Konfigurationswechselwirkungsrechnungen für zwei ultrakalte Atome mit Gauß-Basisfunktionen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science
(M. 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: *26. Januar 2021*

Zusammenfassung

Basierend auf dem Algorithmus [Silkowski, Lesiuk, Moszynski, J. Chem Phys. **142**, 124102 (2015)], der sechsdimensionale Wechselwirkungsintegrale über ein beliebiges isotropes Wechselwirkungspotential mit bis zu vier verschiedenen kartesischen Gauß-Basisfunktionen berechnen kann, wurde das Programm `CIspectrum` entwickelt. Dieses führt Konfigurationswechselwirkungsrechnungen für zwei Teilchen in drei Dimensionen mit Gauß-Basisfunktionen durch. Dabei kann dieser Ansatz, im Gegensatz zu früheren Betrachtungen, auf mehr als zwei Teilchen erweitert werden. Der Algorithmus wurde numerisch optimiert, wobei eine valide Implementierung der konfluenten hypergeometrischen Funktionen entworfen und auf ihre Genauigkeit und Laufzeit hin untersucht worden sind. Das Verfahren wurde anhand einfacher Berechnungen zum harmonischen Oszillator und Beispielen der Elektronenstrukturrechnung wie Helium getestet. Weiterhin konnten die Berechnungen von S. Sala [Diss. (2016)] an Systemen aus zwei ultrakalten Atomen, die über ein Gauß-Wechselwirkungspotential wechselwirken, reproduziert und mithilfe der Wellenfunktionen in absoluten Koordinaten analysiert werden. Die Ergebnisse der betrachteten Zweiteilchensysteme ist zudem durch eine alternative Methode von S. Grishkevich [Diss. (2009)] bestätigt worden. Diese benutzt B-Splinebasisfunktionen und behandelt das System in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, was jedoch den Ansatz auf zwei Teilchen limitiert. Abschließend werden erste Berechnungen mit dem Morse-Wechselwirkungspotential durchgeführt, um die Flexibilität des Algorithmus zu testen. Insbesondere hier wurde beobachtet, dass das Verfahren sehr rechenintensiv ist. Die Anzahl der Terme im Wechselwirkungspotential sowie die Höhe der Drehimpulsquantenzahlen der Basis beeinflussen die Rechenzeit am stärksten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**
1 Ultrakalte Gase . . . 3
2 Experimentelle Grundlagen . . . 4
3 Theoretische Konzepte . . . 5
3.1 Molekularfeldnäherungen . . . 5
3.2 Wenigteilchensysteme . . . 6

2 Methodische Grundlagen **9**
1 Physikalische Systeme . . . 9
2 Einheitensysteme . . . 10
3 Berechnungsmethode . . . 13
3.1 Konfigurationswechelwirkungsrechnung (CI) . . . 13
3.2 Orthogonalisierung . . . 15
3.3 Basisfunktionen . . . 17
4 CI-Integrale . . . 20
4.1 Einteilchenintegrale . . . 21
4.2 Zweiteilchenintegrale . . . 22
4.2.1 Transformationen der GTOs . . . 23
4.2.2 Algorithmus . . . 25
4.2.3 Π-Integral . . . 27
4.2.3.1 Gauß-Potential (GSP) . . . 27
4.2.3.2 Morse-Potential (MRP) . . . 28
4.2.3.3 Jennard-Jones- und Coulomb-Potential (LJP) . . . 30
5 Streulänge . . . 31

3 Numerik **37**
1 Implementierung . . . 37
1.1 Programme `CIspectrum` und `FCIgto` . . . 39
1.2 Unterprogramm `gto_int` . . . 42
1.3 Mathematische Funktionen . . . 43
1.3.1 Kummers Funktion – `con_hyp_geo_M` . . . 43
1.3.2 Tricomis Funktion – `con_hyp_geo_U` . . . 48
1.3.3 *S*-Integral – `int_S` . . . 58
2 CI-Ergebnisse . . . 61
2.1 Parameterwahl der Basisfunktionen . . . 61
2.2 Einfache Tests . . . 67
2.2.1 Harmonischer Oszillator (wechselwirkungsfrei) . . . 67
2.2.2 Harmonischer Oszillator (konstantes Wechselwirkungspotential) . . . 70
2.2.3 Elektronenstrukturrechnung (Helium) . . . 71

2.3 Laufzeitanalyse 73
2.4 Berechnungen mit dem Gauß-Potential (GSP) 76
2.4.1 Energiespektrum 76
2.4.2 Wellenfunktionen 81
2.4.3 Konvergenzstudie 84
3 Berechnung mit dem Morse-Potential (MRP) 87

4 Zusammenfassung und Ausblick **91**
1 Zusammenfassung und Fazit 91
2 Ausblick 93

A Schlegel-Koeffizienten und Kugelflächenfunktionen **101**

B Ergänzungen zum Algorithmus zur Lösung des Wechselwirkungsintegrals **103**
1 Analytische Herleitung von I_0 103
2 Algorithmus für den Fall $Q > 0$ 104

C Bash-Skripte für `CIspectrum` und `FCIgto` **107**

D Skript zur Berechnung der Projektion auf den MRP Grundzustand **113**

E Liste verwendeter Basissätze **115**

F GAMESS Input-Datei **123**

G Ableitung der Einheiten der Streulänge **125**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Typischer experimenteller Aufbau einer magnetooptischen Falle für ultrakalte Atome aus der Arbeitsgruppe um S. Jochim [1]. 4
1.2 (A) Durch Anlegen eines zusätzlichen magnetischen Feldgradienten können energetisch höher liegende Teilchen aus der Falle entfernt werden und so ein Wenigteilchensystem präpariert werden. (B) Teilchenanzahl in Abhängigkeit der Fallentiefe. Entnommen der Veröffentlichung [1]. 5
1.3 Konvergenzstudie von B. D. Esry und Chris H. Greene [2] einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung mit dem δ-Pseudopotential in 3d zu steigenden Drehimpulsquantenzahlen für drei Teilchen. 7

2.1 Numerische Born-Oppenheimer-Potentialkurve für einen angeregten Triplettzustand von Li^7Li^7 mit zwei analytischen Näherungen 10
2.2 Eigenschaften der Gauß-Basisfunktionen an eindimensionalen Beispielen. Notation: GTO(*Exponent, Quantenzahl, Zentrum, Koordinate*) 18
2.3 MFT Lösungen (entnommen aus [3]). GPE für 20000 Atome (grün), TFA (blau gestrichelt), GPE für 10 Atome (schwarz) und zweiparametriges Variationsverfahren mit einer Gauß-Funktion für 10 Atome (rot gestrichelt). Die Berechnungen sind für ^{87}Rb Atome in einer isotropen Falle mit $\omega = 2\pi \times 100$ kHz und bei einer Streulänge von $a_s = 1\ a_0$ durchgeführt worden. 19
2.4 Wellenfunktion des ersten Fallenzustands ($\omega = 2\pi \times 10$ kHz) zweier ^{6}Li Atome mit realistischer Wechselwirkung (durchgehend) im Vergleich zu zwei analytischen Lösungen des δ-Pseudopotentials (gepunktet und gestrichelt), entnommen aus [3] 20
2.5 Veranschaulichung des Gauß-Wechselwirkungspotentials (2.76) mit eingezeichneter Reichweite r_0 nach Gl. (2.77). Notation V_{GSP}=GSP(Potentialtiefe V_0, Exponent ξ_0, Koordinate r_{12}) 28
2.6 MRP mit $R_m = 0$ für Vergleichsrechnungen mit dem GSP zu verschiedenen Reichweiten. $\xi_0 = \frac{1}{2\left(\frac{1}{a_{\mathrm{st}}^2}\right)} = \frac{a_{\mathrm{st}}^2}{2}$. Notation: V_{MRP}=MRP(Potentialtiefe D_e, Exponent a_{st}, Minimaradius R_m, Koordinate r_{12}) 29
2.7 Verschiedene MRP für konstantes Maximum $V_{\mathrm{MRP}}^{\mathrm{max}} \approx 39.8\ E_{\mathrm{h}}$ 30
2.8 Veranschaulichung des (12,6)-LJP für verschiedene Parameter; Notation: V_{LJP}=LJP(Potentialtiefe D_e, Minimaradius R_m, Potenzen p_1, p_2) 31
2.9 Schematische Illustrierung des Limes eines vernachlässigbaren Fallenpotentials auf der Skala des Wechselwirkungspotentials. Dargestellt ist der Anteil der Relativbewegung. 32
2.10 Visualisierung der Berechnung der Streulänge am Beispiel des GSP mit $\xi_0 = 5\ \frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2}$ und $V_0 = \{5, 33, 120\}\ E_{\mathrm{ho}}$. 34
2.11 Visualisierung der Berechnung der Streulänge am Beispiel des GSP mit $\xi_0 = \{5, 10\}\ \frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2}$ und $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$. Das $\xi_0 = 10\ \frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2}$ Beispiel (grün) entspricht einer Berechnung mit $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$. 35

2.12 Streulänge des GSPs in Abhängigkeit der Potentialtiefe bei konstantem ξ_0. **(a)** Beispiel der $a_s(V_0)$ Beziehung des GSPs **(b)** Reproduzierte $a_s(V_0)$ Beziehung des GSPs aus [4]. **(c)** $a_s^{-1}(V_0)$ Beziehung von (a) 36

3.1 Ordnerstruktur des Hauptprogramms `CIspectrum` und `FCIgto`; runde Ecken kennzeichnen Dateien 38
3.2 Programmablaufplan von `CIspectrum` zur automatisierten Berechnung eines Energiespektrums 40
3.3 Programmablaufplan von `FCIgto` zur CI-Rechnung von Zweiteilchenproblemen mit GTOs; Verweise: Gl.(*1→2.32,2.34), Gl.(*2→2.35), Gl. (*3→2.36), LAPACK-Routine 1 → DSYGV, LAPACK-Routine 2 → DSYEV, LAPACK-Routine 3 → DSYGVX 41
3.4 Programmablaufplan von `gto_int` zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale; Verweise: Gl. (*1→2.72), Gl. (*2→2.69), Gl. (*3→2.65-2.68), bei sphärischen GTOs Rückgabe an Gl. (4*→2.57), Verweise im Anhang: . . . 42
3.5 Logarithmierte Kummers konfluente hypergeometrische Funktion M in doppellogarithmischer Darstellung zu einer Auswahl an relevanten Parametern. `$MaxMachinNumber` stellt die größte Zahl bei doppelter Genauigkeit in MATHEMATICA-12.0 dar. 44
3.6 Konvergensanalyse Kummers konfluenten hypergeometrischen Funktion M für $a = 1$, $b = \frac{1}{2}$ und $z = \{20, 90\}$ bezogen auf die Gleichungen (3.5) und (3.6) 45
3.7 Index des Maximums der Summanden s_n abhängig von z und a, wobei $b = \frac{1}{2}$ konstant bleibt. Erstellt mithilfe von `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 45
3.8 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a, beginnend mit $\frac{1}{2}$, wobei $b = \frac{1}{2}$ ist. 47
3.9 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 zu verschiedenen a, beginnend mit $\frac{1}{2}$, wobei $b = \frac{3}{2}$ ist. 47
3.10 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 zu verschiedene große a, beginnend mit 30, wobei $b = \frac{3}{2}$ ist. 47
3.11 Laufzeit von `con_hyp_geo_M` zu verschiedenen Werten von a mit $b = \frac{1}{2}$. Genormter Messwert über 10.000 Wiederholungen, gemessen mit einem `Intel(R) Core(TM) i5-5200U CPU @ 2.20GHz` Prozessor 48
3.12 Laufzeit von `con_hyp_geo_M` zu verschiedenen Werten von a mit $b = \frac{3}{2}$. Genormter Messwert über 10.000 Wiederholungen, gemessen mit einem `Intel(R) Core(TM) i5-5200U CPU @ 2.20GHz` Prozessor 48
3.13 Funktionswerte von Tricomis konfluenter hypergeometrischer Funktion U berechnet mit `con_hyp_geo_U` für verschiedenen a Werten 49
3.14 Relativer Fehler der `CF_U`-Routine zum Berechnen des Kettenbruchs in Gl. (3.16). 51
3.15 Relativer Fehler der Routine `gammq` zur Berechnung der unvollständigen Gammafunktion Gl. (3.26) im Vergleich zum entsprechenden Bruch von `Gamma`-Funktionen aus MATHEMATICA-12.0 53
3.16 Relativer Fehler der Entwicklung von Tricomis Funktion U über inverse Potenzen von z mit der $z = 38$ Intervallgrenze bei $a = a_{\min} = b = \frac{1}{2}$. 54

3.17 Programmablaufplan von `con_hyp_geo_U`; Verweise: Gl. (*1→3.11), Gl.(*2→3.19), Gl. (*3→3.14), Gl. (*4→3.22), Gl. (*5→3.23), Gl. (*6→3.30), Gl. (*7→3.15) 55
3.18 Relativer Fehler von `con_hyp_geo_U` im Vergleich zu `HypergeometricU` von MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a beginnend mit $\frac{1}{2}$, $b = \frac{1}{2}$ 56
3.19 Relativer Fehler von `con_hyp_geo_U` im Vergleich zu `HypergeometricU` von MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a beginnend mit $\frac{1}{2}$ bis 39, $b = \frac{1}{2}$ . . 56
3.20 Laufzeit von `con_hyp_geo_U` zu verschiedenen a 57
3.21 Programmablaufplan von `con_hyp_geo_U`. Pfad (1) markiert den Weg im Fall des MRP, Verweise: Gl. (*1→3.33), Gl. (*2→3.34), Gl. (*3→3.35), Gl. (*4→3.37, 3.38), Gl. (*5→3.37, 3.39), Gl. (*6→3.36) 60
3.22 Darstellung des zweidimensionalen Koeffizienten $c_k(\alpha_k, \gamma_k)$ für den wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillator. 62
3.23 Projektion einer s-förmige Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 200\ E_{\mathrm{ho}},\ a_{\mathrm{st}} = 10\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}},\ R_m = 0,\ m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow$ 1 gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.441079$ 64
3.24 Projektion einer s-förmigen Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 20\ E_{\mathrm{ho}},\ a_{\mathrm{st}} = \sqrt{20}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}},\ R_m = 0,\ m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow$ 1 gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.082774$ 65
3.25 Projektion einer s-förmige Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 200\ E_{\mathrm{ho}},\ a_{\mathrm{st}} = 10\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}},\ R_m = 1\ d_{\mathrm{ho}},\ m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow$ 1 gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.9142136$ 66
3.26 Energien des Zweiteilchensystems ohne Wechselwirkung im harmonischen Oszillator für verschiedene Fallenfrequenzen relativ zum Oszillator mit $\omega = 1$ 68
3.27 Relativer Fehler der Energiezustände zu den analytischen Lösungen des wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillators 68
3.28 Schnitte durch die Zweiteilchendichte für den wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillator bei unterschiedlichen Fallenfrequenzen mit der Basis aus Abb. 3.27, die links exakte Ergebnisse liefert und rechts nur eine genäherte Lösung ergibt. 69
3.29 Relativer Unterschied der Energien des harmonischen Oszillators mit konstanter Wechselwirkung und ohne Wechselwirkung (siehe Abb. 3.26) . . . 71
3.30 2d und 1d Schnitt durch die Zweiteilchendichte des Heliumgrundzustand . 73
3.31 Flamegraph produziert von HOTSPOT via PERF. Relative Anteile der Subroutinen einer `FCIgto` Berechnung des Heliumatoms. Reihenfolge entspricht nicht des internen Programmablaufs, Vertikale Anordnung entspricht der Aufrufabhängigkeit. Verweise: Gl. (*1→2.75), Gl. (*2→2.65,2.66,2.66), Gl. (*3→2.69), Gl. (*4→2.70) 75
3.32 Spektrum bei Variation der Potentialtiefe zu $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2} = 10 \frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2}$. Dargestellt ist die analytische Lösung des δ-Pseudopotentials [5], Ergebnisse des `FewBody`-Codes von S. Sala [4], Ergebnisse des `TwoAtInOL`-Codes von G. Sergey [3] für zwei Symmetrien und die Ergebnisse des `CIspectrum`-Codes für Zustände mit $L = 0$ und $M = 0$ 78
3.33 Vergrößerung der Kreuzungen von Abb. 3.32. Vergleich der `TwoAtInOL` Ergebnisse mit `CIspectrum` 80
3.34 2d-Schnitte der Zweiteilchendichte des Grundzustandes zu verschiedenen Potentialtiefen V_0 des GSPs mit $\xi_0 = 5 \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$, berechnet mit `CIspectrum` (Basis bf108S001) und `TwoAtInOL`. 82

3.35 2d-Schnitte durch die Zweiteilchendichte der 4er-Zustände mit dem GSP bei $V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ (a-b) und $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ (c-d) bei $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$. 83
3.36 Vergleich der 2d-Schnitte der Zweiteilchendichte für verschiedene Berechnungsmethoden und Potentialtiefen des GSPs mit $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ 85
3.37 Energiespektrum mit dem MRP ($a_{\mathrm{st}} = \sqrt{10}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}} = \sqrt{20}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}$, $R_m = 0\ d_{\mathrm{ho}}$) zu variabler Potentialtiefe D_e, berechnet durch `CIspectrum` im Vergleich zu den GSP Ergebnissen von `TwoAtInOL` mit vergleichbaren Reichweiten . . 88

Tabellenverzeichnis

2.1 Umrechnungsfaktoren der atomaren Einheiten (au) 11
2.2 Umrechnungsfaktoren der Einheiten des harmonischen Oszillators (ho) . . 12

3.1 Entartung des harmonsichen Oszillators mit zwei Teilchen 67
3.2 Vergleich der Elektronenstrukturrechnungen mittels des Programms `CIspectrum` und den Ergebnissen von A. W. Weiss [6] 72
3.3 Ausgewählte Auszüge der PERF Analyse 74
3.4 Vergleich der Grundzustandsenergie anhand dreier Punkte des Spektrums . 79
3.5 Konvergenzstudie für den Grundzustand mit dem GSP ($V_0 = \{1, 20\}$ $E_{\mathrm{ho}}, \xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$) 86

Kapitel 1

Einleitung

1 Ultrakalte Gase

Nach der experimentellen Realisierung im Jahre 1995 (Nobelpreis 2001 für Eric Cornell, Carl Wieman und Wolfgang Ketterle [7]) des von A. Einstein und S. Bose im Jahre 1924 [8, 9] vorhergesagten statistischen Teilchenzustandes, der heute Bose-Einstein-Kondensat (engl. *Bose-Einstein condensate*, kurz BEC[1]) genannt wird, ist das Feld der ultrakalten Gase bzw. Atome von großem Interesse geworden. Durch die Verwendung von magnetooptischen Fallen (MOT) und Laserkühlung (Nobelpreis 1997 für Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji und William D. Phillips [10]) können Wolken aus ungefähr zehnmillionen Atomen im mK Bereich gefangen und mithilfe von evaporativem Kühlen in den μK bis nK Bereich abgekühlt werden. Dabei fällt eine makroskopische Anzahl an Atomen in den Grundzustand der Falle, was einem Phasenübergang, dem Kondensat, entspricht. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes, das auf die Hyperfeinstruktur der Atome wirkt und verschiedene Spinzustände durch den Zeemann-Effekt koppelt, entsteht eine magnetische Feshbach-Resonanz, die die interne Wechselwirkung zwischen den Atomen beeinflusst. Im ultrakalten Regime kann die Wechselwirkungsstärke durch die s-Wellenstreulänge a_s charakterisiert werden. Diese kann innerhalb einer Feshbach-Resonanz jeden beliebigen Wert annehmen. Hohe positive Werte der s-Wellenstreulänge entsprechen stark repulsivenwährend Wechselwirkungen. Durch Manipulation der Magnetfeldstärke können jedoch auch annähernd wechselwirkungsfreie, a_s verschwindend klein, als auch anziehende Wechselwirkungen bei hohen negativen Werten von a_s, erzeugt werden. Somit ist es von außen möglich, die effektive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen sehr präzise zu kontrollieren. In der Theorie ist es äußerst schwer, valide Vorhersagen über die s-Wellenstreulänge, also der Wechselwirkungsstärke, zwischen einem gegebenen Atompaar zu treffen. Erst die Möglichkeit der Manipulation von a_s macht viele Atomsorten experimentell zugänglich. Die gefangene Atomwolke stellt damit ein sehr gut reproduzierbares und kontrollierbares Quantenobjekt dar und bietet nicht nur die Möglichkeit, die Besonderheiten der Quantenmechanik (z. B. Materiewelleninterferenzen) auf einem makroskopischen Level sehr präzise zu vermessen, sondern ist auch eine Grundlage für die nächste Generation an Quantentechnologien. Besonders interessant sind ultrakalte Gase,

[1] Auf Seite 127 ist ein Abkürzungsverzeichnis gegeben.

deren Teilchenanzahl deutlich reduziert wird. Hier ist es möglich fundamentale Prozesse der Quantenmechanik und der Licht-Materie-Wechselwirkung direkt zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur ab initio Berechnung von Wenigteilchensystemen entwickelt. Dazu werden im Folgenden die experimentellen Grundlagen sowie die theoretische Vorarbeit erläutert. Speziell das Zweiteilchensystem ist bereits gut untersucht worden, sodass zunächst dieses reproduziert werden soll. Hier bietet die vorgestellte Methode jedoch die Möglichkeit auch auf drei Teilchen erweitert zu werden.

2 Experimentelle Grundlagen

2011 ist ein Verfahren zur Präparierung eines Wenigteilchensystems durch die Gruppe um S. Jochim [1] vorgestellt worden. Dieses bietet die Möglichkeit, die Anzahl der Atome im BEC zu reduzieren (auf 1-10 Atome) und deren Wechselwirkung miteinander und mit Licht sehr genau zu erforschen.

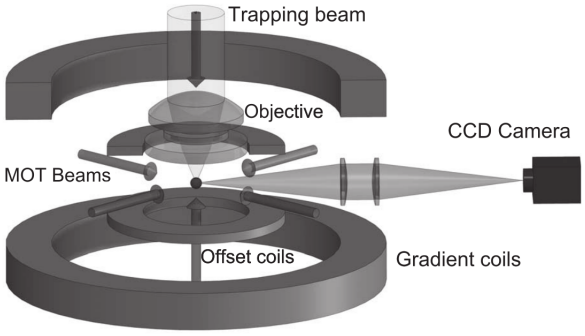


Abbildung 1.1 Typischer experimenteller Aufbau einer magnetooptischen Falle für ultrakalte Atome aus der Arbeitsgruppe um S. Jochim [1].

In Abb. 1.1 ist der schematische Aufbau des Wenigteilchenexperiments dargestellt. Mithilfe der MOT Strahlen (*Beams*) und der Magnetspulen (*Offset coils*) wird das BEC generiert, gehalten und gesteuert. Um die Anzahl der gefangenen Atome zu reduzieren, wird durch einen zusätzlichen Laserstrahl (*Trapping beam*) eine kleinere optische Falle erzeugt. Diese funktioniert nach dem Prinzip der optischen Pinzette und wird auch Dipolfalle genannt. Anschließend können mithilfe eines Magnetfeldgradienten (*Gradient coils*) energetisch höher gelegene Atome aus der Falle entnommen werden (siehe Abb. 1.2 A). Übrig bleibt ein gut reproduzierbares Wenigteilchensystem. Abschließend wird mit der CCD-Kamera eine Absorptions-Abbildung, bei der resonantes Licht auf die Atomwolke gestrahlt wird, aufgenommen. Daraus werden wichtige Eigenschaften wie beispielsweise die Teilchenanzahl (siehe Abb. 1.2 B) gewonnen.

Alternativ zur dargestellten optischen Dipolfalle kann durch Überlagerung von Laserlicht in verschiedenen Raumrichtungen eine stehende Welle aufgebaut werden. Die Stark-Verschiebung erzeugt hier für die Atome ein periodisches Potential, das optisches Gitter (engl. *optical lattice*, kurz OL) genannt wird. Abhängig von der Verstimmung des Laserlichts zur Übergangsfrequenz der Atome sammeln sich diese in den Bäuchen oder Knoten der stehenden Lichtwelle. Die Geometrie der Potentiallandschaft ist durch die Anordnung der Laser und dem daraus resultierenden Interferenzmuster gegeben. Eine experimentelle Realisierung des optischen Gitters kann in [11] gefunden werden. Auch können zwei optische Dipolfallen mit unterschiedlichen Laserfrequenzen überlagert und damit ein Doppelmuldenpotential erzeugt werden (siehe [12]).

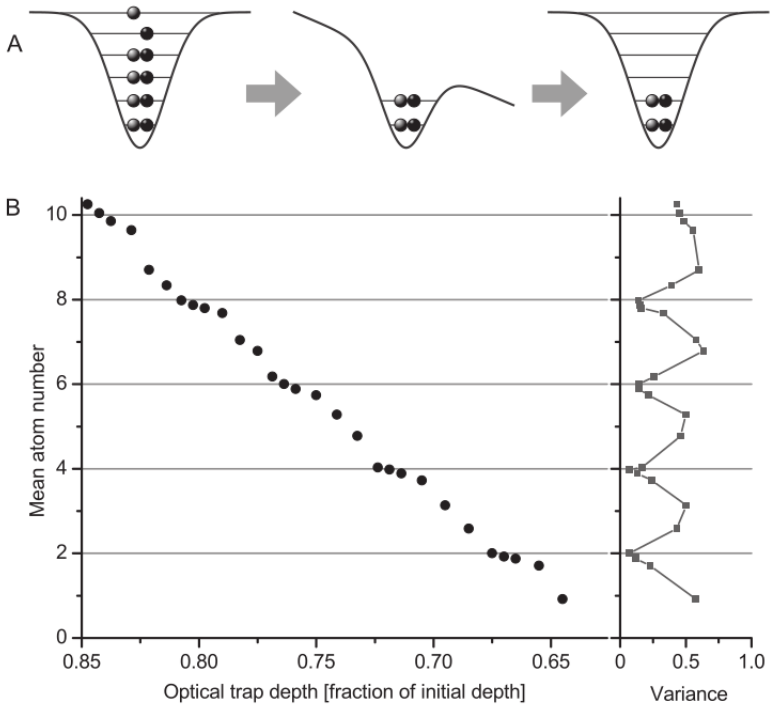


Abbildung 1.2 (A) Durch Anlegen eines zusätzlichen magnetischen Feldgradienten können energetisch höher liegende Teilchen aus der Falle entfernt werden und so ein Wenigteilchensystem präpariert werden. (B) Teilchenanzahl in Abhängigkeit der Fallentiefe. Entnommen der Veröffentlichung [1].

Die Kontrolle der Fallengeometrie und der s-Wellenstreulänge bietet die Möglichkeit, Phänomene der Festkörperphysik (z. B. Mott-Isolator), der Atom- und Molekülphysik bis hin zur Teilchenphysik zu untersuchen. Vorstellbare Anwendungen von ultrakalten Atomen liegen zudem bei den Quantensensoren, Quantensimulatoren und Quantencomputern. Insbesondere die Quantencomputer versprechen aktuell nicht klassisch berechenbare Quantensysteme wie größere Moleküle, die Anwendung in der Biologie oder Medizin haben, zugänglich für tiefergehende Analysen und Vorhersagen zu machen. Auch im Bereich der Kommunikation werden ultrakalte Atome als Bausteine für ein mögliches Quanteninternet verwendet. Hier können sie sowohl als Emitter wie auch als Empfänger von Quanteninformationen (siehe Quantenkryptographie) Anwendung finden.

3 Theoretische Konzepte

3.1 Molekularfeldnäherungen

In den letzten Jahrzehnten sind auch auf der theoretischen Seite einige Fortschritte gelungen. Aufgrund der geringen Dichte können viele Phänomene effektiv durch Molekularfeldnäherungen (engl. *mean field theory*, kurz MFT) beschrieben werden. Innerhalb der MFT wird die Gross-Pitaevskii Gleichung (GPE) oder deren Erweiterungen selbstkonsistent gelöst. Die wichtigste Annahme ist hier, dass die Wellenfunktion makroskopisch und für alle Teilchen gleich ist. Weiterhin wird meist eine hohe Anzahl von Atomen betrachtet. Häufig spielt dabei die harmonische Näherung der Falle sowie die Verwendung des δ-Pseudopotentials zur Beschreibung der effektiven Wechselwirkung zwischen den Atomen eine große Rolle. Das δ-Pseudopotential entspricht einer Punktwechselwirkung. Beide Näherungen sind oft gerechtfertigt und können daher in vielen Situationen verwendet werden.

Insbesondere für Quanteninformationsanwendungen sind jedoch stark korrelierte Wenigteilchensysteme von Interesse, die in der theoretischen Beschreibung äußerst herausfordernd sind. Es stellt sich heraus, dass viele Effekte bereits im Zweiteilchenbild beschrieben werden können, da die Interaktion der Atome von Zweiteilchenkollisionen dominiert wird. Durch einen in der AG Moderne Optik entwickelten Ansatz kann das Zweiteilchensystem in sehr variablen Konfigurationen berechnet werden. Ein Programm zur numerischen ab initio Berechnung ist von Sergey Grishkevich implementiert und in den folgenden Jahren auch von anderen Gruppenmitgliedern stetig weiterentwickelt worden. Beispielsweise ist im Rahmen der Arbeit von Simon Sala (z. B. [4]) die Kopplung der Schwerpunkt- und Relativbewegung in *anharmonischen* Fallen untersucht worden. Diese Kopplung führt zu neuen Effekten wie die CIRs (*confinement-induced resonances*), die in Experimenten bestätigt worden sind. Es zeigt sich also, dass jenseits der üblichen Näherungen neue Effekte gefunden werden können. Im Anschluss werden Methoden zur Erweiterung von Zwei- auf Drei- bzw. Wenigteilchensystemen betrachtet. Diese sind besonders interessant, da bisher kaum das Ausmaß von Mehrteilcheneffekten in ultrakalten Atomen bekannt ist. Ein intrinsisches Dreiteilchenphänomen sind beispielsweise die sogenannten Efimov-Zustände, bei denen drei wechselwirkende Bosonen gebundene Zustände besitzen, obwohl das entsprechende Zweiteilchensystem keinen gebundenen Zustand zulässt. Anwendungsbezogen kann im Dreiteilchensystem die Wirkung eines 2-Qubit-Gatters theoretisch betrachtet werden. Hier ist besonders interessant, ob ein benachbartes Teilchen, das sich in einer anderen Mulde des optischen Gitters befindet, beeinflusst wird.

3.2 Wenigteilchensysteme

Wenigteilchensysteme (mit $N \sim 1 - 10$) sind, da sie keine thermische Wolke bilden, experimentell besser kontrollierbar als die oben beschriebenen Vielteilchensysteme. Dekohärenzen oder unkontrollierte Anregungen können vermieden und damit ein Aufheizen des Systems minimiert werden. Dafür muss jedoch die volle Quantennatur des eingeschlossenen Systems berücksichtigt werden, was numerische Herausforderungen mit sich bringt. Ein wesentliches Problem ist der Anstieg der Dimensionalität, da die Gesamtwellenfunktion von $3N$ Raumkoordinaten abhängt. Die Anzahl der Konfigurationen bzw. Terme der Wellenfunktion, die benötigt werden, um Korrelationen zwischen den Atomen darzustellen, steigt noch einmal wesentlich stärker an (siehe Abschnitt 3.1). Die MFT ist eine Näherung, die über einzelne Teilchen mittelt und lediglich eine effektive Wellenfunktion berechnet. Dabei verliert sie jedoch wichtige Informationen. Eine andere Möglichkeit, damit umzugehen, ist die Anzahl der Raumdimensionen zu reduzieren. Unter anderem verfolgen Arbeitsgruppen in Hamburg und Heidelberg diesen Ansatz [13] mit gutem Erfolg. Dabei erhöht sich intrinsisch jedoch die Kollisionswahrscheinlichkeit und Effekte, die nur in drei Dimensionen auftreten, können nicht dargestellt werden.

Für den Zweiteilchenfall kann der Hamiltion-Operator in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten dargestellt werden. Hier separiert sich die Schrödinger-Gleichung für harmonische Fallen. Für andere Fallentypen kann der anharmonische Anteil als Kopplungsterm betrachtet werden, was zu äußerst präzisen Berechnungen führen kann (siehe [3]). Diese Koordinatentransformation ist einzigartig für das Zweiteilchensystem und ist dort auch bei der analytischen Lösung zum δ-Pseudopotential verwendet worden [5]. Drei Teilchen können prinzipiell noch ähnlich mithilfe von hypersphärischen Koordinaten behandelt werden, jedoch verliert die Methode für mehr Teilchen ihren Vorteil gegenüber den kartesischen Koordinaten. Daher verfolgte Simon Sala in seiner Doktorarbeit [4] den noch nicht veröffentlichten Ansatz, die aus der Elektronenstrukturrechnung bekannten Gauß-Basisfunktionen für ultrakalte Atome zu verwenden. Gauß-Basisfunktionen beinhalten die

exakten Lösungen des harmonischen Oszillators, sodass die Wellenfunktionen der Falle sehr gut dargestellt werden können. Weiterhin existieren bereits viele numerische Implementierungen, die Gauß-Basisfunktionen jenseits der MFT verwenden, wodurch auf einen großen Wissensschatz zurückgegriffen werden kann. Eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung ist eine im Prinzip exakte Methode, die oft als Erweiterung der üblichen Hartree-Fock-Methode, die zu den MFT Verfahren gehört, eingesetzt wird. Berechnungen mit Gauß-Basisfunktionen lassen sich nach Vorbild der Quantenchemie auf eine an sich beliebige Anzahl von Teilchen anwenden. Dabei muss jedoch das sechsdimensionale Wechselwirkungsintegral berechnet werden. Vor allem für Coulomb-Wechselwirkungen existieren dabei extrem effiziente Algorithmen.

Von B. D. Esry und Chris H. Greene wurde 1998 gezeigt, dass das δ-Pseudopotential bei Berechnungen jenseits der MFT in drei Raumdimensionen keine konvergenten Ergebnisse liefert [2]. Werden systematisch höhere Drehimpulsquantenzahlen hinzugefügt, fällt die Grundzustandsenergie stetig, siehe Abb. 1.3, was dem Variationsprinzip widerspricht.

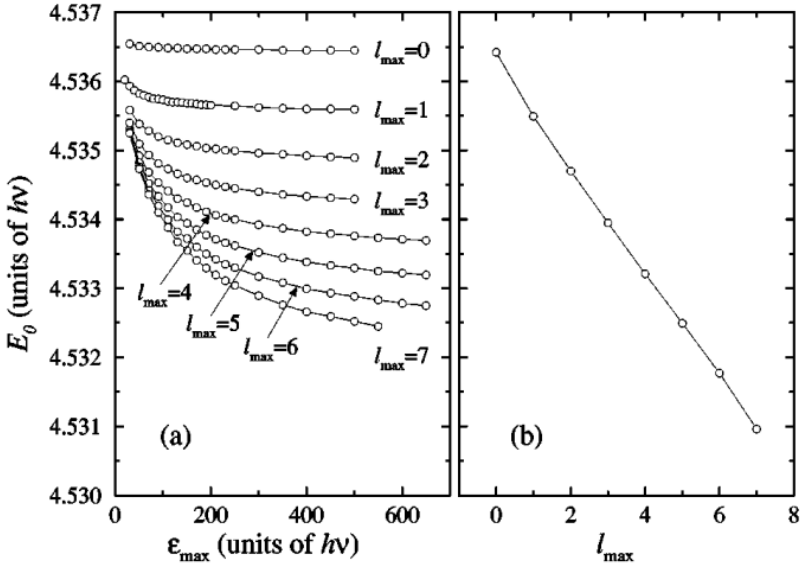


Abbildung 1.3 Konvergenzstudie von B. D. Esry und Chris H. Greene [2] einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung mit dem δ-Pseudopotential in 3d zu steigenden Drehimpulsquantenzahlen für drei Teilchen.

Es ist daher nicht möglich, das dort verwendete δ-Pseudopotential für mehr als zwei Teilchen in drei Raumdimensionen für Berechnungen mit voller Korrelation zu verwenden. Eine Renormierung, die den unphysikalischen Charakter der δ-Distribution ausgleicht, ist von Nöten. Unter anderem hat auch S. Sala in [4] eine Renormierung des δ-Pseudopotentials entworfen, die jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern kann. Entsprechend ist es notwendig, realistischere Wechselwirkungspotentiale zu untersuchen. Im Gegensatz zu den Wechselwirkungsintegralen mit dem Coulomb-Wechselwirkungspotential aus der Quantenchemie ist die eher Morse-Potential-artige Wechselwirkung zwischen zwei Atomen noch nicht intensiv untersucht und analytisch offenbar nicht gut behandelbar. S. Sala war in der Lage, das sechsdimensionale Wechselwirkungsintegral für das sogenannte Gauß-Wechselwirkungspotnetial, dass im Gegensatz zum δ-Potential eine endliche Reichweite hat, für die Gauß-Basisfunktionen zu lösen. Das Gauß-Wechselwirkungspotential stellt eine erste Erweiterung zum δ-Pseudopotential dar. Die damit erzielten Ergebnisse sind zwar nicht vollständig konvergent, aber dennoch vielversprechend. Da das Integral nicht trivial zu behandeln ist, sind keine weiteren Potentiale von

S. Sala untersucht worden.

2015 ist von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski ein Algorithmus [14] zur Berechnung von Wechselwirkungsintegralen mit Gauß-Basisfunktionen zu beliebigen isotropen Wechselwirkungspotentialen veröffentlicht worden. Die Autoren haben den Algorithmus im Kontext von explizit korrelierten Elektronenstrukturrechnungen von Helium benutzt. Hierbei treten aufgrund des Korrelationsfaktors, der sowohl die kurzreichweitigen als auch langreichweitigen Korrelationen genauer beschreiben soll, insgesamt sechs verschiedene Typen an Wechselwirkungsintegralen auf. Dabei werden bekannte Techniken, wie beispielsweise das Gauß-Produkt-Theorem oder Koordinatentransformationen, verwendet, um das sechsdimensionale Wechselwirkungsintegral auf ein eindimensionales so genanntes Basisintegral (Π-Integral) zurückzuführen. Die verbleibende Aufgabe ist, das Basisintegral für das gewählte isotrope Wechselwirkungspotential effizient zu lösen. Dafür geben die Autoren zusätzlich mathematische Hilfestellungen.

Da dieser Algorithmus scheinbar die Lösung zu S. Salas Problematik des schwer zu berechnenden Wechselwirkungsintegrals liefert, ist 2018 in der Bachelorarbeit [15] eine Implementierung durchgeführt worden. Dabei sind eine Reihe von numerischen und analytischen Problemen aufgetreten. Zum einen erfüllen die Gauß-Basisfunktionen die internukleare Randbedingung $\Psi(r_{12} = 0) = 0$ im Allgemeinen nicht, weshalb divergente Potentiale, wie das Lennard-Jones-Potential bei $r_{12} = 0$, in einem Renormierungsschema behandelt werden müssen. Dieses scheint zudem nicht besonders stabil zu sein. Weiterhin ist der Algorithmus äußerst empfindlich gegenüber numerischen Fehlern im sogenannten Basisintegral. Sowohl das von Simon Sala verwendete Gauß-Wechselwirkungspoptential als auch das oft zitierte Morse-Potential sollten jedoch ohne Probleme mithilfe des Algorithmus benutzt werden können. Die Bachelorarbeit liefert den Grundstock für eine detailliertere Untersuchung, ob Gauß-Basisfunktionen innerhalb einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung bei Verwendung des polnischen Algorithmus [14] für ein realistischeres, langreichweitiges Wechselwirkungspotential verwendet werden können.

Basierend auf den vorangegangenen Arbeiten soll daher eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung von zwei Teilchen in drei Dimensionen angefertigt werden, um die Validität und Anwendbarkeit des Algorithmus [14] im Regime der ultrakalten Atome zu testen. Ziel dabei ist herauszufinden, ob eine aufwendigere Rechnung für drei Teilchen sinnvoll ist. Dafür wird im zweiten Abschnitt dieser Arbeit zunächst das physikalische System und die verwendeten Einheiten sowie deren Besonderheiten in ultra kalten Regime eingeführt. Anschließend wird die Methode der Konfigurationswechselwirkungsrechnung erklärt und es werden nötige analytische Berechnungen für die Einteilchenintegrale durchgeführt. Der Algorithmus [14] wird um einen Spezialfall erweitert und für drei verschiedene Potentialtypen dargestellt. Abschließend werden die Einkanalnäherung der Feshbach-Resonanz durch die Streulänge erläutert.

Im dritten Abschnitt wird die Implementierung und einige numerische Details von mathematischen Funktionen erklärt. Das hier entworfene und sehr umfangreiche Programm `CIspectrum` wird anhand von Elektronenstrukturrechnungen getestet und hinsichtlich ihrer Laufzeit untersucht. Weiterhin werden die Ergebnisse der Konfigurationswechselwirkungsrechnungen zu unterschiedlichen Wechselwirkungspotentialen dargestellt und analysiert. Speziell die Berechnungen von S. Sala für Gauß-Wechselwirkungspotentiale werden reproduziert und einige Erweiterungen präsentiert.

Abschließend wird im vierten Abschnitt eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick auf mögliche zukünftige Projekte gegeben.

Kapitel 2

Methodische Grundlagen

1 Physikalische Systeme

In dieser Arbeit werden stationäre, zentrisch gefangene, quantenmechanische Zweiteilchensysteme betrachtet. Ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathrm{H}}|\,\Psi\,\rangle = E|\,\Psi\,\rangle \tag{2.1}$$

definiert der Hamilton-Operator

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{2}\Big(\hat{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_i\ ;\ m_i) + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{T}}(\mathbf{r}_i\ ;\ m_i, \omega_i)\Big) + \hat{\mathrm{V}}_{12}(r_{12}) \tag{2.2}$$

das System. Die Eigenschaften der Teilchen werden zum einen durch deren Massen, die als Parameter in einigen Potentialen enthalten sind, als auch durch Annahmen an die Symmetrie der Wellenfunktion festgelegt. Der Hamilton-Operator besteht aus drei Teilen: den Operatoren der kinetischen Energien $\hat{\mathrm{T}}$ und den Fallenpotentialen $\hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{T}}$ für je beide Teilchen und einem Wechselwirkungspotential $\hat{\mathrm{V}}_{12}$, wobei schon hier die Annahme vorausgesetzt werden soll, dass dieses isotrop ist ($r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$). Für die Beschreibung von gefangenen ultrakalten Atomen

$$\hat{\mathrm{T}} = -\frac{\hbar^2}{2\ m}\nabla^2 \tag{2.3}$$

wird im einfachsten Fall ein harmonisches Fallenpotential

$$\hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{T}} = \frac{1}{2}m\omega^2\ r^2 \tag{2.4}$$

angenommen, das aufgrund der schon oben erläuterten optischen Falle näherungsweise entsteht. Das Wechselwirkungspotential $\hat{\mathrm{V}}_{12}$ kann für Atome meist nur numerisch und in Born-Oppenheimer Näherung angegeben werden. In Abb. 2.1 ist ein solches numerisches Potential vom $\mathrm{Li}^7\mathrm{Li}^7$ System gegeben. Zu sehen ist, dass für kleine zwischenatomare Abstände eine Näherung mithilfe des Morse-Potentials gerechtfertigt ist. Lediglich der Pol bei $r_{12} = 0\ a_0$ kann nicht dargestellt werden. Für Abstände größer als $20\ a_0$ ist das Lennard-Jones-Potential besser geeignet. Hier wird die Van-der-Waals-Wechselwirkung richtig beschrieben. Beide analytischen Näherungen, Lennard-Jones-Potential und Morse-Potential, sind aus der Quantenchemie bekannt und werden dort erfolgreich zur Beschreibung von Bindungen und damit verbundenen Vibrationszuständen benutzt (siehe z.B. [16]). Auch im Folgenden werden beide Potentiale behandelt.

