinatentransformation durchgeführt. Dazu wird ein System gewählt, in dem ein Teilchen im Ursprung und das zweite auf der z-Achse liegt. Anschließend geht man zu Kugelkoordinaten über,

$$\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\} \rightarrow \{r_1, r_2, r_{12}, \alpha, \beta, \gamma\} \quad .$$

α, β und γ sind resultierende Eulerwinkel, die entstehen, wenn das Koordinatensystem 1 ($\mathbf{r}_1$) derart gedreht wird, dass der Vektor $\mathbf{r}_2$ auf der z_1-Achse liegt. Die folgende Integralbildung wird z.B. in [8] beschrieben. Weiterhin muss erwähnt werden, dass offensichtlich $\mathrm{d}\mathbf{r}_1 = \mathrm{d}\mathbf{r}_{12}$ gilt, wodurch sich im Gegensatz zu [8] die Bedeutung von r_1 und r_{12} vertauscht. Da außerdem $r_1 = |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_2|$ gilt, folgt nach elementarer Winkelintegration für allgemeine Funktionen f, g und h[3]:

$$\iint f(r_1)g(r_2)h(r_{12})\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 = 8\pi^2 \int_0^\infty h(r_{12})\ r_{12}\ \mathrm{d}r_{12} \int_0^\infty g(r_2)\ r_2\ \mathrm{d}r_2 \int_{|r_{12}-r_2|}^{r_{12}+r_2} f(r_1)\ r_1\ \mathrm{d}r_1 \quad . \tag{2.28}$$

Nach Integration (vergleiche Gl. (2.27)) über r_1 und r_2 mit der Einführung von

$$\xi := \frac{p \cdot q}{p+q} \tag{2.29}$$

ergibt sich

$$B = \sqrt{\frac{\pi^5}{p+q}}\frac{1}{pq} \cdot \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ f_{12}(r_{12}) \cdot r_{12} \cdot \left(\frac{e^{-\xi(r_{12}-Q)^2} - e^{-\xi(r_{12}+Q)^2}}{Q}\right) \quad . \tag{2.30}$$

2.3.2.3 Hobson-Theorem und Schlegel-Koeffizienten

Wie in Gl. (2.24) zu erkennen ist, müssen Ableitungen des Basisintegrals berechnet werden[4]. Da B nur von $Q = |\mathbf{Q}|$ abhängt, ist es sinnvoll, die kartesischen Ableitungen in sphärische nach Q umzuformen.

Dazu wird als Erstes auf die Arbeit [22] verwiesen, in der ein vollständiger, analytischer Ausdruck für die Umformung von sphärischen in kartesische GTOs (Koordinatenwechsel des polynomartigen Anteils) präsentiert wird. Die Rückumformung, das heißt die Umformung von kartesische in sphärische Koordinaten, kann nach [15] wie folgt dargestellt werden. Sind ${}_rc^{\ell m}_{a\,b\,c}$ die reellen Schlegel-Koeffizienten aus [22], so können die Koeffizienten der Rückumformung mit

$$c^{-1}(\ell, m, l_x, l_y, l_z) = \frac{2}{\Gamma\left(\frac{l_x+l_y+l_z+\ell+3}{2}\right)} \cdot \cdot \sum_{a+b+c\leq\ell} {}_rc^{\ell m}_{a\,b\,c} \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_x+a}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_y+b}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_z+c}{2}\right) \tag{2.31}$$

[3] $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_2,\ r_1 = \sqrt{r_{12}^2 + r_2^2 - 2r_{12}r_2\cos(\beta)},\ \mathrm{d}\mathbf{r}_{12} = r_{12}^2\sin(\beta)\ \mathrm{d}r_{12}\ \mathrm{d}\alpha\ \mathrm{d}\beta$

[4] In der Arbeit [4] ist eine genauere und z.T. berichtigte Version dieses Teils des Algorithmus aus [27] beschrieben.

berechnet werden. Damit ist also die Umformung

$$x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=0}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, l_x, l_y, l_z) \cdot r^{\ell_{\max}-\ell} Z_{\ell m}(\mathbf{r}) \tag{2.32}$$

möglich. $Z_{\ell m}(\mathbf{r}) = r^\ell \cdot Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$ sind die reellen, kartesischen Kugelflächenfunktionen (geschrieben in Kugelkoordinaten) ohne Racahs Normierung und $\ell_{\max} = l_x + l_y + l_z$. Eine detailliertere Beschreibung inkl. aller Definitionen bzgl. dieser Transformation sind im Anhang A zu finden. Weiterhin sei erwähnt, dass auch [22] einige kleinere Tippfehler enthält, welche im Anhang A berichtigt sind.

Analog dazu können mithilfe der selben Koeffizienten auch die Differenzialoperatoren in Gl. (2.24) umgeformt werden. Mit der Verwendung des Hobson-Theorems in der Form

$$\hat{\mathrm{Z}}_{\ell m}(\nabla_Q) g(Q) = \left[\mathcal{D}_Q^\ell g(Q)\right] Z_{\ell m}(\mathbf{Q}) \tag{2.33}$$

können die kartesischen Ableitungen durch

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \frac{\mathrm{d}^\tau}{\mathrm{d}Q_x^\tau} \frac{\mathrm{d}^\rho}{\mathrm{d}Q_y^\rho} \frac{\mathrm{d}^\sigma}{\mathrm{d}Q_z^\sigma} B = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) \cdot \nabla_Q^{\ell_{max}-\ell} \left[(\mathcal{D}_Q^\ell B) Z_{\ell m}(\mathbf{Q})\right] \tag{2.34}$$

ausgedrückt werden, wobei $\mathcal{D}_Q^\ell = \left(Q^{-1}\partial_Q\right)^\ell$ darstellt und $\ell_{\max} = \tau + \rho + \sigma$ ist. Falls $\ell_{\max} - \ell$ ungerade ist, so ergibt sich $c^{-1} = 0$. Mithilfe der Relation $\nabla_Q^2 = Q^2 \mathcal{D}_Q^2 + 3\mathcal{D}_Q$ kann nun Gl. (2.24) in der Form

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) Z_{\ell m}(\mathbf{Q}) \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell, k_{\max}} \cdot \left[\mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k} B\right] Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \tag{2.35}$$

geschrieben werden. Hierbei ist $k_{\max} = \frac{1}{2}(\ell_{\max} - \ell)$ und die Koeffizienten $d_k^{\ell,k_{\max}}$ können gemäß

$$\begin{aligned} d_n^{\ell,m} = d_n^{\ell,m-1} + \left[2\ell + 3 + 4(m-n)\right] d_{n-1}^{\ell,m-1} + \\ 2(m-n+1)(2\ell+3+2(m-n)) d_{n-2}^{\ell,m-1} \end{aligned} \tag{2.36}$$

rekursiv berechnet werden. Die Rekursion startet bei $d_{-1}^{\ell,m} = 0$ und $d_0^{\ell,m} = 1$.

2.3.2.4 Radiale Ableitungen der Basisintegrale

Der letzte in der Arbeit [27] präsentierte Schritt sieht die Berechnung der radialen Ableitungen des Basisintegrals vor. Da in Gleichung (2.30) für kleine[5] Q eine Subtraktion von ähnlich großen Termen gemacht werden muss und auf Rechnergenauigkeit so Fehler entstehen, kann eine Unterscheidung bei der Berechnung für unterschiedliche Intervalle von Q vorgenommen werden. In [27] wird daher zwischen

[5] Was „klein“ in diesem Sinne bedeutet, muss im Rahmen von Tests gezeigt werden. Es muss die Schwelle gefunden werden, wann der Fehler bei der Berechnung signifikant, das heißt messbar, wird und die Rechnung einschränkt.

zwei Fällen unterschieden: kleine Q und moderate bis große Q. In der Elektronenstrukturrechnung von Molekülen ist es üblich, an die Positionen der Atome je eine Basisfunktion zu setzen. Bei der Berechnung von Atomen oder besonders im Falle eines Einmuldenpotentials in ultrakalten Gasen ist es sinnvoll, mehrere Basisfunktionen an den selben Ort zu positionieren. Es ist also der zusätzliche Fall $Q = 0$ nötig. Im Folgendem sollen zuerst die beiden Fälle aus [27] erläutert und anschließend der Fall $Q = 0$ hinzugefügt und diskutiert werden.

a) Moderate und große Q:

Im Falle von moderaten und großen Q werden die sphärischen Ableitungen des Basisintegrals aus Gl. (2.30) als Summe zweier Terme geschrieben, die in diesem Bereich nicht mehr gleich groß sind. Mithilfe der Definition

$$\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu\nu} := \sqrt{\frac{\pi^5}{p+q}}\frac{1}{pq}\int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^{\lambda}\;\cdot\left(\frac{1}{Q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Q}\right)^{\nu}\left(\frac{e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2}}{Q^{\mu}}\right) \tag{2.37}$$

gilt

$$\mathcal{D}^{\nu}_{Q}B = \left[\left(\frac{1}{Q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Q}\right)^{\nu} B\right] = \left(\mathcal{H}^{-}_{11\nu} - \mathcal{H}^{+}_{11\nu}\right) \tag{2.38}$$

und somit

$$\begin{aligned} R^{\tau,\rho,\sigma} = &\sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}}\sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell,m,\tau,\rho,\sigma)Z_{lm}(\mathbf{Q})\cdot \\ &\cdot\sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell,k_{\max}}\left[\mathcal{H}^{-}_{11(\ell_{\max}-k)} - \mathcal{H}^{+}_{11(\ell_{\max}-k)}\right]Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \quad . \end{aligned} \tag{2.39}$$

Durch Anwendung des Differentialoperators $\mathcal{D}_Q = \frac{1}{Q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}Q}$ kann die Rekursion

$$\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu\nu} = \mp 2\xi\cdot\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda+1,\mu+1,\nu-1} - 2\xi\cdot\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda,\mu,\nu-1} - \mu\cdot\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda,\mu+2,\nu-1} \tag{2.40}$$

gefunden werden. Man beobachtet, dass auf Kosten von λ und μ der Index ν für die Ableitungen reduziert werden kann. Durch die trivialen Relationen

$$\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu 0} = \frac{1}{Q^{\mu}}\cdot\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda 00} \tag{2.41}$$

und

$$\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda 00} = \sqrt{\frac{\pi^5}{p+q}}\frac{1}{pq}\cdot\Pi^{\pm}_{\lambda} \tag{2.42}$$

vereinfacht sich das nun noch zu berechnende Integral auf

$$\Pi^{\pm}_{\lambda}(\xi,Q) := \int_0^\infty dr_{12}\; r_{12}^{\lambda}\cdot f_{12}(r_{12})\cdot e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} \quad . \tag{2.43}$$

b) Kleine Q:

In diesen Fall solle versucht werden die benannte Subtraktion aus Gl. (2.30) zu vermeiden. Dazu wird unter Verwendung der bekannten Definition des sinh über Exponentialfunktionen und seiner Taylorreihe, die für alle Werte konvergiert, die Darstellung[6]

$$\begin{aligned}\frac{e^{-\xi(r_{12}-Q)^2} - e^{-\xi(r_{12}+Q)^2}}{Q} &= \frac{e^{-\xi(r_{12}^2+Q^2)}}{Q} \cdot 2 \cdot \sinh(2\xi r_{12}Q) \\ &= \frac{e^{-\xi(r_{12}^2+Q^2)}}{Q} \cdot 2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi r_{12}Q)^{2n+1}}{(2n+1)!} \end{aligned} \tag{2.44}$$

gefunden. Für eine ν-te Ableitung des Basisintegrals folgt damit

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_Q^\nu B = 4\pi \left(\frac{\pi}{p+q}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi)^{2n}}{(2n+1)!} \cdot \mathcal{D}_Q^\nu \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2}\right] \cdot \\ \cdot \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ f_{12}(r_{12}) \cdot r_{12}^{2n+2} e^{-\xi r_{12}^2} \quad , \end{aligned} \tag{2.45}$$

wobei hier die Summe bei ausreichender Konvergenz abgebrochen wird. Die noch fehlenden Ableitungen $\mathcal{D}_Q^\nu \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2}\right]$ werden in [27] durch die Rekursion

$$\mathcal{D}_Q^\nu \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2}\right] = 2n \mathcal{D}_Q^{\nu-1} \left[Q^{2n-2} e^{-\xi Q^2}\right] - 2\xi \mathcal{D}_Q^{\nu-1} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2}\right] \tag{2.46}$$

berechnet. Diese bricht bei $\nu = 0$, das heißt $\mathcal{D}_Q^0 = 1$, ab. Der erste Term in Gl. (2.46) verschwindet, falls $2n = 0$ ist. Weiterhin wird noch das schon aus Gl. (2.43) bekannte Integral

$$\Pi_{2n+2}^{\pm}(\xi, 0) = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^{2n+2} \cdot f_{12}(r_{12}) \cdot e^{-\xi r_{12}^2} \tag{2.47}$$

benötigt. Hierbei gibt es nun keinen Unterschied mehr zwischen dem + und - Fall, sodass dieser Index dann weggelassen werden kann.

c) Spezialfall Q=0:

Da dieser Fall nicht in [27] diskutiert wird, kann eine unabhängige Berechnung verwendet oder der hier benutzte Algorithmus erweitert werden. Für Letzteres lässt man an geeigneter Stelle den Grenzwert Q gegen Null gehen. Gleichung (2.35) dient dabei als Ansatz. Hierbei kann nun mit den Überlegungen für kleine Q, das heißt mit Gl. (2.45), weitergearbeitet werden. Durch abermalige Anwendung der Rekursion (2.46) kann die ν-te Ableitung zu

$$\mathcal{D}_Q^\nu \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2}\right] = \sum_{s=0}^{\min(\nu,n)} \binom{\nu}{s} (-2\xi)^{\nu-s} \frac{(2n)!!}{(2\nu-2s)!!} \cdot Q^{2\nu-2s} e^{-\xi Q^2} \tag{2.48}$$

bestimmt werden. Wie in Gl. (2.35) zu sehen, muss an dieses Ergebnis noch eine Potenz von Q und die reellen Kugelflächenfunktionen heran multipliziert werden. Durch Verwendung der Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen (siehe

[6] In [27] wird bei diesem Schritt ein Faktor 2 vergessen.

dazu im Anhang A Gleichung (A.6)) wird nun der Limes gebildet. Es ergibt sich

$$\lim_{\mathbf{Q}\to\mathbf{0}} \left(Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \cdot Q^{\ell_{\max}-2k} \cdot \mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \right) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \cdot \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} (-2\xi)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \cdot (2n)!! \cdot \delta_{m\,0} \cdot \delta_{\ell\,0} \cdot \delta_{k\,\frac{\ell_{\max}}{2}} \quad , \tag{2.49}$$

wobei δ hier das Kronecker-Delta ist. Letztere entstehen aus der Bedingung, dass im Grenzfall nur der Koeffizient zu der Potenz Q^0 übrig bleibt. Eine detaillierte Diskussion zu dieser Herleitung ist im Anhang D zu finden. Mit dem Ergebnis in Gl. (2.49) kann nun Gl. (2.35) stark vereinfacht werden. Nach dem Zusammenfassen aller Konstanten und dem Ausführen der Kronecker-Deltas folgt

$$\begin{aligned} R^{\tau,\rho,\sigma} =\ & c^{-1}(0,0,\tau,\rho,\sigma) \cdot d^{0\,\frac{\ell_{\max}}{2}}_{\frac{\ell_{\max}}{2}} \cdot \frac{2\,\pi^2}{(p+q)^{\frac{3}{2}}} \cdot \\ & \cdot \sum_{n=0}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \left\{ (-1)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} \frac{(2\xi)^{n+\frac{\ell_{\max}}{2}}}{(2n+1)!!} \cdot \right. \\ & \left. \cdot \left[\int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^{2n+2} \cdot f_{12}(r_{12}) \cdot e^{-\xi r_{12}^2} \right] \right\} \\ =\ & c^{-1}(0,0,\tau,\rho,\sigma) \cdot d^{0\,\frac{\ell_{\max}}{2}}_{\frac{\ell_{\max}}{2}} \cdot \frac{2\,\pi^2}{(p+q)^{\frac{3}{2}}} \cdot \\ & \cdot \sum_{n=0}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \left\{ (-1)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} \frac{(2\xi)^{n+\frac{\ell_{\max}}{2}}}{(2n+1)!!} \cdot \Pi_{2n+2}(\xi,0) \right\} \quad , \end{aligned} \tag{2.50}$$

wobei auch hier $\ell_{\max} = \tau+\rho+\sigma$ gilt. Ist $\ell_{\max}$ ungerade, so verschwindet $R^{\tau,\rho,\sigma}$. Zu sehen ist, dass auch hier sich das sechsdimensionale Integral auf die Klasse der schon oben in Gl. (2.43) und Gl. (2.47) gefundenen eindimensionalen Π-Integrale zurückführen lässt.

Im Folgenden soll der Algorithmus noch einmal kompakt zusammengefasst werden um die wichtigsten Zusammenhänge herauszustellen.

2.3.2.5 Zusammenfassung

Ziel des Algorithmus ist es gewesen,

$$I = \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1\, \mathrm{d}\mathbf{r}_2\ (\psi^a(\mathbf{r}_1)\psi^c(\mathbf{r}_2))^* f_{12}(r_{12}) \psi^b(\mathbf{r}_1)\psi^d(\mathbf{r}_2) \tag{2.51}$$

zu berechnen. Mithilfe des Ansatzes der GTOs kann die Integralberechnung auf die Schar der Basisintegrale $\Pi_\lambda^\pm(\xi,Q)$ in Gl. (2.43) und Gl. (2.47)

$$\Pi_\lambda^\pm(\xi,Q) = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^\lambda \cdot f_{12}(r_{12}) \cdot e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} \tag{2.52}$$

zurückgeführt werden. Wichtig hierbei ist die korrekte Definition (2.22) von Q mit Berücksichtigung der Koordinatenverschiebung in Abschnitt 2.3.2, bei der $\mathbf{P}$ auf den Ursprung verschoben wird. Mithilfe der Basisintegrale $\Pi_\lambda^\pm$ lässt sich, für moderate

und große Q, mit den Relationen (2.41) und (2.42) die Größe $\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu 0}$ berechnen. Diese wiederum ermöglicht für prinzipiell beliebige ν mithilfe der Rekursion (2.40)

$$\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu\nu} = \mp 2\xi \cdot \mathcal{H}^{\pm}_{\lambda+1,\mu+1,\nu-1} - 2\xi \cdot \mathcal{H}^{\pm}_{\lambda,\mu,\nu-1} - \mu \cdot \mathcal{H}^{\pm}_{\lambda,\mu+2,\nu-1} \tag{2.53}$$

die Berechnung von $\mathcal{H}^{\pm}_{11\nu}$. Mit der Definition (2.31) für c^{-1}, der Rekursion (2.36) von $d^{\ell,m}_n$ und den im Anhang A gegebenen Definitionen von $Z_{\ell,m}(\mathbf{Q})$ und c kann nun Gl. (2.39)

$$\begin{aligned} R^{\tau,\rho,\sigma} = & \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell,m,\tau,\rho,\sigma) Z_{\ell\, m}(\mathbf{Q}) \cdot \\ & \cdot \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell,k_{\max}} \cdot \left[\mathcal{H}^{-}_{11(\ell_{\max}-k)} - \mathcal{H}^{+}_{11(\ell_{\max}-k)} \right] Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \end{aligned} \tag{2.54}$$

ausgewertet werden. Im Falle von kleinen Q wird $R^{\tau,\rho,\sigma}$ aus den Ableitungen des Basisintegrals B in Gl. (2.45) direkt aus den $\Pi_{\lambda=2n+2}(\xi,0)$-Integralen berechnet. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} R^{\tau,\rho,\sigma} = & \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell,m,\tau,\rho,\sigma) Z_{\ell\, m}(\mathbf{Q}) \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell,k_{\max}} \cdot \\ & \cdot 4\pi \left(\frac{\pi}{p+q} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi)^{2n}}{(2n+1)!} \cdot \mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \cdot \\ & \cdot \Pi_{2n+2}(\xi,0) \cdot Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \quad . \end{aligned} \tag{2.55}$$

Hierbei muss lediglich die Rekursion (2.46) zur Berechnung von $\mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k}\left[Q^{2n}e^{-\xi Q^2}\right]$ durchgeführt werden. Die Reihe über n wird bei ausreichender Konvergenz abgebrochen. Im wichtigen Spezialfall $Q = 0$ vereinfacht sich $R^{\tau,\rho,\sigma}$. Auch hier kann mithilfe der $\Pi_{2n+2}(\xi,0)$-Integralen Gl. (2.50)

$$\begin{aligned} R^{\tau,\rho,\sigma} = & c^{-1}(0,0,\tau,\rho,\sigma) \cdot d^{0}_{\frac{\ell_{\max}}{2}}{}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \cdot \frac{2\,\pi^2}{(p+q)^{\frac{3}{2}}} \cdot \\ & \cdot \sum_{n=0}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \left\{ (-1)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} \frac{(2\xi)^{n+\frac{\ell_{\max}}{2}}}{(2n+1)!!} \cdot \Pi_{2n+2}(\xi,0) \right\} \end{aligned} \tag{2.56}$$

berechnet werden, wobei $\ell_{\max}$ gerade sein muss. Ist $R^{\tau,\rho,\sigma}$ bekannt, so ergibt sich das gesuchte Integral gemäß Gl. (2.23) über

$$\begin{aligned} I = & \sum_{t=0}^{i+j} E_t^{i,j} \sum_{u=0}^{k+l} E_u^{k,l} \sum_{v=0}^{m+n} E_v^{m,n} \, (-1)^{t+u+v} \\ & \sum_{t'=0}^{i'+j'} E_{t'}^{i',j'} \sum_{u'=0}^{k'+l'} E_{u'}^{k',l'} \sum_{v'=0}^{m'+n'} E_{v'}^{m',n'} \; R^{t+t',u+u',v+v'} \quad . \end{aligned} \tag{2.57}$$

Die benötigten Koeffizienten $(E_t^{i,j})$ ergeben sich rekursiv über die Gleichungen (2.17)-(2.20). Dieses Vorgehen ist prinzipiell unabhängig von der Form der eingesetzten Funktion $f_{12}(r_{12})$, solange die Abhängigkeit $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ stimmt. Die Schwierigkeit des sechdimensionalen Integrals hat sich nun in die Berechnung der Π-Integrale transferiert. Es kann sowohl analytisch als auch numerisch versucht werden, diese

zu lösen. Auf mögliche Probleme dabei wird im folgenden Abschnitt eingegangen. Abschließend seien in folgender Tabelle die Wertebereiche und Zusammenhänge zentraler Indices angegeben. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass alle Indices nur ganze Zahlen annehmen.