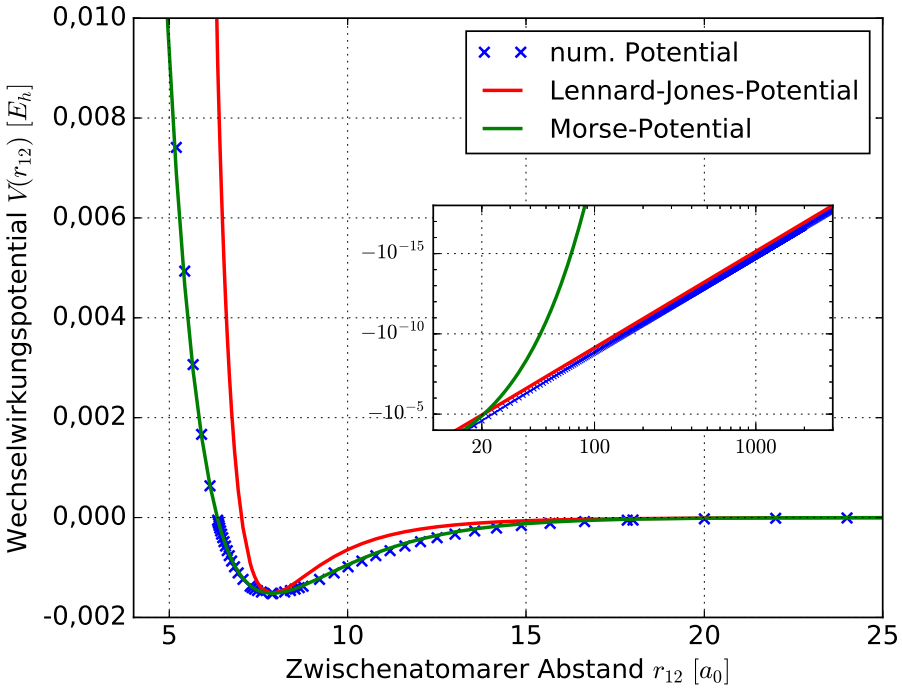


Abbildung 2.1 Numerische Born-Oppenheimer-Potentialkurve für einen angeregten Triplettzustand von Li^7Li^7 mit zwei analytischen Näherungen

Werden alternativ die Coulomb-Potentiale

$$\hat{V}_T = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Z_K}{r} \tag{2.5}$$

$$\hat{V}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{12}} \tag{2.6}$$

benutzt, werden anstatt zweier gefangener Atome zwei Elektronen in der Kernanziehung der Ladung Z_K beschrieben, die im Koordinatenursprung positioniert ist. Für $Z_K = 2$ entspricht dies dem Heliumatom, welches unter anderem zur Überprüfung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programms benutzt wird. Ein analytisch behandelbares Mischsystem aus beiden ist das sogenannte Harmonium, bei dem eine Coulomb-artige Wechselwirkung Gl. (2.6) in Verbindung mit einer harmonischen Falle Gl. (2.4) angenommen wird [17].

2 Einheitensysteme

Um die Schrödinger-Gleichungen zu vereinfachen, bietet es sich an, ein für die physikalische Gegebenheit natürliches Einheitensystem statt der Standardeinheiten (SI-System) zu verwenden. In der Atom- und Molekülphysik sowie in der Quantenchemie sind die atomaren Einheiten (engl. *atomic units*, kurz au) ein solches Einheitensystem. Dabei werden die Energie- und Längenskala an die Lösungen des Wasserstoffatoms angepasst.

Tabelle 2.1 Umrechnungsfaktoren der atomaren Einheiten (au)

phys. Größe	atomare Einheit		Name	Quelle
Energie E	1 E_h	$= 4.3597447222071 \cdot 10^{-18}$ J	Hartree-Energie	[18]
Länge r	1 a_0	$= 5.29177210903 \cdot 10^{-11}$ m	Bohr-Radius	[19]
Masse m	1 m_e	$= 9.1093837015 \cdot 10^{-31}$ kg	Elektronmasse	[20]
Ladung Z	1 e	$= 1.602176634 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung	[21]

Werden im Falle der Coulomb-Potentiale aus Gl. (2.5) und (2.6) die Längen und Energien in der Schrödinger-Gleichung entsprechend skaliert,

$$r_\mathrm{au} = \frac{r_\mathrm{SI}}{a_0} \quad \text{und} \quad E_\mathrm{au} = \frac{E_\mathrm{SI}}{E_\mathrm{h}} \ , \tag{2.7}$$

resultiert eine dimensionslose Differentialgleichung für die Ortswellenfunktion

$$\left(\sum_{i=1}^{2} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{Z_\mathrm{K}}{r_i} \right) + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \ . \tag{2.8}$$

Vereinfacht wird diese erzeugt, indem

$$e = \hbar = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = m_e = 1 \tag{2.9}$$

gesetzt werden. Intrinsisch wird hier nur das elektronische System gelöst und der Atomkern fixiert (siehe Born-Oppenheimer-Näherung [22]). Die atomaren Einheiten geben nicht nur typische Größenordnungen der Prozesse an, sondern vereinfachen auch die Numerik der DGL. Würden SI Einheiten benutzt werden, könnte bei Verwendung typischer Rechengenauigkeit der darstellbare Zahlenbereich sehr schnell nicht mehr ausreichen.

Bei ultrakalten Atomen gibt es keine eindeutige Wahl der natürlichen Einheiten. Zum einen können die atomaren Einheiten benutzt werden, die ein natürliches Einheitensystem für das Wechselwirkungspotential darstellen, wie in Abb. 2.1 zu sehen ist. Alternativ kann die Längen- und Energieskala der harmonischen Falle verwendet werden. Diese sind auch dann noch nützlich wenn andere Fallen benutzt werden. Die Einheiten des harmonischen Oszillators (ho) sind im eindimensionalen Fall definiert durch

$$E_\mathrm{ho} = \hbar\omega \tag{2.10}$$

und

$$d_\mathrm{ho} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \ . \tag{2.11}$$

Die hier angegebene Längenskala d_ho bzw. Energieskala E_ho hängen von der Fallenfrequenz und der Teilchenmasse ab. Im Gegensatz zu den typischen Einheitensystemen ändert sich hierbei also das Koordinatensystem für veränderte experimentelle Realisierungen. Wird im Experiment beispielsweise die Fallenfrequenz variiert, muss eine Referenzfrequenz ausgewählt werden, um ein Einheitensystem konsistent zu definieren. Auch im Fall von unterschiedlichen Massen kann hier keine offensichtliche Wahl getroffen werden. Weiterhin ist besonders im Zweiteilchensystem die Ersetzung der Teilchenmasse m durch die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ üblich, da diese als Masse der eindimensionalen radialen

Schödinger-Gleichung in Relativkoordinaten erscheint. Bei identischen Massen entspricht dies dennoch einem Unterschied in der Längenskala um einen Faktor von $\sqrt{2}$. Da in dieser Arbeit eine Methode getestet wird, die explizit in absoluten Koordinaten rechnet, soll, um Verwechslungen zu vermeiden, die relative Längenskala (ho-rel) durch

$$d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \overset{m=m_1=m_2}{=} \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} = \sqrt{2}\, d_{\mathrm{ho}} \tag{2.12}$$

definiert werden. Aus einem typischen Wenigteilchenexperiment wie es in der Arbeitsgruppe um S. Jochim [1] durchgeführt wird, können die in Tabelle 2.2 angeführten Parameter und die daraus folgenden Einheiten eines realistischen Systems entnommen werden. Zu beachten ist, dass die Zahlenwerte nur an ein solches Experiment angelehnt sind und leichte Unterschiede existieren können. Im Gegensatz zum Experiment [1] werden in dieser Arbeit meist bosonische Teilchen angenommen, was beispielsweise dem ^{7}Li^{7}Li System aus Abb. 2.1 entspricht. Alternativ könnte auch das fermionische ^{6}Li^{6}Li betrachtet werden. Im Zweiteilchenfall, beschrieben durch den Hamilton-Operator Gl. (2.2), ist lediglich ein unterschiedliches Vorzeichen innerhalb der Wellenfunktion zu berücksichtigen, das in Abhängigkeit des gewählten Spinzustandes entsteht. Das im dritten Kapitel erläuterte Programm kann beide Fälle berechnen.

Tabelle 2.2 Umrechnungsfaktoren der Einheiten des harmonischen Oszillators (ho)

phys. Größe	Einheit des harm. Oszillators		Name	Quelle
Frequenz ω	$1\ \omega_{\mathrm{exp}}$	$= 2\pi \cdot 14$ kHz	Fallenfrequenz	[1]
Energie E	$1\ E_{\mathrm{ho}}$	$= 3.38643805721998 \cdot 10^{-13}\ E_{\mathrm{h}}$	Energieeinheit	Gl. (2.10)
Masse m	$1\ m_{\mathrm{Li}}$	$\approx 12650.8\ m_e$	Lithiummasse (^{7}Li)	[23]
Länge r	$1\ d_{\mathrm{ho}}$	$\approx 21606.5\ a_0$	Ausdehnung	Gl. (2.11)
Ladung Z	$1\ e$	$= 1.602176634 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung	[21]

Werden analoge Umformungen zu Gl. (2.7) durchgeführt[1], folgt im Fall der ultrakalten Atome die dimensionslose Schrödinger-Gleichung

$$\left(\sum_{i=1}^{2} \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} r_i^2 \right) + V_{12}(r_{12}) \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\ , \tag{2.13}$$

wobei beachtet werden muss, dass auch die Parameter des Wechselwirkungspotentials entsprechend in Einheiten des harmonischen Oszillators angegeben werden. In diesem Fall kann die Transformation durch

$$e = \hbar = m = \omega = 1 \tag{2.14}$$

vereinfacht durchgeführt werden. Wie im Vergleich zwischen Tabelle 2.2 und 2.1 bzw. Abb. 2.1 zu sehen ist, besteht im Fall der ultrakalten Atome ein immenser Skalenunterschied zwischen dem Wechselwirkungspotential, das sich in den Größenordnungen der atomaren Einheiten befindet und dem Fallenpotential. Experimentell kann dieser Skalenunterschied durch engere Fallen (größeren Laserfrequenzen) oder schwereren Atomen verringert werden, allerdings ist dies bisher sehr limitiert. S. Sala schätzt in [4] Seite 123, dass wenigstens

[1] Dabei wird verwendet, dass $m_1 = m_2 = m$, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ und d_{ho} vorausgesetzt wird.

eine Größenordnung zwischen der Reichweite des Fallenpotentials und der Längenskala der harmonischen Falle besteht.

In der Theorie kann aus den weit auseinanderliegenden Skalen des Fallenpotentials und der Teilchen-Teilchenwechselwirkung ein Vorteil bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung gewonnen werden, da diese separat voneinander berechnet werden können [3]. Dazu wird das Fallenpotential auf der Skala des Wechselwirkungspotentials als konstant angenommen. Hier können die Bindungszustände unabhängig der Falle berechnet werden. Problematisch, besonders im Hinblick auf die Erweiterung auf mehr als zwei Teilchen, ist der Parameterbereich indem sich die Schrödinger-Gleichung auch näherungsweise nicht mehr separieren lässt und beide Skalen vergleichbar werden. Solche Situationen treten auch experimentell auf, wenn ein Fallenzustand während einer Feshbach-Resonanz in ein gebundenen Zustand des Wechselwirkungspotentials übergeht oder langreichweitige Wechselwirkungen (z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung) vorhanden sind. Im Folgenden werden daher Parameter betrachtet, bei denen die Skalen in der selben Größenordnung liegen.

3 Berechnungsmethode

Der Hamilton-Operator in Gl. (2.2) hat keine Spinabhängigkeit, wodurch für jede Art von Teilchen ein Produktansatz

$$|\,\Psi\,\rangle = |\,\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,\rangle|\,\chi(s_1,s_2)\,\rangle \tag{2.15}$$

benutzt werden kann. Für zwei Elektronen, wie sie später in Elektronenstrukturrechnungen verwendet werden, bzw. Spin-$\frac{1}{2}$-Atomen kann die Spin-Wellenfunktion χ die Kombinationen

$$|\,\chi\,\rangle = \begin{cases} \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} & \text{symmetrisch} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right) & \text{antisymmetrisch} \end{cases} \tag{2.16}$$

einnehmen. Im Allgemeinen muss jedoch für ununterscheidbare Teilchen die fermionische Zweiteilchenwellenfunktion unter Vertauschung der Teilchen antisymmetrisch, für Bosonen symmetrisch,

$$|\,\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)\,\rangle_\mathrm{f} = -|\,\Psi(\mathbf{r}_2,s_2;\mathbf{r}_1,s_1)\,\rangle_\mathrm{f} \tag{2.17}$$

und

$$|\,\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)\,\rangle_\mathrm{b} = +|\,\Psi(\mathbf{r}_2,s_2;\mathbf{r}_1,s_1)\,\rangle_\mathrm{b} \tag{2.18}$$

sein. Dementsprechend legt die Teilchensorte in Verbindung mit dem angenommenen Spin-Zustand die Symmetrie der Ortswellenfunktion fest.

3.1 Konfigurationswechelwirkungsrechnung (CI)

Da nur sehr wenige analytische Lösungen der Schrödinger-Gleichung bekannt sind und die oben benannten Systeme im Allgemeinen nicht dazu gehören, wird ein numerischer Ansatz gewählt. Die Konfigurationswechselwirkungsrechnung (engl. *configuration interaction*, kurz CI) ist ein Ansatz aus der Quantenchemie, der zum Beispiel sehr erfolgreich zur Berechnung von atomaren Systemen mit wenigen Elektronen benutzt worden ist [6]. In

der Festkörperphysik ist die Methode unter exakter Diagonalisierung bekannt. CI basiert auf dem Variationsprinzip der Quantenphysik und verwendet eine Linearkombination von Testfunktionen ψ_j, auch Konfigurationen genannt, um die exakte Mehrteilchenortswellenfunktion Φ zu nähern. Hierbei werden lediglich die Summationskoeffizienten c_j variiert, um die Energie zu minimieren,

$$E = \langle \Phi \,|\, \hat{\mathrm{H}} \,|\, \Phi \rangle \leq \langle \tilde{\Phi} \,|\, \hat{\mathrm{H}} \,|\, \tilde{\Phi} \rangle = \tilde{E} \tag{2.19}$$

mit der genäherten Mehrteilchenortswellenfunktion

$$|\, \tilde{\Phi} \,\rangle = \sum_{j=1}^{M} c_j |\, \psi_j \,\rangle \ . \tag{2.20}$$

Werden durch die M Konfigurationen $|\, \psi_j \,\rangle$ der gesamte Hilbert-Raum aufgespannt oder ist die exakte Lösung enthalten, ist der CI-Ansatz exakt. Ansonsten wird eine Näherungslösung berechnet, die umso besser wird, desto näher die Testfunktionen an die exakte Lösung kommen. Da zusätzlich nicht unendlich viele Testfunktionen benutzt werden können, was mit einem vollständigen Basissatz auch zu exakten Ergebnissen führen würde, ist die Wahl der Testfunktionen von großer Bedeutung für ein möglichst akkurates Ergebnis. Zur systematischen Generierung von Konfigurationen werden symmetrisierte $(+)$ bzw. antisymmetrisierte $(-)$ Produkte, auch Hartree-Produkte genannt, aus Einteilchenwellenfunktionen verwendet. Für zwei Teilchen ergibt sich

$$|\, \psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \,\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\, \phi_{j,1}(\mathbf{r}_1) \,\rangle |\, \phi_{j,2}(\mathbf{r}_2) \,\rangle \pm |\, \phi_{j,2}(\mathbf{r}_1) \,\rangle |\, \phi_{j,1}(\mathbf{r}_2) \,\rangle \right) \ , \tag{2.21}$$

wobei $\phi_{j,1}$ und $\phi_{j,2}$ Einteilchenwellenfunktionen darstellen. Der erste Index j gibt die Nummer der Konfiguration an. Mit dem zweiten Index werden die Einteilchenwellenfunktion innerhalb der Konfiguration nummeriert, um eine eindeutige Zuordnung der Quantenzahlen zu gewährleisten. Im Folgenden wird die verkürzte Schreibweise

$$|\, \phi_{j,1}(\mathbf{r}_1) \,\rangle = |\, \phi_{j,1}^{(1)} \,\rangle \tag{2.22}$$

benutzt, in der ein hochgestellter Index den Teilchenindex angibt. Der antisymmetrisierte Fall wird, besonders für mehr als zwei Teilchen, auch Slater-Determinate genannt. In diesem Fall können aus K Einteilchenwellenfunktionen

$$M_{\text{max, antisym}} = \binom{K}{\#\text{Teilchen}} = \binom{K}{2} = \frac{K(K-1)}{2} \tag{2.23}$$

Konfigurationen zusammengesetzt werden. Für den symmetrisierten Fall entstehen maximal

$$M_{\text{max, sym}} = \binom{K - 1 + \#\text{Teilchen}}{\#\text{Teilchen}} = \binom{K+1}{2} = \frac{K(K+1)}{2} \tag{2.24}$$

Konfigurationen. Werden alle tatsächlich möglichen Konfigurationen für einen gegebenen Satz an Einteilchenwellenfunktionen[2] benutzt, spricht man auch von *Full CI*, das jedoch einen enormen Rechenaufwand mit sich bringt. In der Quantenchemie sind weitere Methoden zur Verringerung der Anzahl an Konfigurationen bei möglichst gleichbleibender Abdeckung des Hilbert-Raums entwickelt worden, wie zum Beispiel *CI singles* oder

[2] Die Einteilchenwellenfunktionen werden im Folgenden auch Basisfunktionen und die Menge an Basisfunktionen auch Basissatz genannt.

coupled-cluster theory.
Wird der CI-Ansatz (2.20) in die Schrödinger-Gleichung (2.1) eingesetzt

$$\sum_{j=1}^{M} \hat{\mathrm{H}} |\, \psi_j \,\rangle \; c_j = E \sum_{j=1}^{M} |\, \psi_j \,\rangle \; c_j \tag{2.25}$$

und über eine beliebige Konfiguration integriert

$$\sum_{j=1}^{M} \langle\, \psi_i \,|\, \hat{\mathrm{H}} \,|\, \psi_j \,\rangle \; c_j = E \sum_{j=1}^{M} \langle\, \psi_i \,|\, \psi_j \,\rangle \; c_j \;, \tag{2.26}$$

entsteht ein verallgemeinertes Eigenwertprobelm (engl. *generalized eigenvalue problem*, kurz GEP)

$$\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c} \tag{2.27}$$

mit der Dimension M. Die Energie E ist hier ein beliebiger Eigenwert. GEPs können durch Standardroutinen, die es in einer Vielzahl von Programmierbibliotheken wie LAPACK (siehe z.B. [24]) gibt, gelöst werden. Es ist sowohl möglich nur den kleinsten Eigenwert, also die Grundzustandsenergie, als auch alle M Eigenwerte zu berechnen. Lediglich die verwendete Maschinengenauigkeit und der verfügbare Speicherplatz limitiert die Berechnung. Eine detaillierte Diskussion kann im Abschnitt zur Numerik des implementierten Programms gefunden werden. Die Matrixelemente

$$H_{ij} = (\mathbf{H})_{ij} = \langle\, \psi_i \,|\, \hat{\mathrm{H}} \,|\, \psi_j \,\rangle \tag{2.28}$$

$$S_{ij} = (\mathbf{S})_{ij} = \langle\, \psi_i \,|\, \psi_j \,\rangle \qquad i,j \in \{1,\ldots,M\} \tag{2.29}$$

müssen über 6d-Integrale berechnet werden, die von der Wahl der Basisfunktionen abhängen.

3.2 Orthogonalisierung

Will man nicht nur eine Energie bzw. einen Eigenwert des Systems betrachten, kann das GEP auch in der Form

$$\mathbf{H}\,\mathbf{C} = \mathbf{S}\,\mathbf{C}\,\mathbf{E} \tag{2.30}$$

angegeben werden. Hier ist $\mathbf{E}$ eine Diagonalmatrix und in den Spalten von $\mathbf{C}$ sind die jeweiligen Eigenvektoren enthalten. Die Reihenfolge der Matrizen ist in diesem Fall von Bedeutung. LAPACK bietet Routinen, die GEPs direkt lösen können, jedoch kann es in CI-Rechnungen leicht passieren, dass einzelne Kombinationen von Testfunktionen (Konfigurationen) im Hilbert-Raum näherungsweise linear abhängig sind. Wenn das der Fall ist, kann es aufgrund von Rundungen durch begrenzte Rechnergenauigkeit zu negativen Eigenwerten der $\mathbf{S}$-Matrix kommen, was mathematisch nicht möglich ist. Die LAPACK-Routine gibt dann lediglich eine Fehlermeldung aus. Da jedoch solche näherungsweise linearen Abhängigkeiten durchaus nur zwischen einzelnen Konfigurationen auftreten können, wäre es nicht sinnvoll, direkt den ganzen Basissatz zu verwerfen. Eine Möglichkeit, damit umzugehen, ist, das GEP zuerst in ein typisches Eigenwertprobelm zu transformieren und dabei einzelne Konfigurationen zu entfernen. Dazu werden die Konfigurationen Othogonalisiert und die $\mathbf{S}$ Matrix diagonalisiert. Es gibt drei etablierte Methoden zur Orthogonalisierung aus der Quantenchemie: das Gram-Schmidt-Verfahren, die symmetrische Orthogonalisierung nach Per-Olov Löwdin und die kanonische Orthogonalisierung

(vergleiche [22]). Nur Letztere bietet die Möglichkeit der *truncation*, der Beschneidung des Konfigurationssatzes. Zunächst wird die Transformationsmatrix

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\tilde{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}} \tag{2.31}$$

gebildet. Die dafür notwendigen Matrizen $\mathbf{U}$ und $\tilde{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}}$ entstehen aus der Diagonalisierung von $\mathbf{S}$. Da $\mathbf{S}$ hermitesch ist, existiert eine unitäre Matrix $\mathbf{U}$ mit

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathrm{diag}(\mathbf{S}) = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U} \ . \tag{2.32}$$

Die Notation aus Gl. (2.31) meint dabei

$$\tilde{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} s_1^{-\frac{1}{2}} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & s_M^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \ , \tag{2.33}$$

wobei die Eigenwerte s_i der Größe nach sortiert worden sind: $s_1 > s_2 > ... > s_M$. Sollten nun einige der Eigenwerte s_i nah an der Maschinengenauigkeit sein oder werden bei der Berechnung auf Null gerundet, können diese m Einträge bei der Bildung von $\mathbf{X}$ weggelassen werden

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} U_{1,1}/\sqrt{s_1} & \cdots & U_{1,M-m}/\sqrt{s_{M-m}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{M,1}/\sqrt{s_1} & \cdots & U_{M,M-m}/\sqrt{s_{M-m}} \end{pmatrix} \ .$$

Üblicherweise wird eine *truncation*-Toleranz verwendet, da die erfolgreiche Diagonalisierung auch von der Größe der Matrix und der verwendeten Rechengenauigkeit abhängt. Typische Toleranzen liegen bei 10^{-4}, wird einfache Genauigkeit (engl. *single precision*, kurz SP) [22] bzw. 10^{-10} bei doppelter Genauigkeit (engl. *double precision*, kurz DP) benutzt.

Unter der Voraussetzung, dass die Linksinverse $\mathbf{X}^{-1}$ existiert, kann die Transformation

$$\underbrace{(\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{H}\mathbf{X})}_{\tilde{\mathbf{H}}}\underbrace{(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{C})}_{\tilde{\mathbf{C}}} = \underbrace{(\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X})}_{\mathbf{1}}\underbrace{(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{C})}_{\tilde{\mathbf{C}}}\mathbf{E} \tag{2.34}$$

$$\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{E} \ . \tag{2.35}$$

durchgeführt werden. Dabei reduziert sich die Dimension der Hamilton-Matrix entsprechend der entfernten Konfigurationen. Sind nicht genügend numerische lineare Abhängigkeiten entfernt worden, kann es zu numerischem Rauschen innerhalb der Diagonalisierung kommen, was zu unphysikalischen Eigenwerten führt, die auch das Variationsprinzip verletzten. Bei verschiedenen Tests kann festgestellt werden, dass dabei der niedrigste Eigenwert meist mehrere Größenordnungen entfernt vom erwarteten Grundzustand liegt. Weiterhin sei jedoch darauf hingewiesen, dass es keine absolut sichere Methode gibt, numerische Probleme auszuschließen. Ein systematischer Weg zur Untersuchung solcher Phänomene ist eine Konvergenzstudie. Hierbei werden schrittweise die Anzahl an Basisfunktionen erhöht und überprüft, ob sich die Energiewerte an einen festen Wert annähern und sich die Abstände zwischen den Ergebnissen verkleinern.

Um die Eigenvektoren von $\mathbf{H}$ zu erhalten, muss die Koeffizientenmatrix zurücktransformiert werden

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\tilde{\mathbf{C}} \ . \tag{2.36}$$

3.3 Basisfunktionen

Gauß-Basisfunktionen sind erstmals 1950 von Boys [25] (engl. *Gaussian-type orbitals*, kurz GTOs) als Einteilchenbasis für die Elektronstrukturrechnung vorgeschlagen worden. Er konnte zeigen, dass die erforderlichen Integrale, wie sie in den Matrixelementen (2.28) und (2.29) bei Couloumb-Potentialen wie (2.5) und (2.6) auftauchen, analytisch und sehr effizient berechnet werden können. Im Gegensatz zu der natürlichen Einteilchenbasis von Atomen, den Slater-Funktionen (engl. *Slater-type orbitals*, kurz STOs), die an den Lösungen des Wasserstoffatoms angelehnt sind, ist es bei GTOs möglich, auch mehrere Zentren, wie es bei Molekülen nötig ist, sehr effizient zu behandeln. Hierbei wird ausgenutzt, dass zwei Gauß-Basisfunktionen um unterschiedliche Zentren in eine einzelne Gauß-Basisfunktion mit einem neuen Zentrum (siehe z.B. im McMurchie-Davidson-Schema [26] oder im Gauß-Produkt-Theorem [27] wie in Abb. 2.2c) umgeschrieben werden können. Es wird versucht, das falsche Verhalten der GTOs nahe der Kerne sowie das zu schnelle Abfallen der Funktionen durch eine erhöhte Anzahl von Basisfunktionen auszugleichen, siehe Abb. 2.2b. GTOs haben die Quantenchemie massiv vorangebracht und sind Grundlage vieler Elektronenstrukturberechnungsprogramme wie GAMESS [28] oder GAUSSIAN [29]. Die verbreitetste Variante sind die kartesischen GTOs (engl. *cartesian GTOs*, kurz cGTOs)

$$\phi_c(\mathbf{r}\ ; i,k,m,\alpha,\mathbf{a}) = N_c\ x_a^i\ y_a^k\ z_a^m\ \mathrm{e}^{-\alpha \mathbf{r}_a^2}\ , \tag{2.37}$$

wobei $\mathbf{a}$ das Zentrum des GTOs ist und $x_a = (x - a_x)$ meint. Der Normierungsfaktor ist gegeben durch

$$N_c(\alpha,i,k,m) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{(4\alpha)^{i+k+m}}{(2i-1)!!(2k-1)!!(2m-1)!!}}\ . \tag{2.38}$$

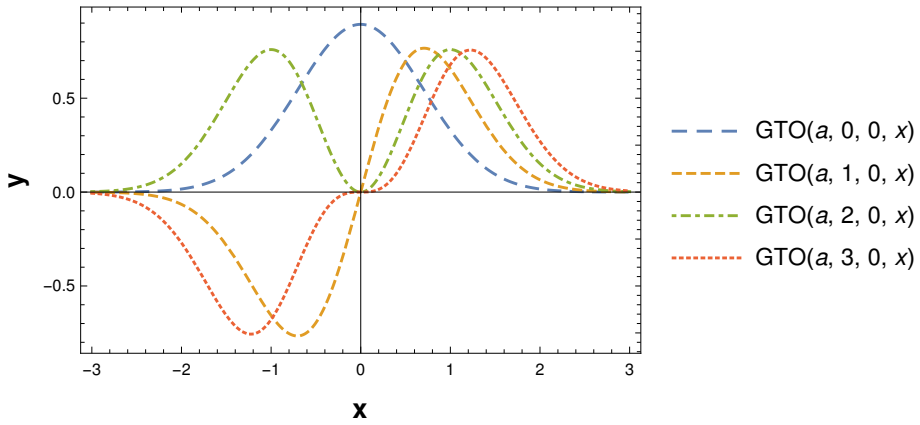
In Systemen mit nur einem Zentrum, wie es im Fall von einzelnen Atomen oder der oben eingeführten harmonischen Falle ist, bieten sich zudem die sphärischen GTOs (kurz sGTOs)

$$\phi_s(\mathbf{r}\ ; n,\ell,m,\alpha) = N_s\ r^n\ Y_m^\ell(\varphi,\theta)\ \mathrm{e}^{-\alpha \mathbf{r}^2} \tag{2.39}$$

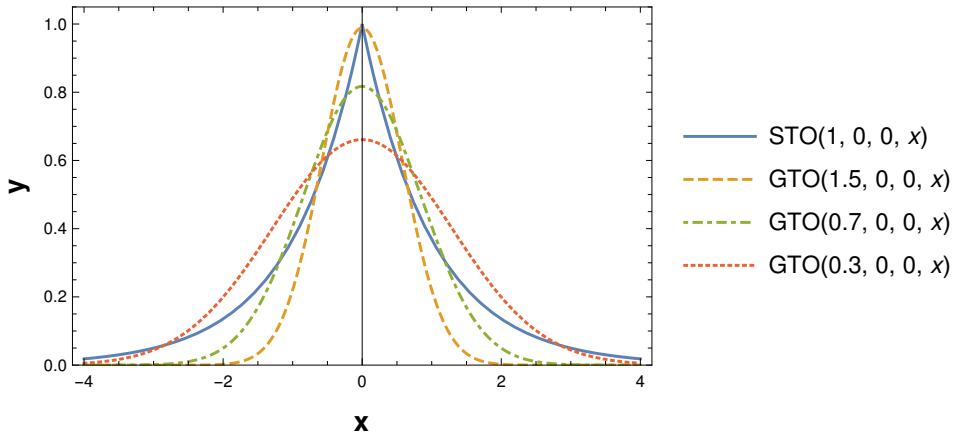
an. Es gilt $n \geq \ell$ und solange $\mod(n-\ell,2) = 0$ ist, können cGTOs in sGTOs transformiert werden. Der Normierungsfaktor ist gegeben durch

$$N_s = \sqrt{\frac{2\cdot(2\alpha)^{\frac{2n+3}{2}}}{\Gamma\left(\frac{2n+3}{2}\right)}}$$

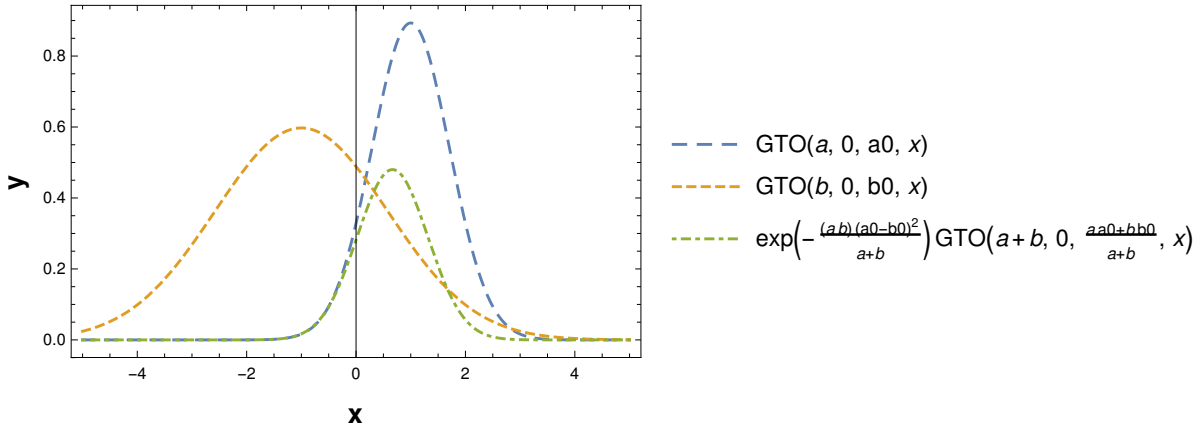
und Y_m^ℓ sind die komplexen Kugelflächenfunktionen. Um Verwechslungen bzgl. der Definitionen vorzubeugen, ist diese im Anhang A angegeben.



(a) Beispiel für cGTOs mit unterschiedlichen Quantenzahlen



(b) Vergleich STOs zu GTOs mit $a = 1$



(c) Beispiel des Gauß-Produkt-Theorems mit $a = 1,\ b = 0.2,\ a0 = 1$, und $b0 = -1$

Abbildung 2.2 Eigenschaften der Gauß-Basisfunktionen an eindimensionalen Beispielen. Notation: GTO(*Exponent, Quantenzahl, Zentrum, Koordinate*)

Für die Berechnung von ultrakalten Atomen eignen sich GTOs in besonderem Maße. S. Grishkevich hat in seiner Doktorarbeit [3] unter anderem die Molekularfeldtheorie von ultrakalten Atomen untersucht und konnte zeigen, dass sich insbesondere für wenige Atome eine Gauß-Funktion als Lösung der vereinfachten Schrödinger-Gleichung herausbildet. In Abb.2.3 sind 4 verschiedene Berechnungen der MFT gegeben. Besonders interessant

sind die Ergebnisse für 10 Atome (rot und schwarz). Hier ist zum einen die GPE, die als Limit der Hartree-Fock Gleichung für viele Teilchen entsteht, mit dem δ-Pseudopotential gelöst und zum anderen das Variationsprinzip mit zwei freien Parametern in einer Gauß-Funktion angewandt worden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt die Form der Wellenfunktion. Für 20000 Atome ist neben der GPE die Thomas-Fermi-Näherung (engl. *Thomas-Fermi approximation*, kurz TFA) betrachtet worden. Innerhalb dieser wird der Term der kinetischen Energie in der GPE vernachlässigt. Dies ist zulässig, wenn der sogenannte g-Parameter aufgrund einer hohen Teilchenzahl oder einer starken Wechselwirkung sehr groß wird. Es folgt eine analytische Lösung (blau). Die Ergebnisse der MFT zeigen zudem, dass sich die Gauß-Funktion mit zunehmender Anzahl an Teilchen verbreitert.

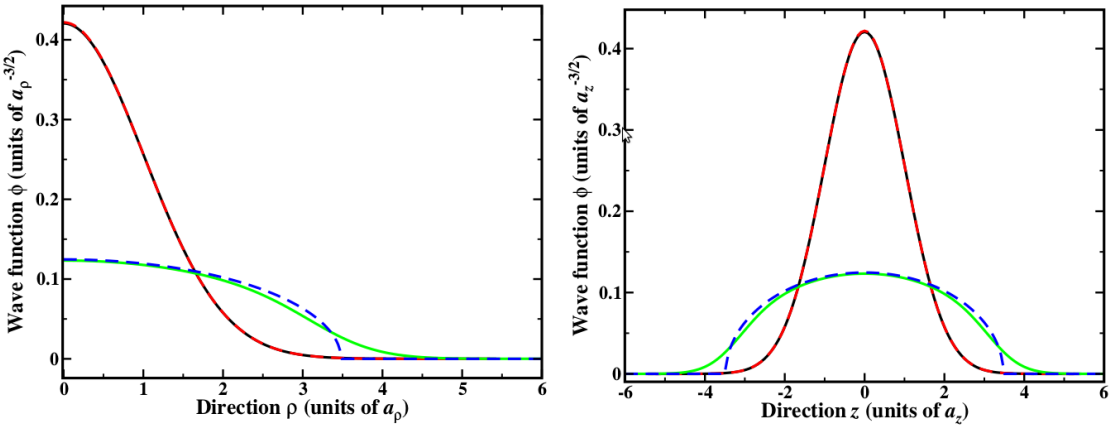


Abbildung 2.3 MFT Lösungen (entnommen aus [3]). GPE für 20000 Atome (grün), TFA (blau gestrichelt), GPE für 10 Atome (schwarz) und zweiparametriges Variationsverfahren mit einer Gauß-Funktion für 10 Atome (rot gestrichelt). Die Berechnungen sind für ^{87}Rb Atome in einer isotropen Falle mit $\omega = 2\pi \times 100$ kHz und bei einer Streulänge von $a_s = 1\ a_0$ durchgeführt worden.

Auf der anderen Seite kann S. Grishkevich mithilfe der Berechnungen in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten [3] zeigen, dass durch gebundene Zustände im Wechselwirkungspotential in der Relativkoordinate der exakten Wellenfunktion für zwei Teilchen starke Variationen auftreten, die innerhalb der MFT nicht berücksichtigt werden (siehe Abb. 2.4). Hier stellt sich die Frage, ob globale Basisfunktionen, wie GTOs, diese reproduzieren können. Auch S. Sala stellt in seinen Berechnungen zum Gauß-Wechselwirkungspotential [4] diese Vermutung zur Limitation seiner Ergebnisse auf.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei Verwendung der harmonischen Falle in Gl. (2.4) die Hermit-Gauß-Funktion Lösungen der wechselwirkungsfreien Schrödinger-Gleichung darstellen. Die Hermit-Gauß-Funktionen können durch eine Linearkombination von GTOs dargestellt werden, sodass bei korrekter Wahl der Exponenten auch die CI-Rechnung mit GTOs als Basisfunktion die exakte Lösung (für ausgewählte Zustände) enthält. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung der Atome die Wellenfunktion in absoluten Koordinaten nur leicht verändert bzw. als Störung angesehen werden kann, stellen die wechselwirkungsfreien Lösungen einen guten Ausgangspunkt dar. Basierend darauf und unter Berücksichtigung der sphärischen Symmetrie werden in dieser Arbeit vorwiegend sGTOs als Einteilchenbasisfunktionen verwendet, sodass von nun an mit ϕ die sphärischen GTOs gemeint sind und mit ϕ_c die cGTOs gesondert dargestellt werden. Insbesondere die Einteilchenintegrale des Fallenpotentials vereinfachen sich immens bei

Verwendung von sGTOs.

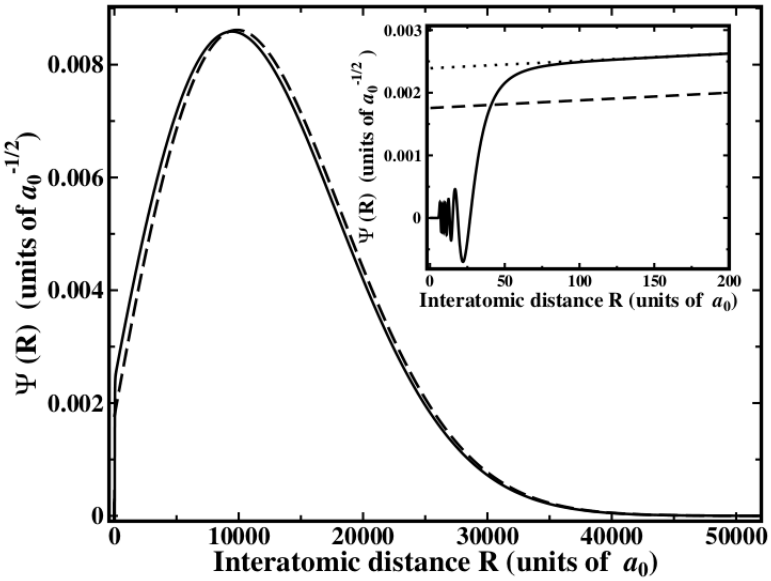


Abbildung 2.4 Wellenfunktion des ersten Fallenzustands ($\omega = 2\pi \times 10$ kHz) zweier ^{6}Li Atome mit realistischer Wechselwirkung (durchgehend) im Vergleich zu zwei analytischen Lösungen des δ-Pseudopotentials (gepunktet und gestrichelt), entnommen aus [3]

4 CI-Integrale

Im Folgenden sollen nun die Matrixelemente aus Gl. (2.28) und Gl. (2.29) berechnet werden. Auch wenn die Motivation auf Drei- und Mehrteilchensystemen liegt, wird sich auch hier ausschließlich auf den Zweiteilchenfall konzentriert. Ziel ist es, die numerische Stabilität zu untersuchen und die Berechnung der Integrale zu verifizieren. Eine Erweiterung auf mehr als zwei Teilchen kann mithilfe des Formalismus der zweiten Quantisierung durchgeführt werden. S. Sala hat in seiner Doktorarbeit [4] (Kapitel 9) die nötigen Definitionen angegeben und wendet diese auch bei der Überarbeitung eines Elektronenstrukturprogramms an.

Die Berechnung der Matrixelemente kann aufgrund der Linearität des Skalarprodukts in zwei Kategorien unterschieden werden: Einteilchenintegrale und Zweiteilchenintegrale. Erstere entstehen, wenn der Operator $\hat{\mathrm{O}}$ nur auf eine Teilchenkoordinate (z. B. $\mathbf{r}_1$) der Konfiguration (2.21) wirkt,

$$(O(\mathbf{r}_1))_{ij} = \frac{1}{2}\Bigg(\langle\, \phi_{i,1}^{(1)} \,|\, \hat{\mathrm{O}} \,|\, \phi_{j,1}^{(1)} \,\rangle \langle\, \phi_{i,2}^{(2)} \,|\, \phi_{j,2}^{(2)} \,\rangle + \langle\, \phi_{i,2}^{(1)} \,|\, \hat{\mathrm{O}} \,|\, \phi_{j,2}^{(1)} \,\rangle \langle\, \phi_{i,1}^{(2)} \,|\, \phi_{j,1}^{(2)} \,\rangle \\ \pm \Big(\langle\, \phi_{i,2}^{(1)} \,|\, \hat{\mathrm{O}} \,|\, \phi_{j,1}^{(1)} \,\rangle \langle\, \phi_{i,1}^{(2)} \,|\, \phi_{j,2}^{(2)} \,\rangle + \langle\, \phi_{i,1}^{(1)} \,|\, \hat{\mathrm{O}} \,|\, \phi_{j,2}^{(1)} \,\rangle \langle\, \phi_{i,2}^{(2)} \,|\, \phi_{j,1}^{(2)} \,\rangle \Big) \Bigg) \,. \tag{2.40}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ verschwindet aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Konfigurationen, sobald

$$O_{ij} = \langle\, \psi_i \,|\, \hat{\mathrm{O}}(\mathbf{r}_1) + \hat{\mathrm{O}}(\mathbf{r}_2) \,|\, \psi_j \,\rangle \tag{2.41}$$

für die kinetische Energie und dem Einschlusspotential berücksichtigt wird. Analog kann

der Spezialfall der Überlappmatrix betrachtet werden

$$S_{ij} = \langle \psi_i \,|\, \hat{\mathbb{1}} \,|\, \psi_j \rangle = \langle \psi_i \,|\, \psi_j \rangle = \langle \phi_{i,1} \,|\, \phi_{j,1} \rangle \langle \phi_{i,2} \,|\, \phi_{j,2} \rangle \pm \langle \phi_{i,1} \,|\, \phi_{j,2} \rangle \langle \phi_{i,2} \,|\, \phi_{j,1} \rangle \ . \quad (2.42)$$

Innerhalb eines Integrals Für Zweiteilchenoperatoren ergibt sich

$$(V_{12}(r_{12}))_{ij} = \langle \phi^{(1)}_{i,1} \,|\langle \phi^{(2)}_{i,2} \,|\hat{\mathrm{V}}_{12}|\, \phi^{(1)}_{j,1} \rangle|\, \phi^{(2)}_{j,2} \rangle \pm \langle \phi^{(1)}_{i,1} \,|\langle \phi^{(2)}_{i,2} \,|\hat{\mathrm{V}}_{12}|\, \phi^{(1)}_{j,2} \rangle|\, \phi^{(2)}_{j,1} \rangle \ ,$$

wobei sich einige Terme vereinfacht haben, da sowohl die Konfigurationen als auch die verwendeten Wechselwirkungspotentiale eine Symmetrie bezüglich der Teilchenvertauschung ($\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$) aufweisen. Entsprechend muss nun die Wirkung der verschiedenen Operatoren auf die Ein- bzw. Zweiteilchenfunktionen abgeleitet werden.

4.1 Einteilchenintegrale

Bei Verwendung der sGTOs als Basisfunktionen können alle Einteilchenintegrale auf das Standardintegral

$$f(n,\alpha) = \int_0^\infty \mathrm{d}x \ x^n \ \mathrm{e}^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (2.43)$$

zurückgeführt werden. Die Überlappintegrale sind

$$\begin{aligned} \langle \phi_i \,|\, \phi_j \rangle &= \int \mathrm{d}\mathbf{r} \ (N_i \ r^{n_i} \ Y^{\ell_i}_{m_i} \ \mathrm{e}^{-\alpha_i r^2})^* \cdot (N_j \ r^{n_j} \ Y^{\ell_j}_{m_j} \ \mathrm{e}^{-\alpha_j r^2}) && (2.44) \\ &= N_i \ N_j \ \delta_{\ell_i \ell_j} \ \delta_{m_i,m_j} \int_0^\infty \mathrm{d}r \ r^{n_i+n_j+2} \cdot \mathrm{e}^{-(\alpha_i+\alpha_j)r^2} && (2.45) \\ &= N_i \ N_j \ \delta_{\ell_i \ell_j} \ \delta_{m_i,m_j} \ f(n_i+n_j+2, \alpha_i+\alpha_j) \ . && (2.46) \end{aligned}$$

Analog folgt für das Matrixelement des Einschlusspotentials unter der Verwendung des harmonischen Oszillators Gl. (2.4)

$$\langle \phi_i \,|\, \hat{\mathrm{V}}_\mathrm{T} \,|\, \phi_j \rangle = \frac{m\omega^2}{2} \cdot N_i \ N_j \ \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i,m_j} \cdot f(n_i+n_j+4, \alpha_i+\alpha_j) \quad (2.47)$$

beziehungsweise für das Coulomb-Potential Gl. (2.5)

$$\langle \phi_i \,|\, \hat{\mathrm{V}}_\mathrm{T} \,|\, \phi_j \rangle = -Z_\mathrm{K} \cdot N_i \ N_j \ \delta_{\ell_i \ell_j} \delta_{m_i,m_j} f(n_i+n_j+1, \alpha_i+\alpha_j) \ . \quad (2.48)$$

Die Anwendung des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten auf eine sGTO kann zu

$$\nabla^2|\,\phi\,\rangle = N \cdot Y_m^\ell \cdot e^{-\alpha r^2} \cdot \left(r^n \cdot (-2\alpha(2n+3)) + r^{n+2} \cdot 4\alpha^2 + r^{n-2} \cdot (n(n+1) - \ell(\ell+1))\right) \tag{2.49}$$

bestimmt werden. Damit folgen die Matrixelemente des Operators der kinetischen Energie zu

$$\begin{aligned}\langle\,\phi_i\,|\,\hat{\mathrm{T}}\,|\,\phi_j\,\rangle = N_i \cdot N_j \cdot \delta_{\ell_i\ell_j}\delta_{m_i,m_j} \cdot \left(-\frac{1}{2m}\right) \cdot \\ \Big[(-2\alpha_j(2n_j+3)) \cdot \quad f(n_j+n_i+2, \alpha_i+\alpha_j) \\ + (4\alpha_j^2) \cdot \quad f(n_i+n_j+4, \alpha_i+\alpha_j) \\ + (n_j(n_j+1) - \ell_j(\ell_j+1)) \cdot f(n_i+n_j, \alpha_i+\alpha_j) \quad \Big]\,.\end{aligned} \tag{2.50}$$

Eine wechselwirkungsfreie CI kann mithilfe dieser Gleichungen schon durchgeführt werden. Abschließend fehlt noch das Integral über das Wechselwirkungspotential $\hat{\mathrm{V}}_{12}$.

4.2 Zweiteilchenintegrale

Der einzige Term in den eingeführten Schrödinger-Gleichungen (2.13) und (2.8), der von beiden Teilchenkoordinaten abhängt, ist das Wechselwirkungspotential. Wie in der Motivation erläutert, ist ein Ziel dieser Arbeit, den Algorithmus [14] von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski zu testen und festzustellen, ob dieser zielführend für die Berechnung von Wenigteilchensystemen im ultrakalten Regime angewendet werden kann. Schon in der Bachelorarbeit [15] ist dies teilweise diskutiert. Dabei sind in der Veröffentlichung [14] einige Tippfehler gefunden und in der Bachelorarbeit korrigiert worden. Vorteil des Algorithmus [14] ist, dass ein beliebiges isotropes Wechselwirkungspotential in Verbindung mit GTOs benutzt werden kann. Der Algorithmus reduziert dabei das 6d-Wechselwirkungsintegral auf einen Typus von 1d-Integralen, später als S-Integrale eingeführt, die prinzipiell sehr genau berechnet werden können. In [14] wird der Algorithmus für vier potentiell verschiedene nicht normierte cGTOs formuliert. Insbesondere sind auch vier unterschiedliche Zentren der cGTOs möglich und da maximal Zweiteilchenintegrale benötigt werden, ist dies auch der allgemein möglichste Fall ist. Der Algorithmus ist bereits zu großen Teilen in der Bachelorarbeit [15] implementiert worden. Lediglich der Fall, dass alle vier Zentren identisch sind, ist im Rahmen der Masterarbeit hinzugefügt worden. Der Spezialfall, dass alle vier Zentren im Ursprung liegen, vereinfacht den Algorithmus [14] deutlich. Wie zuvor bereits erwähnt, sind sphärische GTOs in Hinblick auf die gegebene Symmetrie der Falle besonders geeignet, wodurch sich die Berechnung der Einteilchenintegrale als sehr einfach erweist. Der Nachteil der sGTOs ist, dass nur sehr schwer verschiedene Zentren betrachtet werden können. Es wird sich daher in dieser Arbeit nur auf im Ursprung zentrierte sGTOs konzentriert. Weiterhin ist der Algorithmus zur Berechnung der Zweiteilchenintegrale für cGTOs konzipiert, sodass nun eine Transformation der sGTOs in cGTOs durchgeführt werden muss.

Im Folgenden wird zunächst die Transformation hergeleitet und der Algorithmus in seinen Grundzügen erklärt. Anschließend wird das sogenannte Π-Integral, das sich für verschiedene Wechselwirkungspotentiale jeweils in Formen des S-Integrals überführen lässt, eingeführt und anhand drei verschiedener Potentiale diskutiert. Die Implementierung wird im Abschnitt Numerik vertiefend erläutert und getestet.

4.2.1 Transformationen der GTOs

Um sGTOs in cGTOs zu transformieren, müssen zum einen die Kugelflächenfunktionen und zum anderen der Radialteil in kartesische Koordinaten überführt werden. Die Kugelflächenfunktionen lassen sich mithilfe der Schlegel-Koeffizienten c_s [30]

$$Y_m^\ell = \sum_{l_x=0}^{\ell} \sum_{l_y=0}^{\ell-l_x} \sum_{l_z=0}^{\ell-l_x-l_y} c_s(\ell, m, l_x, l_y, l_z) \cdot \frac{x^{l_x}\ y^{l_y}\ z^{l_z}}{r^\ell} \tag{2.51}$$

transformieren. Genaue Definitionen sind im Anhang A zu finden. Während der Exponent der Gauß-Funktion trivial übergeht, muss das Radialmonom mithilfe des binomischen Lehrsatzes ausgeschrieben werden

$$r^{n-\ell} = (x^2+y^2+z^2)^{n-\ell} = \sum_{k_1=0}^{\frac{n-\ell}{2}} \binom{\frac{n-\ell}{2}}{k_1} \sum_{k_2=0}^{\frac{n-\ell}{2}-k_1} \binom{\frac{n-\ell}{2}-k_1}{k_2} x^{2k_1} y^{2k_2} z^{n-\ell-2k_1-2k_2} \ . \tag{2.52}$$

Zu sehen ist, dass dieser Teil der Transformation nur gelingt, wenn $\frac{n-\ell}{2}$ ganzzahlig ist, was einer Bedingung an die Lösungen des harmonischen Oszillators entspricht. Für die gesamte sGTO folgt entsprechend

$$\begin{aligned}
\phi(n,l,m,\alpha) &= N_s\ r^n\ Y_m^\ell \mathrm{e}^{-\alpha r^2} && (2.53)\\
&= N_s \sum_{k_1=0}^{\frac{n-\ell}{2}} \binom{\frac{n-\ell}{2}}{k_1} \sum_{k_2=0}^{\frac{n-\ell}{2}-k_1} \binom{\frac{n-\ell}{2}-k_1}{k_2} \cdot \\
&\quad \sum_{l_x=0}^{\ell} \sum_{l_y=0}^{\ell-l_x} \sum_{l_z=0}^{\ell-l_x-l_y} c_s(\ell, m, l_x, l_y, l_z) \cdot && (2.54)\\
&\quad \phi_\mathrm{c}(l_x+2k_1, l_y+2k_2, l_z+n-\ell-2k_1-2k_2, \alpha)\ , && (2.55)
\end{aligned}$$

wobei

$$\phi_\mathrm{c}(i,j,k,\alpha) = g(i,\alpha)\cdot g(j,\alpha)\cdot g(k,\alpha) = x^i\ y^j\ z^k\ \mathrm{e}^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \tag{2.56}$$

die unnormierte cGTO darstellt. Erweitert auf die in den Termen der Matrixelemente in Gl. (2.43) benötigten Wechselwirkungsintegrale ergibt sich

$$
\begin{aligned}
I_s &= \langle\, \phi_{i,1}^{(1)}\phi_{i,2}^{(2)} \,|\, \hat{\mathrm{V}}_{12} \,|\, \phi_{j,1}^{(1)}\phi_{j,2}^{(2)} \,\rangle \qquad (2.57)\\
&= N_\alpha N_\beta N_\gamma N_\delta \cdot \\
&\sum_{e_1=0}^{\frac{n_{\alpha,i}-\ell_{\alpha,i}}{2}} \binom{\frac{n_{\alpha,i}-\ell_{\alpha,i}}{2}}{e_1} \sum_{f_1=0}^{\frac{n_{\alpha,i}-\ell_{\alpha,i}}{2}-e_1} \binom{\frac{n_{\alpha,i}-\ell_{\alpha,i}}{2}-e_1}{f_1}\cdot \\
&\sum_{l_{x,\alpha}=0}^{\ell_{\alpha,i}} \sum_{l_{y,\alpha}=0}^{\ell_{\alpha,i}-l_{x,\alpha}} \sum_{l_{z,\alpha}=0}^{\ell_{\alpha,i}-l_{x,\alpha}-l_{y,\alpha}} c_s^*(\ell_{\alpha,i}, m_{\alpha,i}, l_{x,\alpha}, l_{y,\alpha}, l_{z,\alpha})\cdot \\
&\sum_{e_2=0}^{\frac{n_{\beta,j}-\ell_{\beta,j}}{2}} \binom{\frac{n_{\beta,j}-\ell_{\beta,j}}{2}}{e_2} \sum_{f_2=0}^{\frac{n_{\beta,j}-\ell_{\beta,j}}{2}-e_2} \binom{\frac{n_{\beta,j}-\ell_{\beta,j}}{2}-e_2}{f_2}\cdot \\
&\sum_{l_{x,\beta}=0}^{\ell_{\beta,j}} \sum_{l_{y,\beta}=0}^{\ell_{\beta,j}-l_{x,\beta}} \sum_{l_{z,\beta}=0}^{\ell_{\beta,j}-l_{x,\beta}-l_{y,\beta}} c_s(\ell_{\beta,j}, m_{\beta,j}, l_{x,\beta}, l_{y,\beta}, l_{z,\beta})\cdot \\
&\sum_{e_3=0}^{\frac{n_{\gamma,i}-\ell_{\gamma,i}}{2}} \binom{\frac{n_{\gamma,i}-\ell_{\gamma,i}}{2}}{e_3} \sum_{f_3=0}^{\frac{n_{\gamma,i}-\ell_{\gamma,i}}{2}-e_3} \binom{\frac{n_{\gamma,i}-\ell_{\gamma,i}}{2}-e_3}{f_3}\cdot \\
&\sum_{l_{x,\gamma}=0}^{\ell_{\gamma,i}} \sum_{l_{y,\gamma}=0}^{\ell_{\gamma,i}-l_{x,\gamma}} \sum_{l_{z,\gamma}=0}^{\ell_{\gamma,i}-l_{x,\gamma}-l_{y,\gamma}} c_s^*(\ell_{\gamma,i}, m_{\gamma,i}, l_{x,\gamma}, l_{y,\gamma}, l_{z,\gamma})\cdot \\
&\sum_{e_4=0}^{\frac{n_{\delta,j}-\ell_{\delta,j}}{2}} \binom{\frac{n_{\delta,j}-\ell_{\delta,j}}{2}}{e_4} \sum_{f_4=0}^{\frac{n_{\delta,j}-\ell_{\delta,j}}{2}-e_4} \binom{\frac{n_{\delta,j}-\ell_{\delta,j}}{2}-e_4}{f_4}\cdot \\
&\sum_{l_{x,\delta}=0}^{\ell_{\delta,j}} \sum_{l_{y,\delta}=0}^{\ell_{\delta,j}-l_{x,\delta}} \sum_{l_{z,\delta}=0}^{\ell_{\delta,j}-l_{x,\delta}-l_{y,\delta}} c_s(\ell_{\delta,j}, m_{\delta,j}, l_{x,\delta}, l_{y,\delta}, l_{z,\delta})\cdot \\
&\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\ \phi_{i,\mathrm{c}}^{(1)}(l_{x,\alpha}+2e_1, l_{y,\alpha}+2f_1, l_{z,\alpha}+n_{\alpha,i}-\ell_{\alpha,i}-2e_1-2f_1,\ \alpha)\cdot \\
&\qquad \phi_{i,\mathrm{c}}^{(2)}(l_{x,\gamma}+2e_3, l_{y,\gamma}+2f_3, l_{z,\gamma}+n_{\gamma,i}-\ell_{\gamma,i}-2e_3-2f_3,\ \gamma)\cdot \\
&\qquad V_{12}(r_{12})\cdot \\
&\qquad \phi_{j,\mathrm{c}}^{(1)}(l_{x,\beta}+2e_2, l_{y,\beta}+2f_2, l_{z,\beta}+n_{\beta,j}-\ell_{\beta,j}-2e_2-2f_2,\ \beta)\cdot \\
&\qquad \phi_{j,\mathrm{c}}^{(2)}(l_{x,\delta}+2e_4, l_{y,\delta}+2f_4, l_{z,\delta}+n_{\delta,j}-\ell_{\delta,j}-2e_4-2f_4,\ \delta)\ . \qquad (2.58)
\end{aligned}
$$

Das transformierte Wechselwirkungsintegral kann verkürzt und an der Notation in [14] orientiert

$$
\begin{aligned}
I_c &= \langle\, \phi_{\mathrm{c}}^{\alpha}(\mathbf{r}_1)\phi_{\mathrm{c}}^{\gamma}(\mathbf{r}_2) \,|\, \hat{\mathrm{V}}_{12} \,|\, \phi_{\mathrm{c}}^{\beta}(\mathbf{r}_1)\phi_{\mathrm{c}}^{\delta}(\mathbf{r}_2) \,\rangle \\
&= \iint \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\ \phi_{\mathrm{c}}(\mathbf{r}_1; i, k, m, \alpha)\phi_{\mathrm{c}}(\mathbf{r}_2; i', k', m', \gamma) V_{12}(r_{12}) \phi_{\mathrm{c}}(\mathbf{r}_1; j, l, n, \beta)\phi_{\mathrm{c}}(\mathbf{r}_2; j', l', n', \delta) \qquad (2.59)
\end{aligned}
$$

geschrieben werden und wird im Folgenden durch den Algorithmus [14] gelöst.

4.2.2 Algorithmus

2015 ist von M. Silkowski, M. Lesiuk und R. Moszynski ein Algorithmus [14] zur Berechnung von Integralen über unnormierte cGTOs im Kontext von explizit korrelierten Wellenfunktionen in der Elektronenstrukturrechnung von Helium veröffentlicht worden

$$I = \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \\ \phi_\mathrm{c}(\mathbf{r}_1; i, k, m, \alpha, \mathbf{a}) \phi_\mathrm{c}(\mathbf{r}_2; i', k', m', \gamma, \mathbf{c}) V_{12}(r_{12}) \phi_\mathrm{c}(\mathbf{r}_1; j, l, n, \beta, \mathbf{b}) \phi_\mathrm{c}(\mathbf{r}_2; j', l', n', \delta, \mathbf{d}). \tag{2.60}$$

Auch wenn in diesem Projekt nicht mit expliziten Korrelationen gearbeitet wird, bietet der Algorithmus die Möglichkeit, 4-Zentren-Wechselwirkungsintegrale mit an sich beliebigen isotropen Wechselwirkungspotentialen zu berechnen. Im Rahmen von ultrakalten Atomen ist genau das eine der großen Herausforderungen, da die Wechselwirkungspotentiale zwischen Atomen zwar numerisch bekannt, aber für CI-Rechnungen zu komplexen und rechenzeitaufwendigen Integralen führen. In [15] ist die Herleitung des Algorithmus nachvollzogen und um den sogenannten $Q = 0$ Fall, wie er bei im Ursprung zentrierten cGTOs auftritt, erweitert worden. Im Folgenden soll eben der Teil des Algorithmus erläutert werden, da er erst im Rahmen dieser Masterarbeit implementiert und optimiert wurde.

Als Erstes benutzt [14] das McMurchie-Davidson Schema [26], indem das Gauß-Produkt-Theorem (siehe z.B. [27]) verwendet wird, um die vier potentiell verschiedenen Zentren ($\mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \mathbf{c},\ \mathbf{d}$) in Gl. (2.60) zu vereinigen

$$p = \alpha + \beta \qquad \mathbf{p} = \frac{\alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b}}{p} \tag{2.61}$$

$$q = \gamma + \delta \qquad \tilde{\mathbf{q}} = \frac{\gamma\mathbf{c} + \delta\mathbf{d}}{q} \tag{2.62}$$

$$\mathbf{q} = \tilde{\mathbf{q}} - \mathbf{p} \tag{2.63}$$

$$Q = |\mathbf{q}| \ . \tag{2.64}$$

Anschließend werden die kartesischen Monome in Ableitungen der transformierten Gauß-Basisfunktionen umgeschrieben. Dabei entsteht die Summe über den R-Tensor

$$I = \sum_{t=0}^{i+j} E_t^{i,j} \sum_{u=0}^{k+l} E_u^{k,l} \sum_{v=0}^{m+n} E_v^{m,n} (-1)^{t+u+v} \\ \cdot \sum_{t'=0}^{i'+j'} E_{t'}^{i',j'} \sum_{u'=0}^{k'+l'} E_{u'}^{k',l'} \sum_{v'=0}^{m'+n'} E_{v'}^{m'+n'} \ R^{t+t',u+u',v+v'} \ . \tag{2.65}$$

Die Koeffizienten können rekursiv berechnet werden

$$E_0^{0,0} = 1 \tag{2.66}$$

$$E_0^{i+1,j} = E_0^{i,j+1} = E_1^{i,j} \tag{2.67}$$

$$E_t^{i,j} = \frac{1}{2pt} \left(i \cdot E_{t-1}^{i-1,j} + j \cdot E_{t-1}^{i,j-1} \right) \ , \tag{2.68}$$

wobei $E_t^{i,j} = 0$ ist, falls i, j oder t kleiner 0 ist. Die Gleichungen (2.66)-(2.68) sind die vereinfachte Version für den $Q = 0$ Fall. Die allgemeinere Formulierung ist zum Beispiel in [15]

enthalten. Der R-Tensor kann analog zu den Umformungen aus [31] unter Zuhilfenahme von Symmetrieeigenschaften, einer Koordinatentransformation und des Hobson-Theorems durch

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \frac{2\pi^2}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}} \cdot \ {}_r c_s^{-1}(0,0,\tau,\rho,\sigma) \cdot d^{0,\frac{\ell_{\max}}{2}}_{\frac{\ell_{\max}}{2}} \cdot \sum_{n=0}^{\frac{\ell_{\max}}{2}} \left\{ (-1)^{\frac{\ell_{\max}}{2}-n} \binom{\frac{\ell_{\max}}{2}}{n} \frac{(2\xi)^{n+\frac{\ell_{\max}}{2}}}{(2n+1)!!} \cdot \Pi_{2n+2}(\xi) \right\} \tag{2.69}$$

ausgedrückt werden. ${}_r c_s^{-1}$ sind dabei die inversen reellen Schlegel-Koeffizienten, die auch im Anhang A definiert sind. Ist $\ell_{\max} = \tau+\rho+\sigma$ ungerade, so verschwindet der R-Tensor. Die d-Koeffizienten können durch die Rekursion

$$d_n^{\ell,m} = d_n^{\ell,m-1} + [2\ell+3+4(m-n)]\, d_{n-1}^{\ell,m-1} + \tag{2.70}$$

$$2(m-n+1)\,[2\ell+3+2(m-n)]\, d_{n-2}^{\ell,m-1} \tag{2.71}$$

berechnet werden, wobei $d_{-1}^{\ell,m} = 0$ und $d_0^{\ell,m} = 1$ gilt. Als letzte Vereinfachung des Algorithmus [14] wird das Π-Integral

$$\Pi_{2n+2}(\xi) = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^{2n+2} \cdot V_{12}(r_{12}) \cdot \mathrm{e}^{-\xi r_{12}^2}\ , \tag{2.72}$$

hier für den $Q = 0$ Fall, angegeben, wobei der effektive Exponent

$$\xi = \frac{(\alpha+\beta)(\gamma+\delta)}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} \tag{2.73}$$

ist. Ohne weitere Annahmen bezüglich des Wechselwirkungspotentials kann scheinbar keine weitere Vereinfachung durchgeführt werden. Hier können jedoch schon Limitationen der Methode abgelesen werden. Wie in Gl. (2.69) zu sehen ist, hat das Monom r_{12}^{2n+2} in (2.72) mindestens eine Potenz von 2. Ein Wechselwirkungspotential, das stärker als quadratisch im Ursprung divergiert, führt zu einem divergenten Integral. Im Abschnitt zum Lennard-Jones-Potential wird dieses Problem weiter erläutert. Zudem darf das Wechselwirkungspotential für $r_{12} \to \infty$ nicht stärker als die Gauß-Funktion wachsen. Eine abschnittweise Betrachtung wie bei unendlich hohen Potentialtöpfen ist in der aktuellen Version der Methode nicht vorgesehen, da GTOs globale Basisfunktionen sind.

Es kann einfach geprüft werden, dass für s-Orbitale, wenn alle Quantenzahlen der sGTOs Null sind, sich der gesamte Algorithmus auf

$$I_0 = \frac{4 \cdot \pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}} \cdot \Pi_2(\xi) \tag{2.74}$$

reduziert. Hier werden die meisten Koeffizienten 1 und die Summen zerfallen in einzelne Terme. Dieses Ergebnis kann durch analytische Umformungen und Integration ohne die erwähnten Zwischenschritte des Algorithmus bewiesen werden (siehe Anhang B).

Im folgenden Abschnitt wird der letzte Schritt zur Lösung des Wechselwirkungsintegrals diskutiert. Dazu werden nun eine Reihe von Funktionstypen für das Wechselwirkungspotential vorgestellt und gezeigt, wie sich das Π-Integral jeweils lösen lässt. Damit sind einige physikalische Systeme von der theoretischen Seite her gelöst. Eine größere Herausforderung stellt jedoch die numerische Genauigkeit und die Laufzeit des Programms dar, was im dritten Abschnitt der Arbeit diskutiert wird. Eine Übersicht über die Formel des Algorithmus [14] für den Fall $Q > 0$, der im Detail in [15] diskutiert ist, wird lediglich im Anhang B angegeben. Dieser Fall kommt nicht in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung.

4.2.3 Π-Integral

Alle Π-Integrale (2.72) für folgende Wechselwirkungspotentiale lassen sich auf einen Integraltyp, das S-Integral

$$S(a,b,c) = \int_0^\infty \mathrm{d}x\ x^a \cdot \mathrm{e}^{bx-cx^2}\ , \tag{2.75}$$

reduzieren. Dieser Zusammenhang wird im Abschnitt zur Numerik anhand der Implementierung noch einmal im Detail diskutiert, jedoch kann gesagt werden, dass S im Folgenden sehr genau berechnet wird und die Übersetzung von Π zum S-Integral den Algorithmus beendet. Auch in [14] wird das S-Integral benutzt.

4.2.3.1 Gauß-Potential (GSP)

Um S. Salas Berechnungen zum Zweiteilchenproblem [4] zu reproduzieren und ein validen Startpunkt für die Diskussion des Algorithmus [14] zu haben, wird das Gauß-Potential

$$V_{12}(r_{12}) := V_{\mathrm{GSP}}(r_{12}) = -V_0 \cdot e^{-\xi_0 r_{12}^2}\ , \tag{2.76}$$

eingeführt, wobei $V_0, \xi_0 > 0$ sind. Dieses wird unter anderem von S. Sala benutzt, da das Wechselwirkungsintegral analytisch für GTOs lösbar ist und ein einfaches Potential mit nicht verschwindender Reichweite und damit eine erste Erweiterung zum Delta-Pseudopotential darstellt. Die Reichweite des Potentials wird von S. Sala durch

$$r_0 = \frac{1}{\sqrt{2\xi_0}} \qquad \leftrightarrow \qquad \xi_0 = \frac{1}{2r_0^2} \tag{2.77}$$

definiert. Im Abschnitt zur Parameterwahl für die numerischen Berechnungen werden verschiedene Reichweiten und deren Bedeutung im Kontext von ultrakalten Gasen, die zum Teil mithilfe von Streuphysik beschrieben werden können, diskutiert. Wird nun Gl. (2.76) in die Definition des Π-Integrals (2.72) eingesetzt, kann die Übersetzung

$$\Pi_{2n+2}(\xi) = -V_0 \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^{2n+2} \cdot e^{-(\xi+\xi_0)r_{12}^2} \tag{2.78}$$

$$= -V_0 \cdot S(2n+2, 0, \xi+\xi_0) \tag{2.79}$$

gefunden werden, wobei dezidiert die Eingabewerte für S aus Gl. (2.75) durch

$$a_{\mathrm{GSP}} = 2n+2 \tag{2.80}$$

$$b_{\mathrm{GSP}} = 0 \tag{2.81}$$

$$c_{\mathrm{GSP}} = \xi + \xi_0 \tag{2.82}$$

gegeben sind. Das Gauß-Potential hat zwei freie Parameter: V_0 die Potentialtiefe und den Exponenten ξ_0 bzw. die Reichweite r_0. Im Gegensatz zu den Born-Oppenheimer-Potentialkurven in Abb. 2.1 ist beim GSP das Minimum im Ursprung (siehe Abb. 2.5). Dies führt zu anderen Randbedingungen als es im Fall von ultrakalten Atomen der Fall wäre. Es kann jedoch auch mit einem solchen Potential sowohl effektiv anziehende als auch abstoßende Wechselwirkungen, abhängig von der Parameterwahl, erzeugt werden. Daher sind viele Phänomene der ultrakalten Atome auch mit falschen Randbedingungen gut beschrieben.

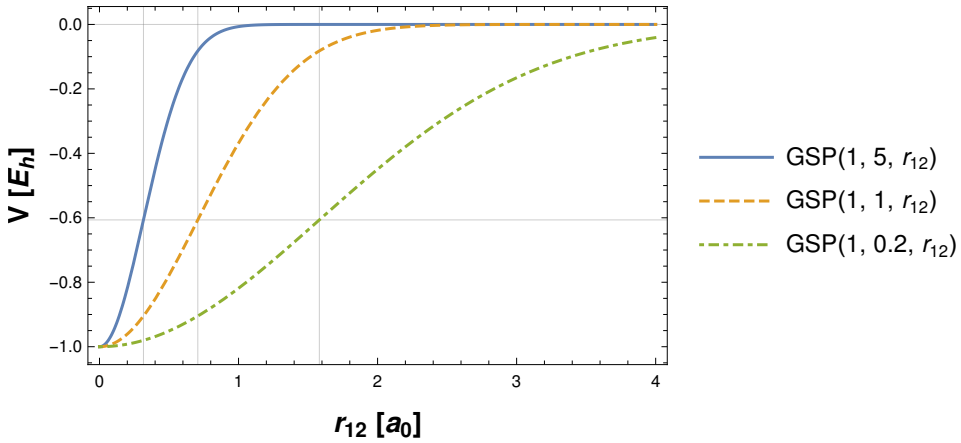


Abbildung 2.5 Veranschaulichung des Gauß-Wechselwirkungspotentials (2.76) mit eingezeichneter Reichweite r_0 nach Gl. (2.77). Notation V_{GSP}=GSP(Potentialtiefe V_0, Exponent ξ_0, Koordinate r_{12})

4.2.3.2 Morse-Potential (MRP)

Erstmals eingeführt von P. M. Morse 1929 (siehe [16]) zur Berechnung der Energiezustände (Vibrationszustände) von freien zweiatomigen Molekülen, ist das Morse-Potential eines der wenigen Potentiale in der Quantenmechanik, zu dem es analytische Lösungen gibt. Schon Morse kann in [16] eine analytische Lösung angeben. Jedoch muss er annehmen, dass die Radialkoordinate, die den Abstand zwischen beiden Atomen angibt, auch negative und damit unphysikalische Werte annehmen kann. Abhängig von den Parametern kann das Morse-Potential so gewählt werden, dass der Schnittpunkt mit der y-Achse, $V_{\mathrm{MRP}}(r_{12}=0)$, sehr viel größer als alle restlichen relevanten Energien, wie zum Beispiel die Grundzustandsenergie, im System ist. Dadurch befindet sich die Wellenfunktion bei $r_{12}=0$ schon im typischen exponentiellen Abfall und der Fehler der Morse-Näherung wird vernachlässigbar. 1998 ist von H. Taşeli in [32] eine verallgemeinerte analytische Lösung und numerische Methoden für verschiedene Definitionsbereiche von r_{12} angegeben worden. Darunter ist auch die naive Wahl $r_{12}\in[0,\infty)$ enthalten. An den Grenzen wird die Randbedingung $\Psi=0$ gefordert.

Im Abschnitt zur Wahl der Exponenten der GTOs wird unter anderem die analytische Lösung [32] benutzt, um den Grenzfall eines vernachlässigbaren Fallenpotentials $a_0 \ll d_{\mathrm{ho}}$ bzw. $|V_{\mathrm{MRP}}| \ll E_{\mathrm{ho}}$ zu behandeln. Eine geschlossene Lösung für das gefangene Zweiteilchensystem mit dem Morse-Wechselwirkungspotential gibt es noch nicht.

Im Rahmen der eingeführten CI-Rechnung wird das Morse-Potential in der Form

$$V_{12}(r_{12}) := V_{\mathrm{MRP}} = D_e\left(1-e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}\right)^2 - D_e \tag{2.83}$$

verwendet. Das physikalische Maximum soll im Ursprung entstehen, da hier die Kernabstoßung eine Koexistenz beider Atome in einem Punkt verbietet. Für die spätere Behandlung wird es durch

$$V_{\mathrm{MRP}}^{\max} := V_{\mathrm{MRP}}(0) = D_e\left(1-e^{a_{\mathrm{st}}\cdot R_m}\right)^2 - D_e \tag{2.84}$$

definiert. Wird in Gl. (2.83) alles ausmultipliziert und in Gl. (2.72) eingesetzt, kann

$$\Pi_{2n+2}(\xi) = D_e e^{2a_{\mathrm{st}}R_m}\cdot S(2n+2,b_1,\xi) - 2D_e e^{a_{\mathrm{st}}R_m}\cdot S(2n+2,b_2,\xi) \tag{2.85}$$

gefunden werden, wobei die Eingabeparameter für S Gl. (2.75) nochmal im Speziellen gegeben sind als

$$a_{\mathrm{MRP}} = 2n + 2 \tag{2.86}$$
$$b_{1,\mathrm{MRP}} = -2a_{\mathrm{st}} \tag{2.87}$$
$$b_{2,\mathrm{MRP}} = -a_{\mathrm{st}} \tag{2.88}$$
$$c_{\mathrm{MRP}} = \xi \ . \tag{2.89}$$

Auffällig ist, dass die S-Integrale unabhängig vom Abstand des Minimums R_m sind und dieser nur in den Vorfaktoren auftaucht. Da er jedoch dort im Exponenten steht, kann hier direkt ein Limes bei der Verwendung des MRPs angegeben werden. Ist

$$2a_{\mathrm{st}}R_m > 709.782712893384 =: \epsilon_{\mathrm{max}} \ , \tag{2.90}$$

dann übersteigt das Exponieren die doppelte Genauigkeit (engl. *double precision*, kurz DP) und ist in Standardprogrammen nicht mehr darstellbar. Weiterhin wird der Unterschied beider Terme für große R_m immer kleiner, sodass potentiell auch Subtraktionsfehler entstehen.

Um numerische Instabilitäten zu vermeiden und einen direkten Vergleich zu S. Salas Gauß-Wechselwirkungspotential zu haben, kann beim MRP $R_m = 0$ gesetzt werden. Dadurch wird die gleiche Randbedingung bei $r_{12} = 0$ erzeugt wie im GSP. Abbildung 2.6 zeigt das MRP im Vergleich zum GSP, wobei die Reichweite des MRP in dieser Situation analog zum GSP durch

$$r_0 = \frac{\log(\sqrt{e - \sqrt{e}} - \sqrt{e})}{a_{\mathrm{st}}} \approx \frac{1}{a_{\mathrm{st}}} \tag{2.91}$$

definiert werden kann. Aufgrund der Linearität des Exponenten des MRPs steigt das Potential langsamer als das GSP zum Wert der Dissoziationsenergie.

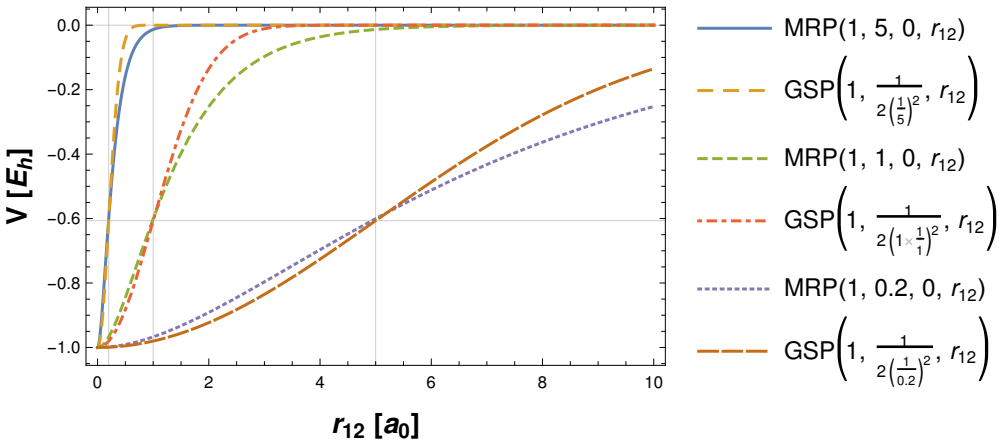


Abbildung 2.6 MRP mit $R_m = 0$ für Vergleichsrechnungen mit dem GSP zu verschiedenen Reichweiten. $\xi_0 = \frac{1}{2\left(\frac{1}{a_{\mathrm{st}}^2}\right)} = \frac{a_{\mathrm{st}}^2}{2}$. Notation: V_{MRP}=MRP(Potentialtiefe D_e, Exponent a_{st}, Minimaradius R_m, Koordinate r_{12})

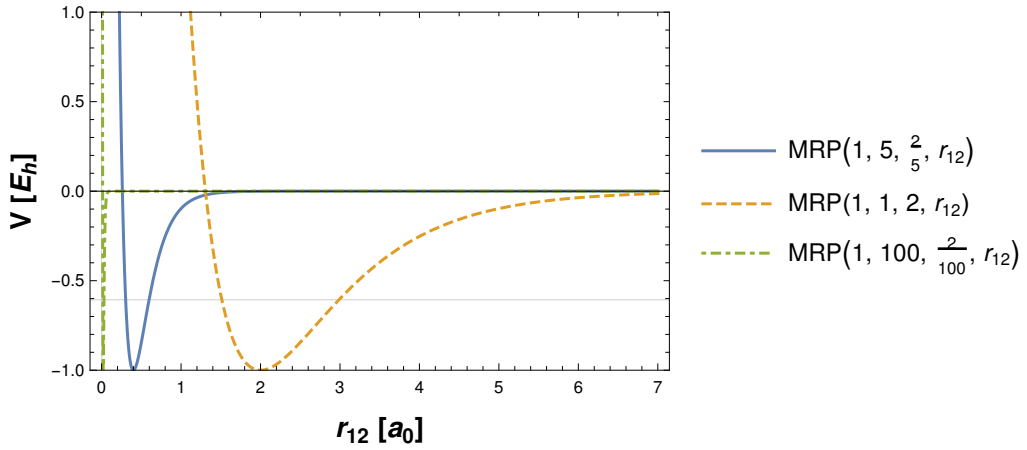


Abbildung 2.7 Verschiedene MRP für konstantes Maximum $V_{\mathrm{MRP}}^{\mathrm{max}} \approx 39.8\ E_{\mathrm{h}}$

Abbildung 2.7 veranschaulicht, wie die Reichweite bei konstant gehaltener Energieskala (V_{MRP}^{max} und D_e) variiert werden kann. Hier ist zudem der Fall dargestellt, dass V_{MRP}^{max} deutlich größer als D_e ist.

4.2.3.3 Jennard-Jones- und Coulomb-Potential (LJP)

Eine andere mathematische Grundlage zur Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen zwei Atomen bietet das Lennard-Jones-Potential [33]. Eine allgemeinere Version ist jedoch schon von Mie in [34] vorgestellt worden. Dieses verallgemeinerte LJP hat die Form

$$V_{12}(r_{12}) := V_{\mathrm{LJP}}(r_{12}) = \frac{A_{\mathrm{LJP}}}{r_{12}^{p_1}} + \frac{B_{\mathrm{LJP}}}{r_{12}^{p_2}}\ , \tag{2.92}$$

wobei p_1 und p_2 ganze Zahlen sind. Der erste Summand beschreibt üblicher Weise eine abstoßende Wechselwirkung mit einem positiven Koeffizienten A_{LJP}. Der B_{LJP}-Koeffizient ist dagegen meist negativ und kann unter anderem die anziehende Van-der-Waals Wechselwirkung mit einer inversen sechsten Potenz beschreiben. Eine solche typische Parameterwahl für homonukleare Atome ist

$$A_{\mathrm{LJP}} = D_e \cdot R_m^{12} \tag{2.93}$$
$$B_{\mathrm{LJP}} = -2D_e \cdot R_m^{6} \tag{2.94}$$
$$p_1 = 12 \tag{2.95}$$
$$p_2 = 6\ . \tag{2.96}$$

Dabei ist D_e die Potentialtiefe und R_m der Radius des Minimus. Entsprechend kann diese, auch (12,6)-LJP genannte, Version durch

$$V_{(12,6)\text{-LJP}}(r_{12}) = D_e \left[\left(\frac{R_m}{r_{12}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_m}{r_{12}} \right)^{6} \right] \tag{2.97}$$

kompakter angegeben werden. Abbildung 2.8 zeigt das (12,6)-LJP zu drei verschiedenen R_m, was unterschiedliche Reichweiten mit sich zieht. Im Gegensatz zum MRP ist das LJP eine rationale Funktion und ist bis auf den Pol im Ursprung oft numerisch stabiler. Der Vorteil der Implementierung der Gl. (2.92) ist, dass so auch artverwandte Probleme

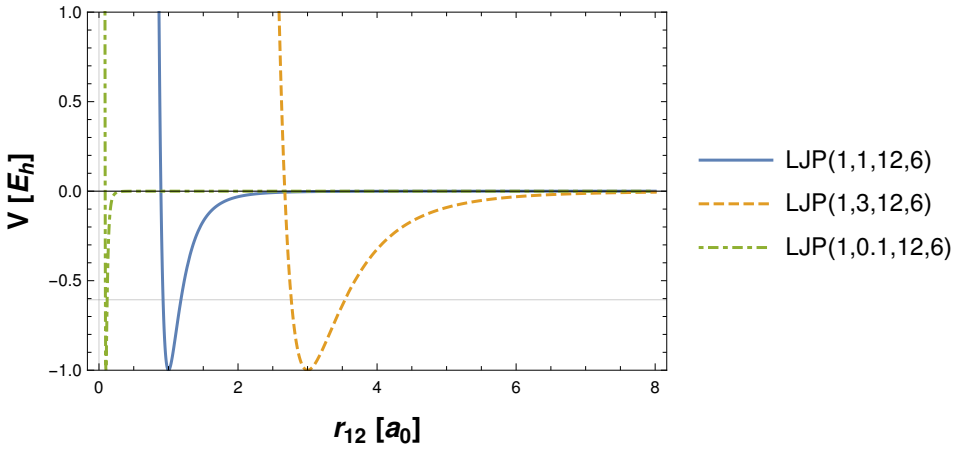


Abbildung 2.8 Veranschaulichung des (12,6)-LJP für verschiedene Parameter; Notation: V_{LJP}=LJP(Potentialtiefe D_e, Minimaradius R_m, Potenzen p_1, p_2)

behandelt werden können. Wird lediglich der anziehende Teil beibehalten und p_2 entsprechend gewählt, können so automatisch auch Coulomb-artige Wechselwirkungen benutzt werden. Für die Wechselwirkung zwischen Elektronen wird beispielsweise

$$A_{\mathrm{LJP}} = 0 \tag{2.98}$$
$$B_{\mathrm{LJP}} = Z_e = 1 \tag{2.99}$$
$$p_1 = 0 \tag{2.100}$$
$$p_2 = 1 \tag{2.101}$$

genutzt. Dieses Vorgehen wird später verwendet, um das Programm mithilfe von Elektronenstrukturrechnungen zu bestätigen, ohne wesentliche Änderungen im Code vorzunehmen. Das verallgemeinerte Lennard-Jones-Potential, was in der Literatur vereinzelt auch als Mie-Potential gefunden werden kann, wird auch über das S-Integral in den Algorithmus eingebettet. Es ergibt sich

$$\Pi_{2n+2}(\xi) = A_{\mathrm{LJP}} \cdot S(2n+2-p_1, 0, \xi) + B_{\mathrm{LJP}} \cdot S(2n+2-p_2, 0, \xi) \ , \tag{2.102}$$

wobei die Eingaben für das S-Integral Gl. (2.75) gegeben sind durch

$$a_{1,\mathrm{LJP}} = 2n+2-p_1 \tag{2.103}$$
$$a_{2,\mathrm{MRP}} = 2n+2-p_2 \tag{2.104}$$
$$b_{\mathrm{MRP}} = 0 \tag{2.105}$$
$$c_{\mathrm{MRP}} = \xi \ . \tag{2.106}$$

Auffällig ist, wenn p_1 oder p_2 kleiner als 2 werden sollten, wie es in der (12,6)-Form des LJP der Fall ist, dann ist das S-Integral nicht mehr konvergent. Für einen solchen Fall wird in [14] ein Renormierungsschema angegeben, welches in [15] für das LJP durchgeführt und implementiert worden ist. In der vorliegenden Arbeit kann aus Zeitgründen keine vollständige Studie über die physikalische Richtigkeit der Renormierung des Integrals über dem LJP durchgeführt werden.