Tabelle 2.1 Zusammenhänge und Wertebereiche zentraler Indices

Index	Wertebereich
Orbitalindices (Drehimpulsquantenzahlen)	$i, j, \ldots, m', n' \geq 0$
τ	$0 \leq \tau = t + t' \leq (i + j) + (i' + j')$
ρ	$0 \leq \rho = u + u' \leq (k + l) + (k' + l')$
σ	$0 \leq \sigma = v + v' \leq (m + n) + (m' + n')$
$\ell_{\max} = \tau + \rho + \sigma$	
ℓ	$0 \leq \ell \leq \ell_{\max}$
m	$-\ell \leq m \leq \ell$
$k_{\max} = \frac{1}{2}(\ell_{\max} - \ell)$	$0 \leq k_{\max} \leq \frac{\ell_{\max}}{2}$
k	$0 \leq k \leq k_{\max}$
λ	$\begin{cases} 1 \leq \lambda \leq l_{\max} - k \\ \qquad \leq \frac{1}{2}(\ell_{\max} + l) \leq \ell_{\max} \quad , \text{ große Q} \\ 2 \leq \lambda \leq 2n + 2 \qquad , \text{ kleine Q (Q=0)} \end{cases}$
n	$\begin{cases} 0 \leq n \leq \frac{\ell_{\max}}{2} & , Q = 0 \\ 0 \leq n \text{ (bis Konvergenz eintritt)} & , \text{kleine Q} \end{cases}$

2.3.3 Berechnung der $\Pi_\lambda^\pm$-Basisintegrale

Dieser Abschnitt widmet sich der Betrachtung der $\Pi_\lambda^\pm$ Basisintegrale. Im Regime der ultrakalten Gase und unter der Verwendung des Hamiltonoperators Gl. (2.1) ist leicht zu sehen, dass die Funktion f_{12} die Ortsdarstellung des Wechselwirkungsoperators ($\hat{=}$Wechselwirkungspotential) $\hat{\mathrm{U}}(r_{12})$ darstellt. Alle restlichen Operatoren bedürfen keiner Zweiteilchenintegrale. Prinzipiell ist der Algorithmus auch für Einteilchenintegrale benutzbar, jedoch soll vorher geprüft werden, ob andere existierende Einteilchenintegral-Algorithmen nicht effektiver sind[7].

Für das oben beschriebene Zweiteilchensystem $^7\mathrm{Li}_2$ ist kein analytisches Wechselwirkungspotential bekannt. Aus numerischen Elektronenstrukturrechnungen und Experimenten kann jedoch ein numerisches Potential angegeben werden [13]. Ein Problem im Regime der ultrakalten Gase ist, dass Wechselwirkungspotentiale eine Divergenz im Ursprung haben. Diese entsteht aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Kerne und Elektronen. Daher können Atome nicht am exakt selben Ort sein. Die Wellenfunktion muss aus physikalischer Sicht dort verschwinden und im Bereich des starken Anstiegs des Potentials exponentiell abfallen. Die GTOs erfüllen diese Randbedingungen im Allgemeinen nicht, da sie in kartesichen Koordinaten ($\mathbf{r}_1$ und

[7] Außerdem muss die Implementierung im Kapitel 3 entsprechend angepasst werden.

$\mathbf{r}_2$) und nicht in zwischenatomaren Koordinaten (r_{12}) definiert sind. Im Falle des Coulomb-Potentials in der Elektronenstrukturrechnung, das heißt $f_{12}(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}}$, können die Zweiteilchenintegrale über GTOs noch analytisch auf eine Erf-Funktion zurückgeführt werden (siehe dazu z.B. [28]). Diese Eigenschaft ist auch hier zu beobachten. Da in Gl. (2.39) $\mathcal{H}^{\pm}_{11\nu}$ benötigt wird, nimmt der Index λ von $\mathcal{H}^{\pm}_{\lambda\mu\nu}$ als kleinsten Wert $\lambda = 1$ an. Für das Basisintegral gilt in diesem Fall (für moderate Q)[8]

$$\begin{aligned}\Pi^{\pm}_1 &= \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12} \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4\xi}} \cdot \Big(1 \mp \mathrm{Erf}(\sqrt{\xi}Q)\Big) \quad , \end{aligned} \tag{2.58}$$

was ein konsistentes Ergebnis darstellt. Für Pole eines höheren Grades kann eine solche Integration, auch numerisch, nicht mehr für alle Parameterbereiche durchgeführt werden. Es zeigt sich, dass im Fall von zwischenatomaren, effektiven Wechselwirkungspotentialen von ultrakalten Gasen höhere Pole, das heißt stärkere Divergenzen auftreten. Daher ist eine Divergenz in $\Pi^{\pm}_{\lambda}$ prinzipiell nicht überraschend. Eine rein numerische Funktion f_{12} (mit Pol eines Grades größer als 1) ist damit für das Integral nur schwer anwendbar. Die Basisfunktionen müssen so gewählt werden, dass die Divergenz nicht zum Tragen kommt, das heißt, dass der „Flächeninhalt“ direkt um 0 zu vernachlässigen ist. Dies wäre zum Beispiel der Fall für gleichzeitig große ξ und Q. Da dies bei ultrakalten Gase meist nicht gegeben ist, wird dieses Vorgehen (numerische Integration mit Verwendung des numerischen Potentials) hier nicht weiter verfolgt.

Weiterhin kann versucht werden, die numerische Integration zu renormieren, indem zum Beispiel nicht bis exakt 0, sondern zu einem speziellen Wert $\epsilon > 0$ integriert wird. Das Problem hierbei ist, ϵ so zu bestimmen, dass das Integral noch alle benötigten Informationen enthält und so ein physikalisch sinnvolles Ergebnis entsteht. Da dieses Vorgehen eher ungenau und ϵ numerisch noch nicht motiviert ist, wird dieses Vorgehen hier auch nicht weiter verfolgt.

Ein dritter Weg stellt eine analytische Funktion für f_{12} dar, das heißt eine durch Parameter optimierte Näherungsfunktion für das numerische Potential (ein Fit). Vorteil einer Näherungsfunktion ist, dass das Basisintegral weiter analytisch manipuliert werden kann. So wird zum einen versucht, die Divergenz zu umgehen und zum anderen ein kontrolliertes Renormierungschema zu finden. Zwei bekannte Näherungsfunktionen für ein numerisches Wechselwirkungspotential zwischen Atomen stellen das Lennard-Jones- (kurz LJP) und das Morse-Potential (kurz MRP) dar. Beide haben qualitativ einen ähnlichen Verlauf und sind in der statistischen Physik und der Quantenchemie gebräuchlich.

Vorteil des Lennard-Jones-Potentials ist das korrekte asymptotische Verhalten für große Abstände mit $\sim -\frac{C}{r^6}$, wobei C einen Van-der-Waals-Koeffizienten darstellt. Dagegen hat das Morse-Potential eine etwas einfachere mathematische Form. Beide können durch Angabe der erwarteten (gemessenen) Dissoziationsenergie und der Lage des Minimums bestimmt werden. Das Morse-Potential hat außerdem einen weiteren Parameter, den Exponenten, der die Steilheit bzw. auch Steifheit genannt, der Kurve manipuliert. Beide besitzen den starken Anstieg für $r_{12} \to 0$, jedoch divergiert nur das Lennard-Jones-Potential (Polgrad ≥ 6 in $r_{12} = 0$). Das Morse-Potenial

[8] Im Fall von kleinen Q (oder $Q = 0$) müsse in Gl. (2.55) (Gl. (2.50)) $n = 0$ gewählt werden, um die kleinste Potenz im Π-Integral zu erzeugen. Hier entsteht abermals ein direkt zu berechnendes Integral bei Verwendung des Coulomb-Potentials, da $\lambda = 2n + 2 = 2$ wäre.

hat einen exponentiellen Anstieg, wobei hier ein endlicher Wert in 0 angenommen wird. Dieser sei bzw. solle, signifikant größer als der Betrag der Dissoziationsenergie sein. Unter diesem Gesichtspunkt kann eine analytische Berechnung der Π-Integrale bei Verwendung vom MRP möglich sein.

Im Folgenden werden beide erwähnten Potentiale erklärt und im Rahmen des Π-Integrals diskutiert und berechnet. Weiterhin wird ein Renormierungsschema vorgestellt, das im Falle des LJP zum Einsatz kommt.

2.3.3.1 Morse-Potential

Das Morse-Potential hat die drei Schreibweisen

$$V_{\mathrm{MRP}}(r_{12}) = D_e \cdot \left(1 - e^{-a_{\mathrm{st}} \cdot (r_{12} - R_m)}\right)^2 - D_e \tag{2.59}$$

$$= D_e \cdot \left(e^{-2a_{\mathrm{st}}(r_{12} - R_m)} - 2e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12} - R_m)}\right) \tag{2.60}$$

$$= A_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-2a_{\mathrm{st}} r_{12}} + B_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-a_{\mathrm{st}} r_{12}} \quad , \tag{2.61}$$

wobei D_e die Dissoziationsenergie, R_m die Lage des Minimums und a_{st} ein an sich beliebiger positiver reeller Parameter ist. Die Koeffizienten A_{MRP} und B_{MRP} können als Zusammenfassung vieler Parameter aufgefasst werden, um die numerische Behandlung zu vereinfachen.

Das folgende Bild 2.3 veranschaulicht das Morse-Potential und die Abhängigkeit bzgl. des Exponenten.

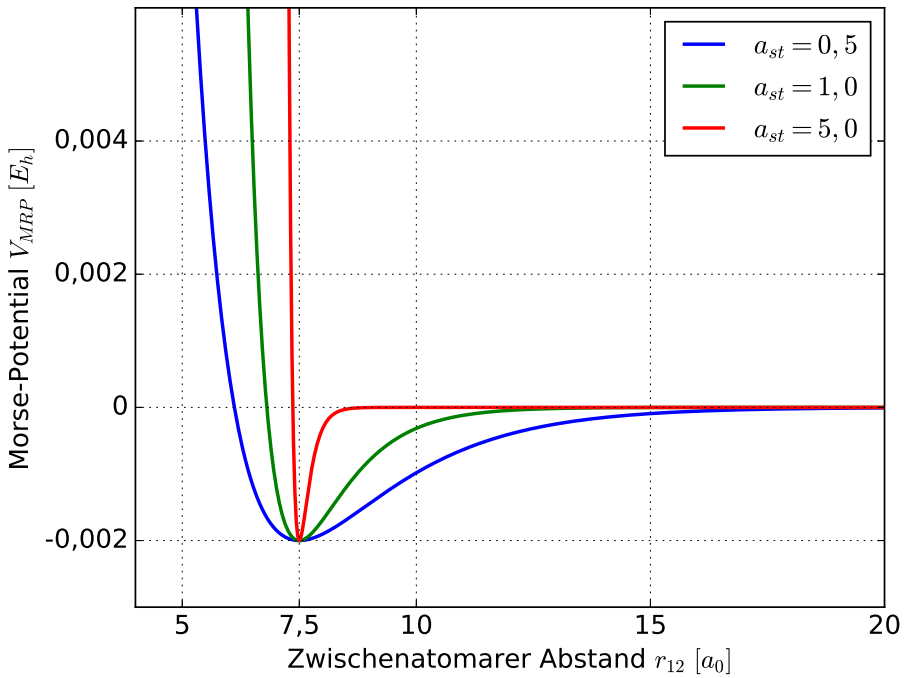


Abbildung 2.3 Es ist das Morse-Potential aus Gl. (2.59) mit fixierten Parametern $D_e = 0{,}002\ E_h$ und $R_m = 7{,}5\ a_0$ für verschiedenen Exponenten a_{st} im Bereich von 0,5 bis 5,0 a_0^{-1} dargestellt.

Nun soll das Morsepotential als Funktion f_{12} in das $\Pi_\lambda^\pm$-Integral aus Gl. (2.43) eingesetzt werden:

$$\Pi_\lambda^\pm = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot V_{\mathrm{MRP}}(r_{12}) \cdot e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} \tag{2.62}$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot \left(A_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-a_{\mathrm{st}} r_{12}} + B_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-2a_{\mathrm{st}} r_{12}}\right) \cdot e^{-\xi(r_{12}\pm Q)^2} \tag{2.63}$$

$$= A'_{\mathrm{MRP}} \cdot \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot e^{b_1 \cdot r_{12} - \xi r_{12}^2} + B'_{\mathrm{MRP}} \cdot \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot e^{b_2 \cdot r_{12} - \xi r_{12}^2} \quad . \tag{2.64}$$

Hierbei sind die Parameter $A'_{\mathrm{MRP}},\ B'_{\mathrm{MRP}},\ b_1$ und b_2 Zusammenfassungen von Konstanten. Diese sind durch

$$A'_{\mathrm{MRP}} := A_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-\xi Q^2} = D_e \cdot e^{2a_{\mathrm{st}} R_m} \cdot e^{-\xi Q^2} \tag{2.65}$$

$$B'_{\mathrm{MRP}} := B_{\mathrm{MRP}} \cdot e^{-\xi Q^2} = -2 \cdot D_e \cdot e^{a_{\mathrm{st}} R_m} \cdot e^{-\xi Q^2} \tag{2.66}$$

$$b_1 := -(a_{\mathrm{st}} \pm 2\xi Q) \tag{2.67}$$

$$b_2 := -2(a_{\mathrm{st}} \pm \xi Q) \tag{2.68}$$

definiert. Wie an Gl. (2.64) zu erkennen ist, kann das $\Pi_\lambda^\pm$-Integral durch ein verallgemeinertes Integral über ein Monom des Grades λ und einer Exponentialfunktion berechnet werden. Die Evaluation des Integraltyps

$$S(\alpha, \beta, \gamma) := \int_0^\infty \mathrm{d}x\; x^\alpha \cdot e^{\beta x - \gamma x^2} \tag{2.69}$$

wird im Abschnitt III.B-C der Arbeit [27] diskutiert. Für $\alpha \geq -1$, $\alpha \in \mathbb{N}, (\beta, \gamma) \in \mathbb{R}$ und $\gamma > 0$ kann das Integral regulär berechnet werden. Für das MRP sind diese Forderungen immer erfüllt[9], sodass das Integral ohne weitere Näherungen berechnet werden kann. $\Pi_\lambda^\pm$ lässt sich damit also durch

$$\Pi_\lambda^\pm = A'_{\mathrm{MRP}} \cdot S(\lambda, b_1, \xi) + B'_{\mathrm{MRP}} \cdot S(\lambda, b_2, \xi) \tag{2.70}$$

ausdrücken. In dieser Arbeit wird S mithilfe von

$$S(\alpha, \beta, \gamma) = (2\sqrt{\gamma})^{-\alpha-1}\Gamma(\alpha+1)\sqrt{\pi} \cdot \left[\frac{M\left(\frac{\alpha+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\beta^2}{4\gamma}\right)}{\Gamma(\alpha/2+1)} + \frac{\beta}{\sqrt{\gamma}} \frac{M\left(\frac{\alpha}{2}+1, \frac{3}{2}, \frac{\beta^2}{4\gamma}\right)}{\Gamma((\alpha+1)/2)}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\gamma^{-1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \left[\beta \cdot \Gamma\left(1+\frac{\alpha}{2}\right) M\left(1+\frac{\alpha}{2}, \frac{3}{2}, \frac{\beta^2}{4\gamma}\right) + \sqrt{\gamma} \cdot \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2}\right) \cdot M\left(\frac{1+\alpha}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\beta^2}{4\gamma}\right)\right] \tag{2.71}$$

berechnet, wobei M Krummers konfluente hypergeometrische Funktion (auch mit ${}_1F_1$ bezeichnet) darstellt. Diese wird wiederum durch die Reihendarstellung

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{az}{b} + \frac{(a)_2 z^2}{(b)_2 2!} + \cdots + \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!} + \ldots \tag{2.72}$$

mit den Pochhammer-Symbol

$$(a)_n = a(a+1)(a+2)\ldots(a+n-1),\ (a)_0 = 1 \tag{2.73}$$

[9] Da in diesem Fall $\alpha = \lambda$ wobei $\lambda \in \mathbb{N}$ und $\lambda \geq 1$ mit $\beta = \{b_1, b_2\}$ und $\gamma = \xi$ gilt.

berechnet (vergleiche mit [2] und [14]).

Erwähnt werden muss an dieser Stelle, dass in [27] eine leicht andere Formel verwendet wird. An dieser Stelle findet Tricomis konfluente hypergeometische Funktion ($\mathcal{U}$) ihre Anwendung. Die entsprechende Gleichung (60) aus [27] kann aber mit den im Vorfeld benutzten Konversionen (Definition (57) = Gl. (2.69)) nicht abgeleitet werden[10]. Dementsprechend wird auch nicht, der im unterstützenden Material [26] dargestellte Weg zur Berechnung von $\mathcal{U}$ verwendet. Dieser berechnet $\mathcal{U}$ in verschiedenen Intervallen mit jeweils anderen Formeln, um die Konvergenz und Genauigkeit zu verbessern. Daher ist zu erwarten, dass auch Gl. (2.71) nicht für alle Bereiche der Parameter numerisch stabile Ergebnisse liefert[11]. Getestet wird diese Erwartung in Kapitel 3.

2.3.3.2 Lennard-Jones-Potential

Das Lennard-Jones-Potential hat vor allem zwei gängige Darstellungen. Es muss erwähnt werden, dass in dieser Arbeit das sogenannte (12,6)-LJP benutzt wird:

$$V_{\mathrm{LJP}}(r_{12}) = D_e \cdot \left[\left(\frac{R_m}{r_{12}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_m}{r_{12}} \right)^{6} \right] \tag{2.74}$$

$$= \frac{A_{\mathrm{LJP}}}{r_{12}^{12}} + \frac{B_{\mathrm{LJP}}}{r_{12}^{6}} \quad . \tag{2.75}$$

D_e und R_m sind analog zum MRP definiert. Auch A_{LJP} und B_{LJP} sind Zusammenfassungen von Konstanten,

$$A_{\mathrm{LJP}} = D_e \cdot R_m^{12} \tag{2.76}$$

$$B_{\mathrm{LJP}} = -2 \cdot D_e \cdot R_m^{6} \quad . \tag{2.77}$$

Die Potenzen 12 bzw. 6 entstehen durch die betrachtete Wechselwirkung und Eigenschaften der Teilchen. Für neutrale, homonukleare Atome entsteht die Van-der-Waals Anziehung, die gut durch eine inverse sechste Potenz beschrieben werden kann. Der hier verwendete abstoßende Term mit der zwölften Potenz ist Konversion und kann im Zweifelsfall noch variiert werden. Im Gegensatz zum MRP hat das LJP in dieser Form keinen weiteren freien Parameter.
Für das $\Pi_\lambda^\pm$-Integral ergibt sich:

$$\Pi_\lambda^\pm = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot V_{\mathrm{LJP}}(r_{12}) \cdot e^{-\xi(r_{12} \pm Q)^2} \tag{2.78}$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^\lambda \cdot \left(\frac{A_{\mathrm{LJP}}}{r_{12}^{12}} + \frac{B_{\mathrm{LJP}}}{r^6} \right) \cdot e^{-\xi(r_{12} \pm Q)^2}$$

$$= A'_{\mathrm{LJP}} \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^{\lambda-12} \cdot e^{\mp 2\xi Q r_{12} - \xi r_{12}^2} + B'_{\mathrm{LJP}} \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^{\lambda-6} \cdot e^{\mp 2\xi Q r_{12} - \xi r_{12}^2}$$

$$= A'_{\mathrm{LJP}} \cdot S(\alpha_1, \beta, \gamma) + B'_{\mathrm{LJP}} \cdot S(\alpha_2, \beta, \gamma) \; . \tag{2.79}$$

[10] Es kann sogar mithilfe eines kleinen MATHEMATICA-Skrips gezeigt werden, dass die linke Seite nicht der rechten entspricht. Durch Änderung der Definition (2.69) ($\beta \to -\beta$) und Vergleich mit [14] kann eine beinahe Übereinstimmung gefunden werden, jedoch muss diese noch genauer geprüft und alle darauf folgenden Gleichungen in [27] angepasst werden. In dieser Arbeit wird diese Korrektur nicht weiter verfolgt.

[11] Es wird auch eine Integration durch quadratische Ergänzung des Exponenten und anschließender Umformung auf eine Erf-Funktion bzw. unvollständige Γ-Funktion versucht. Jedoch liefert dieses Vorgehen eine zu ungenaue Berechnung, da bei der auftretenden Subtraktion $1 - \mathrm{Erf}(x)$ schnell signifikante Stellen verloren gehen.

Es ist zu erkennen, dass sich auch mit dem LJP das $\Pi_\lambda^\pm$-Integral auf den Typ aus Gl. (2.69) vereinfachen lässt. In diesem Fall gelten die Definitionen

$$\begin{aligned} A'_{\mathrm{LJP}} := A_{\mathrm{LJP}} \cdot e^{-\xi Q^2} \quad , \quad B'_{\mathrm{LJP}} := B_{\mathrm{LJP}} \cdot e^{-\xi Q^2} \\ \alpha_1 := \lambda - 12 \quad , \quad \alpha_2 := \lambda - 6 \\ \beta := \mp 2\xi Q \\ \gamma := \xi \qquad , \end{aligned} \tag{2.80}$$

hier kann α nun auch eine negative ganze Zahl sein, da $\lambda \geq 1$ ist. Die Integrale mit positivem α können analog zu Gl. (2.71) berechnet werden. Dagegen können die Integrale mit negativem α nicht regulär bestimmt werden. Sie sind divergent, da der Integrand einen Pol in 0 besitzt. Wie oben bereits erwähnt, ist eine Divergenz in 0 nicht überraschend, da die Gauß-Funktionen die Randbedingung für $r_{12} = 0$ nicht erfüllen. Physikalisch gesehen ist jedoch eine Divergenz nicht realistisch (es könnte auch eine divergente Energie folgen). Dementsprechend kann eine Renormierung versucht werden. Die Autoren von [27] schlagen in Abschnitt III.A. bzw. III.C. ein Renormierungsschema vor.

2.3.3.3 Renormierungsschema

Das Renormierungsschema soll auf Integrale des Typs

$$T_s^\pm(x) := \mathcal{R} \int_0^\infty \frac{dz}{z^s} e^{\pm z - x z^2} \tag{2.81}$$

angewendet werden, welche dem besprochenen Fall von negativen α in Gl. (2.71) entsprechen. $\mathcal{R}$ steht dabei für die Anwendung einer Renormierung. Mit den Definitionen

$$s = -\alpha \qquad \text{und} \qquad x = \frac{\gamma}{\beta^2} \tag{2.82}$$

folgt der Zusammenhang

$$S(\alpha, \beta, \gamma) = |\beta|^{-\alpha-1} T_{-\alpha}^{\mathrm{sign}(\beta)}(\gamma/\beta^2) \qquad . \tag{2.83}$$

Das Schema entspricht folgendem Vorgehen: Die Integrale werden zunächst analytisch von ϵ, anstatt von 0, bis ∞ berechnet, anschließend in eine Reihe in ϵ entwickelt und alle divergenten[12] Terme entfernt. Für $\epsilon \to 0$ bleibt dann nur noch der Term übrig, der keine ϵ Abhängigkeit hat. Dieser wird dann als Ergebnis des Integrals gewertet. Nach Angaben der Autoren von [27] scheint dieses Schema plausible Werte zu liefern.