5 Streulänge

Abschließend wird in diesem Kapitel eine Methode eingeführt, die es ermöglicht, physikalische Phänomene im ultrakalten Regime unterschiedlicher Wechselwirkungspotentiale

vergleichbarer zu machen. In üblichen Experimenten von ultrakalten Atomen befindet sich die Ausdehnung des Fallenpotentials auf einer anderen Größenordnung als die Reichweite des Wechselwirkungspotentials. Das auch schon diskutierte Multiskalenproblem des ultrakalten Regimes (siehe z.B. in [3]) hat den Vorteil, dass auch Konzepte der Streuphysik angewandt werden können.

Unter der Annahme, dass das Fallenpotential auf der Skala des Wechselwirkungspotentials vernachlässigt werden kann, ist es möglich, die Wechselwirkung der Teilchen als Streuprozess zu betrachten. Die folgende schematische Darstellung zeigt eine solche Konstellation.

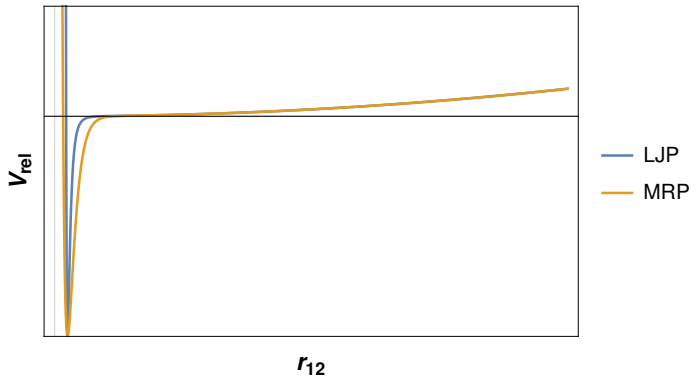


Abbildung 2.9 Schematische Illustrierung des Limes eines vernachlässigbaren Fallenpotentials auf der Skala des Wechselwirkungspotentials. Dargestellt ist der Anteil der Relativbewegung.

Nachdem die Falle vernachlässigt ist, hat der Relativanteil des Zweiteilchenproblems die Form eines eindimensionale Hamilton-Operators mit den Randbedingungen der Streutheorie. Die asymptotische Lösung für große r ist dort durch

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{2.107}$$

gegeben. Der erste Term beschreibt die einfallende ebene Welle, wogegen der zweite Term eine sphärisch am Potential gestreute Welle beschreibt. $f(\theta)$ ist die Streuamplitude, die über

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \tag{2.108}$$

mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt verbunden ist. Der Wirkungsquerschnitt ist die Schnittstelle zwischen Theorie und Experiment und kann zur Berechnung von Kollisions-/Reaktions- bzw. Verlustraten benutzt werden. In diesem Kontext reduziert sich die Lösung der Schrödinger-Gleichung auf die Beschreibung der Streuamplitude. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze, wie zum Beispiel die Born'sche Näherung oder die Partialwellenmethode. Letztere ist speziell für kleine Energien, wie sie bei ultrakalten Atomen vorhanden sind, am sinnvollsten. Hierbei wird der Winkelanteil der Wellenfunktion bzw. die Streuamplitude in Termen der Kugelflächenfunktionen bzw. Legendre-Polynomen entwickelt. Wie in vielen Lehrbüchern wie [35] beschrieben ist, führt diese Betrachtung unter Berücksichtigung des Abklingverhaltens des Potentials zu dem Ergebnis, dass sich asymptotisch lediglich eine Phasenverschiebung in der gestreuten Welle ausbildet. Diese Phasenverschiebung, auch Streuphase $\delta_\ell(k)$ genannt, ist abhängig von dem Grad der Entwicklung ℓ und dem Betrag des Wellenvektors $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, wobei E die Energie des

Teilchens ist. Für den Grenzfall von kleinen Teilchenenergien kann die Streuphase in einer Potenzreihe über k entwickelt werden

$$k \cdot \cot(\delta_\ell) = -\frac{1}{a_\ell} + \frac{1}{2} r_0^{(\ell)} k^2 + \mathcal{O}(k^3) \ . \tag{2.109}$$

Die 0. Ordnung der Entwicklung der Streuphase wird Streulänge a_ℓ genannt und der zweite Term effektive Reichweite $r_0^{(\ell)}$. Beide Parameter charakterisieren die Wirkung des Potentials auf die Wellenfunktion. Es kann gezeigt werden, dass für $k \to 0$, was gleichbedeutend mit $kr \ll 1$ ist, nur noch die $\ell = 0$ Terme eine Rolle spielen und die *s-Wellenstreulänge* dabei den totalen Wirkungsquerschnitt vollständig über

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi a_0^2 + \mathcal{O}(k^2) \tag{2.110}$$

beschreibt. Schon bei ultrakalten Gasen mit einer Temperatur von $T \approx 1\mu K$ kann nach [4] über die thermische Wellenlänge $\lambda_{\text{th}} = \hbar\sqrt{\frac{2\pi}{mk_BT}}$ gezeigt werden, dass $kr_0^{\text{vdW}} = \frac{2\pi r_0^{\text{vdW}}}{\lambda_{\text{th}}} \ll 1$ erfüllt ist. Hierbei beschreibt r_0^{vdW} die van-der-Waals Reichweite, die nach [36] für eine Reihe von Alkalidimeren im Bereich bis 100 au liegt. Speziell für das ^{7}Li^{7}Li System kann ungefähr 30 au gefunden werden. Wie in Tabelle 2.2 zu sehen ist, liegen in diesem Fall drei Größenordnungen zwischen der Längenskala der Falle und der Wechselwirkung. Um den Bohr-Radius nicht mit der s-Wellenstreulänge zu verwechseln, wird letztere von nun an mit a_s beschrieben[3].

Die Streulänge a_s charakterisiert damit die Wirkung des Potentials im ultrakalten Regime auf das Zweiteilchensystem. Besonders in der MFT und im Experiment wird von dieser Beobachtung Gebrauch gemacht. Bei Verwendung des δ-Pseudopotentials ist die Streulänge der einzige freie Parameter, der die Stärke der Wechselwirkung angibt. Im Experiment kann durch Anlegen eines magnetischen Feldes der Zeeman-Effekt ausgenutzt und mithilfe von magnetischen Feshbach-Resonanzen die effektive Streulänge beliebig variiert werden. Hier findet ein Vielkanalprozess statt, bei dem verschiedene Spinzustände koppeln. In [37] ist dargestellt, dass es gerechtfertigt ist, dieses Vielkanalproblem auf ein Einkanalmodell zu reduzieren, und nur einen Parameter des Wechselwirkungspotentials zu manipulieren, um die Streulänge anzupassen. Damit ist von außen die Manipulation der inneren Wechselwirkung der ultrakalten Gase möglich. Da nicht nur eine einzelne Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.1), sondern ein ganzes Spektrum zu unterschiedlichen Potentialkonfigurationen von Interesse ist, wird oft das Energiespektrum in Abhängigkeit der (inversen) Streulänge angegeben (siehe z. B. [5],[38] oder [4] Seite 117ff). In dieser Arbeit wird bei der Berechnung eines Energiespektrums die Potentialtiefe des betrachteten Potentials derart verändert, dass die Streulänge beliebige Werte annimmt. Am Beispiel des GSPs wird im Folgenden die Berechnungsmethode der Übersetzung zwischen Potentialtiefe und Streulänge erläutert. Ein analoges Vorgehen ist auch in der Doktorarbeit von S. Sala [4] benutzt worden. Im Anschluss können seine Berechnungen der Streulänge des GSPs überprüft werden.

Um die Streulänge eines Potentials zu fixierten Parametern zu berechnen, wird die Schrödinger-Gleichung der skalierten radialen Wellenfunktion $u_\ell(r) = rR_\ell(r)$ in Einheiten des relativen harmonischen Oszillators ($d_{\text{ho}}^{\text{rel}}$) betrachtet[4]. Für weitere Informationen siehe Anhang G. Da lediglich der reine s-Wellencharakter beitragen soll, wird die Energie des

[3] Weiterhin wird im Folgenden nur noch *Streulänge* für a_s benutzt und damit immer nur auf die $\ell = 0$ Komponente referiert.

[4] Im Kontext der ultrakalten Atome wird ein Streuprozess relativ zwischen zwei Teilchen betrachtet, daher wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass $r = r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ in diesem Fall gilt.

streuenden Teilchenpaars E gleich Null gesetzt, was dem Grenzfall für $k \to 0$ entspricht,

$$-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u_0(r_{12}) + V_{12}(r)u_0(r) = 0 \ . \tag{2.111}$$

Dabei ist bekannt, dass sich $u_0(r)$ asymptotisch gemäß

$$u_0(r) \propto \left(1 - \frac{r}{a_s}\right) \tag{2.112}$$

verhält, und damit a_s der Schnittpunkt der Asymptote der skalierten Wellenfunktion mit der r-Achse ist. Eine Visualisierung ist in Abb. 2.10 dargestellt.

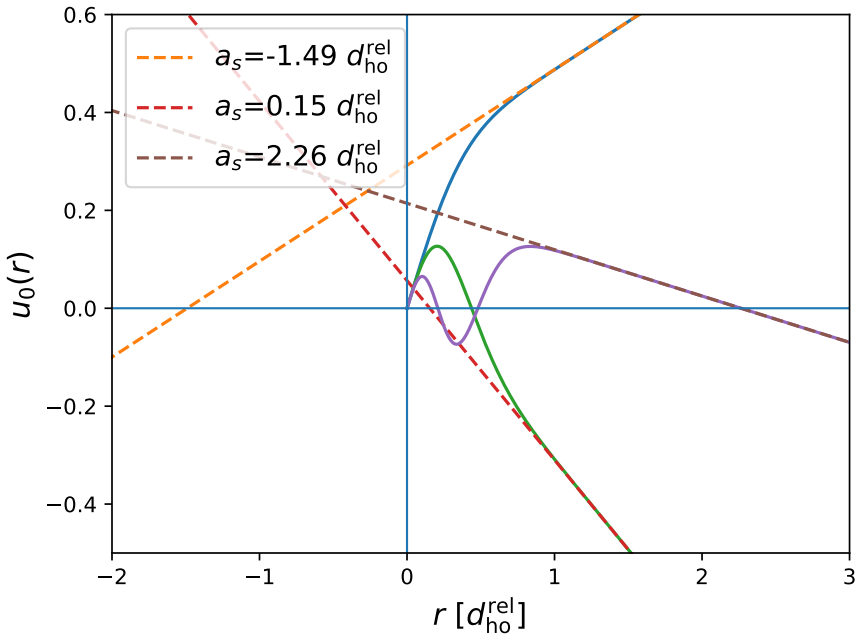


Abbildung 2.10 Visualisierung der Berechnung der Streulänge am Beispiel des GSP mit $\xi_0 = 5\ \frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2}$ und $V_0 = \{5, 33, 120\}\ E_{\mathrm{ho}}$.

Hierbei sei darauf hingewiesen, dass der Schnittpunkt der Asymptote alle Werte $a_s \in (-\infty, \infty)$ annehmen kann. Der Übergang von $-\infty$ zu $+\infty$ findet genau dann statt, wenn das Wechselwirkungspotential einen neuen gebundenen Zustand zulässt. Dieses Verhalten kann auch sehr gut in Abb. 2.10 an der Anzahl der Nullstellen von $u_0(r)$ beobachtet werden. Die blau dargestellte Wellenfunktion gehört zum GSP, das noch keinen gebunden Zustand zulässt ($V_0 = 5\ E_{\mathrm{ho}}$); die Grüne hat einen gebundenen Zustand und die Lilafarbene drei.

Um die Asymptote zu bestimmen, wird die Schrödinger-Gleichung (2.111) gelöst. Dabei wird die Randbedingung $u_0(0) = 0$ vorausgesetzt. $u_0'(0)$ kann beliebig gewählt werden, da die Asymptote unabhängig dieser zweiten Randbedingung ist. In den durchgeführten Rechnungen ist $u_0'(0) = 1$ gesetzt worden. Weiterhin wird Gl. (2.111) durch die Substitution $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}u_0 = y_0$ und $u_0 = y_1$ in ein zweidimensionales Differenzialgleichungssystem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2V_{12}(r) \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \end{pmatrix} \tag{2.113}$$

überführt. Dieses kann anschließend durch ein Standard-DGL-Löser berechnet werden. Die Implementierung ist in dieser Arbeit in dem Programm `scat_length` umgesetzt worden, wobei aus der frei verfügbaren FORTRAN Bibliothek ODEPACK [39] die Routine DLSODE benutzt worden ist, um das DGS zu lösen. Innerhalb von `scat_length` wird die Konvergenz von y_0 betrachtet und die Asymptote mit dem sich auf DP nicht mehr veränderten Anstieg $(y_0)_{\text{konv.}}$ berechnet.

Für die Längeneinheit des harmonischen Oszillators der Relativbewegung im homonuklearen Fall ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von $d_{\text{ho}}^{\text{rel}} = \sqrt{2}\, d_{\text{ho}}$. Der Umrechnungsfaktor $\sqrt{2} \approx 1.41$ bedeutet, dass die ho-rel Einheiten gegenüber den ho Einheiten gestreckt sind. Daher muss das äquivalente Potential in ho Einheiten breiter sein, also einen kleineren Exponenten besitzen. Entsprechend skaliert der freie Parameter ξ_0 des Wechselwirkungspotentials (GSP) mit einen Faktor von 2. In der Abb. 2.11 sind zwei weitere Beispiele zur Berechnung der Streulänge gegeben, wobei zusätzlich das Potential zur Orientierung eingezeichnet ist. Hier wird für das $\xi_0 = 5\ \frac{1}{(d_{\text{ho}})^2}$ Potential in ho Einheiten die entsprechende $\xi_0 = 10\ \frac{1}{(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^2}$ Berechnung durchgeführt.

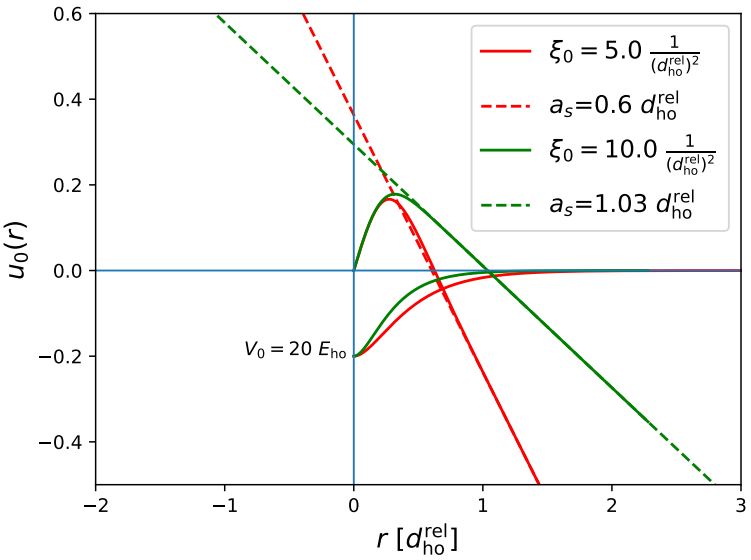
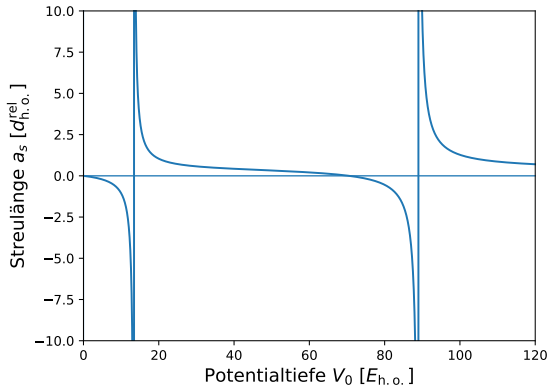


Abbildung 2.11 Visualisierung der Berechnung der Streulänge am Beispiel des GSP mit $\xi_0 = \{5, 10\}\ \frac{1}{(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^2}$ und $V_0 = 20\ E_{\text{ho}}$. Das $\xi_0 = 10\ \frac{1}{(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^2}$ Beispiel (grün) entspricht einer Berechnung mit $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$.

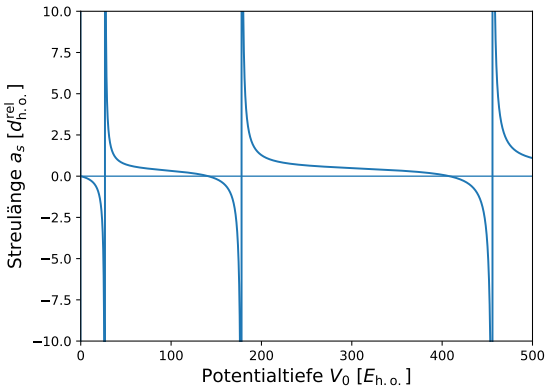
So kann unter der Annahme, dass in der Doktorarbeit [4] Abb. 11.3 der Exponent des Potentials in d_{ho}^{-2} anstatt $(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^{-2}$ angegeben ist, die Validität der Berechnungsmethode durch Abb. 2.12 bestätigt werden[5]. Weiterhin ist in den Abbildungen 2.12 zu beobachten, dass a_s nicht bijektiv ist und für eine eineindeutige Übersetzung $a_s(V_0)$ ein Bereich

[5] In [4] sind z.T. missverständliche Verweise zwischen den Kapiteln vorhanden, wodurch nicht immer klar ist, welche Einheiten basierend auf welchen DGL tatsächlich verwendet werden. Weiterhin scheint im Text die Lage der Pole leicht verschoben niedergeschrieben worden zu sein. Ein rein numerischer Abgleich durch eine Digitalisierung zeigt bei Abb. 11.3 zum einen, dass die Lage der Pole aus Abb. 2.12 bestätigt wird und zum anderen jedoch ein zusätzlicher Faktor $\sqrt{2}$ für a_s vorhanden ist. Der zusätzliche Faktor scheint in späteren Berechnungen der Streulänge, für die Spektren keine Rolle mehr zu spielen. Aus der korrekten Lage der Pole und Nullstellen wird geschlossen, dass der richtige numerische Wert mit $\xi_0' = 20$ gefunden worden ist (siehe Anhang G).

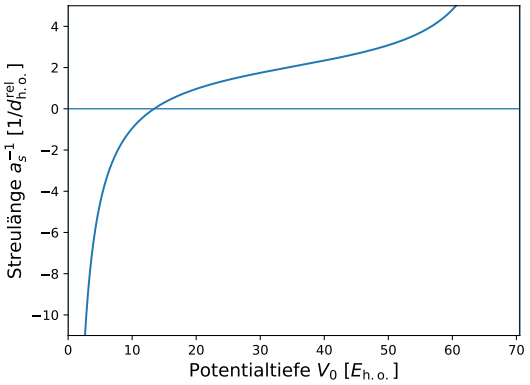
gewählt werden muss. Hier gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann ein Bereich zwischen zwei Nullstellen gewählt werden. Dieser hat allerdings einen Pol, bei dem sich die Anzahl an Knoten in der Wellenfunktion ändert. Die Alternative ist ein Bereich zwischen zwei Polen, hier bleibt die Anzahl der Knoten konstant. Eine genaue Diskussion kann in der Veröffentlichung [37] gefunden werden. Basierend auf der Wahl von S. Sala wird auch in dieser Arbeit der Bereich um den ersten Pol von $a_s = 0$ bis zur ersten Nullstelle von a_s bei ca. 70.54 E_{ho} in 2.12(a) gewählt. Die Ermittlung der richtigen Nullstelle ist automatisiert. Innerhalb dieses Bereiches geht das Wechselwirkungspotential von keinem zu einem unterstützten gebundenen Zustand über. Mehr dazu in der Analyse des Spektrums in Kapitel 3.



(a) $\xi_0 = 10\ \frac{1}{(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^2} = 5\ \frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$



(b) $\xi_0 = 20\ \frac{1}{(d_{\text{ho}}^{\text{rel}})^2} = 10\frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$ zum Vergleich mit Abb. 11.3 aus [4]



(c) Inverse Streulänge für $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$

Abbildung 2.12 Streulänge des GSPs in Abhängigkeit der Potentialtiefe bei konstantem ξ_0. **(a)** Beispiel der $a_s(V_0)$ Beziehung des GSPs **(b)** Reproduzierte $a_s(V_0)$ Beziehung des GSPs aus [4]. **(c)** $a_s^{-1}(V_0)$ Beziehung von (a)

Kapitel 3

Numerik

1 Implementierung

Nachdem im Kapitel 2 die Grundlage der mathematischen Methode dargelegt ist, folgt nun eine Erläuterung der zwei ersten Ebenen des implementierten Programms zur Lösung des Zweiteilchenproblems. Als Zielstellung gelten die Energiespektren (Energie gegen Streulänge aufgetragen) aus [4] (Abschnitt 11) zu unterschiedlichen Wechselwirkungspotentialen, weshalb die oberste Ebene für die Berechnung der Datenpunkte eines Spektrums verantwortlich ist. Diese Ebene, das Hauptprogramm, wird `CIspectrum` genannt. In der zweiten Ebene wird die CI-Rechnung aufgerufen, die auch einzeln gestartet werden kann, wenn kein Spektrum gefordert ist. Das Programm der zweiten Ebene wird `FCIgto` (Full CI mit GTOs) benannt. Beide Programme müssen über ein bash-Skript kompiliert und mit den benötigten Pfaden initialisiert und gestartet werden. Es gibt fünf Eingabedateien, die das physikalische System und die Rahmenbedingung der CI-Rechnung (für `FCIgto`) bestimmen:

- `basis`: Hier werden die Parameter der GTO-Basis festgelegt: Anzahl, Koordinatensystem (kartesisch, sphärisch), Quantenzahlen, Exponenten und ggf. Zentren,
- `environment`: Hier wird das Fallenpotential und deren Parameter gewählt: Harmonischer Oszillator, Coulomb-artig, ect.,
- `general`: Hier werden methodische Parameter gesetzt: temporäre Speicherung von Matrixelementen, Systemdimension[1], Diagonalisierungsmethode, Truncation-Toleranz,
- `interaction`: Hier wird das Wechselwirkungspotential spezifiziert: Name, Optionen, (physikalische) Parameter,
- `particles`: Hier werden die Eigenschaften der Teilchen festgelegt: Teilchenart (Boson/Fermion), Spin-Zustand (Singulett/Triplett), Massen.

Für `CIspectrum` existiert eine weitere Eingabedatei, die festlegt, welcher Parameter aus den FCI-Eingabedateien variiert werden soll. Hierbei ist es nicht nur möglich, das Wechselwirkungspotential zu variieren, sondern an sich auch jeden anderen Parameter. Gegebenenfalls müssen lediglich die Routinen `set_varpar` und `get_varpar` angepasst werden.

Das Programm hat folgende vereinfachte Ordnerstruktur:

[1] Die Systemdimension ist bisher auf 3 festgelegt.

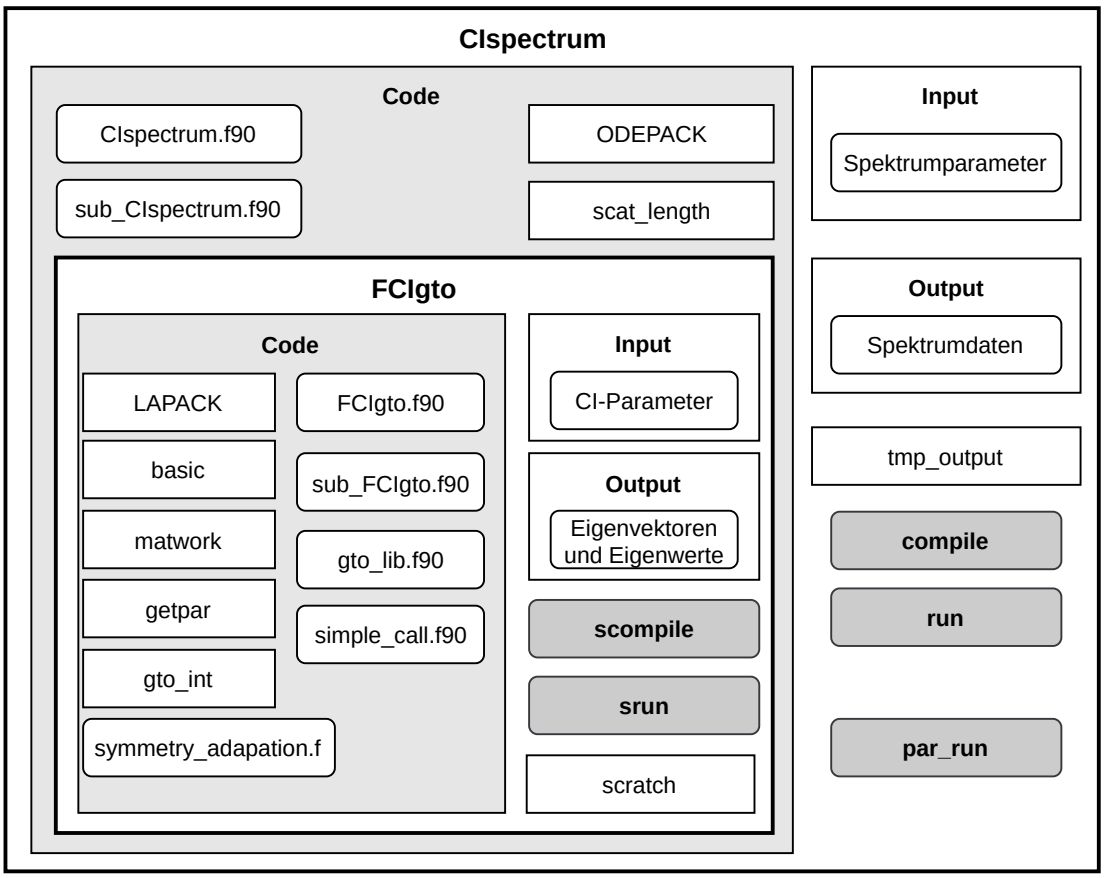


Abbildung 3.1 Ordnerstruktur des Hauptprogramms `CIspectrum` und `FCIgto`; runde Ecken kennzeichnen Dateien

Anmerkungen:

- `tmp_output`: Innerhalb dieses Ordners wird zur Laufzeit eine Ausgabedatei geschrieben, die am Ende einer Rechnung ohne Fehlermeldungen wieder gelöscht wird. Es dient bei sehr langen Berechnungen als Absicherung vor eventuellen Unterbrechungen, damit die bis dahin gewonnenen Daten nicht verloren gehen. Weiterhin können so auch schon zur Laufzeit Zwischenergebnisse ausgelesen und ggf. graphisch dargestellt werden.

- `ODEPACK` ist eine frei verfügbare FORTRAN-Bibliothek zum Lösen von Differenzialgleichungen (siehe [39]).

- `scat_length` ist ein kleineres selbstgeschriebenes Programm, dass mithilfe von ODEPACK die Streulänge eines gegebenen Potentials ausrechnet.

- `CIspectrum.f90` ist das Hauptprogramm zur Berechnung des Spektrums.

- `sub_CIspectrum.f90` beinhaltet alle von `CIspectrum.f90` benötigten Subroutinen, wie auch `set_varpar` und `get_varpar`.

- `scratch`: Hier können temporär Matrizen gespeichert werden, um abermalige Berechnungen im Rahmen der Generierung des Spektrums zu sparen.

- `LAPACK` ist eine FORTRAN-Bibliothek zum Lösen von Problemen der Linearen Algebra wie Eigenwertprobleme. Es werden die Funktionen DSYGV und DSYEV benutzt.

- `basic` beinhaltet ein FORTRAN Modul mit sehr fundamentalen rechnerspezifischen Konstanten.
- `matwork` stellt eine Sammlung von Funktionen zur Manipulation, formatierten Ausgabe und Speicherung von Matrizen dar.
- `getpar` ist eine Sammlung von arbeitsgruppeneigenen Routinen zum Lesen von Eingabedateien in FORTRAN.
- `gto_int` ist das in der Bachelorarbeit [15] implementierte Programm zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale mithilfe des Algorithmus [14] .
- `FCIgto.f90` ist das Hauptprogramm der CI-Rechnung.
- `sub_FCIgto.f90` beinhaltet alle Routinen, die `FCIgto.f90` benötigt. Zusätzlich werden hier alle Variablen und Zwischenergebnisse im Speicher gehalten, sodass zwischen einzelnen Spektrenpunkten möglichst wenig Dateien geöffnet oder geschlossen werden müssen.
- `gto_lib.f90` fasst alle Funktionen zur Berechnung der Matrixelemente mit GTOs zusammen, insbesondere der Einteilchenintegrale.
- `symmetry_adaption.f` ist ein Set an Funktionen, um Konfigurationen sphärischer Basisfunktionen bzgl. ihrer Symmetrieeigenschaften zu filtern, also die Anzahl der Konfiguration zu reduzieren, und unnötige Berechnungen zu sparen. Beispielweise wird hieraus `threej` in `sub_FCIgto.f90` genutzt. Ein symmetrischer Grundzustand kann z.B. mit der $L = 0$ und $M = 0$ Einstellung berechnet werden. Andere Symmetrien wie $L = 1, M = 0$ tragen hier nicht bei. Jedoch erscheinen dann diese anderen Symmetrien auch nicht mehr in den höheren Zuständen.
- `simple_call.f90` ersetzt `CIspectrum` im Falle eines einzelnen Aufrufs der CI-Rechnung.

Im Anhang C sind die bash-Skripte `compile` und `run` gegeben. Im Folgenden werden die Programmablaufpläne der wichtigsten Teile des Programms erläutert.

1.1 Programme `CIspectrum` und `FCIgto`

In Abb. 3.2 ist der Programmablaufplan von `CIspectrum` dargestellt. Wichtig hierbei zu erwähnen ist, dass die CI-Parameter direkt aus den `FCIgto`-Eingabedateien gelesen werden. Das erneute Einlesen dieser sowie eine repetitive Initialisierung der mathematischen Konstanten wird in `FCIgto` vermieden. Weiterhin wird während des Transfers der `FCIgto`-Ergebnisse die oben erwähnte temporäre Datei in `tmp_output` geschrieben. Nachdem die Streulänge des Potentials für den festgelegten Bereich des Variationsparameters berechnet worden ist, wird die Anzahl der Spektrenpunkte auf die auf den ersten Ast der inversen Streulänge befindlichen Punkte reduziert. Die Streulänge selber durchläuft dabei einen Pol, bis sie wieder eine Nullstelle erreicht. Dabei fällt (im Regelfall) ein Fallenzustand in einen durch das veränderte Wechselwirkungspotential neu zugänglichen Bindungszustand. Mehr zur physikalischen Interpretation der Berechnungen ist im Abschnitt zu den Ergebnissen zu finden.

Die Ergebnisse der `CIspectrum`-Berechnung, die Spektrumdaten, werden formatiert und tabelliert in einer Textdatei gespeichert, die sehr einfach von anderen Programmen weiter benutzt werden kann. In der ersten Spalte befinden sich die Werte des Variationsparameters, also im Regelfall die gewählte Veränderliche des Wechselwirkungspotentials.

In der zweiten Spalte, soweit gefordert, wird die entsprechende inverse Streulänge geschrieben. Ab der zweiten bzw. dritten Spalte sind die ersten 28 Eigenwerte (z. B. 1 s-,6 p-,21 d-Orbitale), sprich Energien, des Systems zu finden. Die Anzahl der Eigenwerte ist in `sub_CIspectrum.f90` festgelegt und kann geändert werden.

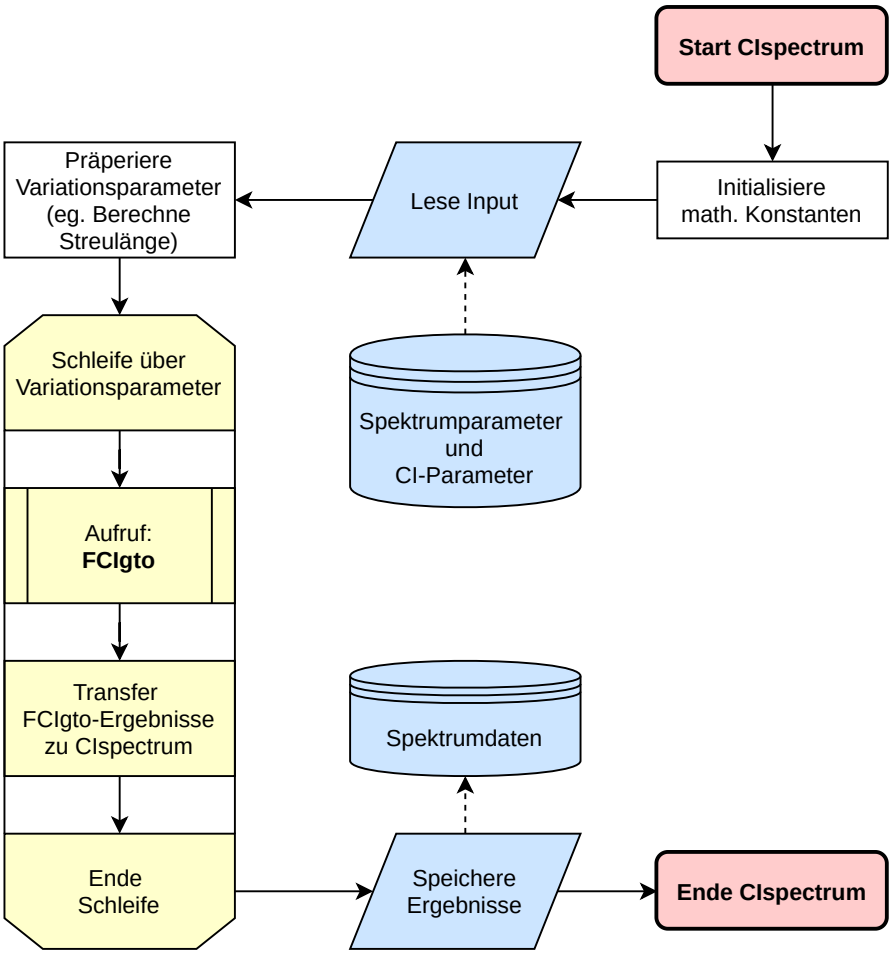


Abbildung 3.2 Programmablaufplan von `CIspectrum` zur automatisierten Berechnung eines Energiespektrums

Die CI-Rechnung durch `FCIgto` läuft sehr nah an der theoretischen Beschreibung im vorhergehenden Kapitel. In Abb. 3.3 ist ein Programmablaufplan gegeben, der die Prozedur noch einmal graphisch darstellt und einige Verweise zwischen den Subprogrammen und den Gleichungen herstellt.

Während für die Matrixelemente des Überlapps $\mathbf{S}$, der kinetischen Energie $\mathbf{T}$ und der potentiellen Energie (Fallenpotential) $\mathbf{V}_{\mathrm{T}}$ die Berechnungsroutinen direkt in `gto_lib` liegen, wird die Berechnung der Matrixelemente des Wechselwirkungspotentials auf `gto_int` umgeleitet. Die Koordinatentransformation aus Gl. (2.57) wird gegebenenfalls in `gto_int` in der Routine `sGTO_int` durchgeführt. Bei einer Spektrumsberechnung kann ausgewählt werden, dass nicht veränderliche Matrizen, wie $\mathbf{T}$, falls die Massen konstant gehalten werden, nicht erneut berechnet werden müssen, sondern nach der ersten Berechnung in `scratch` unformatiert gespeichert und im Anschluss neu eingelesen werden. Hier kann zusätzlich über eine mögliche Erweiterung bzw. Modifikation nachgedacht werden. Der Schritt der Speicherung und des Auslesens ist nicht zwangsläufig nötig. Es könnte ausreichen, die Matrizen lediglich im Arbeitsspeicher zu haben. Vorteil der harten Speicherung ist ein einfacherer Zugang für Analysen der Bestandteile der Hamilton-Matrix nach Abschluss der Berechnung für Fehlersuchen.

Wie im Abschnitt zu den Tests des Programms noch gezeigt wird, nehmen die Einteilchenintegrale inklusive der dazugehörigen Prozeduren der Matrizen keinen signifikanten Anteil der Rechenzeit in Anspruch. Über 80% der Laufzeit verbringt das Programm innerhalb von `gto_int`.

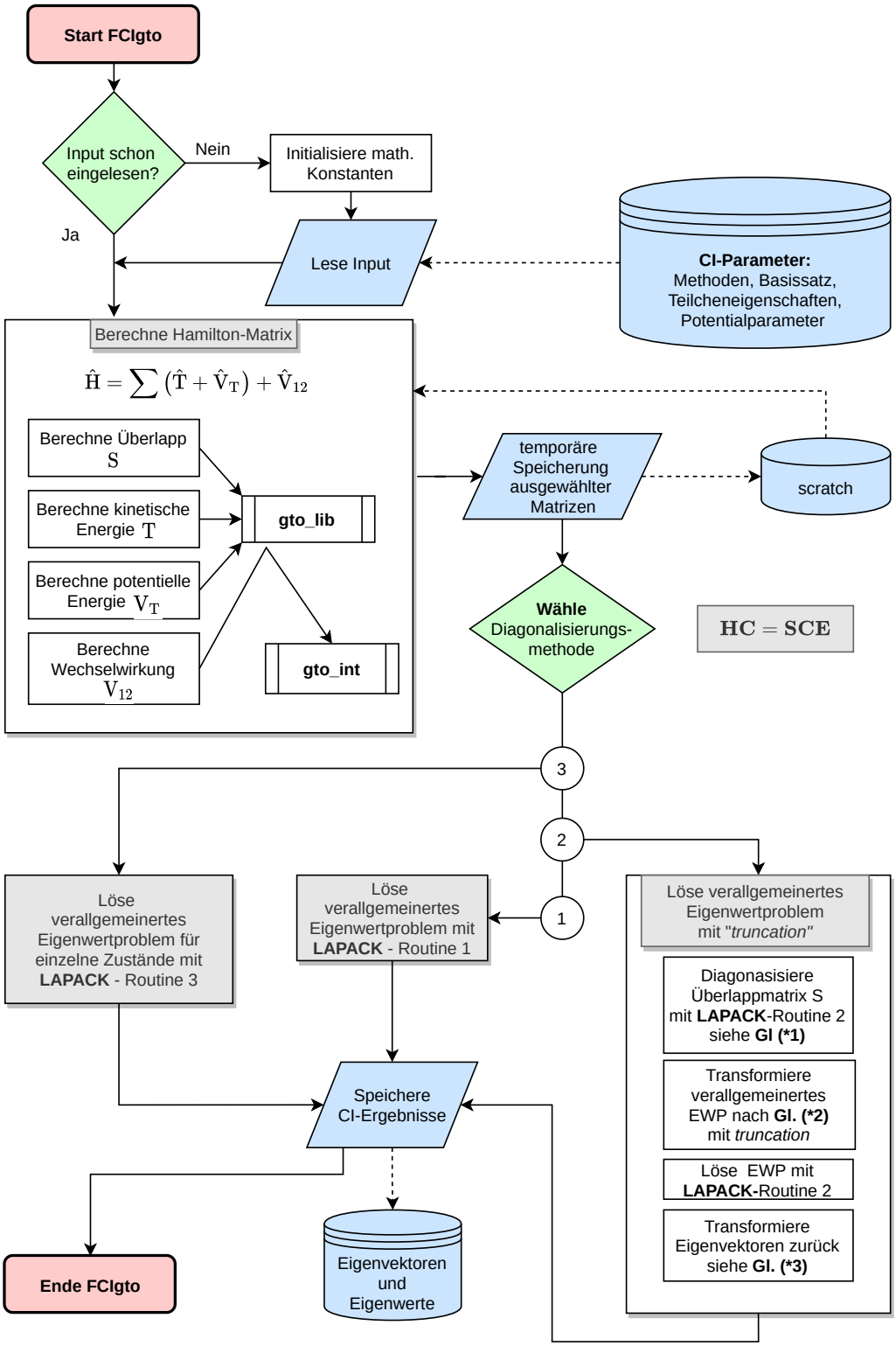


Abbildung 3.3 Programmablaufplan von `FCIgto` zur CI-Rechnung von Zweiteilchenproblemen mit GTOs; Verweise: Gl.(*1→2.32,2.34), Gl.(*2→2.35), Gl. (*3→2.36), LAPACK-Routine 1 → DSYGV, LAPACK-Routine 2 → DSYEV, LAPACK-Routine 3 → DSYGVX

1.2 Unterprogramm `gto_int`

Das Wechselwirkungsintegral wird durch `gto_int` berechnet. Nachdem in [15] der Algorithmus [14] um den $Q = 0$ Fall erweitert worden ist, ist nun folgender Programmablauf entwickelt worden:

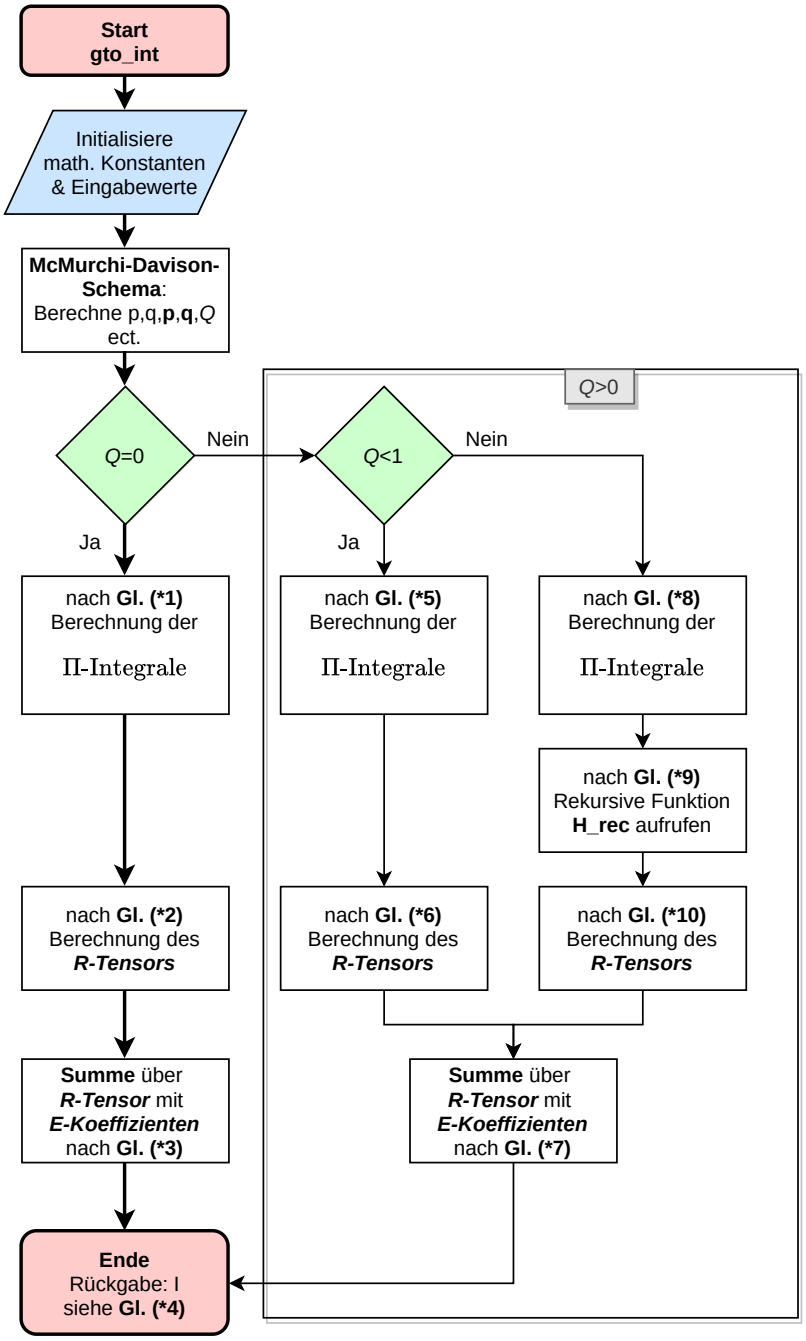


Abbildung 3.4 Programmablaufplan von `gto_int` zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale; Verweise: Gl. (*1→2.72), Gl. (*2→2.69), Gl. (*3→2.65-2.68), bei sphärischen GTOs Rückgabe an Gl. (4*→2.57), Verweise im Anhang:

Hierbei ist wichtig zu erwähnen, dass fast alle zu berechnenden Koeffizienten auf die entsprechenden Fälle optimiert worden sind und dadurch der Fall $Q = 0$, der im Rahmen dieser Arbeit nur auftritt, da sGTOs verwendet werden, auch eine kürzere Laufzeit hat. Bei der Berechnung der Π-Integrale kann im Vorfeld ermittelt werden, wie viele und welche Integrale benötigt werden, sodass innerhalb des Berechnungsblocks alle Integrale hintereinander berechnet werden können und in einem Vektor gespeichert werden.