Um nun T_s möglichst effizient zu berechnen, zeigt [27], dass die Rekursion

$$s \cdot T_{s+1}^\pm(x) = \pm \sum_{l=0}^{s/2} \frac{(-x)^l}{l!(s-2l)!} \pm T_s^\pm(x) - 2x T_{s-1}^\pm(x) \tag{2.84}$$

gilt[13]. Ausgehend davon müssen zuerst zwei Integrale gelöst werden, um die Rekursion zu starten. $T_0^\pm$ kann durch elementare Integration über eine Gauß-Funktion

[12] bzgl. $\epsilon \to 0$

[13] Gleichung (68) aus [27], das Analogon zu Gl. (2.84) bzgl. S, hat einen Tippfehler: Vor dem Summenzeichen muss ein zusätzlicher Faktor $-\frac{1}{\alpha}$ stehen.

zu

$$T_0^{\pm}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \left[1 \pm \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\right] \tag{2.85}$$

bestimmt werden[14]. Das zweite benötigte Integral $T_1^{\pm}$ ist aufwendiger zu berechnen. Dabei hat das Ergebnis von [27] (Gleichung (72)) einen weiteren Tippfehler. Da hier ein ganzer Term fehlt, wird nun eine verkürzte Ableitung gezeigt, um überzeugend die Richtigkeit des hier präsentierten Integrals darzustellen. Dafür wird die Definition (Gleichung (71) aus [27])

$$\omega_k(x) := \int_0^{\infty} dz\ z^k \log(z) e^{-xz-z^2} \tag{2.86}$$

benötigt. Betrachtet man nun $T_1^{\pm}$ und führt eine partielle Integration durch, folgt:

$$\begin{aligned} T_1^{\pm}(x) =& \mathcal{R} \int_0^{\infty} \frac{dz}{z}\ e^{\pm z - xz^2} \\ =& \epsilon \xrightarrow{\mathcal{R}} 0 \int_{\epsilon}^{\infty} \frac{dz}{z}\ e^{\pm z - xz^2} \\ \overset{\text{part. Int.}}{=}& \epsilon \xrightarrow{\mathcal{R}} 0 \left(\log(z) e^{\pm z - xz^2} |_{z=\epsilon}^{\infty} - \int_{\epsilon}^{\infty} \log(z) e^{\pm z - xz^2} \cdot (\pm 1 - 2xz) \right) \quad , \end{aligned}$$

wobei „$\epsilon \xrightarrow{\mathcal{R}} 0$“ das oben beschriebene Renomierungsschema andeuten soll. Die ersten beiden Terme entfallen; einer wird 0 durch Einsetzen der Grenze, der andere ist ein zu renormierender Term und entfällt somit. Dadurch verschwindet hier die Divergenz. An dem verbleibenden Integral wird die Substitution $z = \frac{u}{\sqrt{x}}$ durchgeführt. Nach der Trennung des Logarithmus mit $\log\left(\frac{u}{\sqrt{x}}\right) = \log(u) - \log(\sqrt{x})$ und Integration über alle entstehenden Gauß-Funktionen und anschließendem Vergleich mit der Definition (2.86) folgt

$$T_1^{\pm}(x) = \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \omega_0(\pm \frac{1}{\sqrt{x}}) + 2\ \omega_1(\pm \frac{1}{\sqrt{x}}) - \frac{1}{2} \log(x) \qquad . \tag{2.87}$$

Im Anhang B ist eine detailliertere Herleitung aufgeführt. Die verbleibenden Berechnungen der Funktionen $\omega(x)_k$ können über Reihenentwicklungen für verschiedene Größenordnungen von x durchgeführt werden (vergleiche dazu [26] und die Korrekturen der Gleichungen (18) und (19) in Anhang B).

Damit sind alle Informationen zur Berechnung von $T_1^{\pm}$ bekannt. Die Autoren von [27] geben noch zu bedenken, dass die Rekursion (2.84) nur für $x > 1$ mit hoher Genauigkeit verwendet werden kann und für $x < 1$ numerisch instabil wird. Daher schlagen die Autoren von [27] vor, bei einem sehr hohen Wert[15] $s_{\max}$ die Integrale $T_{s_{\max}+1}^{\pm} = 0$ und $T_{s_{\max}}^{\pm} = 1$ zu setzen und die Rekursion (2.84) für absteigende s auszuwerten, das heißt

$$T_{s-1}^{\pm}(x) = \frac{1}{2x} \cdot \left[\pm \sum_{l=0}^{s/2} \frac{(-x)^l}{l!(s-2l)!} \pm T_s^{\pm}(x) - s \cdot T_{s+1}^{\pm} \right] \tag{2.88}$$

[14] Gleichung (70) in [27] hat einen Tippfehler; Gleichung (2.85) zeigt die korrigierte Version.

[15] „Signifikant“ größer als das zu berechnende s; Tests zeigen für $s = 7$ sollte man min. bei $s_{\max} = 28$ angefangen.

zu benutzen. Jedoch müssen die Integrale nachskaliert werden. Dazu wird die Rekursion bis $s = 0$ durchgeführt und das Ergebnis mit dem analytischen Wert für $T_0^{\pm}$ in Gl. (2.85) verglichen. Anschließend werden alle Integrale mit dem Quotienten

$$\mathcal{K} = \frac{\left(T_0^{\pm}\right)^*}{\left(T_0^{\pm}\right)^{**}}$$

multipliziert. Dabei ist * der analytische Wert aus Gl. (2.85) und ** das Ergebnis der letzten Rekursion. Dieses Vorgehen birgt auch eine gewisse numerische Instabilität, die auch in Kapitel 3 genauer betrachtet wird.

2.3.3.4 Spezialfall des *S*-Integrals ($\beta = 0$)

Abschließend sei der Spezialfall $\beta = 0$ erwähnt, der zum Beispiel im Falle des LJP bei $Q = 0$ auftritt. In diesem Fall reduziert sich das S-Integral für positive ganze α auf

$$\begin{aligned} S(\alpha, 0, \gamma) &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\ x^\alpha \cdot e^{-\gamma x^2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma^{\frac{\alpha}{2}+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}t\ t^{\frac{\alpha}{2}} \cdot e^{-t} \\ &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma^{\frac{\alpha+1}{2}}}\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{2}\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.89}$$

Im Falle von negativen ganzzahligen α kann in Analogie zu der Rekursion (2.84), wobei die T-Integrale hier nicht mehr wohl definiert sind, unter Verwendung des Renormierungsschemas die Rekursion

$$S(\alpha, 0, \gamma) = -\frac{2\gamma}{1+\alpha} S(\alpha + 2, 0, \gamma) \tag{2.90}$$

gefunden werden. Diese kann mit den beiden renomierten Integralen

$$S(-2, 0, \gamma) = \epsilon \overset{\mathcal{R}}{\to} 0 \int_\epsilon^\infty \mathrm{d}x\ x^{-2} e^{-\gamma x^2} \tag{2.91}$$

$$= \epsilon \overset{\mathcal{R}}{\to} 0 \Bigg(- x^{-1} e^{-\gamma x^2}|_{x=\epsilon}^\infty - 2\gamma \underbrace{\int_0^\infty e^{-\gamma x^2}}_{\sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}}} \Bigg) = -\sqrt{\gamma\pi} \quad , \tag{2.92}$$

für gerade α und

$$S(-1, 0, \gamma) = \epsilon \overset{\mathcal{R}}{\to} 0 \left(-\frac{\gamma_E}{2} - \frac{\log(\gamma)}{2} - \log(\epsilon) + \frac{\gamma}{2}\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right) = -\frac{\gamma_E + \log(\gamma)}{2} \quad , \tag{2.93}$$

für ungerade α, ausgewertet werden. Hierbei ist γ_E die Euler-Mascheroni-Konstante ($\gamma_E \approx 0{,}577216$).

2.3.3.5 Diskussion und Vergleich

Durch Verwendung einer Näherungsfunktion für das Wechselwirkungspotential zwischen zwei neutralen Atomen kann das Basisintegral, des im Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Algorithmus, mittels analytischer Formeln, Rekursionsrelationen und

wohl bekannter numerischer Funktionen, wie zum Beispiel der Erf-Funktion oder der Γ-Funktion, berechnet werden. Vorgestellt ist das Morse-Potential und das Lennard-Jones-Potential. Die folgende Darstellung zeigt beide Potentiale im Vergleich zueinander und zu einem numerischen Potential aus [13].

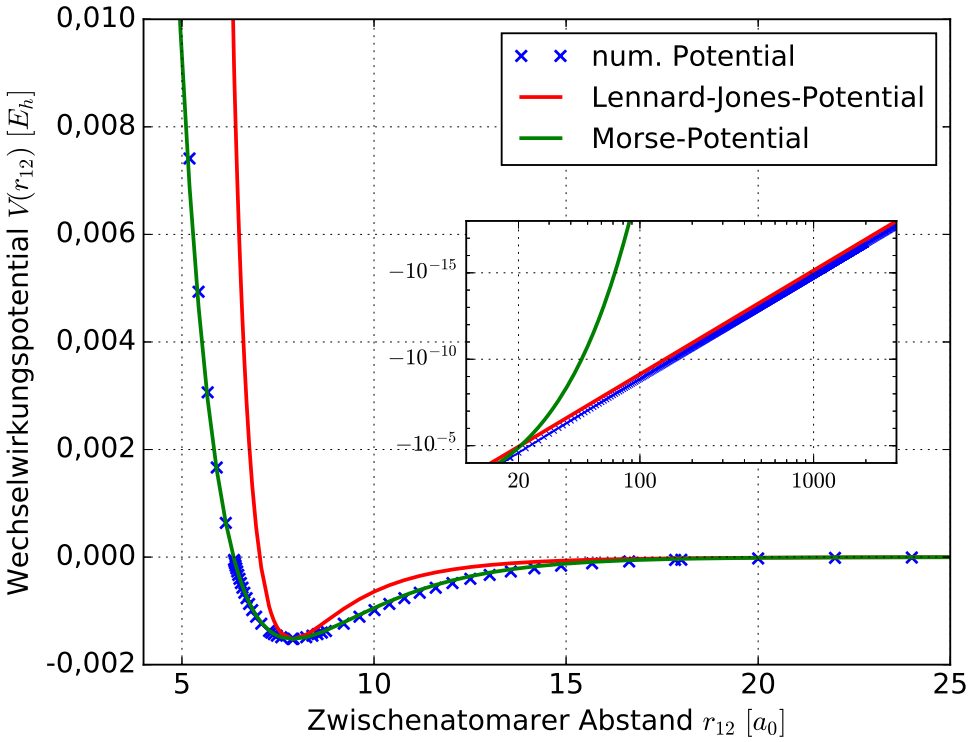


Abbildung 2.4 Dargestellt ist ein numerisches Potential (blau, Kreuze) eines angeregten Tripletzustandes des ^{7}Li^{7}Li Systems und zwei Näherungsfunktionen: das Morse-Potential (grün) und das Lennard-Jones-Potential (rot). Im Ausschnitt sieht man das Verhalten für größere Abstände. Für die Parameter D_e (Dissoziationsenergie) und R_m (Lage des Minimuns) ist der Tiefpunkt der numerischen Kurve benutzt worden. Der Exponent des MRPs wurde zu $a_{\mathrm{st}} = 0{,}45\ a_0^{-1}$ gewählt.

In Abbildung 2.4 ist zu sehen, dass das Morse-Potential im Bereich von 5-20 a_0 eine sehr gute Näherung darstellt, wogegen das Lennard-Jones-Potential in diesem Bereich kaum dem numerischen Potential folgt. Für Abstände größer als 20 a_0 hingegen fällt das Morse-Potential deutlich zu schnell ab. Schon bei einem Abstand von ungefähr 100 a_0 erreicht es die Rechnergenauigkeit und wird auf 0 gerundet. Das Lennard-Jones-Potential nähert sich dagegen der numerischen Kurve weiter an und folgt der Kurve über mehrere Größenordnungen des Abstandes. Lediglich ein leichter Off-set ist zu erahnen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die hier dargestellte Näherung nur durch optische Anpassung gewonnen wird. Es ist zu erwarten, dass eine numerische Anpassung (Fit) ein besseres Ergebnis auf Kosten einer Nichtübereinstimmung im Minima liefern kann.

Das Morse-Potential besitzt den großen Vorteil einer vollständigen Beschreibung und Berechnung ohne den Bedarf einer Renormierung. Dagegen beschreibt das Lennard-Jones-Potential die physikalische Gegebenheit besser und für große Abstände auch quantitativ genauer. Mithilfe des freien Parameters im Exponenten

kann das Morse-Potential die Kurve nahe am Ursprung besser beschreiben.

Ziel der Betrachtung ist es, eine genauere Berechnung von ultrakalten Gasen mittels CI zu erhalten. Es wird, um Bemühungen einer Renormierung des δ-Pseudopotentials zu vermeiden, ein realistisches Wechselwirkungspotential verwendet (siehe dazu in der Einleitung). Im Rahmen des in Abschnitts 2.3.2 zusammengefassten Algorithmus von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski [27] treten die in Gl. (2.43) definierten Π-Integrale auf. Die Berechnung dieser Π-Integralen ist die verbleibende Aufgabe, um die für eine CI-Rechnung nötigen Zweiteilchenintegrale zu ermitteln. Es zeigt sich, dass numerische Wechselwirkungspotentiale, die einen Pol des Grades größer als 1 im Ursprung besitzen, zu divergenten Π-Integralen führen. Diese Divergenz entsteht, da die als Ansatz gewählten kartesischen Gauß-Funktionen die Bedingung nicht erfüllen, dass die Wellenfunktion für $r_{12} \to 0$ verschwindet. Für numerische Potentiale ist diese Divergenz nur sehr schwer, wenn überhaupt, zu umgehen. Daher sind hier zwei Näherungsfunktionen, das Morse-Potential und das Lennard-Jones-Potential, verwendet worden. Mithilfe der analytischen Form dieser Potentiale können die Π-Integrale auf eine Klasse von S-Integralen (siehe Gl. (2.69)) zurückgeführt werden. Im Falle des Morse-Potentials kann nun das S- bzw. damit das Π-Integral vollständig berechnet werden. Das Morse-Potential divergiert zwar nicht in $r_{12} = 0$, nimmt aber dort einen sehr großen Wert[16] an. Es sei daher darauf hingewiesen, dass in der CI-Rechnung unter Verwendung des Morse-Potentials, trotz der prinzipiellen Berechenbarkeit der Integrale zu Akkumulationen und damit unphysikalischen Energien kommen kann. Das Lennard-Jones-Potential divergiert bei $r_{12} = 0$. Daher muss zur Berechnung der S-Integrale ein Renormierungsschema verwendet werden. Auch dieses ist [27] entnommen. Hier kann erst im Rahmen einer CI-Rechnung geprüft werden, ob mithilfe des Renormierungsschemas physikalisch relevante Integrale berechnet werden. Dabei kann auf das oben beschriebene Zweiteilchensystem $^7Li_2$ zurückgegriffen werden, da dieses durch Einführung von Relativ- und Schwerpunktkoordinaten in der Doktorarbeit von S. Grishkevich [13] gelöst ist.

Weiterhin sei hier erwähnt, dass es auch Mischformen dieser Potentiale gibt. Vorstellbar sei, dass das Potential

$$V \propto e^{-a_{\mathrm{st}} \cdot r} - \left(\frac{R_m}{r}\right)^6 \quad , \tag{2.94}$$

auch (modifiziertes) Buckingham-Potential genannt (siehe z.B. in [7] oder [16]), eine noch bessere Beschreibung über den gesamten Bereich der Abstände liefere und die guten Eigenschaften beider Potentiale vereine. Ohne weitere Untersuchung kann auf zwei Tatsachen hingewiesen werden: Zum einen muss auch dieses Potential für einige Fälle im Rahmen des oben beschriebenen Algorithmus renormiert werden, jedoch seltener als das LJP. Zum anderen beinhaltet dieses Potential den $\frac{1}{r^6}$ -Term und wird daher die Eigenschaft des LJP erben, sodass große Abstände gut beschrieben werden können.

[16] Für das in Abbildung 2.4 dargestellte Morse-Potential wird ungefähr ein Wert von 800 D_e bei $r_{12} = 0$ erreicht.

Kapitel 3

Implementierung

In diesem Kapitel wird eine Implementierung des Algorithmus inklusive der Anpassungen an das Wechselwirkungsproblem dargestellt, getestet und auf weitere Optimierungsmöglichkeiten sowie bestehende Probleme hingewiesen. Es wird die Programmiersprache FORTRAN gemäß dem Standard von FROTRAN 90 verwendet. Weiterhin kommen kleinere Programme aus der NAG - Bibliothek [1] und der Numerical Recipes [19] zum Einsatz; entsprechende Abschnitte sind hier und im Quellcode gekennzeichnet.

3.1 Integralberechnung mit `gto_int`

Für eine spätere Verwendung in einer CI Rechnung ist die Subroutine `gto_int` entworfen worden. Eingebettet ist diese in dem Programm `gto_int_test`, welches hier nicht weiter erläutert wird, da es lediglich zum Aufruf und Testen dient. Weiterhin soll erwähnt werden, dass hier nur der ausführende Teil der Implementierung erklärt wird. Etwaige Kommentarfunktionen, In- und Output-Programmteile oder Abschnitte zur Fehlerbehebung werden ausführlich in einer zusätzlichen Dokumentation erklärt bzw. verfügbar sein.

`gto_int` stellt die Zusammenfassung aller im Abschnitt 2.3.2 erwähnten Teilschritte zur Berechnung des Integrals dar. Es sind bisher zwei Typen an Wechselwirkungspotentialen berücksichtigt. Zum einen Lennard-Jones-artige Potentiale, das heißt Wechselwirkungspotentiale, die zwei Terme mit Potenzen des Abstands haben und zum anderen Morse-Potential-artige Wechselwirkungen, die aus einer Summe zweier Exponentialfunktionen des Abstandes bestehen. Der Aufruf der Routine kann mithilfe von

```
CALL gto_int(i1,i2,j1,j2,k1,k2,l1,l2,m1,m2,n1,n2,a,b,c,d, &
           & vecA,vecB,vecC,vecD, &
           & pot_par1,pot_par2,pot_par3,pot_par4,pot_par5, &
           & pot_OP, pot_name, I )
```

geschehen. `i1-n2` sind die Potenzen der Monome der GTOs, `a-d` die Exponenten und `vecA-vecD` die Zentren. Anschließend kommen die Potentialparameter und der Rückgabewert des Integrals I. Im Folgenden werden Beispiele zur Anwendung der Potentialparameter gezeigt, jedoch soll die genaue Verwendung dem Quellcode oder der Dokumentation entnommen werden. An dieser Stelle ist eine Besonderheit der Implementierung zu erwähnen. Die Potentialtypen sind allein durch ihre Struktur gegeben. Durch die entsprechende Wahl der Parameter können auch noch nicht

direkt diskutierte Potentiale verwendet werden.
Zwei Beispiele:

1. Wird das „(0,0)-LJP“ genutzt und die Konstanten $A_{\mathrm{LJP}} = 1$ und $B_{\mathrm{LJP}} = 0$ gesetzt (vgl. Gl. (2.75)), entsteht das Potential

$$V_1(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}^0} + \frac{0}{r_{12}^0} \equiv 1 \quad . \tag{3.1}$$

   Dies entspricht dem trivialen Potential bzw. einer konstanten Wechselwirkung. Nach Konstruktion des Integrals in Gl. (2.13) und unter Zuhilfenahme der GTOs kann hierdurch auch das Produkt der Normen berechnet werden. Um ein solches Potential aufzurufen, müssen die Potentialparameter folgende Werte annehmen[1]:

`pot_par1`	`pot_par2`	`pot_par3`	`pot_par4`	`pot_par5`	`pot_OP`
0	0	1	0	beliebig	1

   Die ersten beiden Parameter stehen für die Potenzen des Potentials. Die Parameter 3-4 legen die Werte für die Konstanten A_{LJP} und B_{LJP} fest. Der fünfte wird vorerst nur bei Verwendung des MRP benutzt und kann damit hier beliebig gesetzt werden. Option 1 (`pot_OP`=1) gibt an, ob Definition (2.74) oder (2.75) verwendet werden soll. `pot_name` muss dem dreistelligen Charakter „`LJP`“ entsprechen.

2. Wird das „(-2,0)-LJP“ genutzt, das heißt analog `pot_par1`=2 und `pot_par2`=0, mit dem selben Konstanten wie zuvor, entspricht das einer quadratischen Wechselwirkung

$$V_2(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}^{-2}} + \frac{0}{r_{12}^0} = r_{12}^2 \quad . \tag{3.2}$$

Diese Beispiele zeigen den prinzipiell großen Spielraum bzgl. des Potentials. Dennoch wird darauf Rücksicht genommen, dass beliebig viele weitere Potentiale hinzugefügt werden können. Die in diesem Beispiel dargestellten Potentiale werden im Abschnitt 3.2.1 und 3.2.2 noch einmal benötigt. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass in der aktuellen Version des Programms aus Zeitgründen die gesonderten Berechnungen für kleine Q und den Fall $Q = 0$ noch nicht enthalten sind. Für kleine Q soll erste eine Testphase zeigen, in welchem Beireich eine gesonderte Berechnung sinnvoll ist. Im Folgenden sind daher die noch nicht existierenden Pfade mit gestrichelten Linien markiert. Das folgende Diagramm zeigt den konzeptionellen Ablauf der Subroutine `gto_int`.

[1] Alle Potentialparameter müssen den Datentyp `real(KIND=8)` haben.

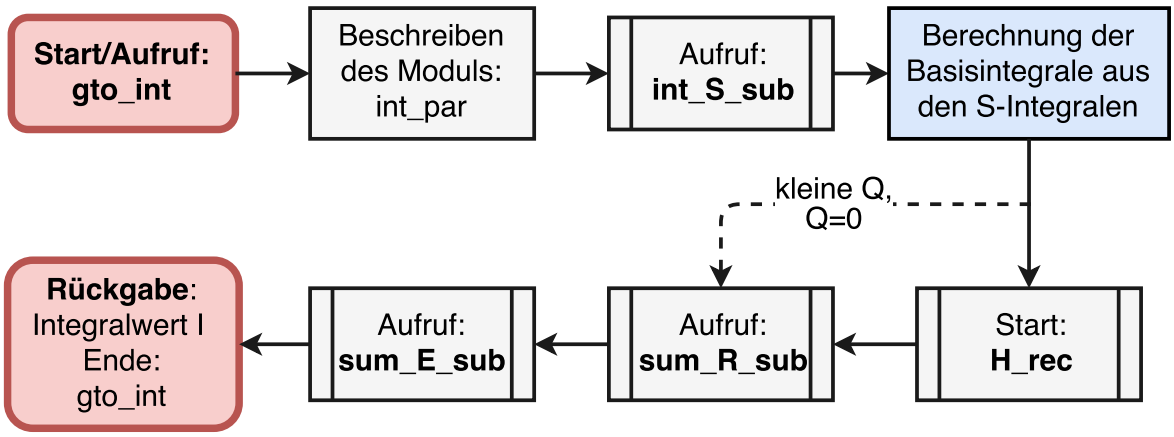


Abbildung 3.1 Programmablaufplan der Subroutine `gto_int`. Gestrichelte Linien markieren noch ausstehende Programmteile.

Das Modul `int_par` stellt eine Sammlung aller für das Integral wichtigen Parameter, wie zum Beispiel Exponenten der GTOs oder die erwähnten Potentialparameter[2], für alle weiteren Teilprogramme bereit. `int_S_sub`, `H_rec`, `sum_R_sub` und `sum_E_sub` sind Teilprogramme, die in den Abschnitten 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 und 3.1.4 noch näher beschrieben werden. Programmschritt 3 (Berechnung der Basisintegrale) wird je nach gewähltem Potential mit Gleichung (2.70) bzw. (2.79) durchgeführt.

3.1.1 *S*-Integrale mit `int_S_sub`

Einer der ersten Schritte ist die Berechnung der S-Integrale aus Gl. (2.69). Je nach Potential kann α positiv, als auch negativ sein und so in das Renormierungschema 2.3.3 rutschen. Weiterhin muss immer eine Schar an Integralen berechnet werden, für jedes λ der $\Pi_\lambda^{\pm}$-Integrale. Daher ist `int_S_sub` derart gestaltet, dass zu einem gegebenen maximalen λ und gegebenen Potentialtyp ein Vektor aller benötigten S-Integrale ausgegeben wird. Ausgehend vom Potentialtyp wird zunächst α mit der Obergrenze von λ, β und γ berechnet. Außerdem kann die Untergrenze ($\lambda = 1$) von α angegeben werden; diese Größe soll nun α_s heißen. Mit dieser Benennung hat der zu berechnende Vektor $\alpha - \alpha_s$ Komponenten. Anschließend treten die Größen

$$y = \frac{\beta^2}{4\gamma} \quad \text{und} \quad x = \frac{\gamma}{\beta^2} = \frac{1}{4y} \tag{3.3}$$

häufig auf und können gut zur Unterscheidung pathologischer Fälle, wie zum Beispiel dem Fall $\beta = 0$, genutzt werden.

[2]Der Programmteil des Beschreibens von `int_par`, das Modul `int_par` selbst und die Berechnung der Basisintegrale aus den S-Integralen müsste angepasst werden, um weitere Potentialtypen hinzuzufügen.

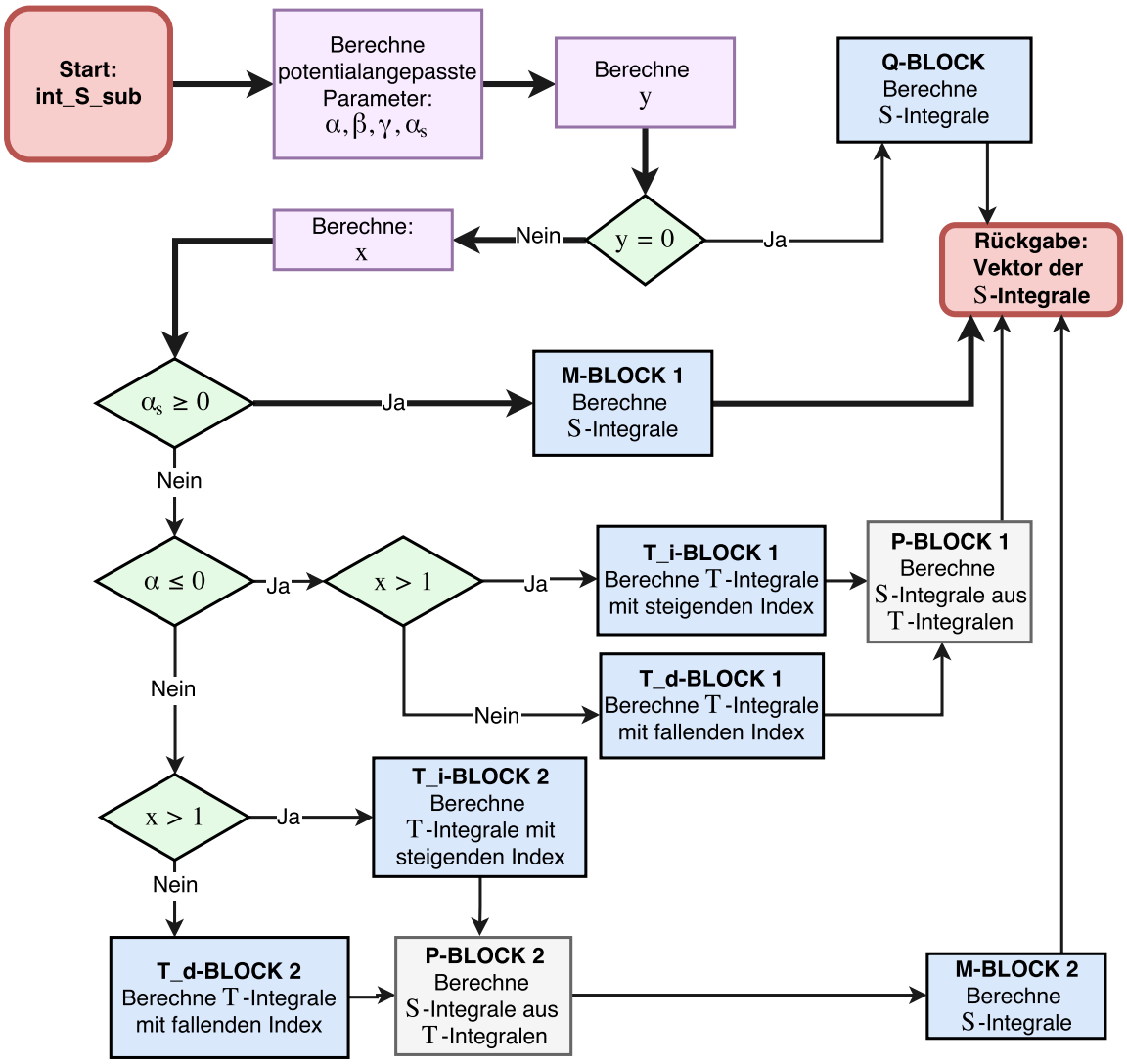


Abbildung 3.2 Programmablaufplan der Subroutine `int_S_sub` zur Berechnung der Integrale aus Gl. (2.69) mit der Möglichkeit der Nutzung des Renormierungsschemas in Abschnitt 2.3.3. Dick markiert ist der Pfad ohne Nutzung einer Renormierung für $\beta \neq 0$ (aktueller Standard Pfad).

Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, enthält `int_S_sub` verschiedene Berechnungsblöcke. Folgende Auflistung beschreibt kurz ihren jeweiligen Zweck:

1. **M-Block 1** berechnet für alle λ die S-Integrale mithilfe der Gl. (2.71). Alle $\alpha(\lambda)$ sind positiv, da $\alpha_s \geq 0$ ist (kein Renormierungsschema).

2. **M-Block 2** berechnet ein Teil der S-Integrale für alle λ mit $\alpha(\lambda) > 0$ mit Gl. (2.71) (kein Renormierungsschema).

3. **T_i-Block 1 oder 2** berechnet unter Zuhilfenahme des Renormierungsschemas aus Abschnitt 2.3.3 die T-Integrale (2.81) mit wachsenden Index $s = -\alpha(\lambda)$ in der Rekursion (2.84).

4. **T_d-Block 1 oder 2** berechnet unter Zuhilfenahme des Renormierungsschemas aus Abschnitt 2.3.3 die T-Integrale (2.81) mit fallenden Index $s = -\alpha(\lambda)$ in der Rekursion (2.88).

5. **P-Block 1 oder 2** berechnet die S-Integrale für negative α aus den T-Integralen durch Gl. (2.83).

6. **Q-Block** berechnet S-Integrale für $\beta = 0$ nach Gl. (2.89) für positive $\alpha(\lambda)$ und mithilfe der Rekursion (2.90) für negative $\alpha(\lambda)$.

Für das MRP und die Potentiale V_1 und V_2, welche keine Renormierung benötigen, wird nur der dick markierte Pfad genutzt.

3.1.2 Rekursive Funktion `H_rec`

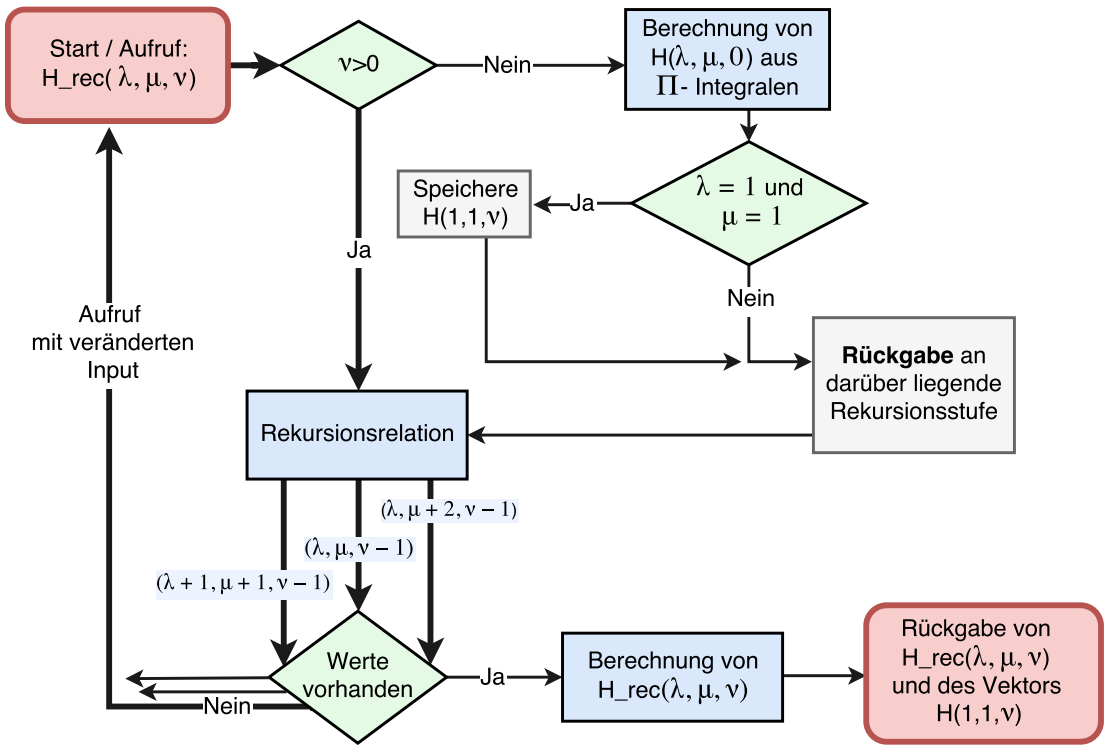


Abbildung 3.3 Programmablaufplan der rekursiven Funktion `H_rec` unter Verwendung der Rekursionsrelation (2.40) und der Gl. (2.41). Pfade, die auf den Start zurückführen, bedeuten einen rekursiven Aufruf mit veränderten Input. Der dick markierte Pfad zeigt die Rekursionsschleife.

Mithilfe der in `gto_int` (unter Verwendung der S-Integrale) berechneten $\Pi^{\pm}_{\lambda}$-Integrale wird nun die Rekursion `H_rec` durchgeführt. Die zentrale Formel hierbei ist die Rekursionsrelation (2.40).

Abbildung 3.3 zeigt den konzeptionellen Ablauf der Funktion. Führt ein Pfad zurück auf das Startfeld, so bedeutet dies einen rekursiven Aufruf. Wird ein Ergebnis in der tiefsten Rekursionsstufe ($\nu = 0$) berechnet, führt das zu einer Rückgabe des Werts an die Rekursionsrelation und damit zu einer Berechnung der darüber liegenden Stufe. Die Abfrage „Werte vorhanden“ ist keine im Quellcode ersichtliche Programmstelle, sie veranschaulicht hier lediglich die Funktionsweise eines rekursiven Aufrufs. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass diese Rekursion mit dem maximalen Index $\nu_{\max}$ gestartet wird. Im Laufe der Rekursion werden dabei alle Fälle mit $\lambda = 1$ und $\mu = 1$ mit beliebigen ν in ein Vektor gespeichert. So kann sichergestellt werden, dass alle benötigten Werte für den nächsten Schritt (Gl. (2.39))

bereitstehen. Zusätzlich ist in Abbildung 3.3 ersichtlich, dass bei jeder Rekursionsschleife drei Aufrufe der Funktion folgen. Da in jeder Stufe ν um 1 reduziert wird, ergeben sich $3^{\nu_{\max}}$ rekursive Aufrufe. ν ergibt sich, wie in der Zusammenfassung des Abschnitts 2.3.2 zu sehen, im Extremfall aus der Summe aller Drehimpulsquantenzahlen der GTOs. Da in der Praxis selten höher als d-Orbitale betrachtet werden, sind Werte größer als $\nu = 4 \cdot (2 + 2 + 2) = 24$ nicht zu erwarten. Dennoch ist die daraus resultierende Anzahl[3] der Funktionsaufrufe sehr hoch und kann prinzipiell zu Fehlern führen. Daher wird an dieser Stelle auf potentielle Laufzeitprobleme oder Rundungsfehler für hohe Orbitale hingewiesen.

3.1.3 Subroutine `sum_R_sub`

Die Subroutine `sum_R_sub` soll nun alle relevanten kartesischen Ableitungen des Basisintegrals unter Anwendung des Hobson-Theorems berechnen. Die schon in Kapitel 2.3.2 dargelegten Gleichungen (2.39), (2.55) und (2.50) führen diesen Schritt auf eine Summe über die radialen Ableitungen $\mathcal{H}_{11l}$ bzw. Summen über das Π-Integral zurück. In der aktuellen Version der Subroutine ist nur der Fall von moderaten und großen Q berücksichtigt. Eine erste Optimierung dieser Berechnung zeigt sich, wenn auf die richtige Berechnungsreihenfolge der Summen in Gl. (2.39) geachtet wird. Die m-Summe und die k-Summe sind unabhängig voneinander und müssen somit nicht geschachtelt berechnet werden. Es gilt also

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \underbrace{\sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) Z_{\ell m}(\mathbf{Q})}_{=:R_m(\ell\,;c^{-1},Z)} \cdot \underbrace{\sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{l,k_{\max}} \cdot \left[\mathcal{H}^{-}_{11(\ell_{\max}-k)} - \mathcal{H}^{+}_{11(\ell_{\max}-k)}\right] Q^{\ell_{\max}-\ell-2k}}_{=:R_k(\ell\,;\mathcal{H}^{\pm}_{11(\ell_{\max}-k)},d,Q)} \tag{3.4}$$

$$= \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} R_m(\ell) \cdot R_k(\ell) \qquad , \tag{3.5}$$

wobei (τ, ρ, σ) für alle möglichen Kombinationen der Potenzen der Ableitungen stehen. Die maximalen Werte können in der Tabelle 2.1 eingesehen werden.
Für die Implementierung ist weiterhin wichtig:

1. Alle Werte von (τ, ρ, σ) abzulaufen (die ersten „drei“ Schleifen, die mit den Indizes t,u,v gekennzeichnet sind, vlg. Gl. (2.23) bzw. Abbildung 3.4).

2. Die im Abschnitt 2.3.2 erwähnte, aus [4] stammende Bedingung, dass $c^{-1} \equiv 0$ ist, falls $l - l_{max}$ ungerade wird, zu berücksichtigen.

3. Die zwei unabhängigen Summen $R_m(l)$ und $R_k(l)$ separat und nicht geschachtelt zu berechnen.

4. d und c^{-1} Koeffizienten möglichst außerhalb der Schleifenstruktur vorher zu berechnen, um Funktionsaufrufe zu minimieren.

[3] Für vier GTOs in d-Orbitalen, das heißt $\nu = 24$, folgen bis zu $3^{24} = 282429536481 \approx 3 \cdot 10^{11}$ rekursive Aufrufe der Funktion `H_rec`.

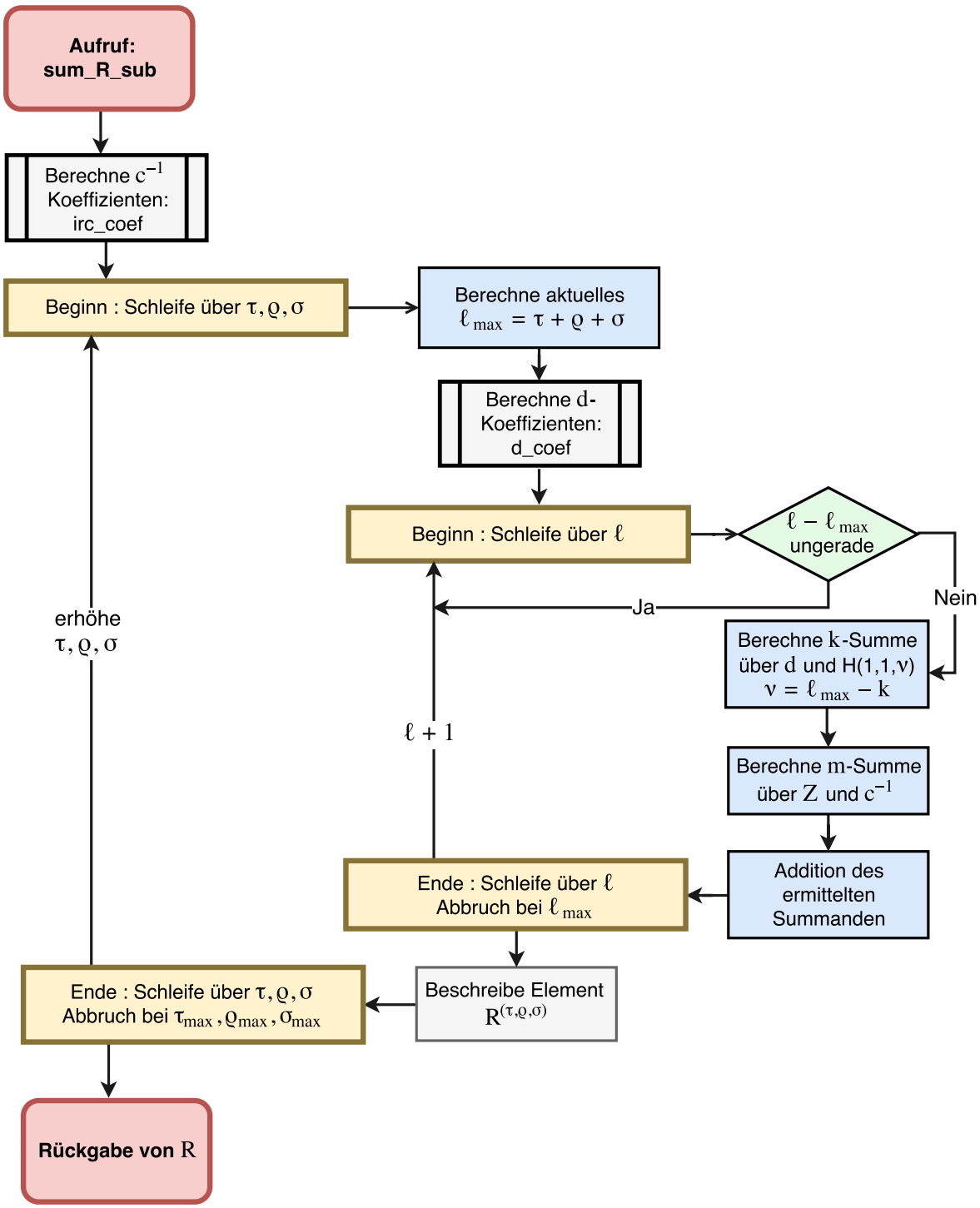


Abbildung 3.4 Programmablaufplan der Subroutine `sum_R_sub`. Die erste Schleife geht über alle Einträge von R, die zweite Schleife summiert über ℓ, vergleiche dazu Gl. (3.5). Die Summen über k und m sind in den blauen Blöcken rechts zusammengefasst.

Zurückgegeben wird ein dreidimensionales Feld $R^{\tau,\rho,\sigma}$, welches in der Routine `sum_E_sub` wiederverwendet wird. Bevor eine Erläuterung erfolgt, sollen kurz die Subroutinen zur Berechnung der Koeffizienten skizziert werden.

3.1.3.1 Subroutine `d_coef`

Zur Berechnung der d-Koeffizienten mit `d_coef` wird Gl. (2.36) benutzt. $d_k^{l,k_{max}}$ hat drei freie Parameter; sobald ℓ_{max} festgelegt ist (vgl. Abbildung 3.4), kann d als

Matrix der Dimension $l_{max} \times k_{max}$ aufgefasst werden. Die Subroutine geht dabei folgende Schritte durch:

1. Gehe alle möglichen Zahlen für ℓ und k durch.
2. Starte für die gegebene Kombination von ℓ, k die Rekursion (2.36) , welche durch die Funktion `d_rec` realisiert ist.
3. Speichere das Ergebnis in der Matrix $d(k, l)$.

Diese Matrix wird anschließend an `sum_R_sub` zurückgegeben.

3.1.3.2 Subroutine `irc_coef`

Die Berechnung der c^{-1}-Koeffizienten mit `irc_coef` benutzt in erster Linie die Gleichung (2.31). Zu erkennen ist jedoch, dass dazu die c-Koeffizienten benötigt werden. Diese werden in der Funktion `rc` über Gl. (A.7) und (A.2) berechnet. Letztere Gleichung ist der Arbeit von B. Schlegel [22] entnommen. Im Anhang A sind alle benötigten Formeln bzgl. c und der damit verbundenen Transformation richtig gestellt und angegeben. Weiterhin sind dort noch weitere Anmerkungen zur Implementierung vorhanden.

3.1.4 Subroutine `sum_E_sub`

Nachdem nun das Feld $R^{\tau,\rho,\sigma}$ bekannt ist, muss die Summe in Gl. (2.23) ausgeführt werden. Diese Summe wird durch die Subroutine `sum_E_sub` durchgeführt. Dazu werden die oben erwähnten Koeffizienten E_t^{ij} von der Subroutine `E_coef` berechnet. Hier werden für gegebene Zahlen i und j alle t durchgegangen und anschließend die Rekursionen mit Gl. (2.20) gestartet. Diese Rekursionen sind in der Funktion `E_rec` implementiert. Dabei unterscheidet `E_rec` folgende Fälle:

1. $i = j = t = 0 \Rightarrow$ Gleichung (2.17)
2. $i, j, t < 0$ oder $t > i + j \Rightarrow E_t^{ij} = 0$
3. $t \neq 0 \Rightarrow$ Gleichung (2.20)
4. $t = 0$ und $i \neq 0 \Rightarrow$ Gleichung (2.18)
5. $t = 0$ und $i = 0$ und $j \neq 0 \Rightarrow$ Gleichung (2.19)

Wobei Gl. (2.18) und Gl. (2.19) auf abfallende Indices, das heißt $E_t^{i,j}(i - 1, j, t)$, umgeschrieben sind.