Zwei Vorteile ergeben sich daraus. Zum einen müssen für die verschiedenen Elemente im R-Tensor keine Integrale mehrfach ausgerechnet werden und zum anderen können, wie später im Berechnungsschema zu Tricomis konfluenter hypergeometrischer Funktion noch gezeigt wird, Zwischenergebnisse vorhergehender Integrale wiederverwendet werden, um Rechenzeit zu sparen. Eine Ausnahme bezüglich der Π-Integrale besteht im $Q < 1$ Fall, da hier Konvergenz einer Reihe erreicht werden muss und diese nicht vorhergesagt werden kann.

1.3 Mathematische Funktionen

Im Rahmen der Wechselwirkungsintegrale sind eine Reihe von speziellen mathematischen Funktionen nötig, um die erforderliche Präzision zu erreichen. Ziel der im Folgenden eingeführten Funktionen ist es, das oben erwähnte S-Integral Gl. (2.75) zu berechnen. Bevor dieses im Detail erläutert wird, sollen Tricomis und Kummers konfluente hypergeometrische Funktionen U und M betrachtet werden. Diese gehen direkt in die Berechnung des S-Integrals ein. Abschließend in diesem Abschnitt werden einige Standardfunktionen wie der Binominalkoeffizient und die Fakultät hinsichtlich ihrer Laufzeit und Genauigkeit im Rahmen der hier benutzten Anwendung optimiert. Die Analysen zur Genauigkeit werden mithilfe von MATHEMATICA-12.0 [40] durchgeführt und graphisch dargestellt. Die Laufzeit kann direkt in einem kleinen FORTRAN-Programm bestimmt werden, wobei die jeweilige Funktion 10.000 mal aufgerufen und darüber die Zeit gemessen worden ist. Das Messergebnis wird wieder durch 10.000 geteilt und so eine mittlere Laufzeit ermittelt. Der relative Fehler einer Größe ist durch

$$\Delta_r := \left| \frac{X_{\text{FORTRAN}} - X_{\text{MATHEMATICA}}}{X_{\text{MATHEMATICA}}} \right| \tag{3.1}$$

definiert. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass auch MATHEMATICA numerische Grenzen aufweist und diese die Genauigkeitstests nicht beeinflussen. MATHEMATICA bietet die Möglichkeit, die während der Berechnungen verwendete Rechnergenauigkeit zu erhöhen. Dafür sind die Methoden `WorkingPrecision` und `N` benutzt worden, wobei versucht wird, die Parameter derart zu erhöhen, dass keine Änderungen des relativen Fehlers Gl. (3.1) mehr zu beobachten ist. Es müssen je nach getesteter Funktion Fließkommazahlen bis 100 Nachkommastellen benutzt werden (eq. `N[ ..., 100]`). Diese hohe Genauigkeit scheint deutlich übertrieben zu sein, jedoch verwendet MATHEMATICA einige algebraische Repräsentationen, die für gewisse Funktionswerte starke Subtraktionsfehler erzeugen. Es kann aus Zeitgründen keine bessere Lösung bei der Verwendung von MATHEMATICA gefunden werden. In anderen Programmiersprachen mit großen Bibliotheken wie PYTHON, können ähnliche Probleme beobachtet werden, nur mit dem Unterschied, dass die Rechnergenauigkeit nicht einfach erhört werden kann. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, sind die FORTAN-Implementierungen bis zu einigen Größenordnungen schneller als alle gefundenen Vergleichsprogramme aus unterschiedlichen Programmiersprachen.

1.3.1 Kummers Funktion – `con_hyp_geo_M`

Kummers konfluente hypermetrische Funktion M, im Programm mit `con_hyp_geo_M` bezeichnet, ist definiert als

$$M(a, b, z) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n \cdot z^n}{(b)_n \cdot n!} \ , \tag{3.2}$$

wobei $(\cdot)_n$ das Pochhammer-Symbol darstellt, siehe [41]. Sie ist eine verallgemeinerte Lösungsfunktion zu einem Typus von Differenzialgleichungen, auch Kummers Differenzialgleichung genannt. Als Spezialfall kann einfach gezeigt werden, dass $M(a, a, z) = e^z$ gilt. Ist $a > b$, so wächst die Funktion schneller als die Exponentialfunktion bzw. langsamer für $b > a$. Ist z groß genug, so nähert sie sich der Exponentialfunktion wieder an (siehe Abb. 3.5). In [42] kann eine Grenzwertfunktion für sehr große z gefunden werden, wobei im Rahmen dieses Programms, welches momentan nur in doppelte Genauigkeit (engl. *double precision*, kurz DP) programmiert worden ist, solche Bereiche kaum erreicht werden können.

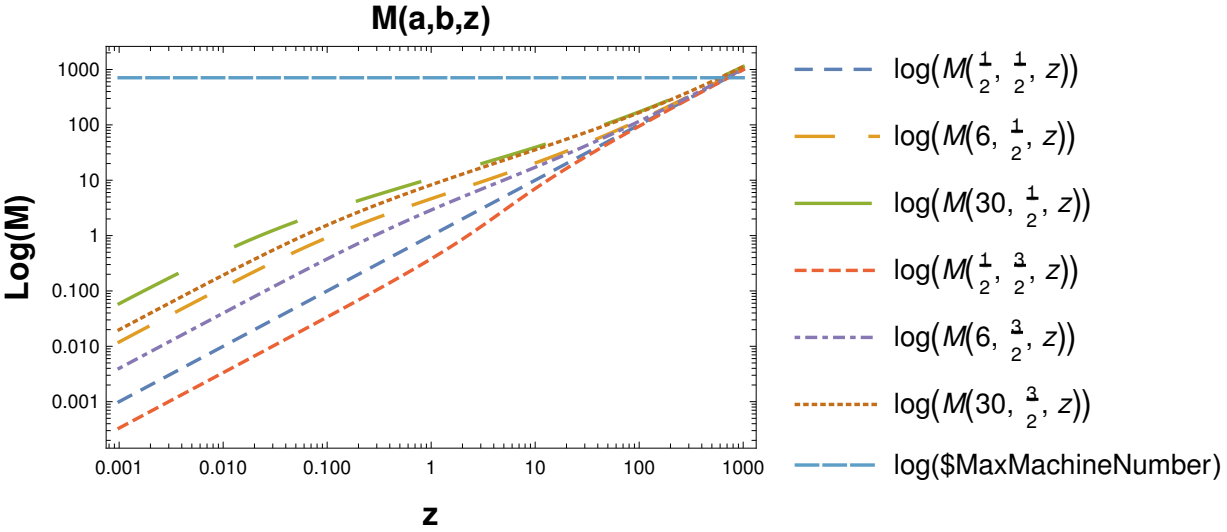


Abbildung 3.5 Logarithmierte Kummers konfluente hypergeometrische Funktion M in doppellogarithmischer Darstellung zu einer Auswahl an relevanten Parametern. `$MaxMachinNumber` stellt die größte Zahl bei doppelter Genauigkeit in MATHEMATICA-12.0 dar.

Die Auswahl der in diesem Abschnitt benutzten Parameter zum Testen der Genauigkeit sowie zur Darstellung (siehe in Abb. 3.5) basiert auf den spezifischen Anwendungsbereichen zur Berechnung des S-Integrals im Kontext des Algorithmus [14] und wird im Laufe der Diskussion zum S-Integral noch einmal aufgenommen.

In der Definition Gl. (3.2) ist M in einer Reihendarstellung angegeben. In [42] kann gefunden werden, dass $M(a, b, z)$ eine konvergente Reihe ist, solange sowohl a als auch b nicht negative ganze Zahlen sind ($a, b \notin -\mathbb{N} \Rightarrow M$ konv.). Im Rahmen dieser Arbeit bleiben beide Parameter positiv, sodass sich nicht mehr die Frage stellt ob, sondern wann die Reihe zu einer DP genauem Ergebnis konvergiert. Um das Konvergenzverhalten dieser Reihendarstellung genauer zu untersuchen, soll nun die Partialsumme

$$M(a, b, z) = \lim_{k\to\infty} M_k(a, b, z) \tag{3.3}$$

$$M_k(a, b, z) := \sum_{n=0}^{k} Z_n(a, b, z) = \sum_{n=0}^{k} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!} \ , \tag{3.4}$$

die normierte Partialsumme sowie die normierten Summanden

$$m_k = \frac{M_k(a, b, z)}{M(a, b, z)} \tag{3.5}$$

$$s_n = \frac{Z_n(a, b, z)}{M(a, b, z)} = \frac{1}{M(a, b, z)} \cdot \left(\frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!} \right) \ , \tag{3.6}$$

betrachtet werden. Wird der Grenzwert für $k \to \infty$ ausgeführt, so ist einfach zu sehen, dass

$$1 = \lim_{k\to\infty} m_k(a,b,z) = \lim_{k\to\infty} \sum_{n=0}^{k} s_n(a,b,z) \tag{3.7}$$

gilt. Abbildung 3.6 zeigt das Verhalten der Summanden und Partialsummen für zwei Beispiele von Parametern. Zu sehen sind die relativen Anteile der Summanden (s_n) am Ergebniswert. Relevante Terme sind nur solche, die größer als die Maschinengenauigkeit ($eps = 2^{-52} \approx 2.22 \cdot 10^{-16}$) sind, da sie sonst nicht die signifikanten Stellen des Ergebnisses beeinflussen. Es wird deutlich, dass nicht alle Summanden beitragen und die Summe nach einem genügend großem n konvergiert. Dieses steigt jedoch für größere z zunehmend an, da sich nicht nur das Maximum der Verteilung nach rechts verschiebt, sondern sich die Verteilung auch verbreitert. Die Lage des Maximums ($n_{\max}$) kann annähernd linear

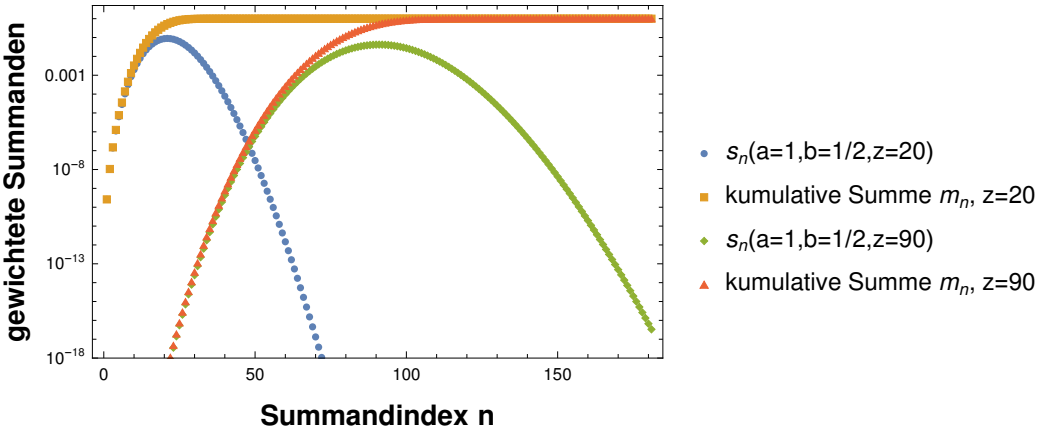


Abbildung 3.6 Konvergensanalyse Kummers konfluenten hypergeometrischen Funktion M für $a = 1$, $b = \frac{1}{2}$ und $z = \{20, 90\}$ bezogen auf die Gleichungen (3.5) und (3.6)

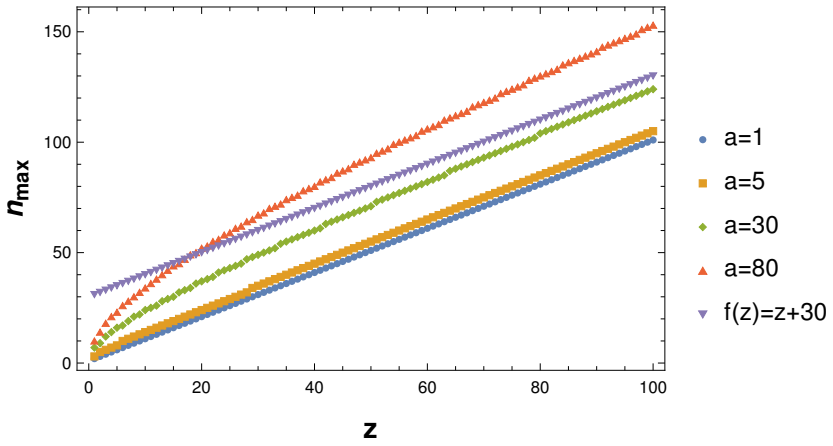


Abbildung 3.7 Index des Maximums der Summanden s_n abhängig von z und a, wobei $b = \frac{1}{2}$ konstant bleibt. Erstellt mithilfe von `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0

abgeschätzt werden. Abbildung 3.7 zeigt dieses Verhalten für vier Beispiele. Schon anhand dieser Betrachtung ist klar, dass die Reihendarstellung in Gl. (3.2) nicht für beliebig hohe Werte von z effizient berechenbar ist. Allerdings kann in Abbildung 3.5 gesehen werden, dass schon bei ca. $z \approx 710$ ($\approx \epsilon_{\max}$) der Wertebereich der DP von M überschritten wird

und damit in FORTRAN die Ergebnisse standardmäßig auf Unendlich gesetzt werden. Beliebig hohe Werte von z sind damit vorerst uninteressant.

Bei der Implementierung dieser Funktion können folgende Probleme auftreten. Werden die Faktoren in Z_n einzeln berechnet, können schnell die Grenzen der DP erreicht werden. 171! überschreitet die obere Grenze schon, wodurch, wie in Abb. 3.6 zu sehen ist, schon der $M(1, 1/2, 90)$ Wert nicht mehr zu berechnen wäre. Dieses Problem kann umgangen werden, indem Z_n rekursiv aus den vorherigen Summanden berechnet wird

$$Z_0 = 1 \tag{3.8}$$

$$Z_n = Z_{n-1} \cdot \left(\frac{a+n}{b+n}\right) \cdot \frac{z}{n} \; . \tag{3.9}$$

Anschließend kann darauf geachtet werden, in welcher Reihenfolge die einzelnen Faktoren zusammengerechnet werden. Am besten wird erst der Quotient zwischen den Anteilen der Pochhammer-Symbole gebildet, analog zwischen z und dem Anteil der Fakultät und erst danach das Produkt beider Brüche. Dies verhindert, dass zum Beispiel $(a + n) \cdot z$ den DP-Wertebereich überschreitet, obwohl der Funktionswert von M dies noch nicht täte.

Wie später noch gezeigt wird, brauchen bei der Genauigkeitsanalyse von M für b lediglich die Werte $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ betrachtet werden. Daraus ergeben sich Abb. 3.8 bis 3.10. Zu sehen ist, dass für große Bereiche M fast unabhängig der relevanten a Werte sehr genau berechnet werden können. Bis $z \approx 1$ bleibt der relative Fehler unter 10^{-15} und ist damit im Rahmen von statistischen Schwankungen der doppelten Genauigkeit. Für größere z-Werte kann ein leichter Anstieg des relativen Fehlers beobachtet werden, der jedoch 10^{-12} nicht übersteigt. Dieser Anstieg wird auf die zunehmende Anzahl an Termen in der Partialsumme zurückgeführt. Dabei akkumulieren sich kleinere Rundungsfehler. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass über $z = 10$ Punkte gefunden werden können, die im Bereich der doppelten Genauigkeit liegen. An solchen Punkten haben sich Rundungsfehler wahrscheinlich zufällig gegenseitig aufgehoben. Für $z \gtrsim 710$ werden keine Werte angezeigt, da hier keine darstellbaren Zahlen mehr berechnet werden können.

Für die Berechnung von S werden insbesondere die Bereiche bis $z = 0.4$ bzw. $z = 2$ von besonderem Interesse sein (beide Werte sind in den Grafiken markiert). Innerhalb dieser bleibt M unter 10^{-14} und ist damit sehr präzise. Für $z < 0.01$ ist auch die Genauigkeit getestet und die fallende Tendenz bestätigt worden. Unabhängig des Funktionswertes selber, scheint MATHEMATICA in diesem Bereich eine ähnliche Methodik zu verwenden und liefert bis auf einige vereinzelte Rundungsfehler die exakt gleichen Werte.

Anschließend kann die Laufzeit von `con_hyp_geo_M` betrachtet werden. In Abb. 3.11 und 3.12 sind für einen ausgedehnten Bereich von a für beide relevanten b Werte Laufzeittests durchgeführt worden. Es zeigt sich ein starker Anstieg der Laufzeit für größer werdende z. Dieser ist nur minimal von a abhängig. Bis $z = 2$ liegt die Laufzeit zwischen $0.1 - 0.5$ ms und ist damit zwar leicht langsamer, aber noch vergleichbar mit FORTRAN eigenen Standardfunktionen wie `GAMMA`, die Laufzeiten zwischen 0.02 ms und 0.2 ms hat. Für größere z steigt die Laufzeit weiter an, da mehr Terme in die der Partialsumme beitragen. Bei $z \approx 710$ wird ein Maximum erreicht, ab dem die Ergebnisse auf unendlich gerundet werden und die Aufsummierung wiederholt nach vergleichbar vielen Termen gestoppt wird. Kleine individuelle Schwankungen der Kurven, wie in Abb. 3.11 für $a = 0.5$ bei $z \approx 0.1$, sind auf Rechenleitungsschwankungen während der Messungen zurückzuführen. Würde man diese verhindern wollen, müsste man die Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten wiederholen, um über Hintergrundprozesse des Computers zu mitteln.

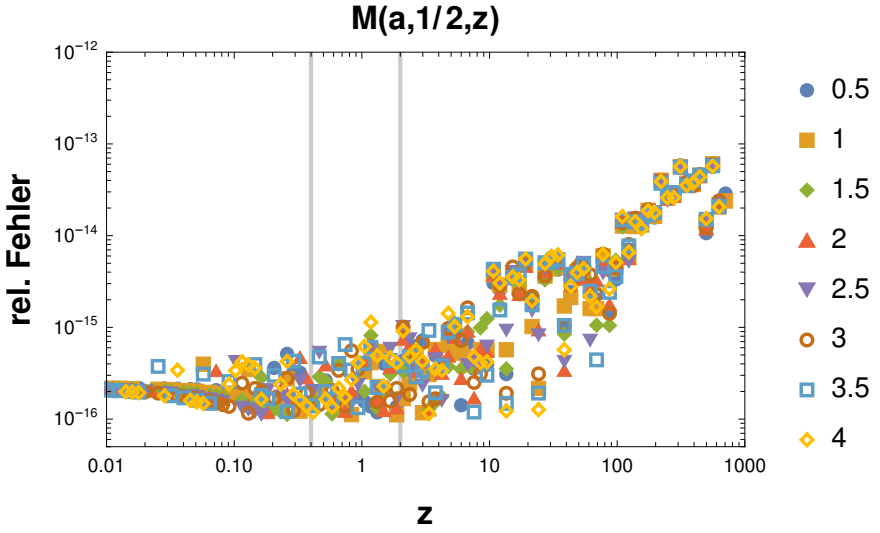


Abbildung 3.8 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a, beginnend mit $\frac{1}{2}$, wobei $b = \frac{1}{2}$ ist.

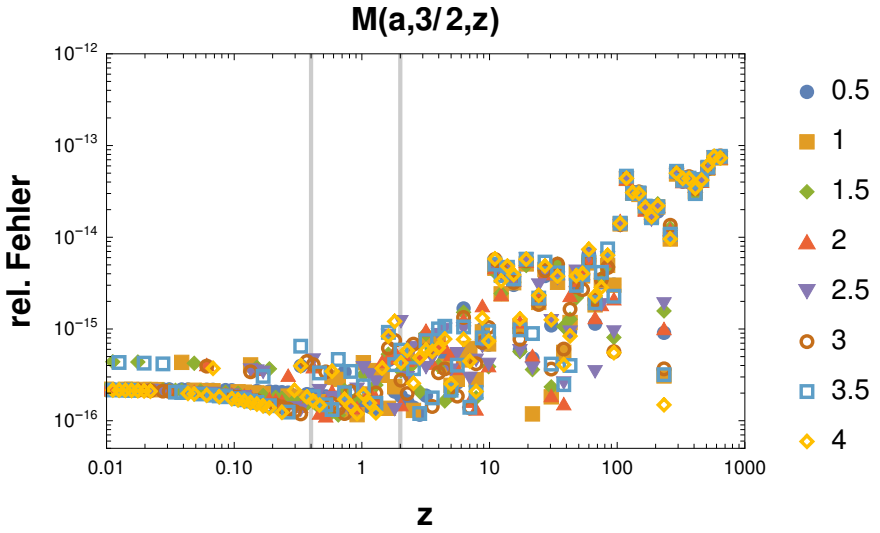


Abbildung 3.9 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 zu verschiedenen a, beginnend mit $\frac{1}{2}$, wobei $b = \frac{3}{2}$ ist.

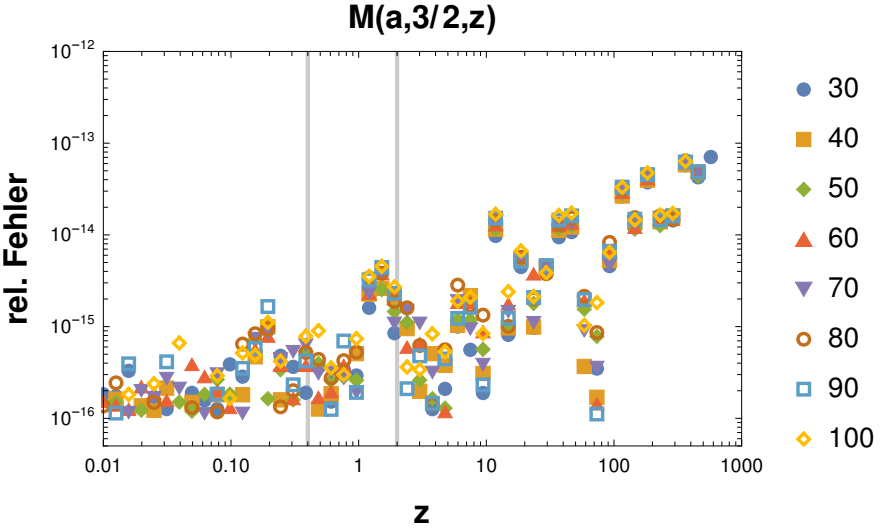


Abbildung 3.10 Relativer Fehler der `con_hyp_geo_M`-Funktion verglichen mit `Hypergeometric1F1` aus MATHEMATICA-12.0 zu verschiedene große a, beginnend mit 30, wobei $b = \frac{3}{2}$ ist.

Es können weitere Verbesserungen an `con_hyp_geo_M` durchgeführt werden. Neben noch möglicherweise nicht gefundenen, besseren Repräsentationen der Funktion in speziellen Parameterbereichen, kann schon in dieser Implementierung die Addition der Terme der Partialsumme optimiert werden. Wie in Abb. 3.6 zu sehen ist, tragen im moderaten Bereichen von z die ersten Terme nicht mehr zum Ergebnis bei. Es sollte möglich sein, da $n_{\max}$ gut abschätzbar ist, eine effizientere Reihenfolge der Summation zu finden. Vorstellbar wären zwei Partialsummen, beide startend bei $n_{\max}$, eine für wachsendes n und eine für fallendes n, die nach individueller Konvergenz addiert werden. Nach einmaliger Berechnung des $n_{\max}$-Terms könnte darauf basierend wieder die eingeführten Rekursionen benutzt werden. Eine wesentliche Verbesserung ist dabei allerdings nicht zu erwarten, da dennoch für größere z mehr Terme, bedingt durch die Verbreiterung der Verteilung, benötigt werden als für kleine.

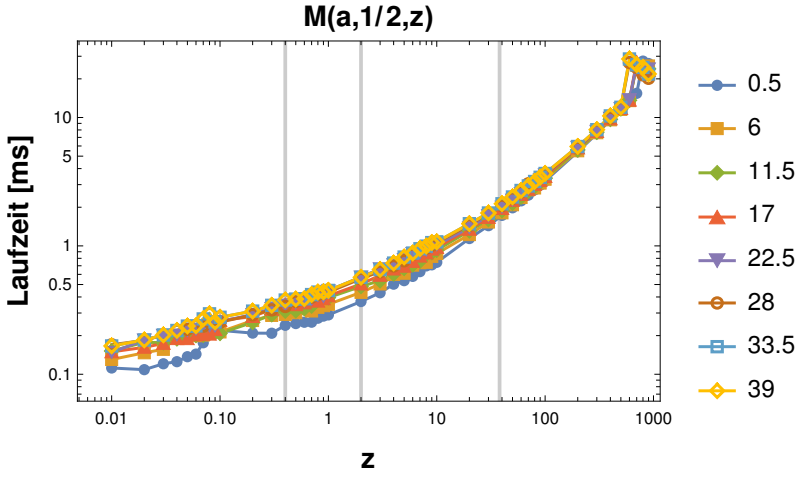


Abbildung 3.11 Laufzeit von `con_hyp_geo_M` zu verschiedenen Werten von a mit $b = \frac{1}{2}$. Genormter Messwert über 10.000 Wiederholungen, gemessen mit einem `Intel(R) Core(TM) i5-5200U CPU @ 2.20GHz` Prozessor

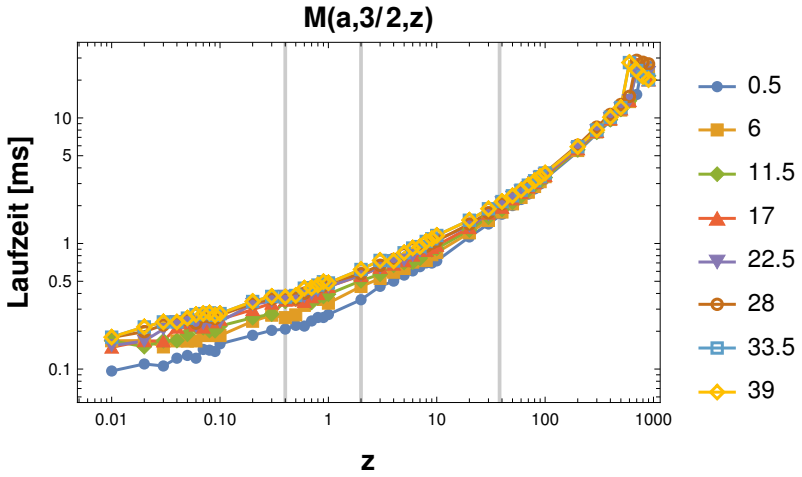


Abbildung 3.12 Laufzeit von `con_hyp_geo_M` zu verschiedenen Werten von a mit $b = \frac{3}{2}$. Genormter Messwert über 10.000 Wiederholungen, gemessen mit einem `Intel(R) Core(TM) i5-5200U CPU @ 2.20GHz` Prozessor

1.3.2 Tricomis Funktion – `con_hyp_geo_U`

Tricomis konfluente hypergeometrische Funktion U ist die zweite unabhängige Lösung von Kummers Differentialgleichung, siehe [42] und kann im Gegensatz zu Kummers Funktion

M nicht als typische Potenzreihe dargestellt werden. Insbesondere ist es hier schwieriger, eine über den gesamten Wertebereich reichende Darstellung zu finden, die numerisch stabil ist. Auch schon in [43] wird eine umfangreiche von z-abhängige Berechnungsmethode vorgestellt, um U berechnen zu können. Eine abgewandelte Version dieser Methode soll nun vorgestellt werden. Es sind die Intervallgrenzen optimiert, eine Formel für das Intervall $z \in [2, 38]$ hinzugefügt und einzelne Teilschritte durch andere numerische Algorithmen ersetzt worden (siehe die Berechnung des Kettenbruchs), um Laufzeit und Genauigkeit zu verbessern. Tricomis Funktion hat in [42] drei Argumente. Für die spezifische Anwendung in diesem Projekt kann das zweite Argument konstant auf $\frac{1}{2}$ gehalten werden, sodass im Folgenden lediglich

$$U(a, z) := U(a, b = \frac{1}{2}, z) \tag{3.10}$$

betrachtet wird.

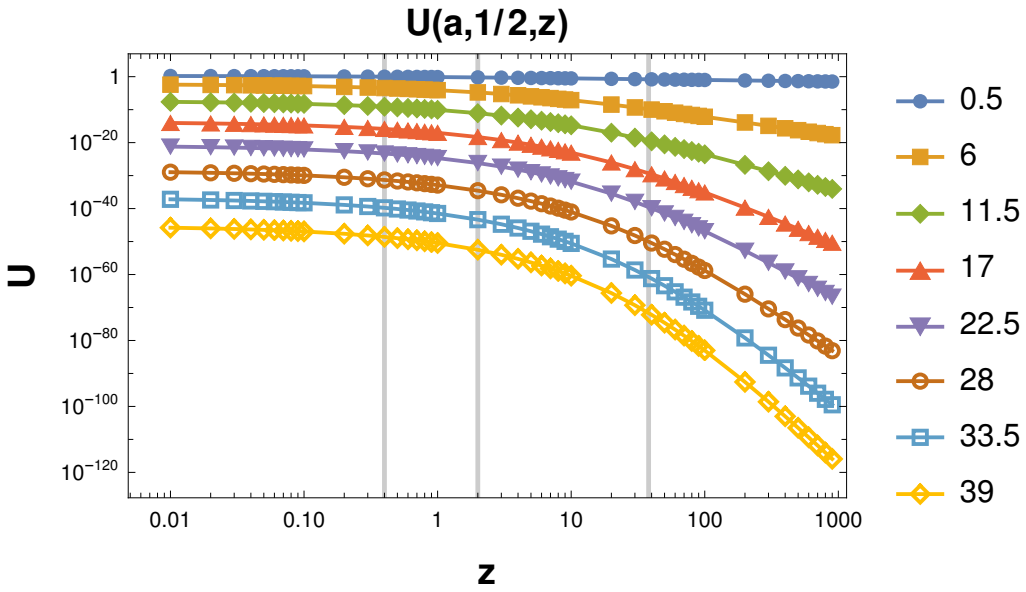


Abbildung 3.13 Funktionswerte von Tricomis konfluenter hypergeometrischer Funktion U berechnet mit `con_hyp_geo_U` für verschiedenen a Werten

Die Berechnungsmethode teilt sich in zwei grobe Bereiche ein. Für sehr kleine z kann eine Darstellung über Kummers Funktion M und damit indirekt über eine Reihendarstellung gefunden werden. Für größere z wird zunächst das Argument a rekursiv reduziert, um die Berechnung eines einzelnen Wertes zum gegebenen z zu erleichtern. Anschließend wird eine weitere Rekursion verwendet, um das ursprüngliche Argument wieder herzustellen. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Intervalle detailliert beschrieben und abschließend in einem Flussdiagramm zusammengefasst.

- $z < 0.4$:
  Für sehr kleine Werte von z wird die Standardrepräsentation über Kummers Funktion

$$U\left(a,\ z\right) = \sqrt{\pi} \cdot \left[\frac{M\left(a, \frac{1}{2}, z\right)}{\Gamma\left(a + \frac{1}{2}\right)} - 2\sqrt{z} \cdot \frac{M\left(a + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, z\right)}{\Gamma\left(a\right)} \right] . \tag{3.11}$$

  verwendet, vergleiche [42]. Es gibt zwei Probleme bei dieser Darstellung. Zum einen nimmt mit steigendem z die Anzahl der Terme und der relative Fehler innerhalb

von M zu und zum anderen ist nach Abb. 3.5 zu erwarten, dass bei der Subtraktion der beiden Terme in Gl. (3.11) auch mit wachsendem z Fehler entstehen. Die ersten Argumente von M unterscheiden sich lediglich um den Term $\frac{1}{2}$, was dafür sorgt, dass der Subtraktionsfehler nochmal deutlich stärker ist, als in Abb. 3.5 zu erwarten. Es ist also klar, dass diese Darstellung für große z nicht tragbar ist.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die zweiten Argumente von M nur die Konstanten $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ sind, was die Betrachtungen im vorherigen Abschnitt begründet.

- $z \geq 0.4$:
  Für größere z wird zunächst der Bruch

$$r_a(z) := \frac{U(a+1,z)}{U(a,z)} \tag{3.12}$$

definiert. Ausgehend von Gl. (13.4.15) aus [42] kann

$$a\left(a+\frac{1}{2}\right)\frac{U(a+1,z)}{U(a,z)} = -\frac{a\left(a+\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{1}{2}-z-2(a+1)\right)+\left(a+\frac{3}{2}\right)(a+1)\frac{U(a+2,z)}{U(a+1,z)}} \tag{3.13}$$

gefunden und in

$$r_{a-1}(z) = -\frac{1}{\left(\frac{1}{2}-z-2a\right)+a\left(a+\frac{1}{2}\right)\cdot r_a(z)} \tag{3.14}$$

überführt werden. Tricomis Funktion U ist für kleine Parameter numerisch stabiler zu berechnen. Daher wird die Rekursion verwendet, um a zu reduzieren. Nachdem U mit reduzierten Parametern berechnet ist, kann mit der Definition des Bruchs die ursprüngliche Parameterwahl zurück geführt werden

$$U\left(a+1,z\right) = r_a(z)\cdot U\left(a,z\right)\ . \tag{3.15}$$

Vorteil dieses Vorgehens ist es, dass direkt eine ganze Reihe von U Werten, wie später noch klarer wird, zu tatsächlich benötigten a Werten berechnet und zwischengespeichert werden können.

Um die Rekursion Gl. (3.14) zu starten, braucht es den Wert $r_{a_{\max}}(z)$, wobei $a_{\max}$ die ursprüngliche Starteingabe ist, mit dem die Funktion ausgewertet werden soll. $r_{a_{\max}}$ kann aus Gl. (3.13) näherungsweise berechnet werden. Dazu verwendet [43] die Methode des Kettenbruchs (engl. *continuos fraction*, kurz CF) und setzt die Gleichung rekursiv in sich selbst wieder ein, bis sie konvergiert. In der von [44] verwendeten Notation kann der Kettenbruch durch

$$a\left(a+\frac{1}{2}\right)\frac{U(a+1,z)}{U(a,z)} = \frac{a_1}{b_1+}\frac{a_2}{b_2+}\ldots \tag{3.16}$$

angegeben werden, wobei

$$a_n = -(a+n-\frac{1}{2})(a+n-1) \tag{3.17}$$

$$b_n = \frac{1}{2}-2a-z-2n \tag{3.18}$$

die einzelnen Quotienten sind. Das Ergebnis des Kettenbruchs liefert

$$r_{a_{\max}}(z) = \frac{CF(a_{\max},z)}{a_{\max}\left(a_{\max}+\frac{1}{2}\right)}\ . \tag{3.19}$$

Es sind mehrere effiziente Methoden zur Berechnung von $CF(a_{\max}, z)$[2] bekannt. Dabei wird, anstatt rekursiv den Bruch aufzurufen, eine iterative Berechnung mit Konvergenzkriterium benutzt. In den unterstützenden Ausführungen [43], in denen auch kleinere Tippfehler vorhanden sind, wird der Steeds-Algorithmus verwendet bzw. vorgeschlagen. In der hier erstellten Implementierung ist die Lentz-Methode verwendet worden, da diese im Gegensatz zum Steeds-Algorithmus keine Renormierung in Zwischenschritten benötigt. Der Code basiert auf den Ausführungen in [44]. Es ist überprüft worden, dass beide Methoden die selben Ergebnisse liefern. Zusätzlich ist die Konvergenz mit einer Implementierung auf vierfacher Genauigkeit (engl. *quad or quadruple precision*, kurz QP) überprüft worden. Diese ist motiviert durch eine starke Ungenauigkeit bei den Ergebnissen zu Vergleichsroutinen aus anderen Programmiersprachen. Die Abweichungen können auf den schon oben erwähnten Rundungsfehlern in MATHEMATICA und PYTHON zurückgeführt werden. Nach Erhöhung der Arbeitsgenauigkeit in MATHEMATICA hat sich eine verbesserte Übereinstimmung ergeben, wodurch die aufwendigere QP-Version überflüssig geworden ist. Alle PYTHON Implementierungen von U können in dem hier dargestellten Parameterbereichen keine DP erreichen, sodass auch keine weiteren Vergleiche damit durchgeführt werden.

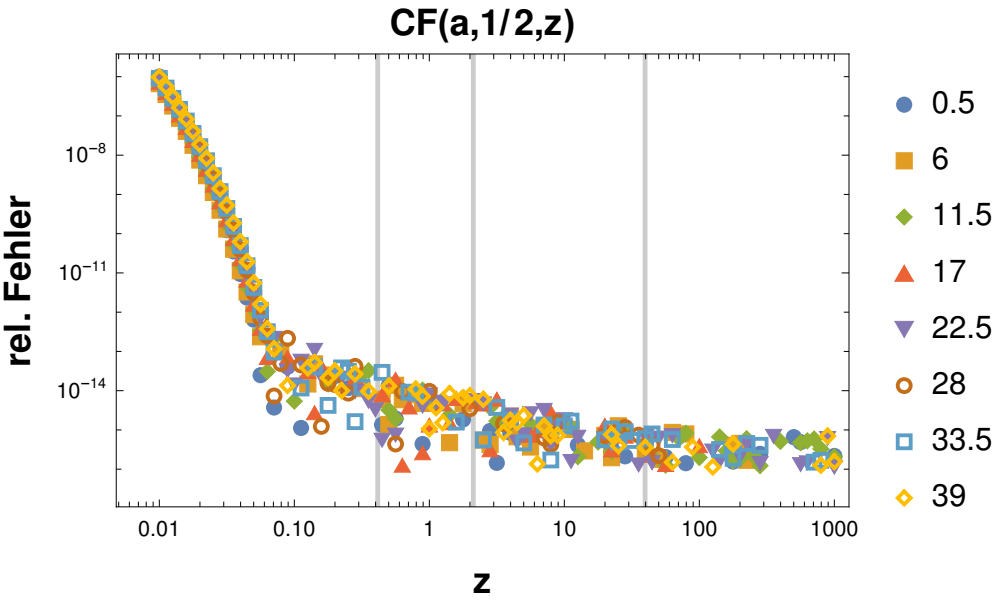


Abbildung 3.14 Relativer Fehler der `CF_U`-Routine zum Berechnen des Kettenbruchs in Gl. (3.16).

In Abb. 3.14 ist eine Genauigkeitsanalyse des Kettenbruchs dargestellt. Zu sehen ist, dass CF beginnend ab $z \approx 0.1$ sehr genaue Ergebnisse liefert. Die numerischen Fehler sind hierbei schwer nachzuverfolgen, resultieren aber grundsätzlich, im konvergierenden Fall, auf Rundungsfehlern. Der starke Anstieg für sehr kleine z resultiert aufgrund eines divergierenden Zwischenergebnisses innerhalb der Lentz-Methode, bei der annähernd durch Null dividiert wird. Dieser Bereich ist allerdings für die hier betrachteten Anwendungen kein Problem.

[2] Grundsätzlich kann diese Funktion auch mit anderen b Werten benutzt werden. Die Implementierung `CF_U` beschränkt sich jedoch auch nur auf $CF(a, b = \frac{1}{2}, z) = CF(a_{\max}, z)$, wodurch schon in den Rekursionen Gl. (3.13) und (3.14) entsprechend b ersetzt ist.

Die Rekursion Gl. (3.14) wird solange durchgeführt, bis der kleinstmögliche a-Wert bzw. dann $a_{\min}$ erreicht ist. Dieser befindet sich im Intervall $0 \leq a_{\min} < 1$. Für die bisher eingeführten Wechselwirkungspotentiale kann zusätzlich gezeigt werden, dass bei der Darstellung im S-Integral $a_{\min}$ sogar nur die Werte $\frac{1}{2}$ oder 0 annimmt. Anschließend muss ein einzelner Wert für U berechnet werden, der für Gl. (3.15) als Startwert benutzt werden kann. Ist $a_{\min} = 0$, folgt direkt

$$U(0, z) = 1 \ . \tag{3.20}$$

Ist $a_{\min} > 0$ bzw. $\frac{1}{2}$, so werden abhängig von z verschiedene Repräsentationen verwendet, die jeweils nur in ihren Intervallen numerische Stabilität aufweisen.

- $0.4 < z < 2$:
  Die Reduktion des a-Wertes ermöglicht es, die Darstellung durch Kummers Funktion M in einem größeren Bereich zu benutzen und zu vereinfachen

$$U(a_{\min}, z) = \sqrt{\pi} \cdot \left[\frac{M\left(a_{\min}, \frac{1}{2}, z\right)}{\Gamma\left(a_{\min} + \frac{1}{2}\right)} - 2\sqrt{z} \cdot \frac{M\left(a_{\min} + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, z\right)}{\Gamma\left(a_{\min}\right)} \right] \tag{3.21}$$

$$\overset{a_{\min}=\frac{1}{2}}{=} \sqrt{\pi} \cdot e^z - 2\sqrt{z} \cdot M\left(1, \frac{3}{2}, z\right) \ . \tag{3.22}$$

- $2 \leq z \leq 38$:
  Anschließend kann im moderaten Bereich von z eine Integraldarstellung benutzt werden. Diese vereinfacht sich stark im Fall von $a_{\min} = b = \frac{1}{2}$ und reduziert sich auf eine unvollständige Gammafunktion. Diese ist nicht mehr Teil der FORTRAN Standardfunktionen und wird mithilfe eines für dieses Projekt auf DP erweiterten Codes aus [44] berechnet. Dabei wird Tricomis Funktion durch die Darstellung

$$U\left(a_{\min}, z\right) = \Gamma(a_{\min}) \cdot e^z \cdot \Gamma_Q(a_{\min}, z) \tag{3.23}$$

$$= \exp[\ \ln(\Gamma(a_{\min})) + z + \ln(\Gamma_Q(a_{\min}, z))] \tag{3.24}$$

$$\overset{a_{\min}=\frac{1}{2}}{=} \exp\left[\ln(\sqrt{\pi}) + z + \ln(\Gamma_Q\left(\frac{1}{2}, z\right))\right] \tag{3.25}$$

  ausgedrückt, welche auch von MATHEMATICA benutzt wird. Die Gammafunktionen sind dabei als

$$\Gamma_Q(a, z) = \frac{1}{\Gamma(a)} \cdot \Gamma(a, z) \tag{3.26}$$

$$\Gamma(a, z) = \int_z^\infty \mathrm{d}t \ t^{a-1} \ e^{-t} \tag{3.27}$$

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty \mathrm{d}t \ t^{a-1} \ e^{-t} \tag{3.28}$$

  definiert. Abb. 3.15 zeigt die Abweichungen der Implementierung von Γ_Q im Vergleich zu MATHEMATICA Routinen. Zu sehen ist, dass mit steigendem z die Funktion ungenauer wird, jedoch im relevanten Bereich $2 \leq z \leq 38$ höchstens an die 10^{-14} reicht. Diese Ungenauigkeit ist in der selben Größenordnung wie die Berechnung des Kettenbruchs CF sowie Kummers Funktion M.

- $z > 38$:
  Im letzten Intervall für größere z kann eine Reihenentwicklung über inverse

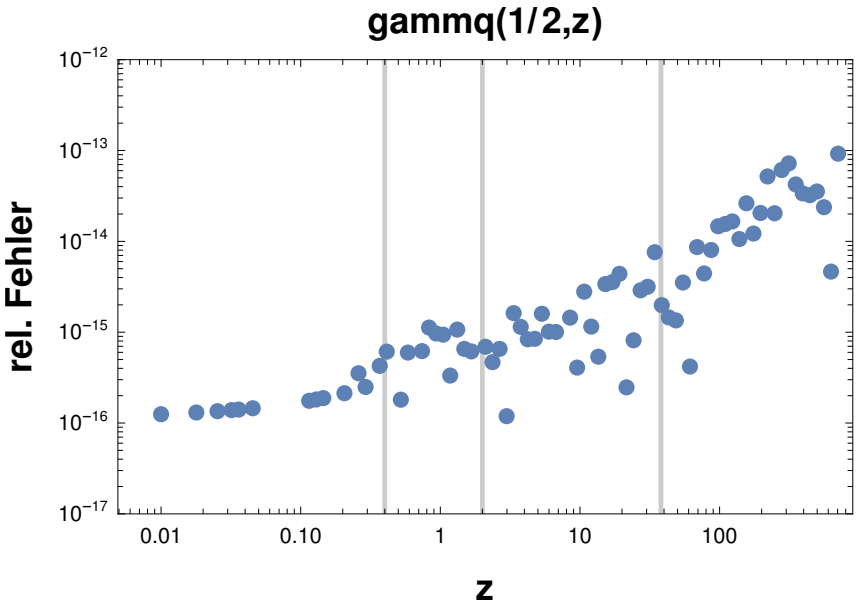


Abbildung 3.15 Relativer Fehler der Routine `gammq` zur Berechnung der unvollständigen Gammafunktion Gl. (3.26) im Vergleich zum entsprechenden Bruch von `Gamma`-Funktionen aus MATHEMATICA-12.0

Potenzen von z verwendet werden. Auch diese ist in [42] zu finden,

$$U(a,z) = z^{-a} \cdot \sum_{s=0}^{R} \frac{(a)_s (a+\frac{1}{2})_s}{s!} \cdot \frac{1}{(-z)^s} \ . \tag{3.29}$$

Hierbei sind $(\cdot)_s$ abermals die Pochhammer-Symbole. Im Themengebiet der asymptotischen Analysis wird Gl. (3.29) auch asymptotische Entwicklung genannt. Diese divergieren üblicherweise, wird R zu groß oder z zu klein. Daher muss darauf geachtet werden, dass die Summation abgebrochen wird, falls die relative Differenz zum nächsten Term $(R+1)$ zunimmt. Dieser Abbruch garantiert im Allgemeinen kein konvergentes Ergebnis. Unter anderem J. R. Boyd [45] hat Methoden zur Verbesserung der Konvergenz asymptotischer Entwicklungen gefunden, die auch unter *superasymptotics* bekannt sind. Da jedoch für kleinere z bereits andere Methoden gefunden worden sind, wird vorerst von einer Verbesserung der Methode abgesehen. Weiterhin kann das alternierende Vorzeichen der einzelnen Terme beachtet werden und sowohl die geraden Potenzen als auch die ungeraden einzeln addiert werden, um Subtraktionsfehler zu minimieren. Wird die Beschränkung $a = a_{\min} = \frac{1}{2}$ hinzugenommen, vereinfacht sich die Entwicklung auf

$$U\left(\frac{1}{2}, z\right) = \frac{1}{\sqrt{z}} \sum_{s=0}^{R} \frac{(-1)^s (\frac{1}{2})_s}{z^s} \ , \tag{3.30}$$

was aufgrund geringerer Funktionsaufrufe und rekursiver Berechnung der Glieder deutlich weniger Rechenaufwand mit sich bringt. Der relative Fehler kann in Abb. 3.16 gefunden werden.

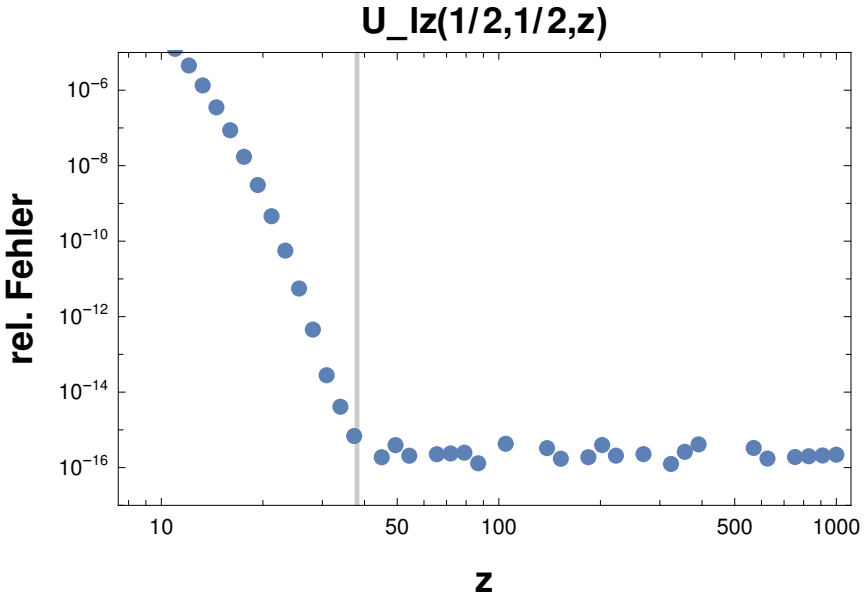


Abbildung 3.16 Relativer Fehler der Entwicklung von Tricomis Funktion U über inverse Potenzen von z mit der $z = 38$ Intervallgrenze bei $a = a_{\min} = b = \frac{1}{2}$.

Zu sehen ist, dass die Entwicklung ab der gewählten Intervallgrenze sehr gut konvergiert und in DP genaue Ergebnisse liefert. Bei scheinbar fehlenden Werten ist die Abweichung zur MATHEMATICA-Routine zufällig genau 0, wodurch die Werte in logarithmischer Darstellung nicht angezeigt werden. Für $z < 38$ ist ein kontinuierlicher Anstieg des relativen Fehlers zu sehen, wobei beide Teilsummen (gerade/ungerade) unabhängig voneinander nicht konvergieren und auch keine signifikanten Subtraktionsfehler entstehen. Es handelt sich dabei also um die schon oben angesprochene mathematische Divergenz der Entwicklung - das Pochhammer-Symbol steigt schneller als die inverse Potenz dies ausgleichen könnte.

In Abb. 3.17 ist der gesamte Ablauf zur Berechnung dargestellt. Zu beachten ist, dass nicht nur der an sich gesuchte $U(a_{\max}, z)$-Wert, sondern alle Werte $U(a_{\max} - i, z)$ mit $i = \{0, 1, \ldots, \lfloor a_{\max} \rfloor\}$ berechnet werden und anschließend bereit stehen. Die optimale Benutzung von `con_hyp_geo_U` sieht vor, mit dem höchsten benötigten a-Wert (zum entsprechenden z) zu starten. Alle Ergebnisse für kleinere a können dann ohne Berechnungen zurückgegeben werden.

Abb. 3.18 zeigt den relativen Fehler der Implementierung von Tricomis Funktion U. Zu sehen ist, dass jede der intervallgebundenen Methoden an den Grenzen zu einer wachsenden Ungenauigkeit neigen. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit für $z > 0.4$ erst vom Startwert (`CF_U`) beeinflusst wird, und dann durch die Rekursionen läuft und mit den Methoden zur Berechnung eines einzelnen U Wertes einen schwer nachzuvollziehenden Fehler hat. Es lassen sich dennoch die verschiedenen Ungenauigkeiten der zuvor vorgestellten Routinen erahnen.

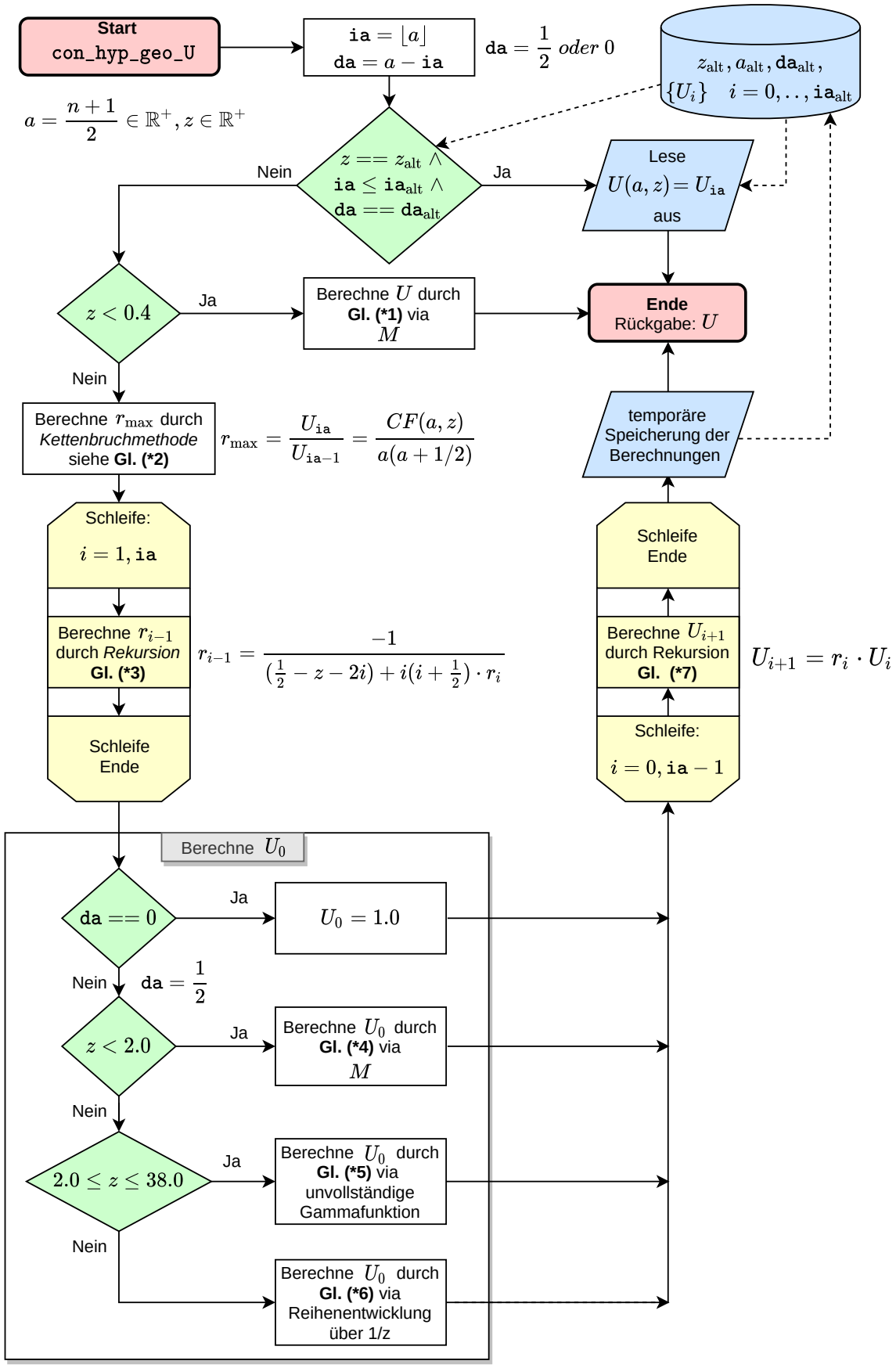


Abbildung 3.17 Programmablaufplan von `con_hyp_geo_U`; Verweise: Gl. (*1→3.11), Gl.(*2→3.19), Gl. (*3→3.14), Gl. (*4→3.22), Gl. (*5→3.23), Gl. (*6→3.30), Gl. (*7→3.15)

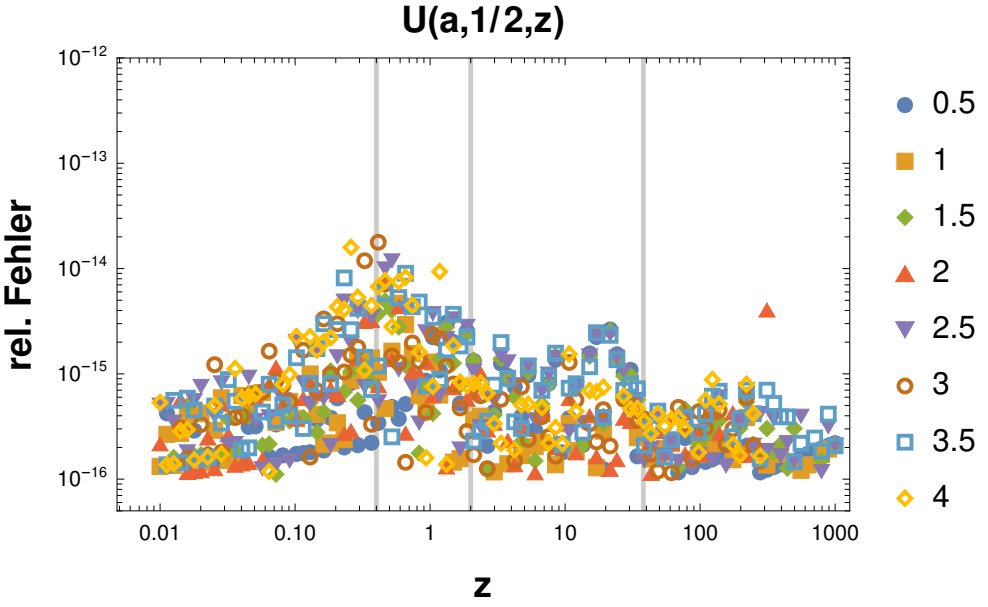


Abbildung 3.18 Relativer Fehler von `con_hyp_geo_U` im Vergleich zu `HypergeometricU` von MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a beginnend mit $\frac{1}{2}$, $b = \frac{1}{2}$

Für den Fall $Q = 0$ werden keine größeren a-Werte benötigt, sodass U konsequent auf eine Genauigkeit von ca. 10^{-14} berechnet werden kann. In Abb. 3.19 ist derselbe Test mit deutlich größeren a-Werten dargestellt. Hier kann beobachtet werden, dass Gl. (3.11) im Bereich $0.01 < z < 0.4$ deutlich an Genauigkeit verliert. Ab $a \approx 10$ scheint die Methode für $z > 0.4$ hinsichtlich des Fehlers besser zu sein. Der Anstieg des Fehlers resultiert hierbei nicht in der Berechnung von M, sondern entsteht durch die Subtraktion.

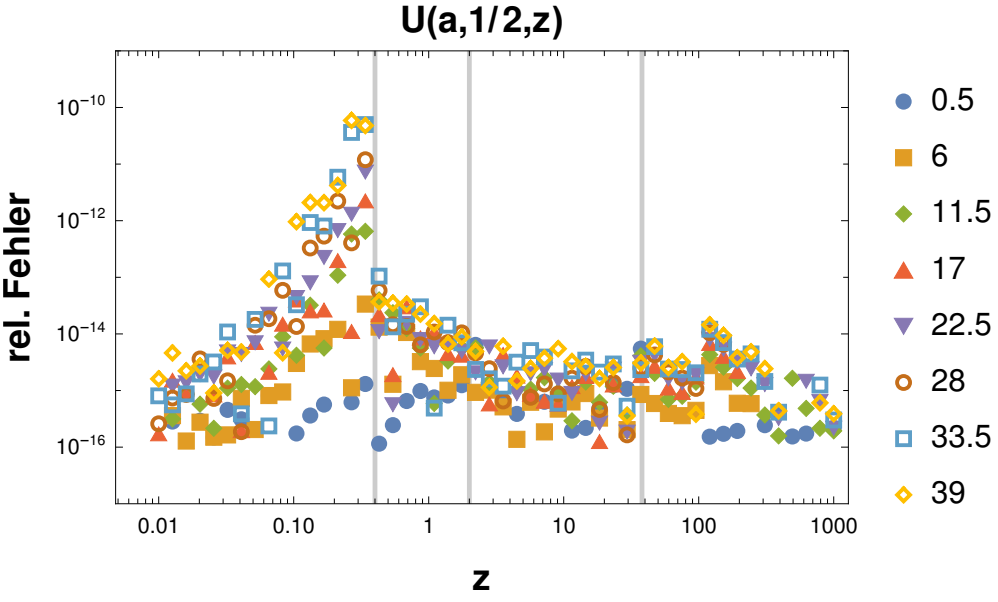


Abbildung 3.19 Relativer Fehler von `con_hyp_geo_U` im Vergleich zu `HypergeometricU` von MATHEMATICA-12.0 für verschiedene a beginnend mit $\frac{1}{2}$ bis 39, $b = \frac{1}{2}$

Ein weiterer Aspekt, der beachtet werden sollte, ist die Laufzeit der Routine. Diese ist in Abb. 3.20 dargestellt. Die Berechnung für kleine z ist im Schnitt am schnellsten. Hier ist weiterhin zu beobachten, dass größere a auch zu einer leicht erhöhten Laufzeit führen, wobei jedoch der Zuwachs immer geringer wird (zwischen $a = 39$ und $a = 28$ ist ein

weit geringerer Zuwachs zu sehen als zwischen $a = 0.5$ und $a = 6$). Die längste Laufzeit hat die Routine bei $z = 0.4$ nach Änderung der Berechnungsmethode. Hier wird sowohl die Reihenentwicklung von M als auch die Rekursion zur Reduktion von a benutzt. Für weiter wachsende z nimmt die Laufzeit wieder ab. Bei $z = 2$ ist festzustellen, dass die halbzahligen Werte von a etwas mehr Rechenzeit benötigen, sodass beispielsweise $a = 0.5$ länger braucht als $a = 6$. Weiterhin ist ein Ausschlag für die halbzahligen a Werte bei $z = 40$ zu sehen. Hier fängt die asymptotische Entwicklung an und hat dort die ungünstigste Berechnung. Für $z > 200$ fallen die Kurven der halbzahligen a Werte ab, sodass die $a = 0.5$ Kurve wieder die schnellste wird. Insgesamt zeigt sich ein überraschend glatter Übergang zwischen den Methoden für $z > 0.4$, was auf gut gewählte Intervallgrenzen hinweist.

Die Laufzeitanalyse stellt in Verbindung mit dem Genauigkeitstest aus Abb. 3.19 den kritischsten Bereich der Berechnung dar. Bei $z = 0.4$ treffen von rechts ein starker Anstieg der Rechenzeit und von links ein starker Anstieg der Ungenauigkeit aufeinander. Der hier dargestellte Kompromiss hat den Vorteil, für kleine a-Werte sehr genaue Ergebnisse zu liefern. In der Veröffentlichung [43] haben die Autoren die hier aufgezeigten Probleme auch benannt, jedoch keine Lösungsvorschläge gegeben. Die optimierten Intervallgrenzen und die zusätzliche Berechnungsmethode sowie die später weiter erklärte Beschränkung auf $a_{\min} = \frac{1}{2}$ haben den Algorithmus deutlich genauer gemacht. Es ist weiterhin getestet worden, ob die Darstellung über die unvollständige Gammafunktion Vorteile im Bereich $0.4 < z < 2$ mit sich bringt, jedoch gibt es kaum messbare Änderungen, was vermuten lässt, dass hier die Rekursionen die dominante Fehlerquelle sind. Im Unterschied zur Elektronenstrukturrechnung von Molekülen aus [14, 43] braucht die CI-Rechnung vom oben eingeführten Zweiteilchensystem deutlich genauere Matrixelemente. Wie später im Detail erklärt wird, legen die Ungenauigkeiten der Integrale und damit der Matrixelemente eine Beschränkung an die Konvergenz der Diagonalisierungsmethode und damit an die Wahl der Basisfunktionen fest. Umso ungenauer die Matrixelemente sind, desto eher führen numerische Schwankungen zu scheinbaren lineare Abhängigkeiten bzw. zu negativen Eigenwerte der Überlappmatrix und damit zum Versagen der Diagonalisierung des verallgemeinerten Eigenwertproblems aus Gl. (2.27).

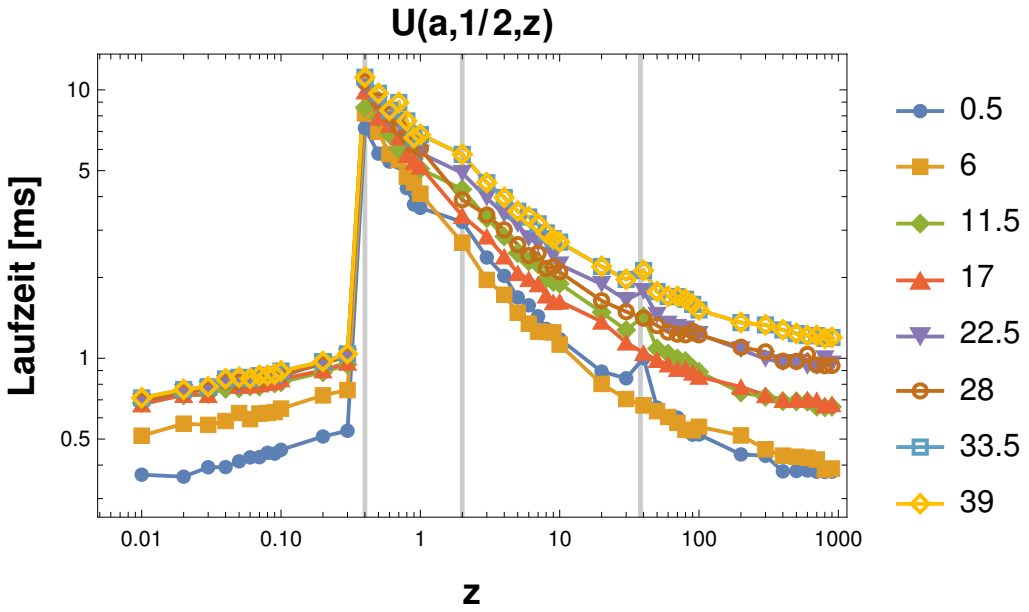


Abbildung 3.20 Laufzeit von `con_hyp_geo_U` zu verschiedenen a

1.3.3 S-Integral – `int_S`

Das zuvor schon mehrfach angesprochene S-Integral

$$S(a,b,c) = \int_0^\infty \mathrm{d}x\ x^a \cdot \mathrm{e}^{bx-cx^2} \tag{3.31}$$

ist die weitest gehende Vereinfachung des Π-Integrals

$$\Pi_{2n+2}(\xi) = \int_0^\infty \mathrm{d}\ r_{12}\ r_{12}^{2n+2} \cdot V_{12}(r_{12}) \cdot e^{-\xi r_{12}^2} \tag{3.32}$$

für isotrope Wechselwirkungspotentiale und ist damit ein entscheidender Teil des Algorithmus zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale innerhalb der CI von ultrakalten Gasen. Im Folgenden soll zunächst jeder mögliche Wertebereich der Eingabeparameter a, b und c diskutiert und eine Gleichung zur Berechnung von S angegeben werden. Anschließend werden diese Fälle grafisch in einem Flussdiagramm passend zur Implementierung zusammengefasst. Hierbei wird vorausgesetzt, dass c und b reelle Zahlen sind und a eine ganze Zahl (Integer) ist. Am Ende dieses Abschnitts soll für die oben eingeführten Wechselwirkungspotentiale (GRP, MRP, LJP) gezeigt werden, wie die Parameter der Potentiale und Basisfunktionen in die Berechnung von S bzw. U und M eingehen.

- $c \leq 0$,$\forall a, b$:
  Für alle negativen Werte von c divergiert das Integral strikt. Weiterhin wird dieser Fall bei keinem der betrachteten Wechselwirkungspotentiale auftreten. Daher wird hier eine Fehlermeldung ausgegeben und nur auf versehentlich falsche Eingaben überprüft. Im Folgenden wird c immer positiv sein.

- $c > 0$, $a \geq 0$ and $b < 0$:
  Dies ist der Standardfall, da das Monom in S regulär ist und die Exponentialfunktion monoton fällt und so das Integral mathematisch sicher konvergiert. Umso größer die Beträge der Parameter des Exponenten sind, desto kleiner wird der Integralwert. Es scheint also plausibel, dass die monoton fallende Funktion U eine Repräsentation von S darstellt

  $$S(a,b,c) = (2\sqrt{c})^{-a-1}\Gamma(a+1) \cdot U\left(\frac{a+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{b^2}{4c}\right) \ . \tag{3.33}$$

  Nach [14] gibt es eine einfache Herleitung dieser Gleichung. Zur Überprüfung der Gleichung sind jedoch umfangreiche Funktionstransformationen aus [46] zurate gezogen worden. Hierbei kann festgestellt werden, dass [14] diese Darstellung fälschlicherweise auch für $b \leq 0$ postuliert worden ist. Einfach kann dies mit MATHEMATICA überprüft werden, das auch bei numerischen Berechnungen mit $b \leq 0$ andere Werte ausgibt. Der nächste Parameterbereich zeigt damit konsistent eine korrekte Formulierung für $b > 0$. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass

  1. das erste Argument von U die Form $\frac{a+1}{2}$ hat, wobei a ganzzahlig und größer Null ist. Dies begründet die im letzten Abschnitt getroffene Parameterwahl von $a_{\min} = \frac{1}{2}$ oder 0;
  2. das zweite Argument konstant $\frac{1}{2}$ ist und daher die Berechnung darauf beschränkt werden kann;
  3. das dritte Argument durch das Quadrat von b auch strickt positiv ist und nicht 0 werden kann.

- $c > 0$, $a \geq 0$ and $b > 0$:
  In diesem Fall wird ein Zwischenergebnis aus der Herleitung von Gl. (3.33) benutzt. Diese verwendet Kummers konfluente hypergeometrische Funktion M

$$S(a,b,c) = \frac{1}{2} \cdot c^{-\frac{a}{2}-1} \cdot \left[b \cdot \Gamma\left(\frac{a}{2}+1\right) \cdot M\left(\frac{a}{2}+1, \frac{3}{2}, \frac{b^2}{4c}\right) + \sqrt{c} \cdot \Gamma\left(\frac{a+1}{2}\right) \cdot M\left(\frac{a+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{b^2}{4c}\right) \right] . \tag{3.34}$$

  Es ist eine große Ähnlichkeit zur Repräsentation von U durch M zu sehen, jedoch wird anstatt die Terme zu subtrahieren eine Addition durchgeführt. Deutlich wird der Unterschied an einer qualitativen Betrachtung dieses Parameterbereiches: Da c weiterhin positiv ist, wird das Integral konvergieren, jedoch sorgt das positive b für einen deutlichen Anstieg des Integraten für x nahe des Ursprungs, solange bis die Gauß-Funktion dominiert. Wird das Verhältnis von b/c größer, so kann ein an sich beliebig großer Integralwert erzeugt werden, was sich in den Argumenten von M in Gl.(3.34) widerspiegelt. Auch in diesem Fall sind die zweiten Argumente von M auf $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ beschränkt. Da hier keine Subtraktion durchgeführt wird, entstehen keine zusätzlichen Fehler. Die Gleichung ist entsprechend nur durch die obere Grenze der DP beschränkt, die jedoch schon bei $\frac{b^2}{4c} \approx \epsilon_{\max}$ (siehe Gl. (2.90)) erreicht wird.

- $c > 0$, $a \geq 0$ and $b = 0$:
  Ist $b = 0$ kann im Gegensatz zum vorhergehenden Fall das S-Integral direkt durch Standardverfahren gelöst werden. Dabei vereinfacht sich das Integral auf eine Gammafunktion

$$S(a,0,c) = \frac{\Gamma(\frac{a+1}{2})}{2 \cdot c^{\frac{a+1}{2}}} . \tag{3.35}$$

  Potenziell kann diese weiter auf eine Doppelfakultät reduziert werden, jedoch haben numerische Tests gezeigt, dass die FORTRAN-eigene Gammafunktion schneller und vergleichbar genau ist.

- $c > 0$, $a < 0$ and $b \neq 0$:
  Im Fall von negativen Potenzen des Monoms divergiert das Integral. Hier hat der Integrand einen Pol im Ursprung. Solche Potenzen können nur durch das Wechselwirkungspotential bedingt werden und entstehen zum Beispiel beim LJP. Die entstehende Divergenz ist allerdings nicht physikalisch, da die Wellenfunktion an Polen im Wechselwirkungspotential exakt 0 werden muss. GTOs können dies in relativ Koordinaten nicht eigenständig erfüllen, sodass die 0 erst durch einen vollständigen Basissatz erreicht werden kann. Trotzdem führt diese Eigenschaft der GTOs zur Divergenz im Basisintegral. Die Autoren von [14] schlagen daher, um die physikalische Bedeutung des Integrals zu extrahieren, ein Renormierungsschema vor. Dieses ist im Detail in [15] diskutiert und abgeleitet worden. Da in diesem Projekt aus Zeitgründen der Fall von negativen a nicht behandelt wird, soll nur die entsprechende Gleichung angegeben werden

$$S(a,b,c) = \mathcal{R} \int_0^\infty \mathrm{d}x \; x^a \cdot \mathrm{e}^{bx-cx^2} = |b|^{-a-1} T_{-a}^{\mathrm{sign}(b)}(c/b^2) . \tag{3.36}$$

  Die T-Funktion kann in [15] und [14] gefunden werden.

- $c > 0$, $a < 0$ and $b = 0$:
  Der vorherige Fall lässt sich stark vereinfachen, wenn $b = 0$ ist. Dabei folgt aus dem Renormierungsschema eine einfachere Rekursion

$$S(a, 0, c) = -\frac{2c}{1+a} S\left(a+2, 0, c\right) \ , \tag{3.37}$$

  wobei

$$S(-2, 0, c) = -\sqrt{c\pi} \tag{3.38}$$

$$S(-1, 0, c) = -\frac{\gamma_E + \log(c)}{2} \tag{3.39}$$

  die Startwerte mit der Euler-Mascheroni Konstanten γ_E sind.

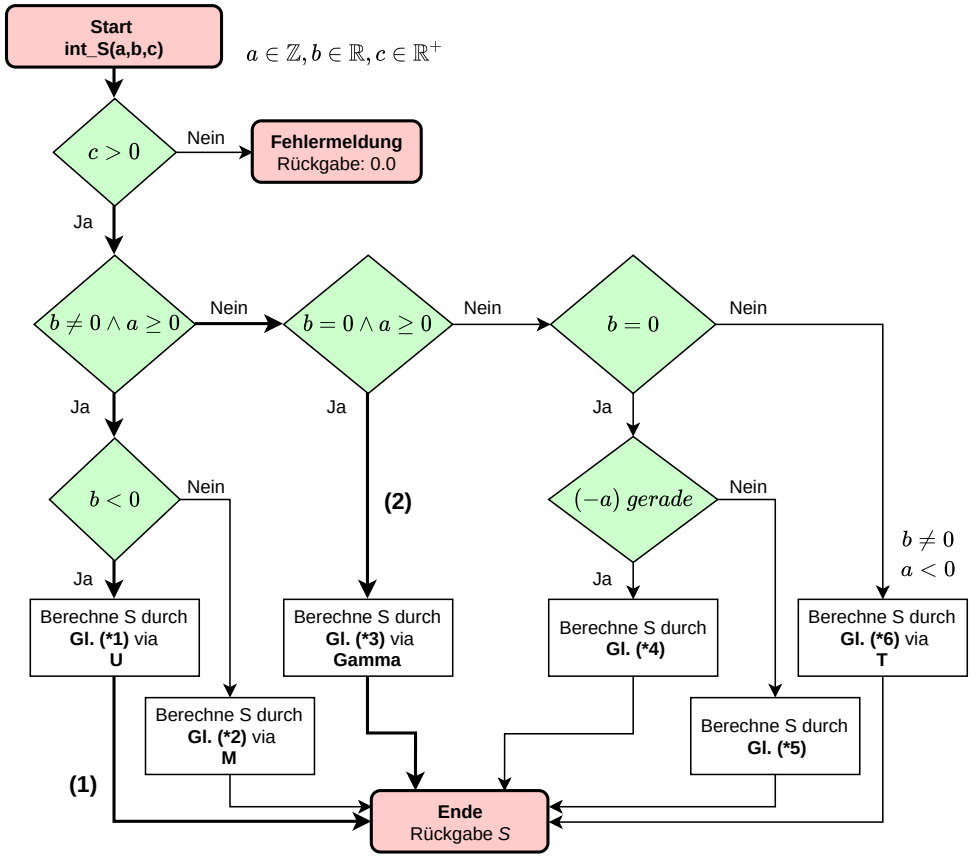


Abbildung 3.21 Programmablaufplan von `con_hyp_geo_U`. Pfad (1) markiert den Weg im Fall des MRP, Verweise: Gl. (*1→3.33), Gl. (*2→3.34), Gl. (*3→3.35), Gl. (*4→3.37, 3.38), Gl. (*5→3.37, 3.39), Gl. (*6→3.36)

Solange $Q = 0$ ist, spiegeln sich die Basisfunktionen nur im Parameter ξ und in der Obergrenze für n innerhalb des Π-Integrals wider. Für das MRP, welches von D_e, R_m und a_{st} abhängt, ergibt sich

$$\Pi^{\mathrm{MRP}}_{2n+2}(\xi) \to S(2n+2, -a_{\mathrm{st}}, \xi) \to U\left(\frac{2n+3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{a_{\mathrm{st}}^2}{4\xi}\right) \ , \tag{3.40}$$

wobei alle restlichen Parameter als Vorfaktoren oder innerhalb der Koeffizienten der Summen im Algorithmus [14] eingehen. Zu sehen ist, dass der erste Parameter von U mindestens $\frac{3}{2}$ ist und anschließend entsprechend der Hälfte der Summe aller Drehimpulsquantenzahlen der Basisfunktionen ansteigt. Für d-Orbitale hieße das

$3 \cdot 4 \cdot 2 = 24 \Rightarrow \frac{2\frac{\ell_{\max}}{2}+3}{2} = 27.5$, was im Rahmen der getesteten Eingabewerte liegt. Das dritte Argument von U hängt sowohl von den Basisfunktionen ab, denn

$$\xi = \frac{(\alpha+\beta)(\gamma+\delta)}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)} \,, \tag{3.41}$$

wobei α bis γ die Exponenten der GTOs sind, als auch von der Steifheit a_{st} des Potentials. In der Auswertung der CI-Ergebnisse und bei der Wahl der Exponenten kann nun also abgeschätzt werden, inwieweit numerische Fehler schon bei den Basisintegralen entstehen. Sowohl das GSP ($V_0,\ \xi_0$) mit

$$\Pi^{\mathrm{GSP}}_{2n+2}(\xi) \to S(2n+2, 0, \xi+\xi_0) \tag{3.42}$$

als auch das LJP ($D_e,\ R_m,\ p_1$ bzw. p_2) mit

$$\Pi^{\mathrm{LJP}}_{2n+2}(\xi) \to S(2n+2-p_{1,2}, 0, \xi) \tag{3.43}$$

verweisen auf die Fälle mit $b = 0$. Im GSP und in der Coulomb-artigen Version des LJP kann direkt Gl. (3.35) benutzt werden, die sehr präzise und schnell sein müsste.

2 CI-Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Parameter der sGTOs diskutiert und einige sinnvolle Basissätze präpariert werden. Dafür können eine Reihe analytisch lösbarer Probleme bzw. numerisch behandelter Systeme betrachtet und so Grenzen bzw. Bereiche abgeschätzt werden. Anschließend können Tests durchgeführt und die Genauigkeit der CI bzw. des implementierten Algorithmus überprüft werden. Zu solchen Problemen bzw. Systemen zählen:

- der wechselwirkungsfreie harmonische Oszillator,
- der harmonische Oszillator mit konstanter Wechselwirkung,
- Atome mit zwei Elektronen (H^-, He, Li^+, Be^{++}, B^{+++}, etc.),
- Harmonium.

Weiterhin kann dabei das Verhalten der CI bei Variation einzelner Parameter betrachtet und so kontrolliert anteilige Fehlerquellen identifiziert werden.

2.1 Parameterwahl der Basisfunktionen

Zu den Parametern der Gauß-Basisfunktionen gehören die Exponenten ($\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta$) und die Drehimpulsquantenzahlen (je n, ℓ, m, siehe Gl. (2.39)). Werden Letztere groß, steigt der Rechenaufwand speziell im Algorithmus [14] enorm an. Es wird sich daher auf s-, p-, d-, und f-Orbitale beschränkt. Die Wahl der Exponenten kann dagegen weit flexibler diskutiert werden. Um herauszufinden, welche Exponenten das System am besten beschreiben, können verschiedene Extremfälle betrachtet werden. Dabei wird sich einfachheitshalber auf die Betrachtung von s-Orbitalen beschränkt, die den Grundzustand bilden. Die Methode könnte jedoch auch auf andere Zustände erweitert werden.

1. $V_{12}(r_{12}) \approx 0$

   Ist das Wechselwirkungspotential derart klein bzw. deutlich auf einer anderen Größenordnung, kann dieses vernachlässigt werden. Gleichung (2.13) reduziert sich auf

$$\sum_{i=1}^{2}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2+\frac{1}{2}r_i^2\right)\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=E\cdot\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{3.44}$$

   und stellt damit den wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillator für zwei Teilchen dar. Dieser ist analytisch lösbar. Wird nun eine allgemeine s-förmige sGTO Konfiguration

$$\langle\, r \,|\, \psi_k(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,\rangle = \left(\frac{2^6\alpha_k^3\gamma_k^3}{\pi^6}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha_k r_1^2-\gamma_k r_2^2} \tag{3.45}$$

   auf den analytischen Grundzustand projiziert, kann der Entwicklungskoeffizient

$$c_k(\alpha_k,\gamma_k) = \langle\, \psi_k \,|\, \Psi_{\text{ho}}\, {}^{000}_{000}\,\rangle \tag{3.46}$$

$$= \left(\frac{2^6\alpha_k^3\gamma_k^3}{\pi^{12}}\right)^{\frac{1}{4}} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\; e^{-(\alpha_k+\frac{1}{2})r_1^2-(\gamma_k+\frac{1}{2})r_2^2} \tag{3.47}$$

$$= \left(\frac{2^3\sqrt{\alpha_k\gamma_k}}{(2\alpha_k+1)(2\gamma_k+1)}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.48}$$

   gefunden werden. Dieser hängt nun nur noch von den Exponenten ab und hat sein Maxima bei $\alpha_k=\gamma_k=\frac{1}{2}$ mit $c_k=1$ (siehe Abb. 3.22). Das zeigt, dass die GTOs direkt die analytische Lösung bei richtiger Wahl der Exponenten beinhalten. Dieses Ergebnis kann durch einen einfachen Vergleich der Funktionen auch abgelesen werden. Weiterhin ist bekannt, dass der Exponent aller anderen Zustände des harmonischen Oszillators (Hermit-Gauß-Funktionen) dem des Grundzustands gleichen, sodass eine Linearkombination von GTOs unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahlen und mit den Exponenten $\frac{1}{2}$ auch alle weiteren Zustände exakt beschreiben können.

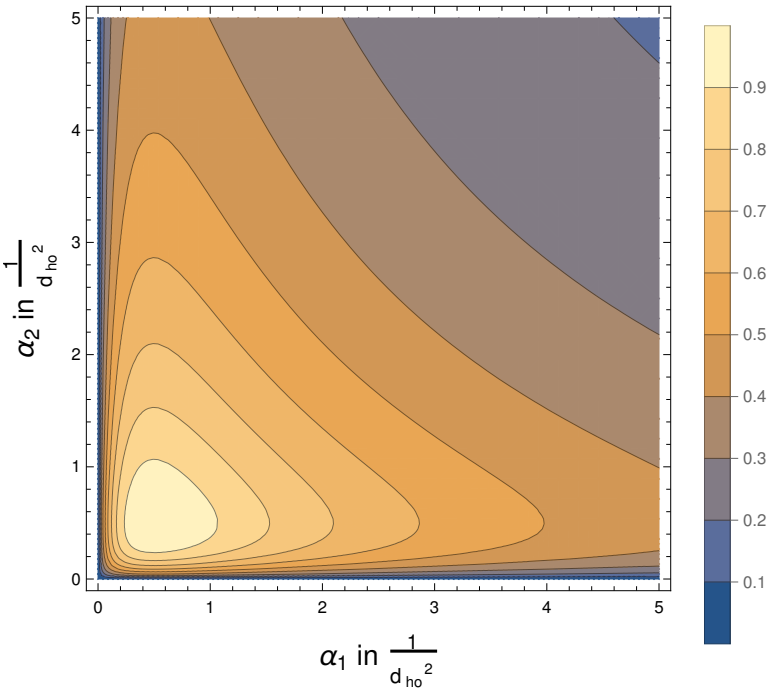


Abbildung 3.22 Darstellung des zweidimensionalen Koeffizienten $c_k(\alpha_k,\gamma_k)$ für den wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillator.