Nachdem alle Koeffizienten bekannt sind, muss nun die Summe in Gl. (2.23) ausgeführt werden. Diese wird durch 6 ineinandergeschachtelte Schleifen realisiert.

3.1.5 Weitere mathematische Funktionen

Neben den schon diskutierten Funktionen und Subroutinen werden noch einige kleinere mathematische Funktionen benötigt, um alle Rechnungen durchzuführen.

1. In `int_S_sub`, genauer in den T-Blöcken, müssen im Rahmen des Renormierungsschemas die Funktionen $\omega_1(x)$, $\omega_0(x)$ und die Digamma-Funktion ψ_d für ganze und halbe Zahlen ausgewertet werden. Diese werden in den Funktionen `w1`, `w0` und `digamm` realisiert und folgen der Berechnungsmethode aus [26]. Gleichung (B.4) im Anhang B ist eine Richtigstellung der Gleichungen (18) und (19) aus [26].

2. Weiterhin wird in `int_S_sub` (in den M-Blöcken) die konfluente hypergeometrische Funktion M benötigt. Die entsprechende Realisierung der Reihendarstellung aus Gl. (2.72) unter Verwendung der Pochhammer-Symbole ist in den Funktionen `con_hyp_geo_M` und `PHS` bewerkstelligt.

3. In `sum_R_sub` werden die reellen kartesischen Kugelflächenfunktionen benutzt. Die Berechnung dieser läuft über die assoziierten Legendrepolynome, die durch die Routine `plgndr` aus [19] berechnet werden. Restliche Konstanten, Fallunterscheidungen, der Radial- und der ϕ-Anteil werden in der Funktion `rsSHS` berechnet. Die verwendeten Definitionen der Kugelflächenfunktionen ist in Gl. (A.9) im Anhang A angegeben.

4. Allgemein werden Binomialkoeffizienten und Fakultäten benötigt. Dafür werden in erster Linie die Routinen `factrl` und `bico` aus [19] benutzt, wobei diese leicht auf gegebene Spezialfälle angepasst worden sind (z.B. $\binom{1}{2} = 0$, anstatt Fehlermeldung). Hinzu kommt die Funktion `cfact`, die eine Berechnung eines Bruches von Fakultäten gekürzt berechnet ($\frac{10!}{8!} = 10 \cdot 9$).

3.2 Genauigkeitstests

In diesem Abschnitt soll auf verschiedene Weisen die Genauigkeit des Programms getestet werden. Dazu wird unter anderem eine Subroutine der NAG-Bibliothek [1] genutzt. Unter [1] kann die Dokumentation der genutzten Routine `D01FCF` abgerufen werden. `D01FCF` löst das sechsdimensionale Integral durch adaptive Quadratur über Hyperrechtecke. Die im Folgenden verwendete Größe ACC gibt die intern geschätzte Genauigkeit der NAG-Routine an. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass sich sprachlich auch in diesem Abschnitt auf die physikalische Gegebenheit bezogen wird, aber keinerlei Einheiten angegeben werden, da es sich um eine rein mathematische Betrachtung handelt. So wird zum Beispiel der später zu variierende Parameter A_x als Abstand bezeichnet, um so die Benennung/ Unterscheidung zu vereinfachen und den späteren Bezug zur Physik nicht zu vergessen.

3.2.1 Normberechnung ($f_{12} \equiv 1$)

Der erste Test, den man an dem Programm durchführen kann, ist, das Wechselwirkungspotential 1 zu setzen. Für nicht normierte GTOs ergibt sich mit dem Potential 3.1 ($f_{12} = V_1 = 1$)

$$\begin{aligned} I &= \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \, \mathrm{d}\mathbf{r}_2 (\psi_i^a(\mathbf{r}_1)\psi_i^c(\mathbf{r}_2))^* \cdot 1 \cdot \psi_j^b(\mathbf{r}_1)\psi_j^d(\mathbf{r}_2) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \cdot x_{1,A}^i \, y_{1,A}^k \, z_{1,A}^m \cdot x_{1,B}^j \, y_{1,B}^l \, z_{1,B}^n \cdot e^{-br_{1,B}^2 - ar_{1,A}^2}. \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \; x_{2,C}^{i'} \, y_{2,C}^{k'} \, z_{2,C}^{m'} \cdot x_{2,D}^{j'} \, y_{2,D}^{l'} \, z_{2,D}^{n'} \cdot e^{-cr_{2,C}^2 - dr_{2,D}^2} \qquad . \end{aligned}$$

Einfachheitshalber wird außerdem für die Tests angenommen, dass

$$\begin{aligned} \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad &, \quad \mathbf{C} = \mathbf{D} \\ a = b \quad &, \quad c = d \\ (i,k,m) = (j,l,n) \quad &, \quad (i',k',m') = (j',l',n') \end{aligned} \tag{3.6}$$

gilt. Damit wird das hier betrachtete Integral zu

$$I = I_{\text{Norm}} = N_{ikm}(a)^2 \cdot N_{i'k'm'}(c)^2 \quad . \tag{3.7}$$

Diese Normen können durch die Gl. (2.11) berechnet werden und stellen somit eine gute Überprüfungsmethode dar. Die Berechnung beinhaltet weder kritische Summen noch relevante Funktionsaufrufe, die die Genauigkeit verschlechtern könnten; das Ergebnis wird als wesentlich genauer als alle anderen Berechnungsmethoden angesehen.

3.2.1.1 Variation des Orbitals

Im Folgenden wird $(i',k',m') = (0,0,0)$ gesetzt und (i,k,m) variiert. Es sei gesagt, dass der vertauschte Fall auch getestet wurde und zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Weiterhin wird auf die Größe $l = 2 \cdot (i+k+m)$ hingewiesen. Die 2 entsteht durch die gegebenen Annahmen; allgemein ist l die Summe über alle Potenzen der GTOs. l gibt damit eine Charakteristik der Komplexität des Integrals an. Dementsprechend zeigen auch die folgenden Tests für unterschiedliche Orbitale mit gleichem l gleiche oder sogar höhere Genauigkeiten[4]. Tabelle 3.1 zeigt eine Auswahl der Testergebnisse, bei denen $A_x = 1$, alle anderen Komponenten 0, $\mathbf{C}$=$\mathbf{0}$ und $a = c = 0{,}001$ konstant gesetzt worden sind.

In der Tabelle 3.1 ist zu sehen, dass `gto_int`, die NAG-Routine und die analytischen Berechnungen nach Gl. (3.7) vergleichbare Werte liefern. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in den hier dargestellten Fällen die Implementierung funktioniert. Vergleicht man die analytischen Berechnungen mit den Ergebnissen von `gto_int`, kann festgestellt werden, dass sich die relative Abweichung für ein Orbital mit größerem l um 3-4 Größenordnungen vergrößert. Zurückführen kann man diesen Genauigkeitsverlust zum einen auf die Berechnung der Basisintegrale und zum anderen auf Rundungsfehler. Im Implementierungsstadium wird beobachtet, dass ein Basisintegral mit einem Fehler im wenigen Prozentbereich eine Ungenauigkeit von 6 Größenordnungen für das Integral mit sich führt und so ein vollkommen falsches Ergebnis entsteht. Daher scheint der Algorithmus sehr sensitiv auf Ungenauigkeiten der Basisintegrale zu sein. Dementsprechend kann vermutlich die Genauigkeit weiter erhöht werden, indem die Berechnung der Basisintegrale verbessert wird. Es soll daher erörtert werden, wie der in [27] und [26] dargestellte Berechnungsweg der S-Integrale (Definition (2.69)) mithilfe der Tricomis konfluenten hypergeometrischen Funktion $\mathcal{U}$ korrigiert werden kann. Vorteil der dort dargestellten Berechnungsmethode ist, dass für unterschiedliche Intervalle der Eingabeparameter auch andere Berechnungsmethoden verwendet werden und so für einen größeren Bereich das Ergebnis die Genauigkeit beibehält. Im Falle von Rundungsfehlern bzw. Fehlern, die durch Subtraktion zweier fast gleich großer Zahlen entstehen[5], kann untersucht werden, in welchem Programmteil diese aufkommen. Dafür nutzt man eine schon implementierte Debug-Funktion[6] im Programm. Im verantwortlichen Programmteil kann

[4] Siehe dazu speziell die Orbitale (1,0,2) und (1,1,1) in Tabelle 3.1.

[5] Wie es zum Beispiel in Gl. (2.71) oder (2.39) möglich ist.

[6] Die Verwendung der detaillierten Ausgabe ist in der Dokumention erklärt.

Tabelle 3.1 Genauigkeitstest der Integralberechnung durch die Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Orbitale durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) und der numerischen NAG-Berechnung (I_{NAG}) durch die Routine `D01FCF` mit $A_x = 1$ und $a = c = 0{,}001$. l gibt die Summe aller Orbitalindices an.

l	Orbital	$I_{\text{gto_int}}$	I_{Norm}	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{Norm}}}{I_{\text{Norm}}}\right\rvert$
0	(0,0,0)	3,87578458503748E+09	3,87578458503748E+09	9,84E-16
2	(1,0,0)	9,68946146260323E+11	9,68946146259369E+11	9,85E-13
4	(0,0,2)	7,26709609873341E+14	7,26709609694527E+14	2,46E-10
6	(1,0,2)	1,81677760185790E+17	1,81677402423632E+17	1,97E-06
6	(1,1,1)	6,05592533952633E+16	6,05591341412106E+16	1,97E-06
8	(2,0,2)	1,33465693978348E+20	1,36258051817724E+20	2,05E-02

l	Orbital	$I_{\text{gto_int}}$	I_{NAG}	ACC [%]	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{NAG}}}{I_{\text{gto_int}}}\right\rvert$
0	(0,0,0)	3,87578458503748E+09	3,8757824E+09	3,87E-05	5,48E-07
2	(1,0,0)	9,68946146260323E+11	9,6892021E+11	6,81E-05	2,67E-05
4	(0,0,2)	7,26709609873341E+14	7,2670508E+14	8,91E-05	6,22E-06
6	(1,0,2)	1,81677760185790E+17	1,8166964E+17	2,31E-04	4,47E-05

anschließend ein genauerer bzw. höherer Datentyp (z.B. `REAL(KIND=16)`) verwendet werden, um die Gesamtgenauigkeit zu erhöhen bzw. den Verlust von signifikanten Stellen zu verkleinern. Grundlegend ist es außerdem möglich in solchen Programmteilen auch Variablen mit modifizierbaren Datentypen zu verwenden.

Weiterhin zeigt sich, dass im Vergleich zur NAG-Routine `gto_int` ein vergleichbares bzw. besseres Ergebnis bis einschließlich $l = 6$ erzeugt. Für $l \geq 8$ soll `gto_int` nicht mehr verwendet werden, da dort das Ergebnis keinen Bezug mehr zum analytischen Ergebnis zeigt. Unter der Annahme, dass im Regime der ultrakalten Gase nur die einfachsten Orbitale eine Rolle spielen, kann man sich vorstellen, dass auch schon diese Stufe der Genauigkeit für die CI Rechnung ausreichen könnte. Die NAG-Routine hat unabhängig von l eine Genauigkeit von ungefähr 10^{-5} und kann nicht weiter gesteigert werden. Daher wird in diesem Abschnitt davon abgesehen, erneut mit der NAG-Routine zu vergleichen, da das analytische Ergebnis deutlich genauer ist. Tabelle 3.2 stellt Laufzeiten zu ihren Orbitalen dar. Dabei ist zu sehen, dass für ein höheres Orbital fast immer eine Größenordnung längerer Laufzeit benötigt wird. Für die sehr genau berechenbaren Integrale ($l = \{0, 2, 4\}$) werden nur rund 0,2 ms benötigt, das heißt, es wären min. 5000 Integrale pro Sekunde möglich. Im Vergleich zu der NAG-Routine, die zwischen 87,404 s bis 93,052 s abhängig von l braucht, ist `gto_int` bis zu 5 Größenordnungen schneller.

3.2.1.2 Variation des Abstandes

Nun sollen das Orbital und die Exponenten konstant gehalten und der Abstand variiert werden. Die oben gewählten Annahmen aus Gl. (3.6) bleiben im Folgenden bestehen. An dieser Stelle sei nochmal darauf hingewiesen, dass in der aktuellen Implementierung aus Zeitgründen die Fälle für kleine Q und für $Q = 0$ noch nicht

Tabelle 3.2 Laufzeiten von `gto_int` für verschiedene Orbitale.

l	Orbital	Laufzeit[I] [ms]
0	(0,0,0)	0,004
2	(0,0,1)	0,028
2	(1,0,0)	0,024
4	(0,0,2)	0,140
6	(1,0,2)	1,056
8	(2,0,2)	4,424
10	(2,1,2)	27,468
12	(2,2,2)	103,768

[I] Die Subroutine `gto_int` ist für jedes Orbital 1000 mal ausgeführt worden. Die dafür benötigte Zeit, gemessen mit der FORTRAN-Routine `cpu_time`, ist anschließend durch 1000 geteilt worden. Dabei ist ein Computer mit CPU des Typs Intel (R) Core (TM) i7-4770 CPU 3.40GHz benutzt worden.

vollständig sind. Unter den oben getroffenen Annahmen überträgt sich dies auf die Fälle für kleine A_x und $A_x = 0$. Daher kann im Rahmen dieses Tests versucht werden eine untere Grenze für die Berechnung mithilfe des Algorithmus für moderate Q zu erhalten. In diesem Test wird das Orbital $(i, k, m) = (1, 0, 0)$ und $(i', k', m') = (0, 0, 0)$ untersucht, da dieses ein repräsentatives, nicht triviales, aber dennoch sehr genau zu berechnendes Integral darstellt. Tabelle 3.3 zeigt Ergebnisse von `gto_int` zu verschiedenen Abständen der Basisfunktionen (Abstand der Zentren der GTOs) im Vergleich zur analytischen Lösung durch Gl. (3.7) zum konstanten Exponenten $a = c = 0{,}001$ und zweiten Zentrum $\mathbf{C}=\mathbf{0}$.

Tabelle 3.3 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Zentren der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) am Beispiel des (1,0,0)-Orbitals. Eine kleinschrittigere Tabelle ist im Anhang C gegeben.

A_x	$I_{\text{gto_int}}$	I_{Norm}	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{Norm}}}{I_{\text{Norm}}}\right\rvert$
1	9,68946146260324E+11	9,68946146259369E+11	9,85E-13
101	9,68946146259356E+11	9,68946146259369E+11	1,36E-14
201	9,68946146311261E+11	9,68946146259369E+11	5,36E-11
271	8,2167349128430E+11	9,68946146311261E+11	1,52E-01

Zu sehen ist, dass die Norm unabhängig vom Abstand ist, da über den ganzen Raum integriert werden soll. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Genauigkeit mit steigendem Abstand fällt. Zwischen $Q = A_x = 201$ und 271 fällt die Genauigkeit auf rund 15% ab und ist damit für eine möglichst genaue Berechnung nicht mehr zu gebrauchen. Für noch größere Abstände hat das Ergebnis kaum noch einen Bezug zum richtigen Ergebnis.

Auch dieser Genauigkeitsverlust ist durch die Fehler im Basisintegral begründet. Die verwendete Reihendarstellung der Krummers konfluenten hypergeometrischen Funktion (2.72) konvergiert ab ungefähr $A_x = 201$ nicht mehr vollständig (es wird eine Warnung vom Programm ausgegeben) und liefert damit nur eine Näherungslösung. Wie bei der Variation der Orbitale erwähnt, muss also eine bessere Berechnungsmethode für das Basisintegral gefunden werden.

Dieses Verhalten wird auch bei der Untersuchung der Laufzeit festgestellt.

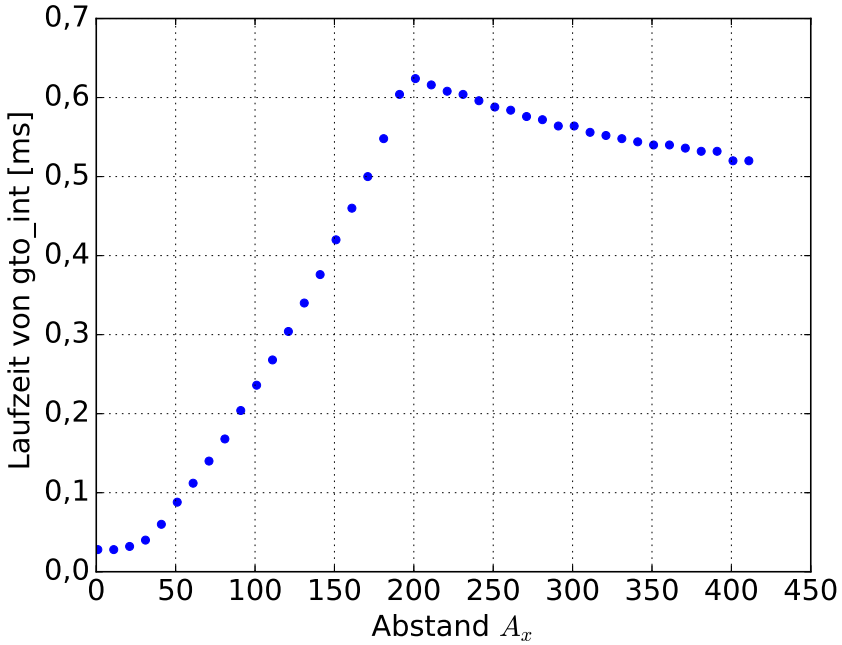


Abbildung 3.5 Laufzeit von `gto_int` in Abhängigkeit des Parameters A_x bei der Normberechnung zu den Orbitalen (0,0,1) und (0,0,0) und den Exponenten $a = c = 0{,}001$. Jeder Punkt wurde analog zu den in Tabelle 3.2 beschriebenen Verfahren gemessen.

Grafik 3.5 zeigt die Laufzeit des Programms in Abhängigkeit des Abstandes. Der Verlauf kann in drei Bereiche unterteilt werden. Für sehr kleine Abstände scheint die Laufzeit konstant zu bleiben. Anschließend gibt es einen fast linearen Anstieg, der abrupt in ein leicht absteigendes Plateau übergeht. Diese Bereiche entsprechen dem erwarteten Verhalten der Reihenentwicklung in Gl. (2.72). Für kleine Abstände konvergiert die Reihe schnell und andere Programmteile legen die Laufzeit fest. Anschließend benötigt die Reihe immer mehr Terme, um zu konvergieren, bzw. die geforderte Genauigkeit zu erreichen. Abschließend bricht die Reihe ab, da entweder eine nicht auswertbare Zahl entstanden ist (`NaN` oder `Inf`, dann wird das Ergebnis der Reihe ohne den nicht auswertbaren Term genutzt), der Wert für einige Glieder stagniert oder die maximale Anzahl der Iterationen erreicht ist[7]. In allen Fällen wird die Laufzeit nach oben begrenzt (wie in Bild 3.5 zu sehen) und die Genauigkeit des Basisintegrals eingeschränkt (wie in Tabelle 3.3 zu sehen).

Weiterhin ist an Abbildung 3.5 zu sehen, dass die Laufzeit für alle Abstände unter 0.7 ms bleibt. Die Laufzeit erhöht sich also um rund eine Größenordnung.

[7] In speziell diesem Fall ist geprüft worden, dass nicht die Obergrenze der Iterationen für den Abbruch verantwortlich ist.

Für andere niedrige Orbitale ist eine analoge Laufzeit zu erwarten, da, wie erwähnt, die Reihenentwicklung im Basisintegral dominiert und andere Programmteile weitgehend unabhängig von der Größe des Abstandes sind. Lediglich für Orbitale mit höherer Drehimpulsquantenzahl ($l > 6$) kann z.B. auch die Funktion `H_rec` die Laufzeit deutlich erhöhen (aber eben unabhängig vom Abstand).

3.2.1.3 Variation des Exponenten

Abschließend soll der Exponent a bzw. c variiert werden. Auch hier wird das (0,0,1)-Orbital an $\mathbf{A}$=(A_x,0,0) in Verbindung mit dem an $\mathbf{C}$=$\mathbf{0}$ befindlichen (0,0,0)-Orbital betrachtet. Dazu muss zunächst ein plausibler Variationsbereich ermittelt werden. Das zu betrachtende physikalische Problem / System spielt auf zwei Größenordnungen ab: zum einen auf die des Wechselwirkungspotentials und zum andern die des Fallenpotentials. Beide können in der Störungstheorie erster Ordnung um ihre Minima als quadratisch angenommen werden. Lösungen des Harmonischen Oszillators, Hermite-Funktionen, sind also in erster Ordnung eine gute Approximation der Wellenfunktionen. Dieser Sachverhalt ist in Bild 3.6 dargestellt.

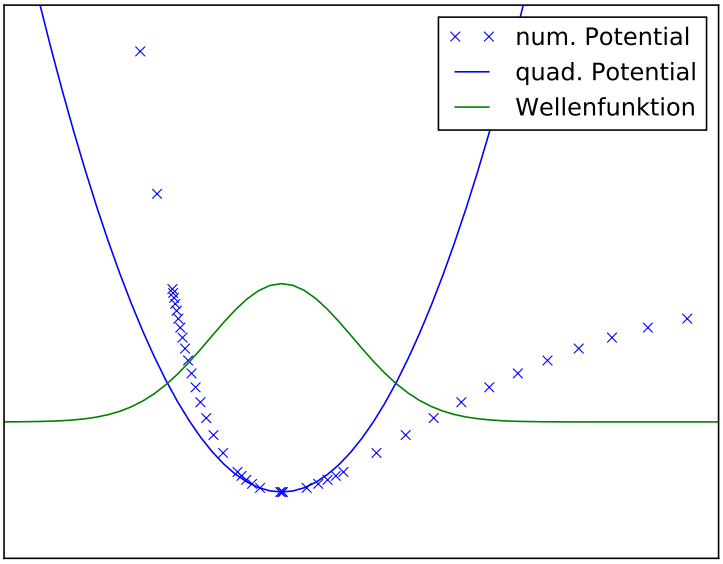


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der quadratischen Näherung und des dazugehörigen Grundzustandes

Wie schon in der Einleitung diskutiert, ist dies eine Motivation für die Verwendung von Gauß-Funktionen. Weiterhin können damit nun aber auch Wertebereiche für die Exponenten abgeschätzt werden. Der „Grundzustand“ des als quadratisch genäherten Wechselwirkungspotentials kann analytisch berechnet werden. Das MRP aus Gl. (2.59) zum Beispiel nimmt in quadratischer Ordnung um das Minima[8] die Gestalt

$$V_{\mathrm{MRP}} \approx -D_e + a_{\mathrm{st}}^2 \cdot D_e \cdot (r_{12} - R_m)^2 + \mathcal{O}(r_{12}^3) \tag{3.8}$$

[8]Das MRP wird hier genutzt , da es eine gute Beschreibung des numerischen Potentials um das Minima darstellt, vergleiche hierzu Darstellung 2.4.

an. Im Vergleich zum Harmonischen Oszillator

$$V_{\text{ham}} = \frac{1}{2} m\omega_{\text{h}}^2 x^2 \tag{3.9}$$

kann die Abschätzung

$$\frac{1}{2} m\omega_{\text{h}}^2 = a_{\text{st}}^2 \cdot D_e \tag{3.10}$$

$$\Rightarrow \omega_{\text{h}} = \sqrt{\frac{a_{\text{st}}^2 \cdot D_e}{m}} \tag{3.11}$$

gefunden werden. Aus dem Grundzustand des Harmonischen Oszillators

$$\psi_0 = \left(\frac{m\omega_{\text{h}}}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2} m\omega_{\text{h}} x^2} \tag{3.12}$$

kann nun der Exponent der Gauß-Funktion (aus Bild 3.6), also der GTOs, unter Zuhilfenahme der Parameter aus Abbildung 2.4 und der Lithiummasse[9] in atomaren Einheiten mit

$$a_{\text{max}} \approx \frac{1}{2} a_{\text{st}} \sqrt{D_e \cdot m} \approx 0,987\ a_0^{-2} \tag{3.13}$$

abgeschätzt werden. Die atomaren Einheiten spiegeln also eine natürliche Skala für das Wechselwirkungspotential wider. Anschließend ist durch das Experiment der Arbeitsgruppe um S. Jochim [24] eine Frequenz für das Fallenpotential vorgegeben (siehe auch im Abschnitt 2.1). In [20] wird dieser Ansatz noch auf ein anharmonisches Potential ausgebaut, was hier noch nicht nötig ist. Es ergibt sich

$$a_{\text{min}} \approx \frac{m\omega_{\text{exp}}}{2} \approx 1,346 \cdot 10^{-8}\ a_0^{-2} \quad . \tag{3.14}$$

Daher wird a bzw. c im Bereich von $1 - 10^{-10}$ variiert.

Tabelle 3.4 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten c der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $a = 0{,}001$ und $A_x = 1$.

c	$I_{\text{gto_int}}$	I_{Norm}	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}} - I_{\text{Norm}}}{I_{\text{Norm}}}\right\rvert$
1,00E+00	3,06407675221934E+07	3,06407675222225E+07	9,49E-13
1,00E-01	9,68946146259369E+08	9,68946146259369E+08	1,23E-16
1,00E-02	3,06407675222150E+10	3,06407675222225E+10	2,42E-13
1,00E-03	9,68946146260324E+11	9,68946146259369E+11	9,85E-13
1,00E-04	3,06407675221919E+13	3,06407675222225E+13	9,97E-13
1,00E-05	9,68946146259367E+14	9,68946146259369E+14	1,94E-15
1,00E-06	3,06407675224720E+16	3,06407675222225E+16	8,14E-12
1,00E-07	9,68946146163200E+17	9,68946146259369E+17	9,93E-11
1,00E-08	3,06407675140260E+19	3,06407675222225E+19	2,68E-10
1,00E-09	9,68946145997881E+20	9,68946146259369E+20	2,70E-10
1,00E-10	3,06407675222326E+22	3,06407675222225E+22	3,31E-13

[9] $m_{\text{Li}} \approx 12650,8\ m_e$

In Tabelle 3.4 ist zu sehen, dass das Programm über den gesamten Variationsbereich eine relative Abweichung von 10^{-10} nicht überschreitet. Eine leichte Tendenz zu schlechter werdenden Ergebnissen zu kleineren Exponenten, das heißt breiteren GTOs, ist zu erahnen. Nun soll der Exponent a, also der Exponent der verschobene GTO, variiert werden und c konstant gehalten werden.

Tabelle 3.5 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten a der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $c = 0{,}001$ und $A_x = 1$.

a	$I_{\text{gto_int}}$	I_{Norm}	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{Norm}}}{I_{\text{Norm}}}\right\rvert$
1,00E+00	3,06407675222224E+04	3,06407675222225E+04	2,37E-16
1,00E-01	9,68946146259369E+06	9,68946146259369E+06	3,84E-16
1,00E-02	3,06407675222217E+09	3,06407675222224E+09	2,30E-14
1,00E-03	9,68946146260324E+11	9,68946146259369E+11	9,85E-13
1,00E-04	3,06407675219172E+14	3,06407675222225E+14	9,96E-12
1,00E-05	9,68946146259367E+16	9,68946146259369E+16	1,65E-15
1,00E-06	3,06407677722220E+19	3,06407675222225E+19	8,16E-09
1,00E-07	9,68945186259200E+21	9,68946146259369E+21	9,91E-07
1,00E-08	3,06399483222180E+24	3,06407675222225E+24	2,67E-05
1,00E-09	9,68684002260025E+26	9,68946146259369E+26	2,71E-04
1,00E-10	3,06407675222326E+29	3,06407675222224E+29	3,32E-13
1,00E-11	1,61319124067008E+32	9,68946146259369E+31	6,65E-01

In diesem Test (Tabelle 3.5) wird die schon oben beobachtete Tendenz zu schlechteren Ergebnissen bei kleineren Exponenten wieder beobachtet. Ein Orbital mit größerer Drehimpulsquantenzahl, das heißt mit höhere Komplexität, spiegelt sich auch in der Genauigkeit bei Variation des Exponenten wider. Auffällig sind hier die Ergebnisse für $a = \{10^{-5}, 10^{-10}\}$. Hier scheinen sich numerische Fehler gegenseitig zu kompensieren. Weiterhin zeigt sich jetzt schon eine Limitierung des Programms. Für $a = 10^{-11}$ fällt die Genauigkeit schon auf 66% und ist damit wohl nicht mehr zweckdienlich. Dieser Genauigkeitsverlust entsteht vermutlich durch den Verlust signifikanter Stellen bei einer Subtraktion zweier gleich großer Zahlen. Da in Gl. (2.30) zu sehen ist, dass im Basisintegral Q in den relevanten Termen immer mit ξ, also dem Exponenten der GTOs, auftaucht, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass auch für kleine Exponenten der Algorithmus für kleine Q besser funktioniert. Auch die Autoren von [27] stellen fest, dass der Algorithmus für kleine Q besonders gut konvergiert, ist ξ auch sehr klein. Abschließend soll der letzte Test für einen anderen Abstand wiederholt werden.

In Tabelle 3.6 zeigt sich ein neuer Effekt. Für größere Abstände werden auch große Exponenten ein Problem. Dieses Verhalten lässt sich wieder auf die Konvergenz der Reihendarstellung (2.72) zurückführen. An dieser Stelle kann noch einmal auf die Größen x und y aus Gl. (3.3) hingewiesen werden. Für Lennard-Jones-Potential-artige Wechselwirkungen nimmt y die Form $y = \xi Q^2$ an. Die Reihe (2.72) konvergiert schnell für kleine y. Ist a in der Größenordnung 1, geht y quadratisch mit dem Abstand. Für $A_x = 201$ und $a = 1$ ist $y \approx 4 \cdot 10^4$, was definitiv nicht mehr klein ist, wodurch das schlechte Ergebnis nicht mehr verwundert. Auf der anderen Seite ist zu erkennen, dass sich ab $a = 10^{-3} - 10^{-4}$ das Ergebnis wieder deutlich

Tabelle 3.6 Genauigkeitstest der Integralberechnung mit der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Exponenten a der GTOs durch Normberechnung im Vergleich mit analytischen Ergebnissen (I_{Norm}) mit den Konstanten $c = 0{,}001$ und $A_x = 201$.

a	$I_{\text{gto_int}}$	I_{Norm}	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{Norm}}}{I_{\text{Norm}}}\right\rvert$
1,00E+00	2,56024861643483E+04	3,06407675222225E+04	1,64E-01
1,00E-01	8,24174537507960E+06	9,68946146259369E+06	1,49E-01
1,00E-02	2,91305598288645E+09	3,06407675222224E+09	4,93E-02
1,00E-03	9,68946146311261E+11	9,68946146259369E+11	5,36E-11
1,00E-04	3,06407675222218E+14	3,06407675222225E+14	2,26E-14
1,00E-05	9,68946146259371E+16	9,68946146259369E+16	1,98E-15
1,00E-06	3,06407675222223E+19	3,06407675222225E+19	4,55E-15
1,00E-07	9,68946146259313E+21	9,68946146259369E+21	5,80E-14
1,00E-08	3,06407675221265E+24	3,06407675222225E+24	3,13E-12
1,00E-09	9,68946146305179E+26	9,68946146259369E+26	4,73E-11
1,00E-10	3,06407674635869E+29	3,06407675222224E+29	1,91E-09
1,00E-11	9,68946146259346E+31	9,68946146259369E+31	2,40E-14
1,00E-12	3,06407194882197E+34	3,06407675222225E+34	1,57E-06
1,00E-13	9,68967117779157E+36	9,68946146259369E+36	2,16E-05

verbessert ($y \approx 10 - 1$). Daher muss also, um sowohl große Abstände als auch große Exponenten verwenden zu können, die Berechnung des Basisintegrals über die Verwendung der Reihendarstellung (2.72) hinaus erweitert werden.

Für die Tests aus Tabelle 3.5 und 3.4 liegen die Laufzeiten des Programms bei ungefähr 0,024 ms unabhängig vom Exponenten. Für den letzten Test 3.6 ist eine erhöhte Laufzeit für große Exponenten mit 0,57 ms zu beobachten, was auf das Verhalten der Reihenentwicklung zurückzuführen ist. Daraus folgt außerdem, dass der Genauigkeitsverlust für sehr kleine Exponenten nicht an der Reihendarstellung, sondern an anderen Programmteilen liegt, wie oben schon vermutet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Programm für Orbitale kleiner Drehimpulsquantenzahl und für kleine y, eine hinreichend gute relative Genauigkeit von mindestens 10^{-10} erreicht. Die Laufzeiten sind für die gut zu bestimmbaren Integrale unter 1 ms und für kleine y noch deutlich geringer.

Im Vergleich zu experimentellen Realisierungen eines solchen Systems können folgende Aussagen getroffen werden. Zum einen kann in der aktuellen Version das Einmuldenproblem nur unter Verwendung des Morse-Potentials berechnet werden, da für das Lennard-Jones-Potential der Spezialfall $\beta = 0$ ($Q = 0$) noch nicht vollständig implementiert ist. Da das Potential V_1 die Struktur eines Lennard-Jones-Potentials hat, kann auch hier dieser Fall nicht getestet werden. Für Zwei- oder Mehrmuldensysteme, das heißt in optischen Gittern, können unter anderem in der Arbeit [25] Abstände der Muldenminima in der Größenordnung von 500 nm gefunden werden. In atomaren Einheiten entspricht dies einem Abstand von ungefähr 10^3 a_0. Wie die Tests (siehe z.B. Tabelle 3.3) zeigen, kann also aktuell noch kein Zweimuldenpotential berechnet werden, da vorher die Reihenentwicklung (2.72) nicht mehr konvergiert.

Zu bedenken ist an dieser Stelle auch, wenn das Wechselwirkungspotential lang-

Tabelle 3.7 Genauigkeitstest der Integralberechnung der Subroutine `gto_int` ($I_{\text{gto_int}}$) für verschiedene Orbitale der GTOs für ein quadratischen Wechselwirkungspotential im Vergleich mit der numerischen NAG-Routine mit Konstanten $c = a = 0{,}001$ und $A_x = 1$. ACC gibt die intern abgeschätzte Genauigkeit des Integralwertes der NAG-Routine (I_{NAG}) an.

Orbital	$I_{\text{gto_int}}$	I_{NAG}	ACC [%]	$\left\lvert\frac{I_{\text{gto_int}}-I_{\text{NAG}}}{I_{\text{gto_int}}}\right\rvert$
(0,0,0)	3,87578458503748E+09	3,8757822000E+09	6,73E-05	6,15E-07
(0,0,1)	9,68946146259370E+11	9,6893670144E+11	1,02E-04	9,75E-06
(0,0,2)	7,26709609873341E+14	7,2670802178E+14	9,03E-05	2,19E-06
(1,0,0)	9,68946146260324E+11	9,6894050977E+11	1,07E-04	5,82E-06
(1,0,1)	2,42236536624686E+14	2,4223431793E+14	1,71E-04	9,16E-06
(1,2,0)	1,81677760185790E+17	1,8167479946E+17	1,44E-04	1,63E-05
(2,0,0)	7,26709611782121E+14	7,2642851744E+14	8,18E-05	3,87E-04
(2,0,1)	1,81678118290674E+17	1,8137431973E+17	1,28E-04	1,67E-03

reichweitiger wird, z.B. durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, vergrößert sich die natürliche Skala des Wechselwirkungspotentials. Dadurch würden die Skalen (Wechselwirkungspotential / Fallenpotential) vergleichbarer und das Programm kann die Integrale eventuell berechnen. Trotz dieser Betrachtung kann nach Aussagen der Autoren von [27] der Algorithmus auch für größere Parameterbereiche angewandt werden. Dafür muss, wie oben erörtert, die Berechnung des Basisintegrals verbessert werden.

3.2.2 Reguläres Wechselwirkungspotential ($f_{12} = r_{12}^2$)

Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wird, dass das Programm für ein neutrales Wechselwirkungspotential prinzipiell funktioniert, soll nun ein einfaches, nicht divergentes Wechselwirkungspotential getestet werden. Hier soll geprüft werden, ob das Programm auch mit Potentialen zurechtkommt, die alle sechs Koordinaten beinhalten und ob der Einfluss einer nicht trivialen Wechselwirkung die Genauigkeit beeinflusst. Eine Problematik hierbei ist, dass nun das Integral nicht mehr über die Normen berechnet werden kann. Daher wird mit der numerischen Berechnung der NAG-Routine die Genauigkeit überprüft.

Auch hier sollen, um die Parameter übersichtlich zu halten, die Annahmen (3.6) gelten. Das Integral nimmt mit dem quadratischen Wechselwirkungspotential aus Gl. (3.2) die Form ($f_{12} = V_2 = r_{12}^2$)

$$I = \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \; \cdot x_{1,A}^{2i}\, y_{1,A}^{2k}\, z_{1,A}^{2m} \cdot e^{-2ar_{1,A}^2} \cdot r_{12}^2 \cdot x_{2,C}^{2i'}\, y_{2,C}^{2k'}\, z_{2,C}^{2m'} \cdot e^{-2cr_{2,C}^2}$$

an.

3.2.2.1 Variation des Orbitals

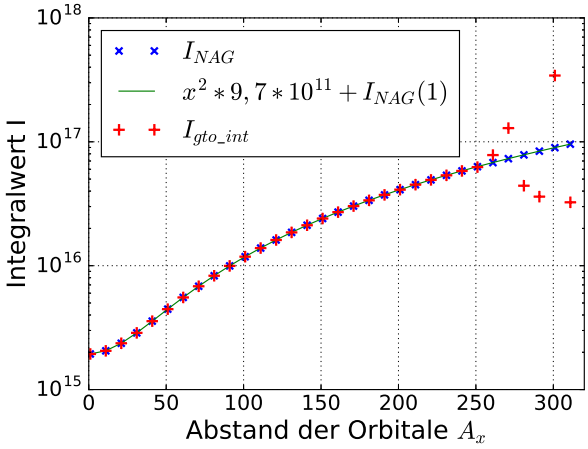
Zunächst wird analog zur Normberechnung aus Abschnitt 3.2.1 die Abhängigkeit der Genauigkeit mit der Wahl des Orbitals getestet. (i', k', m') sei wieder $(0, 0, 0)$ und (i, k, m) werde variiert.

Wie in Tabelle 3.7 zu sehen, liefert `gto_int` vergleichbare, wahrscheinlich bessere Ergebnisse als die NAG-Routine für Orbitale niedriger Drehimpulsquantenzahlen.

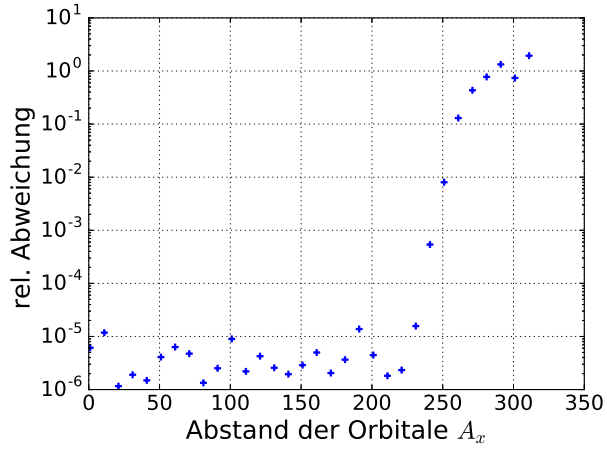
Die wahre Genauigkeit kann hier nicht abgeschätzt werden, da die NAG-Routine auf ungefähr $10^{-4} - 10^{-5}$ beschränkt ist (siehe ACC). Im Vergleich zur Normberechnung stellt man fest, dass die Ergebnisse zum Teil schlechter geworden sind (siehe das (2,0,1)-Orbital). Weiterhin stellt man fest, dass das Integral des (2,0,0)-Orbitals ungenauer als das Integral des (0,0,2)-Orbitals berechnet wird. Anscheinend wird also die Genauigkeit durch die Potenz des Monoms in Richtung des Abstandes beeinflusst. Daher ist nun die Genauigkeit nicht mehr für alle Orbitale des selben l gleich.

3.2.2.2 Variation des Abstands

Nun soll der Abstandsparameter A_x variiert werden. Grafik 3.7 zeigt die Integralwerte der `gto_int`-Routine im Vergleich mit den Ergebnissen der NAG-Routine und einer quadratischen Funktion.



(a)



(b)

Abbildung 3.7 (a) Vergleich der Ergebnisse der `gto_int`- und der NAG-Routine für verschiedene Werte des Abstandsparameters A_x, wobei die Orbitale (1,0,0) mit dem Exponenten $a = 0{,}001$ und (0,0,0) mit dem Exponenten $c = 0{,}001$ betrachtet worden sind. Zusätzlich ist eine quadratische Funktion dargestellt. (b) Relative Abweichung zwischen I_{NAG} und $I_{\mathrm{gto_int}}$

Vergleichbar zum analogen Test bei der Normberechnung sieht man in Grafik 3.7 (b) , dass `gto_int` für A_x größer als rund 230 einen immer größer werdenden Genauigkeitsverlust hat. Vergleicht man mit der Tabelle C.1 im Anhang C, so kann festgestellt werden, dass auch dort für A_x größer als 230 die Genauigkeit schlechter als 10^{-5} wird. Daher scheinen für die Variation des Abstandes eines gegebenen Orbitals, keine neuen Fehler aufzutreten. Der rapide Genauigkeitsverlust kann analog zur Normberechnung auf die Reihendarstellung (2.72) zurückgeführt werden. Die Laufzeit hat auch hier den in Grafik 3.5 dargestellten Verlauf und befindet sich in der selben Größenordnung. Weiterhin ist in Abbildung 3.5 (b) zu sehen, dass die relative Abweichung vor dem erwähnten Anstieg ungefähr konstant bleibt, da die verwendete NAG-Routine keine höhere Genauigkeit zulässt. Daher scheint `gto_int` prinzipiell bessere Ergebnisse liefern zu können, wobei jedoch hier die wahre Genauigkeit nicht beobachtet werden kann.

In Abbildung 3.7 (a) ist zu erkennen, dass $I_{\text{gto_int}}$ den numerischen Ergebnissen I_{NAG} weitgehend folgt. Zusätzlich kann man feststellen, dass bei Verwendung einer quadratischen Wechselwirkung die Integralwerte entsprechend einen quadratischen Verlauf zeigen, was durch die hinzugefügte Funktion ersichtlich ist. Die Integralwerte fächern bei steigender Ungenauigkeit um das richtige Ergebnis auf. Es scheint sich also nicht um einen systematischen, sondern zufällige Rundungsfehler zu handeln, was konsistent zum Abbrechen der Reihenentwicklung ist.

3.2.2.3 Variation des Exponenten

Bei der Variation des Exponenten ist analog zur Normberechnung vorgegangen worden, das heißt, die Tests werden unter den gleichen Annahmen und mit den selben Werten der konstanten Parameter durchgeführt. Dabei ist ein immer gleiches Verhalten beobachtet worden.

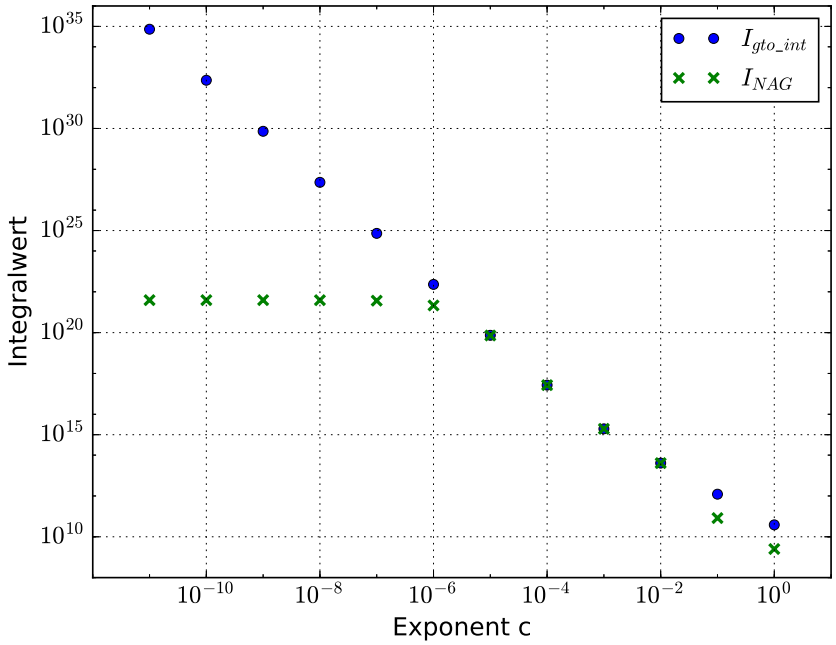


Abbildung 3.8 Vergleich der Integralwerte der `gto_int`- und der NAG-Routine für unterschiedlichen Exponenten c bei konstanten $a = 0{,}001$, $A_x = 101$ und $\mathbf{C}=\mathbf{0}$.

Wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist, gibt es zwei Bereiche, in denen `gto_int` von der NAG-Routine abweicht und einen Bereich $(10^{-2} - 10^{-5})$, indem sie folgt. Im Letzteren beträgt die Abweichung ungefähr 10^{-6}; wie oben schon gesehen, stimmt in dem Bereich also `gto_int` so gut es nur geht mit I_{NAG} überein. Für große Exponenten kann ein Grund für Abweichung das Abbrechen der Reihendarstellung im Basisintegral sein. Die auftretende Abweichung für Exponenten kleiner als 10^{-5} ist ein technisches Problem. Bei der Verwendung der NAG-Routine muss ein endliches Berechnungsintervall gegeben werden. Da für kleinere Exponenten die GTOs immer breiter werden, wird irgendwann das gesamte Intervall von der GTO ausgefüllt. Ab diesem Punkt nähert sich bei konstanten Intervallgrenzen die Berechnung mit der NAG-Routine einem Konstenwert an; der Flächeninhalt des Rechtecks mit der Höhe des Maximums der GTO und Breite der Intervallgrenzen. Daher nimmt I_{NAG} in Abbildung 3.8 für kleiner werdende Exponenten einen maximalen Wert an. Es wurde versucht, entsprechend das Intervall auf eine andere Größenordnung mit zu skalieren, jedoch scheint die NAG-Routine intern Abtastalgorithmen zu verwenden, die dann keine veränderliche Funktion mehr wahrnimmt, frühzeitig abbricht und 0 als Ergebnis ausgibt. Analog sei erwähnt, dass auch die Abweichung für große Exponenten prinzipiell durch Fehler beim Abtasten in der NAG-Routine entstanden sein können. Es kann also durchaus sinnvoll sein, für weitere Testreihen eine andere flexiblere Integrationsroutine zu verwenden. Weiterhin ist in 3.8 zu sehen, dass der prinzipielle Verlauf der Integralwerte von I_{NAG} im Übereinstimmungsbereich weiter gefolgt wird. Das ist ein Indiz dafür, dass $I_{\mathrm{gto_int}}$ auch für kleinere Exponenten plausible Werte liefert. Hinzu kommt, dass auch noch kein Auffächern oder ähnliche extreme Schwankungen zu erkennen sind.

Zusammenfassend kann also für die Tests mit quadratischen Wechselwirkungspotential gesagt werden, dass für Orbitale kleiner Drehimpulsquantenzahl und für Exponenten im Bereich von $10^{-2} - 10^{-5}$ gezeigt worden ist, dass die Routine `gto_int` vergleichbare, wahrscheinlich genauere Ergebnisse als eine numerische Integrationsroutine liefert. Bei dem Test für unterschiedliche Abstände sind im Rahmen der Möglichkeiten der NAG-Routine keine neuen Effekte beobachtet worden, die die Genauigkeit des Integralwertes verändern könnten. Daher muss auch hier gesagt werden, dass für eine Anwendung zur Berechnung von Zweimuldenproblemen die Berechnung des Basisintegrals verbessert werden muss.

3.2.3 Renormierungsschema

In `int_S_sub` wird innerhalb der T-Blöcke ein Renormierunsschema verwendet. Dieses ist im Abschnitt 2.3.3 erklärt. Auf Grund der Renormierung können solche Integrale nicht mit einer numerischen Routine überprüft werden. Die Untersuchung der Plausibilität der Integralwerte wird aus Zeitgründen nicht mehr in dieser Arbeit erörtert. Daher kann in einem späteren Projekt die Lösung (das Energiespektrum) für das Zweiteilchenproblem ^{7}Li^{7}Li aus der Arbeit [13] verwendet werden, um an einem physikalischen Beispiel das Renormierungschema zu testen. Im Vorfeld kann jedoch noch eine Konsistenzprüfung durchgeführt werden. An diser Stelle sei daran erinnert, dass es um die renormierte Berechnung des Integraltyps (2.81)

$$T_s^{\pm}(x) := \mathcal{R} \int_0^{\infty} \frac{dz}{z^s} e^{\pm z - xz^2} \tag{3.15}$$

geht. Zur Berechnung dieser ist im Abschnitt 2.3.3 erklärt, dass die Rekursion (2.84) für $x = \frac{\gamma}{\beta^2} > 1$ und die Rekursion (2.88) für $x < 1$ verwendet werden soll, wobei γ und β potentialspezifische Parameter sind. Gleichung (2.84) startet mit berechenbaren Integralen. $\omega_1(x)$ und $\omega_0(x)$ sind durch numerische Integration im Rahmen der in [26] angegebenen Grenzen überprüft worden. Auf Tipp- und Logikfehler ist mithilfe eine unabhängige MATHEMATICA-Implementierung getestet worden. Dabei sind für Gl. (2.84) keine Anomalien aufgetreten. Bei der Berechnung der Rekursion (2.88) (fallender Index) hingegen ist aufgefallen, dass T_s nicht unabhängig von dem gewählten oberen Startindex $s_{\max}$ ist. Abbildung 3.9 zeigt das Verhalten an 3 repräsentativen Beispielen für verschiedene x.

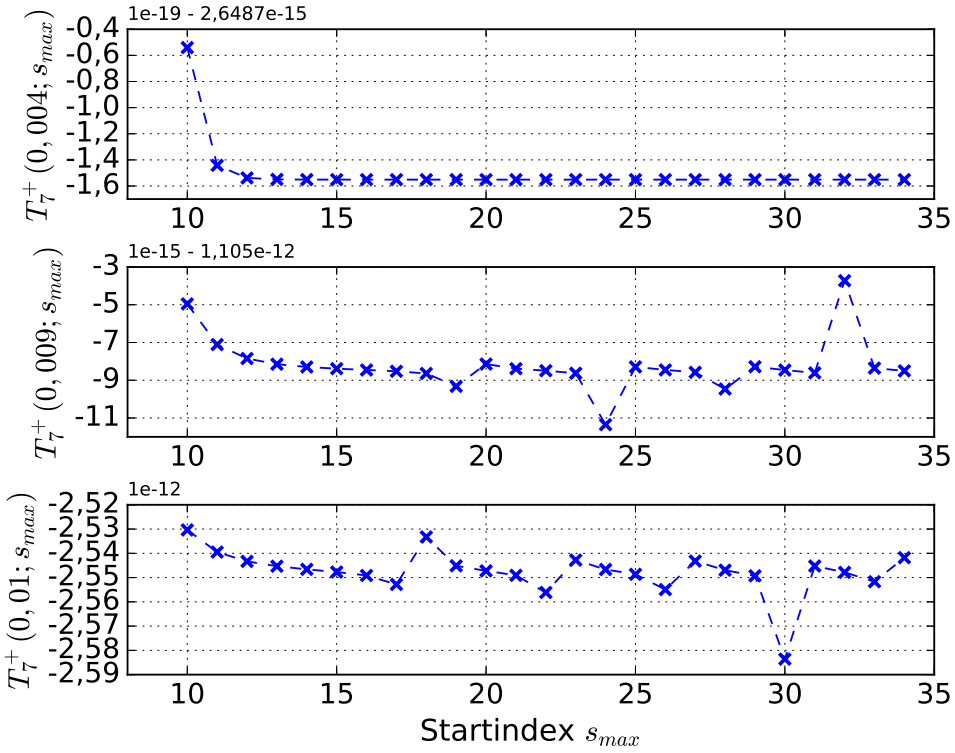


Abbildung 3.9 Konvergenzverhalten der Rekursion (2.88) zur Berechnung von $T_s^+(x)$ für verschiedene Startindices $s_{\max}$ am Beispiel $s = 7$ und $x = \{0{,}004,\ 0{,}009,\ 0{,}01\}$.

Zu erwarten wäre ein Annähern der Integralwerte an eine Konstante, sodass es ein fixes $s_{\max}$ gibt, ab dem die Rekursion unabhängig von $s_{\max}$ wird. Zunächst ist zu sagen, dass die FORTRAN-Implementierung bei $x < 0{,}004$ als Ergebnis 0 ausgibt. Zumal kann T_0^+ hier schon auf Grund des Exponentialfaktors $e^{\frac{1}{4x}}$ in Gl. (2.85) den Darstellungsbereich `real(KIND=8)` (*double percision*) verlassen und so bei der Nachskalierung einen undefinierten Wert ergeben. Weiterhin kann es dazu kommen, dass z.B. T_0^- auf exakt 0 gerundet wird, da die `Erf`-Funktion schon auf exakt 1 gerundet wird.

Im obersten Bild der Grafik 3.9 ist zu erkennen, dass hier das beschriebene Vorgehen aus Abschnitt 2.3.3 äußerst gut funktioniert. Es wird ab $s_{\max} = 28$ ein auf 16 signifikante Stellen konstantes Ergebnis berechnet[10]. Im mittleren und unteren Bild

[10] Alle Berechnungen sind bis $s_{\max} = 100$ durchgeführt worden, jedoch nur bis $s_{\max} = 34$ dargestellt.

ist jedoch zu erkennen, dass die Rekursion abhängig von $s_{\max}$ nicht auf die gewünschte Genauigkeit konvergiert. Für kleine Startindices ist das erwartete Annähern an das Ergebnis zu beobachten, dennoch schlägt z.B. im mittleren Bild bei $s_{\max} = 19$ die Kurve aus. Anschließend scheint wieder eine Annäherung zu entstehen, welche durch einen weiteren Ausschlag bei 24 unterbrochen wird. Die Schwankungen liegen im mittleren Bild im Bereich von 0,1%. Ein analoges Verhalten ist auch im untersten Bild in 3.9 zu sehen. Hier liegt die Schwankung jedoch im Bereich von 10%. Die Tendenz, dass pro 0,001 Schritt in x 2-3 Größenordnungen der Genauigkeit verloren gehen, ist auch für $0{,}004 < x < 0{,}009$ und für $x > 0,01$ zu sehen. Im letzteren Fall hat man also keine signifikanten Stellen des Ergebnisses mehr. Für größere x sind die Sprungstellen und die abschnittsweise Annäherung an das Ergebnis, analog zur Abbildung 3.9, noch deutlicher zu sehen. Es stellt sich nun die Frage, ob die Verwendung in einem so eingeschränkten Anwendungsbereich noch Sinn ergibt. Um die Genauigkeit zu verbessern, kann versucht werden, die Rekursion (2.88) auf einem höheren Datentyp (z.B. `real(KIND=16)`) ablaufen zu lassen, da der Verlust signifikanter Stellen durch Subtraktion zweier gleich großer Zahlen entstehen kann.

3.3 Optimierungsvorschläge

In diesem Projekt wird in erster Linie darauf hin gearbeitet, das Programm `gto_int` bzw. `gto_int_test` und damit den Algorithmus zum Laufen zu bringen. Hierbei werden aus Zeitgründen und der Einfachheit halber einige Kompromisse bzgl. der Programmoptimierung getroffen. Im Folgenden werden schon bekannte, aber noch nicht implementierte Optimierungen des Quellcodes vorgeschlagen.

1. Es solle eine andere Berechnungsmethode des Basisintegrals gefunden und implementiert werden. Dazu bietet sich an, den in [27] / [26] vorgestellten Weg zu wählen, jedoch muss dazu erst der Fehler in Gleichung (60) aus [27] berichtigt und auf alle darauf folgenden Gleichungen angewandt werden, erste Ansätze sind dafür schon vorhanden.

2. Im Programmabschnitt `sum_R_sum` werden die kartesischen reellen Kugelflächenfunktionen Z als Funktion von sin- und cos-Funktionen aufgerufen. Da der Vektor $\mathbf{Q}$ und damit deren Polardarstellung schon kurz nach Aufruf der `gto_int` Routine bekannt ist, soll schon dort der sin- und cos-Wert ausgewertet und gespeichert werden. So kann eine ganze Reihe an Funktionsaufrufen, die in Reihenentwicklungen enden, eingespart werden. Weiterhin kann so Z schon als Matrix oder besser Vektor vor den äußeren Schleifen in 3.4 berechnet werden; dies spart wiederum Laufzeit und Speicherplatz.

3. Der Koeffizient c^{-1} in `sum_R_sub` wird über Aufrufe der Schlegel-Koeffizienten c berechnet. Dabei wird aktuell c noch als Funktion gehandhabt. Sowohl c als auch c^{-1} können, da sie von keinen fallspezifischen Parametern abhängen, einmalig für einen großen Bereich der Indices berechnet und auf der Festplatte gespeichert werden. Dabei soll weiterhin eine Vektorisierung des noch fünfdimensionalen-Feldes vorgenommen werden. Diese Optimierung spart Rechenzeit, da weniger Funktionsaufrufe und keine Berechnungsschleifen mehr notwendig sind. Weiterhin spart man dabei Speicherplatz, da durch eine Vektorisierung (mit Indexverwaltung) weniger nicht genutzte Nullen mehr gespei-

chert werden müssten (z.B. $c(0,0,0,0,1) = 0$, vlg. mit Gl. (A.2) aus Anhang A).

4. Der Koeffizient d in `sum_R_sub` wird innerhalb von einer Schleife berechnet, das heißt, `d_coef` wird dort erst aufgerufen. Es solle `d_coef` so angepasst werden, sodass der Aufruf schon außerhalb der Schleife geschehen kann. Weiterhin ist d auch unabhängig von fallspezifischen Parametern, das heißt, auch d kann einmal vorberechnet und anschließend auf der Festplatte gespeichert werden. Diese kann dann für alle folgenden Integrale abgerufen werden. Außerdem solle auch d als Vektor gespeichert werden, um die Laufzeit weiter zu optimieren und unnötige Nullen nicht zu speichern.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst ist das quantenmechanische System von zwei ultrakalten Atomen ($^7Li_2$) in einer harmonischen Falle im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung diskutiert worden. Basierend auf der Motivation der nichtwechselwirkenden ultrakalten Gase, sind kartesische Gauß-Funktionen als Einteilchenbasisfunktionen für die Konfigurationswechselwirkungsrechnung eingeführt worden. Anschließend ist der Algorithmus (auch basierend auf Gauß-Funktionen) zur Berechnung von sechsdimensionalen Wechselwirkungsintegralen, präsentiert von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski in [27] für Elektronenstrukturrechnungen, überprüft und zum Teil berichtigt worden. Für die Anwendung auf das betrachtete System muss dabei der Spezialfall für $Q = 0$ hinzugefügt werden, wobei Q den Abstand je zweier zusammengefasster Gauß-Funktionen beschreibt. Dadurch kann das hochdimensionale Zweiteilchenintegral auf eine Schar von Basisintegralen zurückgeführt werden. Da in diesen Basisintegralen numerische Wechselwirkungspotentiale mit einem Pol des Grades größer als 1 nicht mehr im Allgemeinen numerisch konsequent integriert werden können, sind zwei Näherungsfunktionen, das Morse- und das Lennard-Jones-Potential, als realistische Wechselwirkungspotentiale vorgestellt worden. Durch analytische Umformungen ist das Basisintegral für beide Potentiale auf einen Typ, hier mit S-Integralen benannte, Funktionen zurückgeführt worden. Diese können wiederum über Krummers konfluente hypergeometrische Funktion ermittelt werden. Im Falle des Lennard-Jones-Potentials muss für einige Fälle ein mathematisches Renormierungsschema, entnommen der Arbeit [27], angewandt werden, um die Basisintegrale zu berechnen (nur möglich, da analytische Näherungsfunktionen verwendet werden). Auch hierbei ist ein Spezialfall hinzugefügt worden. Insgesamt ist nun ein neuer Weg zur Berechnung von sechsdimensionalen Wechselwirkungsintegralen unter der Verwendung von Gauß-Funktionen als Ansatz in der Konfigurationswechselwirkungsrechnung in ultrakalten Gasen mit realistischen Wechselwirkungspotentialen gefunden worden.

Um nun den Algorithmus zu testen, ist die Subroutine `gto_int` entworfen und in der Programmiersprache FORTRAN implementiert worden. In der aktuellen Version fehlen dabei aus Zeitgründen noch die beiden oben erwähnten Spezialfälle, die nur in einer MATHEMATICA-Implementierung auf ihre Korrektheit überprüft worden sind. Der Rest des Algorithmus ist unter gewissen Annahmen getestet und numerisch überprüft worden. Dabei ist festgestellt worden, dass bei der Variation des Orbitals starke Genauigkeitsverluste für hohe Drehimpulsquantenzahlen entstehen. Weiterhin bricht die Reihendarstellung zur Berechnung Krummers konfluenten hypergeometrischen Funktion bei größeren Abständen oder Exponenten der Gauß-

Funktionen ab. Dabei liegt die aus Experimenten motivierte Distanz zwischen zwei Mulden im optischen Gitter deutlich über dem kritischen Abstand. Daher kann die aktuelle Version für keine relevanten Berechnungen für ein Experiment verwendet werden.

Der unmittelbar nächste Schritt sollte es sein, das hier beschriebene Programm zu beenden, das heißt, die beiden diskutierten Spezialfälle zu implementieren. Da sich in beiden Fällen die Gleichungen vereinfachen, ist ein prinzipiell stabileres Verhalten zu erwarten. Weiterhin sollte die in Kapitel 3 diskutierte alternative Berechnung der S-Integrale geprüft und verwendet werden, um die Genauigkeit des Basisintegrals zu verbessern. Damit kann es dann möglich sein, im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung das Programm auf ein echtes physikalisches System mithilfe des nicht zu renomierenden Morse-Potentials zu testen. Dabei wird das oben beschriebene Zweiteilchensystem $^7Li_2$ in der harmonischen Falle betrachtet. Dieses ist in der Doktorarbeit von S. Grishkevich [13] durch Verwendung von Schwerpunkt- und Relativkoordinaten gelöst worden. Dadurch ist es möglich, das Energiespektrum zu vergleichen, die Genauigkeit abzuschätzen und im Falle des Lennard-Jones-Potentials das Renormierungsschema zu überprüfen. Längerfristig kann bei erfolgreichen Tests die Implementierung von S. Sala [20] erweitert und ultrakalte Gase mit mehr als zwei Teilchen berechnet und untersucht werden. Sollte es im Laufe der eben erwähnten Schritte zu Problemen mit Speicherplatz oder Laufzeiten kommen, können die im Abschnitt 3.3 erläuterten Optimierungen des Programms durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Dokumentation der NAG-Routine D01FCF. `https://www.nag.co.uk/numeric/fl/nagdoc_fl22/xhtml/D01/d01fcf.xml`. – (abgerufen am 22.01.2018)

[2] Abramowitz, Milton ; Stegun, Irene A.: *Handbook of Mathematical Functions; with formulas, graphs and mathematical tables.* 9. Dover Publications, Inc., New York, 1965

[3] Anderson, M.H. ; Ensher, J.R. ; Matthews, M.R. ; Wieman, C.E. ; Cornell, E.A.: Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. In: *SCIENCE* 269 (1995)

[4] Balcerzak, Justyna G. ; Lesiuk, Micha l ; Moszynsk, Robert: Calculation of Araki-Sucher correction for many-electron systems. In: *Cornell University Library* (2017). `https://arxiv.org/abs/1710.02468`

[5] Boys, S. F.: In: *Proc. R. Soc.* A 200 (1950), Nr. 542

[6] Bradley, C.C. ; Sackett, C.A. ; Tollett, J.J. ; Hulet, R.G.: Evidence of Bose-Einstein Condensation in an Atomic Gas with Attractive Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 9

[7] Buckham, R.A.: The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. In: *The ROYAL SOCIETY PUBLISHING* (1938). `http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/168/933/264`

[8] Calais, Jean-Louis ; Löwdin, Per-Olov: A Simple Method of Treating Atomic Integrals Containing Functions of r_{12}. In: *J. Mol. Spec.* 8 (1962), S. 203–211

[9] Cornell, E.A. ; Wieman, C.E.: Nobel Lecture: Bose-Einstein Condensation in a dilute gas, the first 70 years and some recent experiments. In: *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002), S. 875–893

[10] Davis, K.B. ; Mewes, M.-O. ; Andrews, M.R. ; Druten, N.J. van ; Durfee, D.S. ; Kurn, D.M. ; Ketterle, W.: Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 22

[11] Esry, B. D. ; Greene, Chris H.: Validity of the shape-independent approximation for Bose-Einstein condensates. In: *Phys. Rev.* (1999), Nr. 60:1451

[12] Glaeske, H.-J. ; Reinhold, J. ; Volkmer, P.: *Quantenchemie, Ein Lehrgang, Band 5: Algewählte mathematische Methoden der Chemie.* Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, 1987. – Gleichung 3 der Seite 303 (ohne Nummer)

[13] Grishkevich, Sergey: *Ultracold collisions in traps: Control of ultracold two-body collisions by trapping potentials and by magnetic fields near Feshbach resonances*, Humboldt Universität zu Berlin, Diss., 2009

[14] Jeffrey, Alan ; Zwilinger, Daniel: *Table of Integrals, Series, and Products*. 6. Academic Press. – 360,1013,1018 S.

[15] Lesiuk, M.: *private Mitteilung*.

[16] Mason, Edward A.: Transport Properties of Gases Obeying a Modified Buckingham (Exp-Six) Potential. In: *J. Chem. Phys.* 22 (1953), Nr. 2

[17] McMurchie, Larry E. ; Davidson, Ernest R.: One- and Two-Elektron Integrals over Cartesian Gaussian Functions. In: *J. Comp. Phys* 26 (1978), S. 218–231

[18] Müller, Jürgen: Erdmessung mit Quanten und Relativität. In: *Cornell University Library* (2016). https://arxiv.org/abs/1608.08407

[19] Press, William H. ; Teukolsky, Saul A. ; Vetterling, William T. ; Flannery, Brain P.: *Numerical Recipes in Fortran 77*. 2nd. Cambridge University Press, 2001

[20] Sala, Simon J.: *Ultracold Atoms in Traps: Theoretical Approaches, Resonances, and Quantum Simulations*, Humboldt Universität zu Berlin, Diss., 2016

[21] Samson, Claire C. ; Klopper, Wim ; Helgaker, Trygve: Computation of two-electron Gaussian integrals for wave functions including the correlation factor $r_{12}\exp(-\gamma r_{12}^2)$. In: *Computer Physics Communications* 149 (2002), S. 1–10

[22] Schlegel, H. B. ; Frisch, Michael J.: Transformation Between Cartesian and Pure Spherical Harmonic Gaussians. In: *Int. J. Quantum Chem.* 54 (1995), S. 83–87

[23] Schneider, Philipp-Immanuel: *Theretical description of strongly correlated ultracold atoms in external confinement*, Humboldt Universität zu Berlin, Diss., 2013

[24] Serwane, F. ; Zürn, G. ; Lompe, T. ; Ottenstein, T. B. ; Wenz, A. N. ; Jochim, S.: Deterministic Preparation of a Tunable Few-Fermion System. In: *Science* 332 (2011), S. 336–338

[25] Sherson, J.F. ; Weitenberg, C. ; Endres, M. ; Cheneau, M. ; Bloch, I. ; Kuhr, S.: Single-atom-resolved fluorescence imaging of an atomic Mott insulator. In: *Nature* (2010), Nr. 467(7311):68-72

[26] Silkowski, M. ; Lesiuk, M. ; Moszynski, R.: Calculation of the molecular integrals with the range-separated correlation factor. Supplemental material. http://dx.doi.org/10.1063/1.4915272

[27] Silkowski, M. ; Lesiuk, M. ; Moszynski, R.: Calculation of the molecular integrals with the range-separated correlation factor. In: *J. Chem. Phys.* 142 (2015), Nr. 124102

[28] Szabo, Attila ; Ostlund, Neil S.: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Elektronic Structure Theory.* 1st. McGRAW-HILL Publishing Company, 1989

[29] Wilson, Stephen: *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, Volume 2 : Molecular Electronic Structure.* John Wiley & Sons Ltd., 2003

Anhang A

Schlegel-Koeffizienten und Kugelflächenfunktionen

In diesem Abschnitt sollen relevante Definitionen und Konventionen zur Transformation von kartesischen Ableitungen in sphärische Ableitungen nach Abschnitt 2.3.2 unter Zuhilfenahme der Schlegel-Koeffizienten und des Hobson-Theorems angebracht werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Bedeutung der hier verwendeten Variablen von den in der restlichen Arbeit abweichen. Zunächst ist aus [22] bekannt, dass die Transformation von sphärischen in kartesische GTOs durch

$$\tilde{N}(l,a)\cdot Y_m^l = \sum_{l_x+l_y+l_z=l} c(l,m,l_x,l_y,l_z)\cdot N(l_x,l_y,l_z,a)\cdot x^{l_x}y^{l_y}z^{l_z} \tag{A.1}$$

gegeben ist. Hierbei sind $\tilde{N}$ und N Normierungskonstanten und c die Schlegel-Koeffizienten, die durch

$$\begin{aligned} c(l,m,l_x,l_y,l_z) = (-1)^{\frac{|m|+m}{2}}\cdot\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\cdot\frac{1}{2^l l!}\cdot \\ \cdot\sum_{p=0}^{\frac{l-|m|}{2}}\binom{l}{p}\binom{p}{j}\cdot\frac{(-1)^p(2l-2p)!}{(l-|m|-2p)!}\cdot \\ \cdot\sum_{k=0}^{j}\binom{j}{k}\binom{|m|}{l_x-2k}(\mathrm{sign}(m)\cdot i)^{|m|-l_x+2k} \end{aligned} \tag{A.2}$$

gegeben sind. Hierbei ist i die komplexe Einheit und $j := (l_x+l_y-|m|)/2$. Weiterhin muss gelten, dass

1. ein Binomialkoeffizient mit $\binom{a}{b}=0$ ausgewertet wird, falls b>a oder b<0 ist,
2. der Koeffizient c=0 gesetzt wird, falls $j\notin\mathbb{N}_0$ oder $l\neq l_x+l_y+l_z$ ist,
3. sign definiert ist als sign(m):=$\begin{cases}1 & ,m\geq 0\\ -1 & ,m<0\end{cases}$.