2. $|V_{12}| >> |V_{\mathrm{T,rel}}| \Rightarrow V_{\mathrm{T,rel}} \approx 0$

Ist das Wechselwirkungspotential sehr viel tiefer als das Fallenpotential bzw. ist die spezifische Länge der Falle deutlich größer als die des Wechselwirkungspotentials, kann die Falle bei der Berechnung der Bindungszustände im Wechselwirkungspotential vernachlässigt bzw. als konstant angenommen werden. In diesem Fall wird die Schrödinger-Gleichung in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten transformiert

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r_{12}^2}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_{12}}\left(r_{12}^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_{12}}\right) - \ell(\ell+1)\right] + V_{12}(r_{12})\right\}\mathcal{R}(r_{12}) = E \cdot \mathcal{R}(r_{12}) \ , \quad (3.49)$$

wobei $\mu = \frac{m_1\, m_2}{m_1+m_2}$ die reduzierte Masse ist und der Winkelanteil durch Kugelflächenfunktionen dargestellt wird. Die Schwerpunktswellenfunktion ist trivial zu lösen. Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei beliebigen Atomen kann nicht analytisch dargestellt werden. An dieser Stelle eignet sich das Morse-Potential Gl. (2.83) als Näherung, da es hierzu analytische Lösungen gibt und diese für eine ganze Reihe von Dimeren eine gute Näherung darstellen. Wird die Lösung von H. Taşeli [32] benutzt und die Transformationen rückwärts wieder eingesetzt, kann für den Radialanteil

$$\mathcal{R}(r_{12}) = N \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \left[4\Delta e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}\right]^{\nu_n} \cdot e^{-2\Delta \cdot e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}} \cdot M\big(\nu_n + \frac{1}{2} - 2\Delta;\ 2\nu_n + 1;\ 4\Delta e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}\big) \quad (3.50)$$

gefunden werden. Hier ist N ein Normierungsfaktor und $\Delta = \sqrt{\frac{\mu D_e}{2\hbar^2 a_{\mathrm{st}}^2}}$ ein spezifisches Energieverhältnis. ν_n ist via

$$\nu_n = \sqrt{-\frac{4\Delta^2}{D_e} \cdot E_n} \quad (3.51)$$

mit den Energiezuständen des Morse-Potentials verbunden. Dabei sind ν_n die numerischen Nullstellen von Kummers konfluenten hypergeometrischen Funktion M

$$M(\nu_n + \frac{1}{2} - 2\Delta;\ 2\nu_n + 1;\ 4\Delta e^{a_{\mathrm{st}}R_m}) = 0 \quad (3.52)$$

und sind durch $2\Delta > \nu_0 > \nu_1 > ... > \nu_n > 0$ eingeschränkt. Die Ungleichung gilt für gebundene Zustände und entspricht der Bedingung, dass kein Energiezustand tiefer liegen kann als das Minimum des MRPs. Im Gegensatz zu den Lösungen von Morse [16] zwingt die Bedingung Gl. (3.52) die Wellenfunktion bei $r_{12} = 0$ zu den physikalisch sinnvollen Randbedingung $\mathcal{R}(0) = 0$.

Um auch für diesen Extremfall eine Schätzung der nötigen Exponenten für die CI zu erhalten, wird auch hier eine Projektion durchgeführt. Dafür wird zum einen angenommen, dass wieder nur der Grundzustand und s-förmige GTOs betrachtet werden und zum anderen die Schwerpunktskoordinate weiterhin durch das harmonische Potential gefangen ist und daher sich dort die bekannten Lösungen durch die Hermit-Gauß-Funktionen ausbilden. Damit wird eine Situation beschrieben, in der die Teilchen so tief im Wechselwirkungspotential gebunden sind, dass nur die

relative Komponente der Falle wegfällt. Die Projektion ergibt sich zu

$$\begin{aligned} c_k(\alpha_k,\gamma_k) &= \langle\psi(r_1,r_2)|\Psi_0^{MRP}(r_{cm}(r_1,r_2),r_{12}(r_1,r_2))\rangle \\ &= 2\left(\frac{2^3\alpha_{cm}^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}\cdot\frac{N}{\sqrt{4\pi}}\cdot(4\Delta)^{\nu_0}\cdot\left(\frac{2^6\alpha_k^3\gamma_k^3}{\pi^6}\right)^{\frac{1}{4}}\cdot \\ &\quad\iint_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\; e^{-\alpha_k r_1^2-\gamma_k r_2^2-\alpha_{cm}r_{cm}^2-a_{\mathrm{st}}\nu_0(r_{12}-R_m)-2\Delta e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}}\cdot \\ &\quad M\left(\nu_0+\frac{1}{2}-2\Delta;\; 2\nu_0+1;\; 4\Delta e^{-a_{\mathrm{st}}(r_{12}-R_m)}\right)\,, \end{aligned} \tag{3.53}$$

wobei $r_{12}=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$, $\mathbf{r}_{cm}=\mu_1\mathbf{r}_1+\mu_2\mathbf{r}_2$ mit $\mu_i=\frac{m_i}{m_1+m_2}$ sind. Die Konstanten N und ν_0 können nur numerisch ermittelt werden. $\alpha_{cm}=\frac{(m_1+m_2)\omega}{2\hbar}$ ist der Exponent der analytischen Lösung der Schwerpunktswellenfunktion.

Das Integral in Gl. (3.53) kann nicht elementar gelöst werden. Daher ist mit MATHEMATICA eine numerische Integration durchgeführt worden. Abbildung 3.23 zeigt eine Berechnung für den sehr stark gebunden Fall. Hierbei sei erwähnt, dass die Berechnung schon bei dieser geringen Auflösung mehrere Stunden gebraucht hat.

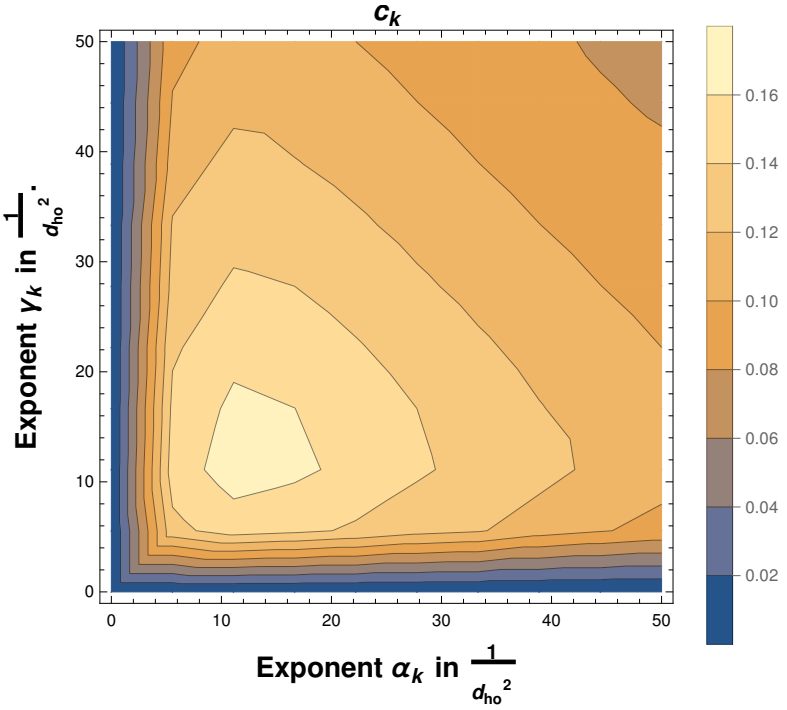
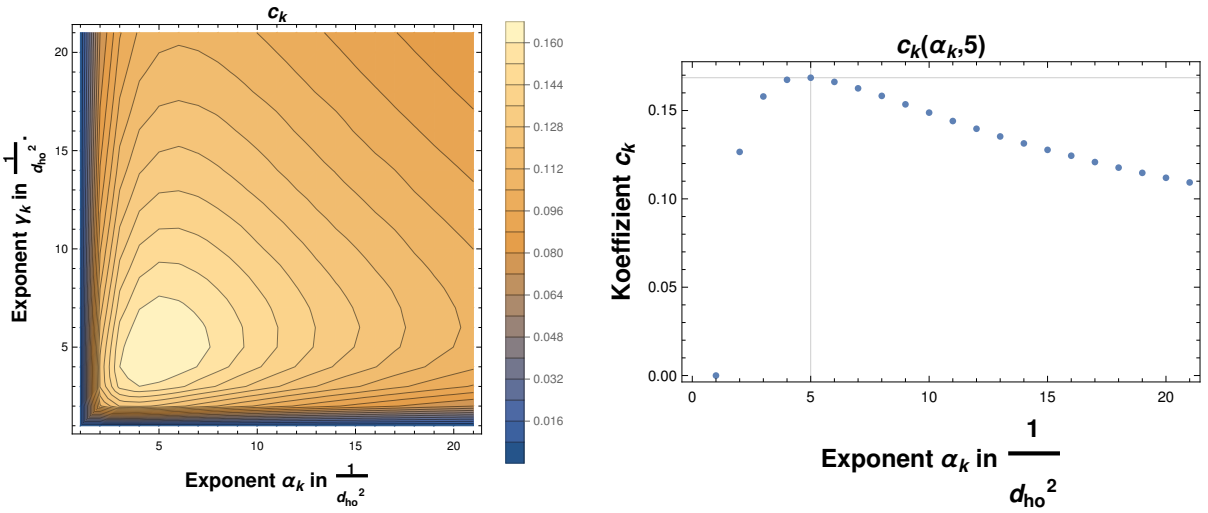


Abbildung 3.23 Projektion einer s-förmige Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 200\ E_{\mathrm{ho}},\ a_{\mathrm{st}} = 10\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}},\ R_m = 0,\ m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow$ 1 gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.441079$

Zu sehen ist, dass es wie zuvor ein Maximum gibt. Dieses ist ungefähr bei $\alpha_k = \gamma_k \approx 13$. Der Koeffizient c_k wird dabei jedoch nicht größer als ca. 0.17. Das zeigt, dass zum einen die exakte Lösung nicht mehr enthalten ist und zum anderen eine einzelne s-förmige GTO nicht mehr ausreichen kann, um die Lösung in der CI darzustellen. Unklar bleibt bei dieser Betrachtung, ob ein endlicher Satz an GTOs überhaupt in der Lage sind, den erforderlichen Bereich des Hilbert-Raums abzudecken. Es ist derselbe Graph mit $D_e = 700$ berechnet worden, was drei gebundene Zustände im MRP erlaubt. Dabei hat sich das Maximum von c_k um eine Größenordnung verkleinert und sich auf $\alpha_k = \gamma_k \approx 17$ verschoben. Das zeigt, dass in Relativkoordinaten

kleinere Zustände grundsätzlich schlechter durch s-förmige GTOs in absoluten Koordinaten dargestellt werden können. Eine noch zu testende Möglichkeit ist, dass mehrere GTOs die Strukturen der relativen Koordinate abbilden können.



(a) Koeffizient c_k in Abhängigkeit zweier Exponenten

(b) Schnitt von Abb. 3.24a bei $\gamma_k = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}}$

Abbildung 3.24 Projektion einer s-förmigen Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 20\ E_{\mathrm{ho}}$, $a_{\mathrm{st}} = \sqrt{20}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}}$, $R_m = 0$, $m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow 1$ gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.082774$

Für den in dieser Arbeit interessanteren Bereich, indem die Reichweite immer noch kleiner, aber in der Größenordnung der Wechselwirkung der Falle liegt, ist Abb. 3.24 erzeugt worden. Hierbei darf nicht vergessen werden, dass die Schätzungen für die Exponenten verfälscht werden, da genau in diesem Parameterbereich die Falle nicht vernachlässigt werden kann. In Übereinstimmung mit den vorherigen Berechnungen zeigt sich, dass das Maximum nun wieder bei kleineren Exponenten mit ca. $\alpha_k = \gamma_k = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ und $(c_k)_{\max} = 0.169$ liegt und damit aber immer noch eine Größenordnung größere Exponenten benötigt als die Falle selber.

In einem weiteren Test ist $R_m = 1\ d_{\mathrm{ho}}$ ($D_e = 200\ E_{\mathrm{ho}}$) gesetzt worden. Hier konnte festgestellt werden, dass s-förmige GTOs kaum noch in der Lage sind, den Grundzustand darzustellen. Abbildung 3.25 zeigt, dass das Maximum des Koeffizienten nun nur noch bei ca. 10^{-9} liegt. Im Falle eines nicht verschwindenden R_m verändert sich die Randbedingung für die relative Wellenfunktion. Das Maximum der Wellenfunktion verschiebt sich aus dem Ursprung ($r_{12} = 0$) hin zu einem Punkt nahe R_m. Umso größer das Produkt $a_{\mathrm{st}} \cdot R_m$ ist, desto näher kommt die Wellenfunktion an die physikalische Randbedingung $\Psi(r_{12} = 0) = 0$. Wie in Darstellungen der Wellenfunktion in beispielsweise [38] zu sehen ist, bilden sich bei stark gebundenen Zuständen sehr kleine Strukturen aus. Zusätzlich scheint sich auch in absoluten Koordinaten im Ursprung ein Minima auszubilden. Die verschobenen Maxima in Verbindung des Minimums der Wellenfunktion deutet auf den typischen Kernabstand einer molekularen Bindung der beiden Teilchen hin. Solche Zustände können schlecht durch s-förmige Orbitale, die im Ursprung positioniert sind, approximiert werden. Als Lösungsansätze dafür sind aus der Quantenchemie zwei Methoden bekannt. Zum einen können im Basissatz höhere Quantenzahlen, also zum Beispiel p-förmige Orbitale, benutzt werden. Alternativ können s-förmige Orbitale nicht im Ursprung, sondern an den Positionen der vermuteten Maxima gesetzt werden. Dadurch können durch

zwei s-förmige Orbitale wieder ein p-förmiges approximiert werden. Wie bereits in der Bachelorarbeit [15] gezeigt worden ist, nimmt die Laufzeit bei höheren Drehimpulsquantenzahlen im Algorithmus [14] schnell zu. Auch bei erhöhtem Abstand der GTOs ist eine numerische Limitation gefunden worden. Jedoch sind bei der Berechnung des Basisintegrals, welches als wesentlicher Grund für die Ungenauigkeiten identifiziert worden ist, deutliche Verbesserungen gefunden und implementiert worden. Aus Zeitgründen sind keine weiteren Untersuchungen mithilfe der Projektionsmethode durchgeführt worden. Es sei darauf hingewiesen, dass MATHEMATICA während dieser Berechnungen Warnungen bezüglich numerischer Probleme ausgegeben hat und daher die Graphen nur eine grobe Schätzung darstellen. Es ist auch eine Python-Implementierung vorhanden, jedoch können hier Teile des Integranden nicht mehr durch DP dargestellt werden.

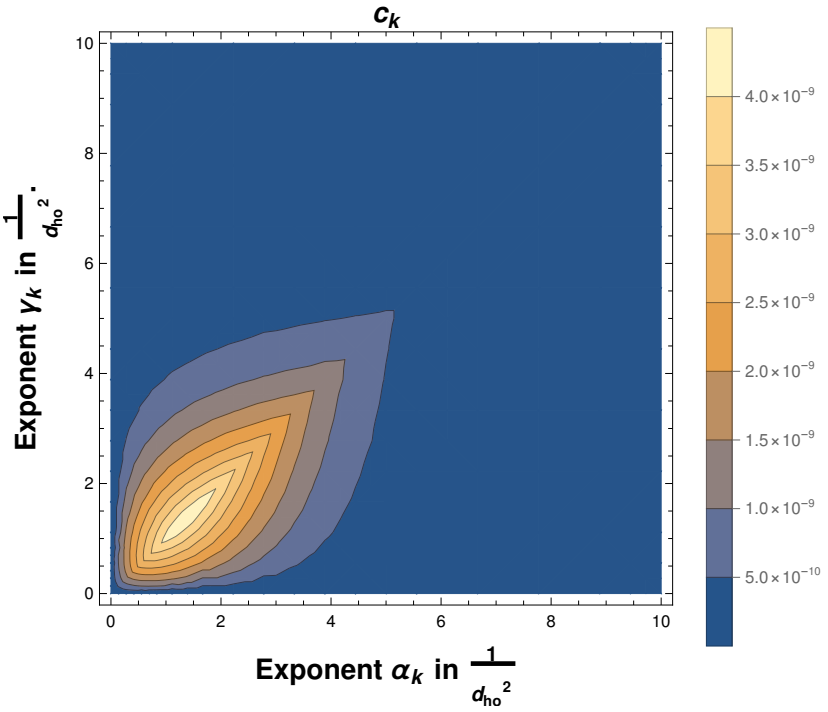


Abbildung 3.25 Projektion einer s-förmige Gauß-Basiskonfiguration auf den analytischen Grundzustand des MRPs in Abhängigkeit der Exponenten der GTOs. Gewählte Parameter: $D_e = 200\ E_{\mathrm{ho}},\ a_{\mathrm{st}} = 10\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}},\ R_m = 1\ d_{\mathrm{ho}},\ m_1 = m_2 = 1 \Rightarrow 1$ gebundenen Zustand mit $\nu_0 \approx 0.9142136$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in den Koordinaten des harmonischen Oszillators wenigstens ein Teil des Basissatzes den wechselwirkungsfreien Hamilton-Operator mit den Exponenten $\alpha_k = \gamma_k = \frac{1}{2}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ beschreibt. Weiterhin wird bei Wechselwirkungen, die analog zum GSP ihr Minimum im Ursprung der Relativkoordinate haben und gebundene Zustände besitzen, deutlich größere Exponenten $\alpha_k, \gamma_k \in (5, 20)$ benötigt. Beide Betrachtungen liefern somit Grenzen für sinnvoll gewählte Exponenten. Offen ist an dieser Stelle noch, ob GTOs mit höheren Drehimpulsquantenzahlen oder verschobenen Zentren für realistischere Potentiale geeigneter sind. Weiterhin ist aus der Quantenchemie bekannt, dass die Maxima der Projektion sich auch verschiebt, wenn mehrere Basisfunktionen verwendet werden (hier ist lediglich nur eine prototypische GTO verwendet worden). Aus diesem Grund unterscheiden sich beispielsweise die Exponenten der STO-LG Basen zu unterschiedlichen L (siehe [22]).

2.2 Einfache Tests

In diesem Abschnitt sollen einige einfache Tests mit den `CIspectrum` und dem `FCIgto` Programm durchgeführt werden, um deren grundsätzliche Funktionalität zu zeigen und festzustellen, wie belastungsfähig die Numerik auf diesem Niveau ist. Zunächst wird der wechselwirkungsfreie harmonische Oszillator betrachtet. Hier kann der Ablauf der CI, speziell die Einteilchenintegrale sowie die Diagonalisierung geprüft werden. Anschließend wird die Rechnung mit einer konstanten Wechselwirkung wiederholt, um die numerische Stabilität festzustellen. Dabei können auch schon Aussagen über den Einfluss der Wahl der Exponenten getroffen werden. Danach werden einige aus der Quantenchemie bekannten Systeme, wie zum Beispiel das Heliumatom, berechnet und damit anhand dieses nicht analytisch bekannten Systems die Matrixelemente mithilfe eines Vergleiches mit GAMESS [28] überprüft. Abschließend soll auf Grundlage dieser Betrachtungen auch die Laufzeit des Programms analysiert werden.

2.2.1 Harmonischer Oszillator (wechselwirkungsfrei)

Innerhalb der ersten zwei Tests werden zwei identische Bosonen der Masse $m = 1$ a.u. angenommen, die sich in einem symmetrischen Spinzustand befinden. Der wechselwirkungsfreie harmonische Oszillator mit zwei bosonischen Teilchen hat die Energien

$$E_n = \hbar\omega(n+3) \qquad n \in \mathbb{N}_0 \ . \tag{3.54}$$

Wie bereits in der Programmbeschreibung erwähnt worden ist, kann eine spezifische Symmetrie des Endzustandes herausgefiltert werden, um Rechenzeit zu sparen. Es wird sich hier auf Ergebniszustände des Typs $L = 0$ und $M = 0$ beschränkt. Dabei sei jedoch gesagt, dass der allgemeine Fall und auch die anderen Symmetrien stichprobenartig überprüft worden sind. Im Gegensatz zum harmonischen Oszillator mit unterscheidbaren Teilchen ist die Entartung bei Bosonen durch die Symmetrisierung der Wellenfunktion leicht anders. In Tabelle 3.1 ist ein Vergleich der unterschiedlichen Entartungen[3] dargestellt.

Tabelle 3.1 Entartung des harmonsichen Oszillators mit zwei Teilchen

Energiezustand n	Entartung unterscheidbarer Teilchen	Entartung bononischer Teilchen
0	1	1
1	6	3
2	21	12
3	56	28
4	126	51

Entsprechend sind bei den Berechnungen der betrachteten Zustände ($L = 0,\ M = 0$) nur die Energien 3, 5, 7, ect. zu erwarten. Übersichtshalber werden von allen berechneten Eigenwerten nur die ersten 8 Energiezustände betrachtet. Dies entspricht der Situation, dass sich maximal beide Teilchen in einem d-Orbital ($E_4 = 7E_{\mathrm{ho}}$) befinden. Wird dabei ein Basissatz benutzt, der auch alle d-Orbitale beinhaltet, sollten im wechselwirkungsfreien Fall die Energien bei korrekten Exponenten exakt berechnet werden können. Einfache

[3] Der allgemeine N dimensionale harmonische Oszillator hat eine Entartung von $\binom{N+n-1}{n}$.

Testläufe mit `FCIgto` bestätigen dies. Anschließend wird als Variationsparameter die Fallenfrequenz ω benutzt, wobei die Energien relativ zum $\omega = 1$ a.u. zu verstehen sind. Die Variation startet bei $\omega = 0.1$ und endet bei $\omega = 100$. Hierbei wird ein Basissatz genutzt (siehe Anhang E), der für $\omega = \{0.1, 1, 10, 100\}$ jeweils die exakten Exponenten $\alpha = \frac{m\omega}{2}$ zu allen s, p und d-Orbitalen enthält. Dies entspricht 40 (4×10) Einteilchenbasisfunktionen. Zu erwarten ist, dass die CI-Rechnung exakte Energiewerte für die ω-Werte, an denen der Basissatz angepasst ist, ergibt. Abbildung 3.26 zeigt das berechnete Spektrum. Da die analytischen Energien Gl. (3.54) bekannt sind, werden diese zur Orientierung mit eingefügt. Um die Abweichungen deutlicher herauszustellen, ist in Abb. 3.27 der relative Fehler zum analytischen Ergebnis auf logarithmischer Skala dargestellt.

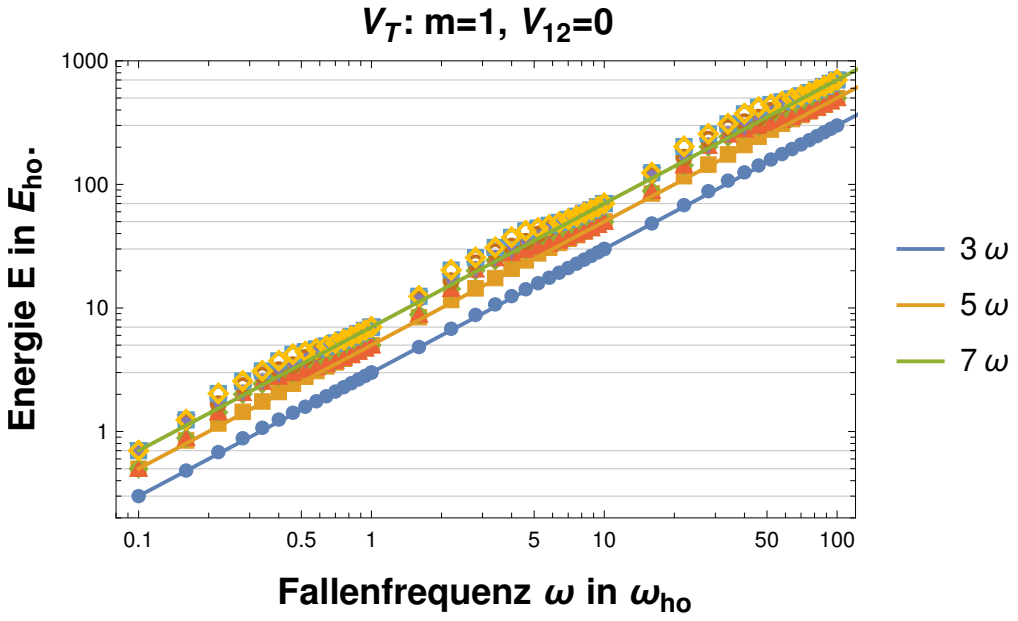


Abbildung 3.26 Energien des Zweiteilchensystems ohne Wechselwirkung im harmonischen Oszillator für verschiedene Fallenfrequenzen relativ zum Oszillator mit $\omega = 1$

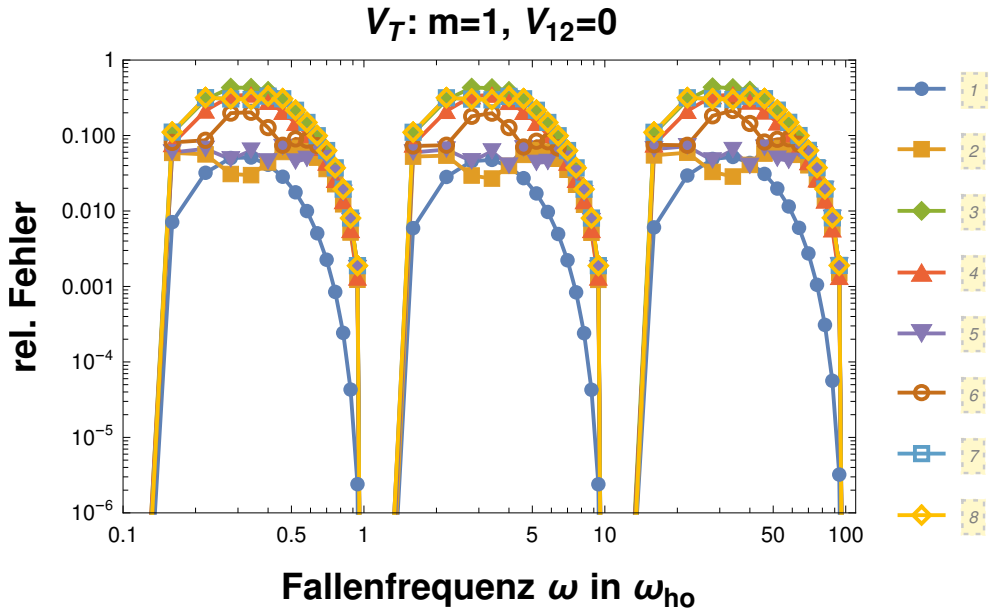
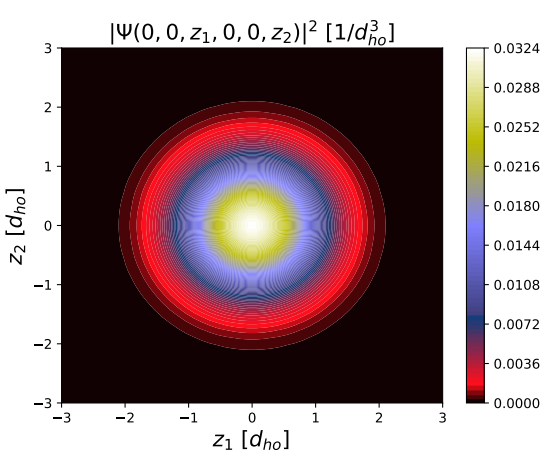


Abbildung 3.27 Relativer Fehler der Energiezustände zu den analytischen Lösungen des wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillators

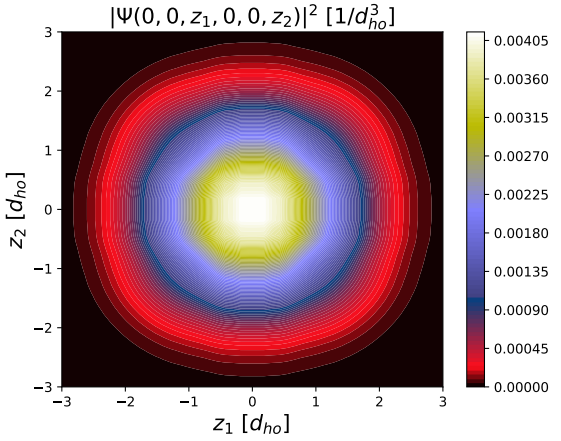
Anhand der Zahlenwerte ist überprüft worden, dass für $\omega = \{0.1, 1, 10, 100\}$ eine

Genauigkeit von ca. 10^{-14} erreicht wird. Für jeden anderen Punkt des Spektrums ist eine größere, jedoch erwartete Abweichung zu beobachten. Diese steigt rapide an, sobald die Basisfunktionen zu breit, d. h. der Exponent zu klein sind und die Exponenten für die nächste exakte Lösung noch nicht den intermediären Bereich darstellen können. Das Maximum der jeweiligen Abweichungen tritt beim Dreifachen der nächst kleineren exakt lösbaren Fallenfrequenz auf. Anschließend fällt der relative Fehler wieder stetig ab, bis der exakte Wert berechnet werden kann. Diese Untersuchung zeigt, dass potentiell zu große Exponenten das Fallenpotential besser beschreiben können als leicht zu kleine. Weiterhin wird deutlich, dass die Numerik im wechselwirkungsfreien Fall grundsätzlich stabil genug ist, um Exponenten über 4 Größenordnungen hinweg zu behandeln.

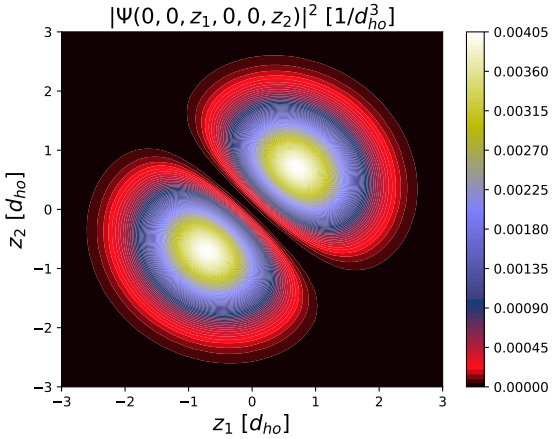
Die Abbildungen 3.28 zeigen einen Vergleich zweier Zustände mithilfe eines Schnitts durch die Zweiteilchendichte für zwei unterschiedliche Fallenfrequenzen bei gleichbleibenden Basissatz. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Grundstruktur der Lösungen zu beiden Frequenzen identisch ist. Da jedoch höhere Quantenzahlen und zwei verschiedene Exponenten beimischen, entsteht eine leicht verbeulte Form, die in einem isotropen System ohne Wechselwirkung ein Indikator für unvollständige Konvergenz darstellt.



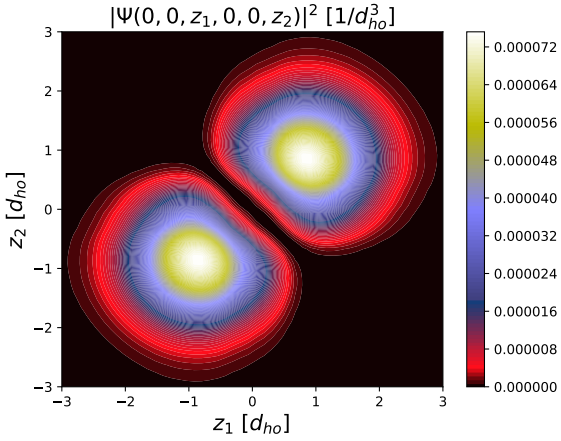
(a) $\omega = 1$ exakte Lösung des Grundzustands



(b) $\omega = 0.5$ approximierte Lösung des Grundzustands



(c) $\omega = 1$ exakte Lösung des zweiten Zustands



(d) $\omega = 0.5$ approximierte Lösung des zweiten Zustands

Abbildung 3.28 Schnitte durch die Zweiteilchendichte für den wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillator bei unterschiedlichen Fallenfrequenzen mit der Basis aus Abb. 3.27, die links exakte Ergebnisse liefert und rechts nur eine genäherte Lösung ergibt.

Abschließend kann bemerkt werden, dass der relative Fehler (Abb. 3.27) bis auf ca. 0.47 ansteigt und damit ungenau ist. Diese Abweichung kann durch eine feine Staffelung der Exponenten deutlich reduziert werden. Ein besseres Ergebnis sollte gefunden werden, wenn beispielsweise die unterschiedlichen Größenordnungen von ω getrennt voneinander mit an das Intervall angepasste Basisfunktionen gewählt werden. Eine Möglichkeit, die Exponenten geschickt zu wählen, ist es, zwei Konstanten zu definieren β und ξ, die anschließend durch

$$\alpha_k = \beta \cdot \xi^k \qquad k \in \mathbb{N}_0 \tag{3.55}$$

die Exponenten bestimmen. Dabei können beide Parameter so gewählt werden, dass die obere bzw. untere Grenze fixiert wird. In der Elektronenstrukturrechnung ist dies ein Verfahren, um die Wahrscheinlichkeit von numerischer linearer Abhängigkeit zu minimieren. Eine Garantie für ein optimales Ergebnis oder keine numerischen Probleme kann dabei nicht gegeben werden. Eine gute Wahl der Exponenten von Basisfunktionen für einzelne Systeme ist ein Kernproblem in der Quantenchemie. Es existiert kein universelles Verfahren, dass die besten Exponenten zu einer gegebenen Anzahl von Basisfunktionen liefert. Schrittweise Konvergenzanalysen mit zunehmender Anzahl von Basisfunktionen und Variationen der Exponenten ist auch heute noch das übliches Vorgehen.

2.2.2 Harmonischer Oszillator (konstantes Wechselwirkungspotential)

Wird ein konstantes Wechselwirkungspotential $V_{12} = K$ benutzt, geht der Erwartungswert des Wechselwirkungspotentials in die Berechnung des Überlapps über. Für die Matrixelemente gilt dann

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\mathrm{T}} + K \cdot \mathbf{S} \; . \tag{3.56}$$

Die Physik ändert sich dabei allerdings nicht, sodass einfach

$$E_n = \hbar\omega(n + 3) + K \tag{3.57}$$

folgt. Betrachtet man jedoch nun den Algorithmus [14] , so stellt man fest, dass die gesamte Prozedur (Π-Integral, R-Tensor, ect.) auch bei der Berechnung des Überlapps benutzt wird. Daher bietet dieses Potential die Möglichkeit, die Genauigkeit der `gto_int` Routine zu betrachten und dabei die Fehler durch die Wahl der Basisfunktionen und der Diagonalisierung abzuziehen bzw. gut abzuschätzen. In Abb. 3.29 ist nun der relative Unterschied des Spektrums des harmonischen Oszillators nach Abb. 3.26 ohne Wechselwirkung zum Spektrum mit konstanter Wechselwirkung dargestellt. Hierbei würde $K = -6\hbar\omega$ gewählt und der resultierende Versatz des Spektrums für den Vergleich wieder hinzuaddiert

$$\Delta = \frac{(E_n)_{\text{ohne WW}} - ((E_n)_{\text{mit WW}} - K)}{(E_n)_{\text{ohne WW}}} \; . \tag{3.58}$$

Da zudem die Exponenten nur in ihren jeweiligen Bereichen zum Tragen kommen, kann aus den Abweichungen in speziellen Bereichen direkt auf die verantwortlichen Exponenten geschlossen werden.

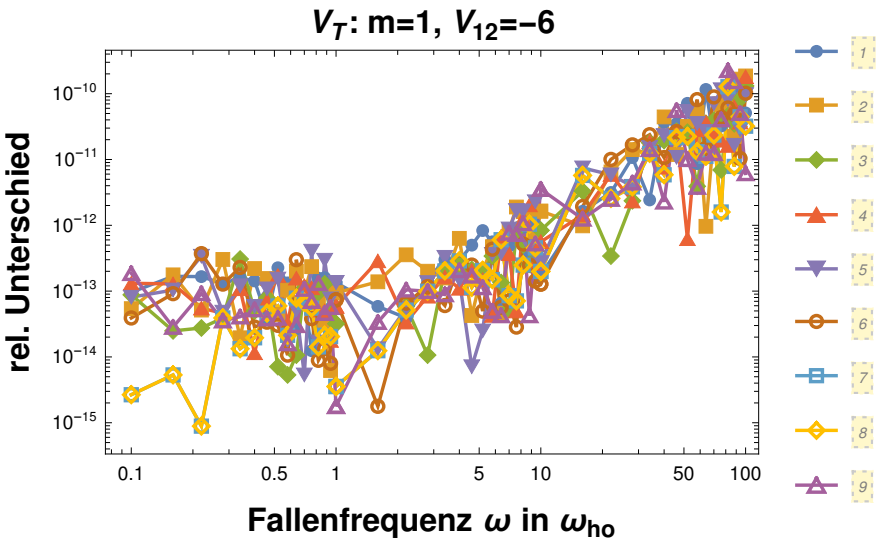


Abbildung 3.29 Relativer Unterschied der Energien des harmonischen Oszillators mit konstanter Wechselwirkung und ohne Wechselwirkung (siehe Abb. 3.26)

In Abb. 3.29 ist zu sehen, dass im Bereich $0.1 \leq \omega \leq 5$ die Abweichungen bei ungefähr 10^{-13} liegen. Diese Fluktuationen sind in einem Bereich, der sowohl durch Schwankungen innerhalb der Diagonalisierungsroutine der 104-dimensionalen Matrix als auch durch akkumulierte Fehler in `gto_int` erklärt werden können. Für größere ω, d. h. insbesondere für den Exponenten $\alpha = 50$, zeigt sich ein deutlicher Anstieg, der bei $\omega = 100$ auf ca. 10^{-10} angewachsen ist. Der Anstieg in Abhängigkeit von ω ist mit der Tatsache zu erklären, dass die Fehler, durch die Exponenten $\alpha = 50$ bzw. 5 aus der `gto_int` Routine immer mehr zum Tragen kommen. Die vorherigen Exponenten ($\alpha = 0.5$ bzw. 5) haben eine höhere Genauigkeit und verfälschen das Ergebnis weniger. Erst bei $\omega = 100$ ist die volle Gewichtung der Ungenauigkeit vorhanden. Innerhalb von `gto_int` kann die Exponentenabhänigkeit des Fehlers damit motiviert werden, dass der effektive Exponent ξ (vergleiche Gl. (2.73)) sehr groß wird. Hier entsteht zwischen dem S-Integral, welches zunehmend kleiner wird, und der Summe zur Berechnung vom R-Tensor, welche ξ mehrfach potenziert, eine Diskrepanz, bei der Rundungsfehler der einzelnen Vorfaktoren womöglich die Ungenauigkeit des Basisintegrals dominieren.

Insgesamt zeigt sich jedoch eine äußerst gute Stabilität über einen sehr großen Bereich an Exponenten innerhalb der CI. Ein hier noch nicht abschätzbarer Fehler sind numerische lineare Abhängigkeiten, die auch insbesondere in der Elektronenstrukturrechnung ein limitierender Faktor sind. Weiterhin berücksichtigen die bisherigen Tests nur sehr schwach besetzte Matrizen aufgrund des geringen Überlapps der Basisfunktionen bedingt durch die Exponenten, was die Diagonalisierung positiv beeinflusst hat. Im Folgenden soll der Code in schon bekannten nicht-analytischen Bereichen getestet werden, um zu überprüfen, ob die Matrixelemente im Vergleich zu schon bereits getesteten Programmen wie GAMESS [28] korrekt sind.

2.2.3 Elektronenstrukturrechnung (Helium)

Um Elektronenstrukturrechnungen durchzuführen, wird als Fallenpotenzial ein Coulomb-Potential Gl. (2.5) benutzt. Hierbei ist die Kernladung ein freier Parameter. Zusätzlich wird das Wechselwirkungspotential auch Coulomb-artig, siehe Gl. (2.6), angenommen. Insgesamt wird also die in Kapitel 2 eingeführte Schrödinger-Gleichung (2.8) verwendet. Dabei kann `CIspectrum` benutzt werden, um direkt die Kernladungszahl zu variieren und eine Reihe bekannter Atome mit zwei Elektronen zu berechnen. Es wird der Basissatz 2 im

Anhang E verwendet, der die 4 für das Helium optimierte Exponenten nach [47] benutzt. Dabei werden die Exponenten nicht nur wie im Orginal für s-förmige GTOs, sondern auch für p- und d-Orbitale verwendet, wodurch sich insgesamt 40 Einteilchenbasisfunktionen (104 Zweiteilchenkonfigurationen mit $L = 0,\ M = 0$ Symmetrie) ergeben. Es ist separat überprüft worden, dass bei ausschließlicher Verwendung der s-förmigen GTOs dasselbe Ergebnis zur Literatur erhalten wird.

Tabelle 3.2 Vergleich der Elektronenstrukturrechnungen mittels des Programms `CIspectrum` und den Ergebnissen von A. W. Weiss [6]

Kernladungszahl Z in a.u.	Grundzustands-energie in a.u.	Literatur Wert (Fehler) in a.u.	rel. Unterschied in %
1	-0.43363478698181657	-0.52751 (0.00024)	18
2	-2.8955385027979386	-2.90320 (0.00052)	0.26
3	-7.2442112685618154	-7.27924 (0.00067)	0.48
4	-13.528291938014679	-13.65481 (0.00076)	0.93
5	-21.685587303069426	-22.03016 (0.00081)	1.6

Es zeigt sich in Tabelle 3.2, dass, wie zu erwarten, die Berechnung des Heliumatoms am besten funktioniert hat. A. W. Weiss [6] gibt unterschiedliche Level der Berechnungen an und für das Heliumatom ist die hier durchgeführte Rechnung besser als das dort ermittelte Hartree-Fock-Limit, womit bestätigt ist, dass `CIspectrum` grundsätzlich funktioniert und die Korrelationseffekte berücksichtigt. An den Berechnungen zu $Z \neq 2$ kann beobachtet werden, dass bei allen Ergebnissen die richtige Größenordnung gefunden worden ist, obwohl der Basissatz nicht an deren Kernladung angepasst ist. Für $Z > 2$ fällt das Coulomb-Potential am Kern schneller ab als für Helium, wodurch die Wellenfunktion kompakter ist und größere Exponenten benötigt würden. Dennoch funktioniert die Berechnung relativ gut, da bei Verwendung von GTOs meist einige größere Exponenten im Basissatz vorhanden sind, um das falsche Verhalten am Atomkern zu kompensieren. Für das Wasserstoffanion trifft dies nicht zu, da hier kein stark gebundener Zustand vorhanden ist, wodurch sich ein deutlich größerer Unterschied ergibt.

Die Abbildungen 3.30 zeigen einige Schnitte durch die Zweiteilchendichte. In 3.30b ist sowohl der exponentielle Charakter, der typisch für Wellenfunktionen von Atomen ist, als auch die Schwächen der GTOs um $z_1 = 0\ a_0$ zu erkennen. Für große Werte der Koordinate (hier z_1) fällt die Wellenfunktion zu schnell ab. Dieser Effekt kann ab ca. $z_1 \approx 3\ a_0$ beobachtet werden.