Die komplexen Kugelflächenfunktionen Y_m^l sind definiert durch

$$Y_m^l(\phi,\theta) := \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\cdot e^{im\phi}\cdot P_l^m(\cos(\theta)) \tag{A.3}$$

mit den assoziierten Legendre-Polynomen

$$P_l^m(\cos(\theta)) := \frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-\cos^2(\theta))^{\frac{m}{2}} \cdot \frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}\cos(\theta)^{l+m}}(\cos^2(\theta)-1)^l \quad . \tag{A.4}$$

Es sei auf die Eigenschaften

$$Y_l^{-|m|} = (-1)^m \left(Y_l^{|m|}\right)^* \tag{A.5}$$

und

$$Y_l^m(\theta=0,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m0} \tag{A.6}$$

hingewiesen. Durch Verwendung der erste Eigenschaft aus Gl. (A.5) brauchen nur assoziierte Legendre-Polynome mit $m \geq 0$ berechnet werden [19]. Wie in [22] angedeutet und mit den Autoren von [27] besprochen ist, kann die reelle Version durch die Definition von

$$c_r(l,m,l_x,l_y,l_z) := \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [c(l,-|m|,l_x,l_y,l_z) + (-1)^m \cdot c(l,|m|,l_x,l_y,l_z)] & ,m>0 \\ c(l,0,l_x,l_y,l_z) & ,m=0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \cdot [c(l,-|m|,l_x,l_y,l_z) - (-1)^m \cdot c(l,|m|,l_x,l_y,l_z)] & ,m<0 \end{cases} \tag{A.7}$$

und unter Verwendung der soliden reellen Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned} Z_{l,m}(\mathrm{r},\theta,\phi) :&= r^l \cdot \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[Y_l^{-|m|} + (-1)^m \cdot Y_l^{|m|}\right] & ,m>0 \\ Y_l^0 & ,m=0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}}\left[Y_l^{-|m|} - (-1)^m \cdot Y_l^{|m|}\right] & ,m<0 \end{cases} \qquad (A.8) \\ &= r^l \cdot \begin{cases} (-1)^m \cdot \sqrt{2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \cdot \cos(|m|\cdot\phi) & ,m>0 \\ \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot P_l^0(\cos(\theta)) & ,m=0 \\ (-1)^m \cdot \sqrt{2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \cdot \sin(|m|\cdot\phi) & ,m<0 \end{cases} \qquad (A.9) \end{aligned}$$

zu

$$Z_{l,m} = \sum_{l_x=0}^{l} \sum_{l_y=0}^{(l-l_x)} \sum_{l_z=0}^{(l-l_x-l_y)} c_r \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \tag{A.10}$$

bestimmt werden. Die reelle Rücktransformation kann durch Berechnung der Überlappmatrix bewerkstelligt werden. Es ergibt sich Formel 2.31

$$\begin{aligned} c_r^{-1}(l,m,l_x,l_y,l_z) = &\frac{2}{\Gamma\left(\frac{l_x+l_y+l_z+l+3}{2}\right)} \cdot \\ &\cdot \sum_{a+b+c\leq l} {}_r c_{l_x l_y l_z}^{lm} \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_x+a}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_y+b}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1+l_z+c}{2}\right) \end{aligned}$$

und 2.32

$$x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=0}^{l} c^{-1}(l,m,l_x,l_y,l_z) \cdot r^{l_{max}-l} Z_{lm}(\mathbf{r}) \quad ,$$

wobei die Summe $\sum_{a+b+c\leq l}$ die Bedeutung $\sum_{a=0}^{l}\sum_{b=0}^{l-a}\sum_{c=0}^{l-a-b}$ hat. Weiterhin wird in [4] die Beobachtung hinzugefügt, dass $c^{-1} \equiv 0$ ist, falls $l_{\max} - l$ ungerade ist. Aus Vollständigkeitsgründen soll erwähnt sein, dass zur numerischen Berechnung von c_r die Fälle für $m > 0$ und geradem $(|m| - l_x)$, $m < 0$ zu ungeradem $(|m| - l_x)$ und $m = 0$ zu geradem l_x unterschieden werden muss. In allen anderen Fällen ist die Summe über k identisch Null.

Anhang B

Ergänzung zum $T_1^{\pm}$-Integral

In diesem Abschnitt soll zum einen die korrigierte Rechnung zur Formel 2.87 detaillierter gezeigt werden und zum anderen entscheidende Formeln für die Berechnung von ω_0 und ω_1 gegeben werden, da auch diese in [26] einen Tippfehler enthalten. Wie oben schon angefangen, soll $T_1^{\pm}(x)$ berechnet werden. Es gilt

$$\begin{aligned} T_1^{\pm}(x) =& \mathcal{R} \int_0^{\infty} \frac{dz}{z}\ e^{\pm z - xz^2} \\ \overset{\text{part. Integration}}{=}& \mathcal{R} \log(z) e^{\pm z - xz^2}|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \log(z) e^{\pm z - xz^2} \cdot (\pm 1 - 2xz) \quad , \end{aligned}$$

wobei nun die Randterme durch das Renormierungsschema entfallen. Es folgt

$$T_1^{\pm}(x) = \mp \int_0^{\infty} \log(z) e^{\pm z - xz^2}\ dz + 2 \cdot x \int_0^{\infty} z\ \log(z) e^{\pm z - xz^2}\ dz \quad .$$

Wird mit

$$\begin{aligned} z &= \frac{u}{\sqrt{x}} \\ dz &= \frac{1}{\sqrt{x}}\ du \\ x \cdot z^2 &= u^2 \end{aligned}$$

substituiert, folgt

$$\begin{aligned} T_1^{\pm}(x) &= \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\infty} du\ \log(\frac{u}{\sqrt{x}}) e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} + 2x \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\infty} du\ \log(\frac{u}{\sqrt{x}}) \cdot \frac{u}{\sqrt{x}} \cdot e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \\ &= \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\infty} du\ \log(\frac{u}{\sqrt{x}}) e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} + 2 \int_0^{\infty} du\ \log(\frac{u}{\sqrt{x}}) \cdot u \cdot e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \\ &= \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\infty} du\ \log(u) e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \pm \frac{\log(\sqrt{x})}{\sqrt{x}} \int_0^{\infty} du\ e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} + 2 \int_0^{\infty} du\ \log(u) \cdot u \cdot e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \\ &\quad - 2 \log(\sqrt{x}) \int_0^{\infty} du \cdot u \cdot e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \quad . \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wird $\log(\frac{a}{b}) = \log(a) - \log(b)$ für a,b$\in \mathbb{R}^+$ verwendet. Im Vergleich zu den Definitionen 2.86 von $\omega_k(\pm\frac{1}{\sqrt{x}})$ ist zu sehen, dass

$$\begin{aligned} T_1^{\pm}(x) = \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \omega_0(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) + 2\omega_1(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) \\ \pm \log(\sqrt{x}) \int_0^{\infty} \frac{du}{\sqrt{x}}\ e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} - 2 \log(\sqrt{x}) \int_0^{\infty} du \cdot u \cdot e^{\pm \frac{u}{\sqrt{x}} - u^2} \end{aligned}$$

gilt. Für die letzten beiden Integrale kann man abermals substituieren mit $z = \frac{u}{\sqrt{x}},\ du = \sqrt{x}dz$ und erhält

$$\int_0^\infty dz\ e^{\pm z - xz^2} = T_0^\pm(x) = \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \left[1 \pm \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\right] \tag{B.1}$$

$$\int_0^\infty dz\ z \cdot e^{\pm z - xz^2} = \frac{1}{2x} \pm \frac{\sqrt{\pi} e^{\frac{1}{4x}}}{4x^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[1 \pm \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\right] \quad . \tag{B.2}$$

Für $T_1^\pm(x)$ folgt dann

$$\begin{aligned} T_1^\pm(x) = {} & \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \omega_0(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) + 2\ \omega_1(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) \\ & \pm \log(\sqrt{x}) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \left[1 \pm \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\right] \\ & - 2\log(\sqrt{x}) \cdot x \cdot \left\{\frac{1}{2x} \pm \frac{\sqrt{\pi} e^{\frac{1}{4x}}}{4x^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[1 \pm \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right)\right]\right\} \quad , \end{aligned}$$

was nichts anderes ist als

$$\begin{aligned} T_1^\pm(x) = {} & \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \omega_0(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) + 2\ \omega_1(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) \\ & \pm \log(\sqrt{x}) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \\ & + \log(\sqrt{x}) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right) \\ & - \log(\sqrt{x}) \\ & \mp \log(\sqrt{x}) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \\ & - \log(\sqrt{x}) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4x}} e^{\frac{1}{4x}} \mathrm{Erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{x}}\right) \\ T_1^\pm(x) = {} & \mp \frac{1}{\sqrt{x}} \omega_0(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) + 2\ \omega_1(\pm\frac{1}{\sqrt{x}}) - \frac{1}{2}\log(x) \quad . \end{aligned} \tag{B.3}$$

ω_0 und ω_1 können mithilfe von

$$\omega_k(x) = \begin{cases} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-x)^n}{n!} \frac{1}{4} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \psi_d\left(\frac{n+1}{2}\right) & , k = 0 \\ \sum_{n=0}^\infty \frac{(-x)^n}{n!} \frac{1}{4} \Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right) \psi_d\left(\frac{n}{2}+1\right) & , k = 1 \end{cases} \tag{B.4}$$

berechnet werden. ψ_d ist dabei die Diagamma-Funktion (vergleiche [26]). Hierbei fehlt in [26] im Vergleich zu B.4 der Faktor $\frac{1}{4}$.

Anhang C

Abstandsvariation

Tabelle C.1 Genauigkeitstest der Subroutine `gto_int` zu verschiedenen Abständen am Beispiel des Orbitals (0,0,1) mit a=c=0,001 und dem analytischen Ergebnis I_{Norm} =9,6894614625937E+11 . Vergleiche mit dem Abschnitt 3.2.1.

A_x	$I_{\mathrm{gto_int}}$	$\left\vert\frac{I_{\mathrm{gto_int}}-I_{\mathrm{Norm}}}{I_{\mathrm{Norm}}}\right\vert$
1	9,6894614626032E+11	9,85E-13
11	9,6894614625937E+11	3,15E-15
21	9,6894614625937E+11	2,77E-15
31	9,6894614625937E+11	1,01E-15
41	9,6894614625937E+11	8,82E-16
51	9,6894614625937E+11	3,91E-15
61	9,6894614625937E+11	4,41E-15
71	9,6894614625938E+11	5,42E-15
81	9,6894614625937E+11	4,28E-15
91	9,6894614625938E+11	1,45E-14
101	9,6894614625936E+11	1,36E-14
111	9,6894614625939E+11	1,89E-14
121	9,6894614625939E+11	1,88E-14
131	9,6894614625964E+11	2,83E-13
141	9,6894614626146E+11	2,16E-12
151	9,6894614626988E+11	1,09E-11
161	9,6894614629157E+11	3,32E-11
171	9,6894614632269E+11	6,53E-11
181	9,6894614634201E+11	8,53E-11
191	9,6894614633419E+11	7,72E-11
201	9,6894614631126E+11	5,36E-11
211	9,6894614708224E+11	8,49E-10
221	9,6894629512726E+11	1,54E-07
231	9,6895889515523E+11	1,32E-05
241	9,6946851337730E+11	5,39E-04
251	9,7958928980603E+11	1,10E-02
261	9,3629351150524E+11	3,37E-02
271	8,2167349128430E+11	1,52E-01
281	2,6272356631903E+12	1,71E+00
291	3,9536166069396E+12	3,08E+00
301	4,8945748135127E+11	4,95E-01
311	2,6091793452050E+12	1,69E+00
321	1,0196033794039E+12	5,23E-02
331	7,3362621700278E+10	9,24E-01
341	4,8575674930267E+10	9,50E-01
351	2,2056326063642E+09	9,98E-01
361	4,5359047541451E+08	1,00E+00
371	1,2285475976013E+07	1,00E+00
381	8,9681048786680E+05	1,00E+00
391	1,4147366231558E+04	1,00E+00
401	4,0208707893439E+02	1,00E+00
411	7,1286774514250E+00	1,00E+00

Anhang D

Ergänzungen zum Spezialfall Q=0

In diesem Abschnitt soll die Herleitung von Gl. (2.50)

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = c^{-1}(0,0,\tau,\rho,\sigma) \cdot d^{0\,\frac{\ell_{\max}}{2}}_{\frac{\ell_{\max}}{2}} \cdot \frac{2\,\pi^2}{(p+q)^{\frac{3}{2}}} \cdot \cdot \sum_{n=0}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \left\{ (-1)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} \frac{(2\xi)^{n+\frac{\ell_{\max}}{2}}}{(2n+1)!!} \cdot \Pi_{2n+2}(\xi,0) \right\} \tag{D.1}$$

detaillierter beleuchtet werden. Dazu wird wie in Abschnitt 2.3.2 mit Gl. (2.45)

$$\mathcal{D}^{\nu}_{Q} B = 4\pi \left(\frac{\pi}{p+q}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi)^{2n}}{(2n+1)!} \cdot \mathcal{D}^{\nu}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \cdot \Pi_{2n+2}(\xi,0) \tag{D.2}$$

begonnen. Hier soll die Ableitung $\mathcal{D}^{\nu}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right]$ analytisch berechnet werden. Mithilfe des Beispiels in Bild D.1 können die einzelnen Faktoren der Gl. (2.48)

$$\mathcal{D}^{\nu}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] = \sum_{s=0}^{\min(\nu,n)} \binom{\nu}{s} (-2\xi)^{\nu-s} \frac{(2n)!!}{(2\nu-2s)!!} \cdot Q^{2\nu-2s} e^{-\xi Q^2} \tag{D.3}$$

motiviert werden. Betrachtet man $n = 3$ $(2n = 6)$ und führt die Rekursion (2.46)

$$\mathcal{D}^{\nu}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] = 2n \mathcal{D}^{\nu-1}_{Q} \left[Q^{2n-2} e^{-\xi Q^2} \right] - 2\xi \mathcal{D}^{\nu-1}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \tag{D.4}$$

$\nu = 4$ mal durch, so stellt man nach zwei Schritten fest, dass sich zwei Terme zusammenfassen lassen (rot markierte 2). Wie in Abbildung D.1 weiterhin zu sehen, hat die Summe in Gl. (D.2) eine obere Grenze, da keine Terme mit Potenzen kleiner als 0 generiert werden können. Ist $n > \nu$ so wird vor der waagerechten gestrichelten Linie in Bild D.1 abgebrochen und die niedrigste Potenz legt sich durch die Anzahl der Anwendungen der Rekursion fest. Egal welchen Pfad man in Bild D.1 in die unterste Zeile nimmt, die Koeffizienten sind immer die selben. Diese Symmetrie spiegelt sich an den in rot geschriebenen Binomialkoeffizienten wider. Die aufgesammelten Koeffizienten $6 \cdot 4 \cdot 2$ zeigen an, wie oft der erste Term der Rekursion enthalten ist. Diese Terme können durch den Ausdruck $\frac{(2n)!!}{(2\nu-2s)!!}$ berücksichtigt werden. Nun wird, um Gl. (2.35) auswerten, zu können der Ausdruck

$$\lim_{\mathbf{Q}\to\mathbf{0}} Y_{\ell m}(\theta_Q,\phi_Q) \cdot Q^b \cdot \mathcal{D}^{\nu}_{Q} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \tag{D.5}$$

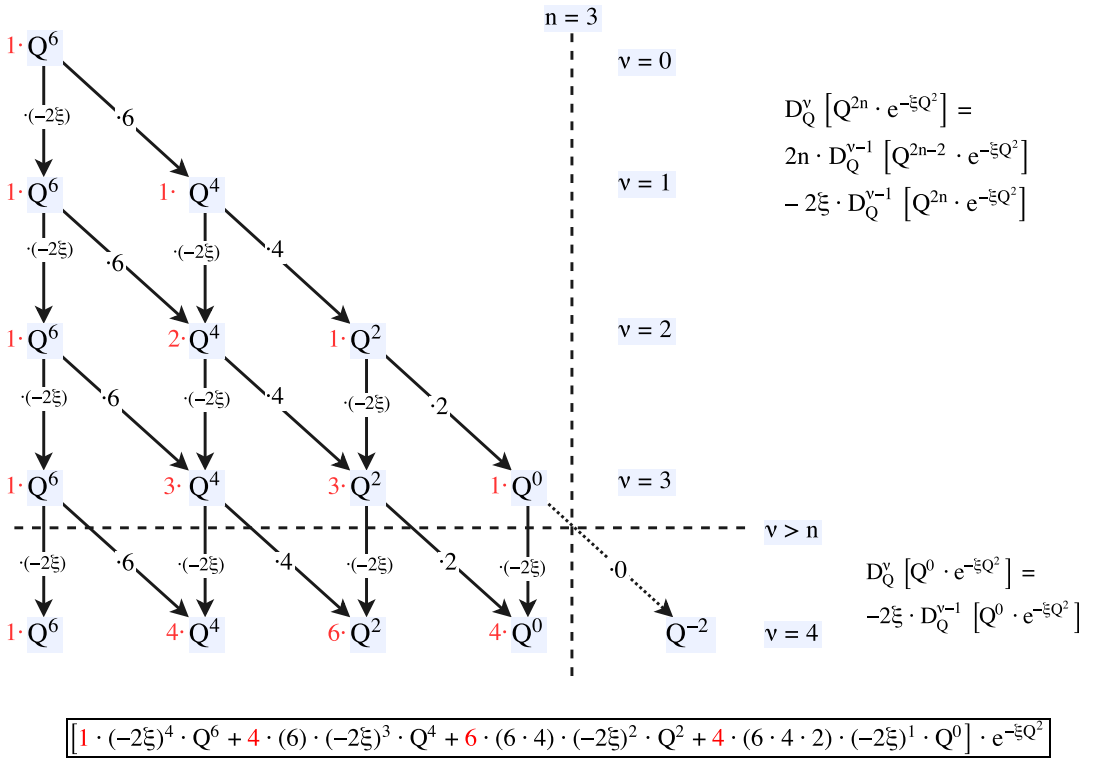


Abbildung D.1 Schematische Darstellung zur Berechnung der rekursiven Ableitung nach Gl. (D.4) zur Veranschaulichung der analytischen Vorschrift in Gl. (D.2) am Beispiel $\nu = 4$ und $n = 3$. Der senkrecht nach unten zeigende Pfeile spiegelt den zweiten Term in Gl. (2.46) wider, der schief nach rechts unten zeigende Pfeile steht für den ersten von n abhängigen Term.

betrachtet, wobei b eine an sich beliebige ganze Zahl ist. In Gl. (D.2) ist zu erkennen, dass nur gerade Potenzen auftreten. Daher verschwindet der Grenzwert (D.5) wenn b ungerade ist. Da aus Gl. (2.35) ersichtlich ist, dass $b = \ell_{\max} - 2k$ ist und aus den Ungleichungen aus Tabelle 2.1 zum einen $b \geq \ell_{\max} - 2k_{\max} = \ell \geq 0$ gefunden werden kann und zum anderen aber $b \leq 0$ gilt, da sonst die Potenzen von Q nicht verschwinden können, folgt automatisch $b \equiv 0$. Daraus folgert wiederum, dass $k = \frac{\ell_{\max}}{2}$ sein muss. Ist k festgelegt, so ist auch in Gl. (2.35)

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) Z_{\ell m}(\mathbf{Q}) \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell, k_{\max}} \cdot \left[\mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k} B\right] Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \quad \text{(D.6)}$$

die Anzahl der Anwendungen der Rekursion $\nu = \ell_{\max} - k$ mit $\nu = \frac{\ell_{\max}}{2}$ festgelegt. Weiterhin kann für die Summe über n in Gl. (D.2) die obere Schranke $n \leq \frac{\ell_{\max}}{2}$ gefunden werden, indem die schon im Anhang A erwähnten Beschränkungen des Binomialkoeffizienten berücksichtigt werden. Als Letztes wird auf die Eigenschaft der Kugelflächenfunktion hingewiesen, dass alle Terme mit $m \neq 0$ verschwinden. Aus der Bedingung $b \geq \ell \geq 0$ folgt, da $b = 0$ ist, direkt $\ell = 0$. Daher sind die aufkommenden Kronecker-Deltas in Gl. (2.49) eine kurze Schreibweise für die hier diskutierten Bedingungen. So können die Summen in Gl. (D.6) vereinfacht und auf Gl. (D.1) zusammengefasst werden. Diese Überlegungen wurden durch eine MATHEMATICA-Implementierung überprüft und bestätigt. Auch das gesamt Integral wird damit korrekt berechnet.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nicht für andere Prüfungen eingereicht habe. Sämtliche Quellen einschließlich Internetquellen, die unverändert oder abgewandelt wiedergegeben werden, insbesondere Quellen für Texte, Grafiken, Tabellen und Bilder, sind als solche kenntlich gemacht. Mir ist bekannt, dass bei Verstößen gegen diese Grundsätze ein Verfahren wegen Täuschungsversuchs bzw. Täuschung eingeleitet wird.

Berlin, ...

Paul Winter