Zusätzlich ist eine Vergleichsrechnung von Helium mithilfe von GAMESS [28] durchgeführt worden. Im Anhang F befindet sich der verwendete Input. Der Basissatz unterscheidet sich lediglich im Koordinatensystem; GAMESS benutzt standardmäßig cGTOs, wogegen `CIspectrum` aktuell nur sGTOs verwendet. Die Erweiterung auf cGTOs ist im Code schon vorhanden, funktioniert aber noch nicht vollständig. Aus Zeitgründen wird davon abgesehen den Fehler im Code, vermutlich in den Einteilchenintegralen, zu finden. Auch GAMESS benutzt beim gegebenen Input eine CI-Routine und kommt dabei auf das Ergebnis

$$E_0^{\mathrm{GAMESS}}(\mathrm{He}) = -2.8953754779\ \mathrm{E_h}\ . \tag{3.59}$$

Das Verhältnis zwischen kinetischer und potentieller Energie gibt GAMESS mit 1.9996036 an, was nach dem Virialsatz eigentlich exakt 2 sein müsste und somit einen mögliche

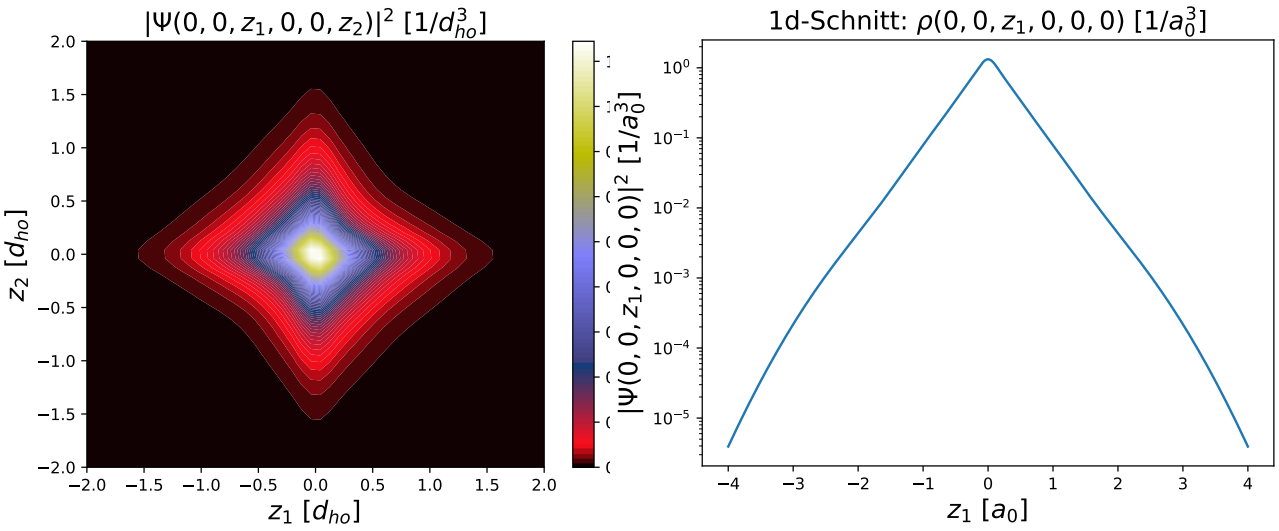


Abbildung 3.30 2d und 1d Schnitt durch die Zweiteilchendichte des Heliumgrundzustand

Unsicherheit in der vierten Nachkommastelle impliziert. Auch an dieser Stelle tritt die erste Abweichung zum Helium-Ergebnis aus Tabelle 3.2 auf. Ein weiterer Grund für die Abweichung könnte der numerische Mehraufwand durch die Transformation der sGTOs in cGTOs zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale sein. Hierbei wäre jedoch nicht klar, ob `CIspectrum` genauer aufgrund der korrekten Symmetrie der Basisfunktionen ist oder ob die zusätzliche Summe numerische Unsicherheiten mit sich bringt.

Um im Speziellen die Wechselwirkungsintegrale durch `gto_int` zu überprüfen, ist in GAMESS die `nprint=4` Option in `$contrl` hinzugefügt worden. GAMESS gibt dadurch alle nicht verschwindenden Wechselwirkungsintegrale aus. Wichtig hierbei ist, dass diese nach 9 Nachkommastellen abgeschnitten werden. Durch ein selbstgeschriebenes Skript konnte überprüft werden, dass alle Wechselwirkungsintegrale von GAMESS bei gleicher Beschneidung exakt mit denen aus `gto_int` übereinstimmen.

Damit ist gezeigt worden, dass das entworfene Programm vergleichbar gute Ergebnisse wie GAMESS liefert. Bevor die Anwendung des Programms im Kontext der ultrakalten Atome diskutiert wird, soll nun eine Betrachtung der Laufzeit stattfinden.

2.3 Laufzeitanalyse

Die Gesamtlaufzeit des Programms kann nur stark abhängig von den Basisfunktionen und von dem gewählten Wechselwirkungspotentials angegeben werden. Um daher allgemeinere Aussagen zu treffen und zu evaluieren, welche Teilprogramme die meiste Rechenzeit benötigen, wird ein sehr verbreitetes Performance Analyse Programm unter Linux namens PERF verwendet. Für die graphische Auswertung der PERF-Daten wird HOTSPOT [48] genutzt[4]. Um PERF zu verwenden, muss das zu untersuchende Programm mit der `-g` Option kompiliert werden. PERF zeichnet während des Durchlaufs Hardware-Ereignisse, sogenannte cycles, auf. Bei jedem cycle wird gespeichert, in welcher Routine sich das Programm aktuell befindet. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Programm sehr lange in einer Subroutine läuft oder diese immer wieder benutzt und so nur effektiv sehr viel Zeit in der Routine verbringt. Die Anzahl der cycles geht nicht zwangsläufig linear mit der Rechenzeit, geben aber dennoch einen guten Eindruck davon, in welchem Programmteil der meiste Rechenaufwand und damit wahrscheinlich auch die größte Laufzeit verbracht wird.

[4] Schon während der Analyse ist eine neuere Version von HOTSPOT verfügbar gewesen, welche nicht verwendet wird, da es Kompatibilitätsprobleme mit meinem Betriebssystem gibt.

PERF wird umso genauer desto länger das Programm läuft. Es entstehen dabei immense Datenmengen, die die Verwendung von PERF für Langzeitprogramme sehr erschweren. Für die Analyse von `FCIgto` ist die schon diskutierte Heliumberechnung mit 40 Basisfunktionen benutzt worden. Diese benötigt ungefähr 91 Sekunden, wobei ca. $2 \cdot 10^{11}$ cycles durchlaufen worden sind. Die entstehenden PERF-Daten nehmen 2.5 GB Speicherplatz ein. Abbildung 3.31 zeigt den sogenannten Flamegraph von HOTSPOT. Tabelle 3.3 gibt einige numerische Hilfestellungen zur Interpretation, die interaktiv aus dem Flamegraphen entnommen worden sind.

Tabelle 3.3 Ausgewählte Auszüge der PERF Analyse

Programmabschnitt	Anteil der cycles in %
Berechnung der Wechselwirkungsintegrale mit `gto_int`	83.5
Berechnung der S-Integrale mit `int_S`	18.6
Berechnung von und Summe über E-Koeffizienten mit `sum_E_sub`	13.9
Summe über R-Tensor in `sum_R_sub_1`	46.4
Berechnung der inversen Schlegel-Koeffizienten mit `irc`	20.5
Berechnung der Doppelfakultät mit `dfact`	5.1
Berechnung der d-Koeffizienten mit `d_rec`	5.83
Berechnung der Matrixelemente der kinetischen Energie	0.00962
Systemoperationen	ca. 14.7

In Abb. 3.31 ist zu sehen, dass die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale mit `gto_int` den bei weitem größten Teil des Programms einnimmt. Systemoperationen, in denen unter anderem vermutlich die Bereitstellung der Modulvariablen stattfindet, nehmen zwar einen wesentlichen Teil der Laufzeit ein, werden sich bei aufwendigeren Berechnungen jedoch nicht steigern. Die Wechselwirkungsintegralberechnung gliedert sich in drei deutliche Bereiche: die Berechnung des Basisintegrals mithilfe der S-Integrale, die Summe über die E-Koeffizienten (und deren Berechnung) und die Berechnung des R-Tensors. Letztere nimmt dabei fast die Hälfte des Programmablaufs ein. Bei der Berechnung der S-Integrale ist zu sehen, dass dort der Großteil der Rechenzeit in FORTRAN eigene Subprogramme übergeht. Sowohl `pow` als auch `tgammaf32x` kann PERF nicht genau darstellen, was daran liegt, dass diese nicht mit der `-g` Option kompiliert worden sind. Vermutlich beschreiben sie aber die Funktion des Potenzierens und die Gammafunktion, die in Gl. (3.35) verwendet werden. Sowohl die Gleichung als auch die Teilfunktionen können nicht trivial weiter optimiert werden. Die Subroutine `sum_E_sub` ist auch bereits auf den Fall $Q = 0$ optimiert und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beschleunigt werden. `sum_R_sub_1` dagegen ist aufgrund der Laufzeitanalyse um einen Faktor 10 verbessert worden. Speziell `irc` und `dfrac` sind mithilfe von geschickter Zwischenspeicherung der Koeffizienten in eindimensionalen Feldern und Indexverwaltung beschleunigt worden. Die sehr schmale Spitze in Abb. 3.31 bei `irc` spiegelt die Berechnung der Koeffizienten wider, wobei der Rest das Finden und Auslesen der Werte darstellt. Hier geht ein einzelner Aufruf äußerst schnell, jedoch wird die Funktion derart oft aufgerufen, dass sich die Laufzeit summiert.

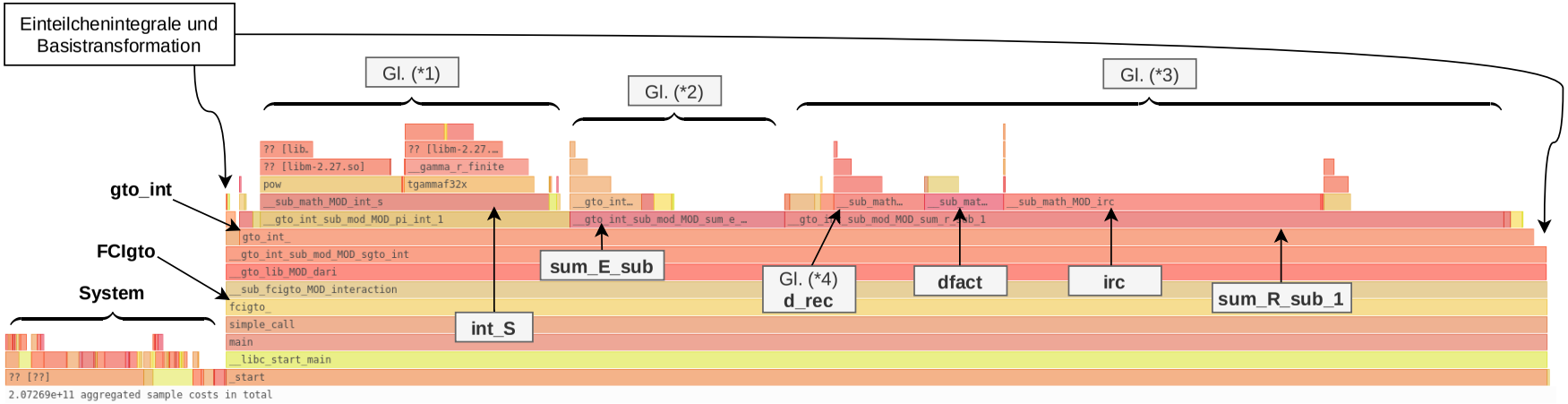


Abbildung 3.31 Flamegraph produziert von HOTSPOT via PERF. Relative Anteile der Subroutinen einer `FCIgto` Berechnung des Heliumatoms. Reihenfolge entspricht nicht des internen Programmablaufs, Vertikale Anordnung entspricht der Aufrufabhängigkeit. Verweise: Gl. (*1→2.75), Gl. (*2→2.65,2.66,2.66), Gl. (*3→2.69), Gl. (*4→2.70)

Insgesamt kann gesagt werden, dass nach erfolgreichen Tests des Programms sehr viel Aufmerksamkeit in die Optimierung gelegt worden ist. Hierbei ist festgestellt worden, dass die Flexibilität der Anwendung (variables Wechselwirkungsintegral) einen im Vergleich zu Elektronenstrukturberechnungsprogrammen wie GAMESS deutlichen Laufzeitnachteil mit sich bringt. Es kann zwar bei weitem nicht ausgeschlossen werden, dass keine deutliche Beschleunigung durch weitere Optimierungen erzeugt werden können, jedoch scheint nach intensiver Behandlung des Programms eine vollständige Umstrukturierung nötig, um weiter zu optimieren. Wie dabei die Vorteile der aktuellen Implementierung erhalten bleiben können, ist eine offene Frage. Eine alternative Herangehensweise zum Beschleunigen der Berechnung ist eine Hardware Veränderung. Alle bisherigen Berechnungen sind auf einen einzelnen Prozessor des Typs `Intel(R) Core(TM) i5-5200U CPU @ 2.20GHz` durchgeführt worden. Eine neuere Generation kann die Laufzeit verbessern. Weiterhin bietet es sich besonders im Falle von Wechselwirkungsintegralen an, die Rechnungen zu parallelisieren und auf GPUs zu verteilen. Dies könnte insbesondere sehr effektiv sein, da zur Berechnung eines einzelnen Matrixelements kaum Speicherplatz benötigt wird und die Integrale unabhängig voneinander sind.

2.4 Berechnungen mit dem Gauß-Potential (GSP)

Das im Kapitel 2 dargestellte Gauß-Potential

$$V_{GSP}(r_{12}) = -V_0 \cdot e^{-\xi_0 r_{12}^2} \tag{3.60}$$

ist von S. Sala [4] als eine mögliche Alternative zum δ-Pseudopotential verwendet worden. Auch er benutzt in seinem Programm (`FewBody`[5]) GTOs, jedoch innerhalb eines PYTHON basierten modifizierten Elektronenstrukturberechnungsprogramms (`PyQuante`). Bisher ist neben den Renormierungsversuchen zum δ-Pseudopotential nur Berechnungen mit dem GSP in `FewBody` möglich. Im Gegensatz zu realistischen Wechselwirkungspotentialen hat das GSP keinen abstoßenden Anteil, wenn $r_{12} \to 0$ geht. Dies ändert zwar die Randbedingungen der Wellenfunktion, allerdings kann durch geeignete Wahl der Potentialparameter auch ein effektiv abstoßendes Potential erzeugt werden. Dieses Verhalten wird durch die Streulänge dargestellt (siehe Kapitel 2 Abschnitt 5). Im Gegensatz zu der Übersetzung $a_s(V_0)$, die in den Einheiten des relativen harmonischen Oszillators berechnet wird, laufen alle Berechnung von `CIspectrum` in Einheiten des absoluten harmonischen Oszillators (d_{ho}). Der einzige freie Parameter ξ_0 wird meist in ho-Einheiten diskutiert, da auch in der Darstellung der Wellenfunktionen in absoluten Koordinaten diese Einheiten leichter zugänglich sind. Lediglich im Spektrum, welches die $a_s^{-1}(V_0)$ Beziehung nutzt, sollen analog in Experimenten wie [49] die ho-rel Einheiten verwendet werden[6].

2.4.1 Energiespektrum

Bei konstant gehaltenem Exponenten ξ_0 des GSPs wird die Potentialtiefe V_0 variiert und so die Streulänge a_s verändert. Um die Physik der ultrakalten Atome darzustellen, hat S. Sala abgeschätzt, dass $\xi_0 = 50\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ eine zu realistischen Potentialen vergleichbare Reichweite erzeugt. In einer solchen Berechnung hat er festgestellt, dass seine CI nicht vollständig

[5] Im Gruppenordner unter `people/ssala/FewBodyDevel164` zu finden

[6] Wie im Anhang G nachzulesen ist, besteht lediglich ein Faktor 2 zwischen diesen beiden Einheiten im homonuklearen Fall. Beispiel: $\xi_0 = 10\frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2} = 5\frac{1}{(d_{\mathrm{ho}})^2}$, wobei "5" der numerische Parameter in der Schrödinger-Gleichung (2.13) ist. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die ho-rel Einheiten im Zweiteilchenfall eine besondere Stellung einnehmen. Für mehr als zwei Teilchen ist die Verwendung dieser durchaus zu hinterfragen.

konvergiert ist. Auch vermutet S. Sala, dass kleine Strukturen auf der Achse der Relativkoordinate von den GTOs in absoluten Koordinaten nicht ausreichend dargestellt werden können. Er verwendet dabei einen Basissatz, der zum Basissatz bf108S001 aus Anhang E vergleichbar ist.

Aus der Betrachtung zur Projektion auf die Lösungen des Morse-Potentials kann entnommen werden, dass der größte Exponent des verwendeten Basissatzes ($\alpha = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$) wahrscheinlich nicht ausgereicht hat, um den Grundzustand ausreichend gut darzustellen. Damit konsistent zeigt sich auch bei S. Sala, dass in einer weiteren Berechnung mit $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem δ-Potential[7] entsteht. In diesem Fall ist das Wechselwirkungspotential auf der Größenordnung der Falle und auch die Projektion zeigt, dass eine bessere Konvergenz zu erwarten ist.

Abbildung 3.32 zeigt die Ergebnisse des im Laufe dieser Arbeit entwickelten Programms `CIspectrum` im Vergleich zu S. Salas Ergebnissen[8] mit `FewBody` [4], der analytischen Näherung durch das δ-Potential [5] und S. Grishkevichs Programm[9] `TwoAtInOL` [3] zum GSP mit $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$. Hierbei ist der Basissatz bf108S001 (Anhang E) verwendet worden. Bei entarteten Zuständen ist jeweils nur ein Beispiel dargestellt. Hierbei sei außerdem auf die Symmetriefilterfunktion innerhalb von `CIspectrum` hingewiesen. Um die Rechenzeit zu reduzieren, ist aus dem Programm `twosto` von A. Saenz eine Routine entnommen worden, die mithilfe der 3j-Symbole (siehe auch Clebsch-Gordan-Koeffizienten) nur die Kombinationen von Drehimpulsquantenzahlen der Kugelflächenfunktionen zulässt, die auch bei einer gegebenen Symmetrie des gesuchten Zustandes beitragen können. Soll also der zu berechnende Zustand (z. B. Grundzustand) eine $L = 0$ und $M = 0$ Symmetrie haben, reduziert sich die Anzahl dramatisch, da z.B. alle reinen L=1 Zustände bei der Bildung der Konfigurationen weggelassen werden. Als Folge dieser Filterung sind einige höhere Zustände nicht darstellbar (z.B. alle L=1 Zustände). Wird ein vollständiges Spektrum inklusive aller Entartungen gesucht, muss die Filterfunktion deaktiviert werden. Einige Symmetriefilterungen können überlappende Zustände erzeugen, sodass bei systematischem Durchlaufen der möglichen Kombinationen von L und M mehr Zustände erscheinen, als tatsächlich existieren. Weiterhin können nicht konvergente Zustände entstehen, die ohne Filterung entfallen. Es wird empfohlen, mit einer kleinen Basis die Struktur und die Entartung ohne Filter zu untersuchen und anschließend die einzelnen Zustände in ihrer spezifischen Symmetrie zu berechnen. Der Zustand der jeweils kleinsten Energie ist am verlässlichsten.

Das δ-Potential liefert den bisherigen Standard, der in vielen Veröffentlichungen als theoretisches Modell benutzt wird, um Experimente wie [49] zu beschreiben. `TwoAtInOL` ist dagegen ein auf das Zweiteilchenproblem optimiertes Programm, das die Schrödinger-Gleichung in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten in einer gegebenen Box mithilfe von B-Splines löst. Es ist schon an vielen Beispielen gezeigt worden, dass dieses Programm im konvergenten Fall äußerst präzise Ergebnisse liefert und die Physik von zwei gefangenen Teilchen darstellen kann. Als Erstes wird der Unterschied zwischen `TwoAtInOL` und dem δ-Potential betrachtet. Hier zeigt sich, dass speziell im Bereich um $a_s^{-1} \geq -2\ d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}$ sich Unterschiede ergeben. Diese sind darauf zurückzuführen, dass hier das δ-Potential schon nicht mehr akkurat funktioniert. Am ungeraden Zustand von `TwoAtInOL` (grün, $\approx 4\ E_{\mathrm{ho}}$)

[7] Für den Zweiteilchenfall ist gezeigt worden, dass die analytische Lösung des δ-Potentials ein annehmbares Spektrum liefert. Erst für Methoden jenseits der MFT und für mehr als zwei Teilchen in 3d versagt das δ-Potential. Weiterhin ist von S. Sala gezeigt worden, dass speziell bei CI-Rechnungen mit GTOs im Zweiteilchenfall keine zufriedenstellenden Ergebnisse mithilfe des δ-Pseudopotentials (auch nach Renormierung) berechnet werden können.

[8] Mit [50] Digitalisierte Daten aus Abb. 11.6 in [4].

[9] Diese Berechnungen sind in Zusammenarbeit mit Fabio Revuelta Peña erzeugt worden.

kann beobachtet werden, dass dieser beinahe konstant bleibt und damit immer noch die s-Wellenstreuung der dominierende Effekt ist. Für noch breitere Fallen ist zu erwarten, dass auch dieser Zustand von der Wechselwirkung sehr viel stärker beeinflusst wird und auch p-Wellenstreuung beimischt.

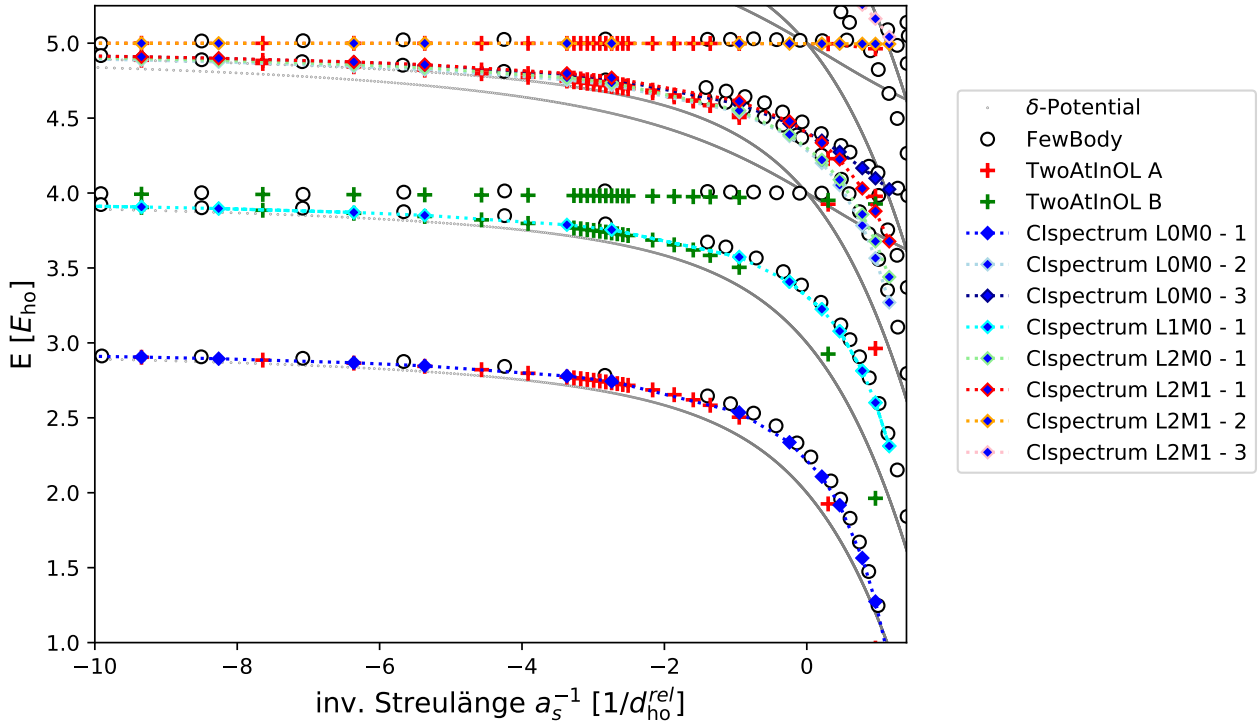


Abbildung 3.32 Spektrum bei Variation der Potentialtiefe zu $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{ho}^2} = 10 \frac{1}{(d_{ho}^{rel})^2}$. Dargestellt ist die analytische Lösung des δ-Pseudopotentials [5], Ergebnisse des `FewBody`-Codes von S. Sala [4], Ergebnisse des `TwoAtInOL`-Codes von G. Sergey [3] für zwei Symmetrien und die Ergebnisse des `CIspectrum`-Codes für Zustände mit $L = 0$ und $M = 0$.

Sowohl `FewBody` als auch `CIspectrum` sind FCI-Berechnungen, die jenseits der MFT prinzipiell alle Korrelationen der Teilchenwechselwirkung darstellen können, soweit die Basis den Hilbert-Raum abdecken kann. Wird insbesondere der Grundzustand betrachtet, kann überprüft werden, dass das Variationsprinzip erfüllt ist und die CI-Rechnungen stets oberhalb der genaueren Näherung durch `TwoAtInOL` sind. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die CI-Rechnungen näher an `TwoAtInOL` sind als das δ-Potential und damit eine Verbesserung der Berechnung darstellen. Für negative inv. Streulängen fallen die Zustände des δ-Potentials leicht zu schnell ab. Für positive inv. Streulängen verändert sich das Verhalten. Hier existiert ein Schnittpunkt, nachdem `TwoAtInOL` sowie `CIspectrum` und `FewBody` stärker abfallen als das δ-Potential. Ein solcher Effekt kann auch im Vergleich zwischen dem δ-Potential und realistischen Potentialen weit im ultrakalten Regime (starker Skalenunterschied) beobachtet werden (siehe [4], Seite 118). Dieses Verhalten kann daher auf die Ausdehnung und die spezifische Form des Gauß-Potentials zurückgeführt werden. Wird die inverse Streulänge von $-\infty$ ins Positive gefahren, fällt der Fallengrundzustand, später auch die höherliegenden Zustände, in gebundene Zustände des Wechselwirkungspotentials. Dabei reduziert sich die Ausdehnung der Wellenfunktion von der Skala der Falle hin zur Skala des Wechselwirkungspotentials. Für jeden neuen gebundenen Zustand senkt sich ein Fallenzustand um ein harmonisches Energieniveau ab.

Weiterhin sei auf die allgemeine Struktur des Zweiteilchenspektrums hingewiesen. Wie aus den Betrachtungen von S. Grishkevich sowie auch grundsätzlich durch die analytische

Lösung des δ-Potentials bekannt ist, baut sich das Spektrum im Zweiteilchensystem aus der Energie des Hamilton-Operators in relativer Koordinate und Schwerpunktkoordinate auf. Für anharmonische Fallen entsteht zusätzlich ein Mischterm. Lediglich in der Relativkomponente wirkt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die Schwerpunktkomponente ist (hier) ein einfacher harmonischer Oszillator. Der erste gebundene Zustand im Wechselwirkungspotential taucht daher jeweils um $+1\ E_{\mathrm{ho}}$ verschoben wieder auf, siehe dazu auch z.B. [5] oder [4]. An den Zahlenwerten der `TwoAtInOL`-Berechnungen ist dies gut zu beobachten. Hierbei ist nur die Energie der Schwerpunktkomponente um Eins erhöht worden, ohne das sich der relative Zustand geändert hat. Diese Betrachtung wird von `TwoAtInOL` ausgenutzt. Im Gegensatz dazu sind höherliegende Zustände in `CIspectrum` und `FewBody` deutlich ungenauer, da hier dieser Vorteil des Zweiteilchensystems nicht ausgenutzt wird. Die annähernd konstanten Zustände korrespondieren zu Wellenfunktionen, die eine Nullstelle bei $r_{12} = 0$ haben und daher von kurzreichweitigen Wechselwirkungen kaum beeinflusst werden (s-Wellenstreuung). Eine vergleichbar einfache Interpretation kann aus den Basisfunktionen in kartesischen Koordinaten nicht abgelesen werden, wobei auch dieser Effekt prinzipiell in den 2d-Schnitten der Zweiteilchendichten zu sehen ist.

Tabelle 3.4 zeigt für drei ausgewählte Punkte des Spektrums, welche Genauigkeit die jeweiligen Näherungen gegenüber `TwoAtInOL` erreichen.

Tabelle 3.4 Vergleich der Grundzustandsenergie anhand dreier Punkte des Spektrums

Methode	$V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ $a_s^{-1} = -33.15 \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}$	$V_0 = 6\ E_{\mathrm{ho}}$ $a_s^{-1} = -3.3694 \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}$	$V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ $a_s^{-1} = 0.9643 \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}$
δ-Potential[I]	2.96634±0.00001	2.71598±0.00001	1.199096±0.000001
`FewBody`[II]	–	2.77±0.01	1.32±0.01
`CIspectrum`	2.971321099677626	2.778719242640156	1.273759621883980
`TwoAtInOL`	2.97121699109710	2.77188179842455	0.962899703049675

[I] Bestimmt durch Interpolation der Umkehrfunktion der analytischen Lösung Gl. (16) aus [5]. Die Einheit muss durch Multiplikation von $\sqrt{2}$ angepasst werden. Die Unsicherheit ist limitiert durch die Interpolation und kann noch weiter verkleinert werden.

[II] Digitalisiert und interpoliert von Abb. 11.6 aus [4]. Die Unsicherheit ist durch kleine Variationen beim Digitalisieren bestimmt worden.

Für sehr schwache Wechselwirkung ($V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ ist betragsmäßig ein Drittel der Grundzustandsenergie der Falle) ist die inv. Streulänge $\frac{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}{a_s} = -33.15$. `CIspectrum` stimmt hier auf 3 Nachkommastellen mit `TwoAtInOL` überein und ist deutlich besser als die Lösung des δ-Potentials. Dieser Punkt kann zwar nicht aus [4] abgelesen werden, jedoch existieren Daten von `TwoAtInOL` , mit denen zu diesem Punkt die Wellenfunktion dargestellt werden kann. Darauf wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen. Für eine Potentialtiefe von $V_0 = 6\ E_{\mathrm{ho}}$ kann eine Übereinstimmung von nur noch 2 Nachkommastellen gefunden werden. Dieses Ergebnis ist weiterhin besser als das das δ-Pseudopotential, jedoch sind schon hier Einbußen der Genauigkeit durch fehlende Konvergenz innerhalb der Basis zu beobachten. Sehr viel deutlicher wird dieser Effekt bei $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$. Hier entstehen stark gebundene Zustände, die durch die verwendeten Exponenten der GTO-Basis nicht mehr vernünftig darzustellen sind. Die scheinbar bessere Übereinstimmung des δ-Potentials verschwindet für abermals größere Werte von V_0 wieder, da hier lediglich ein Schnittpunkt aufgrund unterschiedlicher Steigungen entsteht.

Anhand Abb. 3.33 können weitere Besonderheiten diskutiert werden. Analog wie S. Sala in [4] wird ein Kreuzen von zwei Zuständen beobachtet. In dieser Darstellung werden übersichtshalber die `FewBody`-Ergebnisse weggelassen, da diese beinahe identisch zu den `CIspectrum`-Ergebnissen sind. Der von oben kommende Bindungszustand (hellblau) kreuzt den abfallenden Fallenzustand (lila) genau wie das δ-Potential bei $\frac{d_{\text{ho}}^{\text{rel}}}{a_s} = 0$. Kreuzungen von Bindungs- und Fallenzuständen sind von physikalischem Interesse, da an ihnen *confinement-induced resonances* (CIR) gefunden werden können [51]. Eine Beschreibung der unterschiedlichen Arten von CIRs ist in [4] zu finden.

Zum einen kann in Abb. 3.33 ein deutlicher Hinweis auf ein noch nicht vollständig konvergiertes Ergebnis gefunden werden. Der orange Bindungszustand sollte entartet mit dem hellblauen Zustand sein. Sowohl der lila als auch insbesondere der hellblaue Zustand sind damit schlechter konvergiert als der orange Zustand. Dieser Unterschied kann aufgrund der zugehörigen Symmetrie des Zustands erklärt werden. Wie schon S. Sala erläutert, hat der Basissatz bf108S001 mehr s- und p-förmige Funktionen als d-förmige, wodurch der um 2 E_{ho} erhöhte Grundzustand des relativen Hamilton-Operators, der weiterhin eine $L = 0$ und $M = 0$ Symmetrie aufweist, besser konvergiert als die anderen d-förmigen Zustände[10].

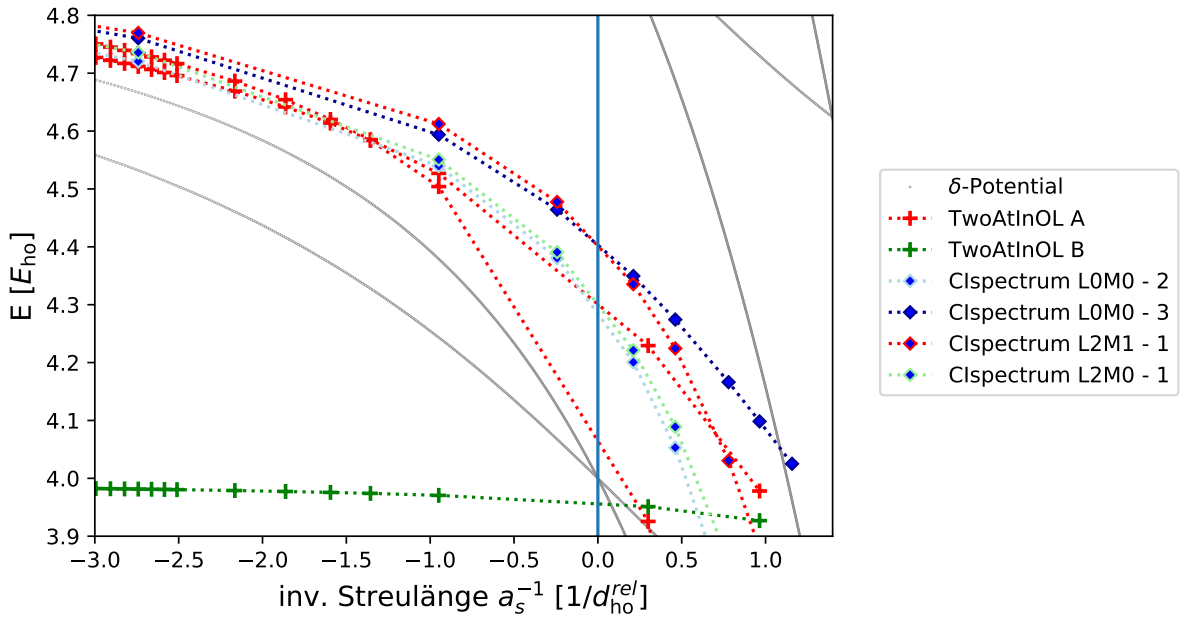


Abbildung 3.33 Vergrößerung der Kreuzungen von Abb. 3.32. Vergleich der `TwoAtInOL` Ergebnisse mit `CIspectrum`

[10] Die Zustände, die im wechselwirkungsfreien Fall die Energie 5 E_{ho} haben, können aufgrund von zwei besetzten p-Orbitalen (jedes Teilchen ist in einem p-Orbital) oder einen einfach besetzten d-förmigen Orbital (ein Teilchen ist im Grundzustand, das andere um 2 E_{ho} erhöht) entstehen. Es gibt sechs verschiedene d-förmige Orbitale. Im wechselwirkungsfreien Fall könnten diese durch die Quantenzahlen $(n, \ell, m) = \{(2,0,0), (2,2,0), (2,2,\pm2), (2,2,\pm1)\}$ des sphärischen harmonischen Oszillators charakterisiert werden.

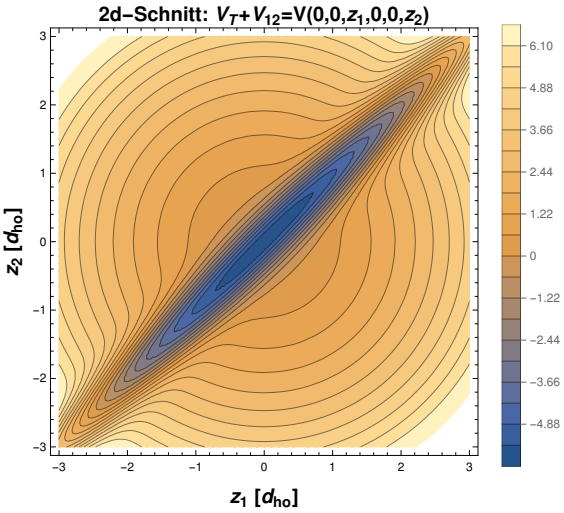
Zum anderen scheint die Übereinstimmung der Lage der Kreuzung mit dem δ-Potential nur zufällig zu stimmen. Wird der Abstand zwischen den mit `TwoAtInOL` erhaltenden Zuständen betrachtet, wird klar, dass die Kreuzung eher bei $\frac{d_{\text{ho}}^{\text{rel}}}{a_s} = -1.35 \pm 0.05$ liegt. Dieser Unterschied ist im noch nicht konvergenten Bereich und zeigt daher noch keinen systematischen Fehler an. Die Verschiebung der Kreuzung scheint jedoch ein Effekt der vergrößerten Reichweite der Wechselwirkung zu sein, da in Abb. 11.1 aus [4] gezeigt worden ist, dass das δ-Potential und ein realistisches Wechselwirkungspotential mit großem Skalenunterschied eine gute Übereinstimmung (inklusive der Kreuzung) haben.

2.4.2 Wellenfunktionen

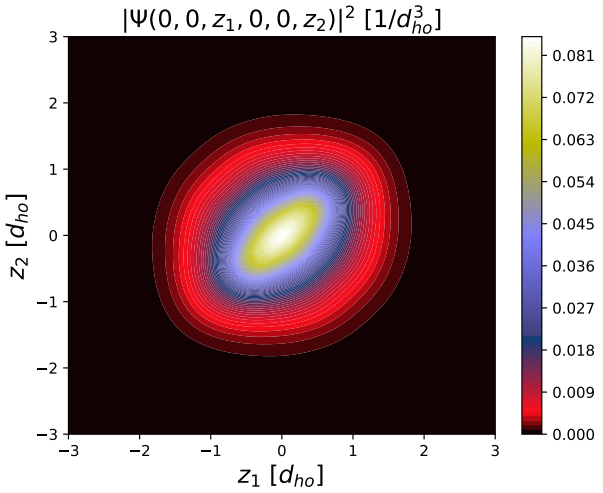
Um weitere Aspekte des Spektrums 3.32 zu diskutieren, werden einige zweidimensionale Schnitte durch die Zweiteilchendichte dargestellt. Hierbei ist in Abb. 3.34a zusätzlich ein analoger Schnitt durch das Potential gezeigt, indem sich die Wellenfunktion ausbildet. Nicht zu vergessen ist, dass bei Schnitten keine Norm erfüllt sein muss. Erst in der Integration über die einzelnen Dimensionen, erhält die Wahrscheinlichkeitsinterpretation eine Bedeutung. Die Norm ist für die dargestellten Fälle grob überprüft worden. Abbildungen 3.34b-3.34d zeigen die Wellenfunktionen zu den in Tabelle 3.4 angegebenen Konfigurationen berechnet durch `CIspectrum`. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die Farbskalen absolut angegeben sind und diese sich für jedes Bild am höchsten Wert anpassen. Zu sehen ist der Übergang eines Fallenzustands in einen gebundenen Zustand. In den Abbildungen 3.34e-3.34f können zwei vergleichbare Schnitte betrachtet werden, berechnet durch `TwoAtInOL`. Für die geringe Wechselwirkung ist kaum ein Unterschied zu sehen. Dagegen bestätigt Abb. 3.34f, dass der gebundene Zustand zwar grob wiedergegeben, die korrekte Form jedoch nicht erreicht wird. Die limitierte Anzahl von GTOs sorgt für ein zu hohes Maximum im Ursprung und ein zu schnelles Abfallen auf der Gegendiagonalen, was ein sehr typisches Problem und schon aus Elektronenstrukturberechnungen bekannt ist. Weiterhin sind in Abb. 3.34d auf der Diagonale[11] leichte Eindellungen zu sehen, die zeigen, dass hier der Basissatz noch nicht ausgereicht hat, um eine glatte Kurve zu erzeugen. An dieser Stelle ist noch nicht klar, ob der größte Exponent der bf108S001 Basis bereits ausreicht, um die Struktur darzustellen oder größere Exponenten benötigt werden, damit die moderaten Exponenten den Abfall besser beschreiben können.

Nachdem der Grundzustand diskutiert worden ist, werden nun die Zustände betrachtet, die im Grenzfall $\frac{d_{\text{ho}}^{\text{rel}}}{a_s} = -\infty$, was dem wechselwirkungsfreien Fall entspricht, die Energie 4 E_{ho} annehmen. Hier befindet sich ein Teilchen in einem s-förmigen Orbital und das andere in einem p-förmigen Orbital. Für Bosonen mit symmetrischer Ortswellenfunktion existieren genau drei Zustände entsprechend der Entartung der p-Orbitale. Im Gegensatz zu `CIspectrum` berechnen `TwoAtInOL` und `FewBody` automatisch auch andere Spinkonfigurationen bzw. Symmetrien, sodass insgesamt sechs Zustände$E \approx 4\ E_{\text{ho}}$ erscheinen. Dabei sind je drei Zustände entartet. Eine der beiden Gruppen hat eine fast konstante Energie, die bei der aktuellen Berechnung mit `CIspectrum` nicht auftritt. Um diese Zustände zu erzeugen, müsste eine weitere Berechnung getätigt werden, in der entweder die Spinsymmetrie verändert oder die Teilchenart gewechselt wird. Beides wäre mit `CIspectrum` möglich.

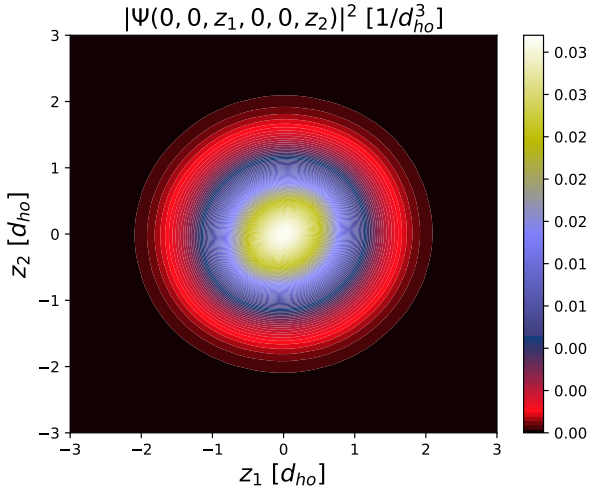
[11] Die Diagonale wird gebildet durch die Punkte (-1,1),(1,-1), die Gegendiagonale durch die Punkte (1,1),(-1,-1).



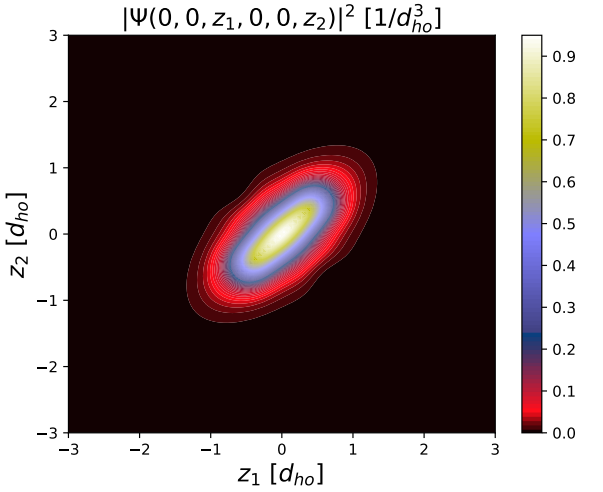
(a) Schnitt durch das 6d Potential für eine Gauß-Wechselwirkung (GSP) mit $V_0 = 6\ E_{\mathrm{ho}}$ und $\xi_0 = 5\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$



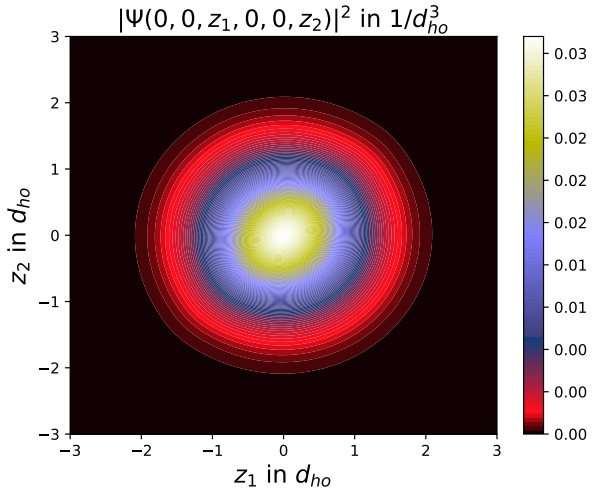
(b) $V_0 = 6\ E_{\mathrm{ho}}$ mit `CIspectrum` ($E = 2.7787\ E_{\mathrm{ho}}$)



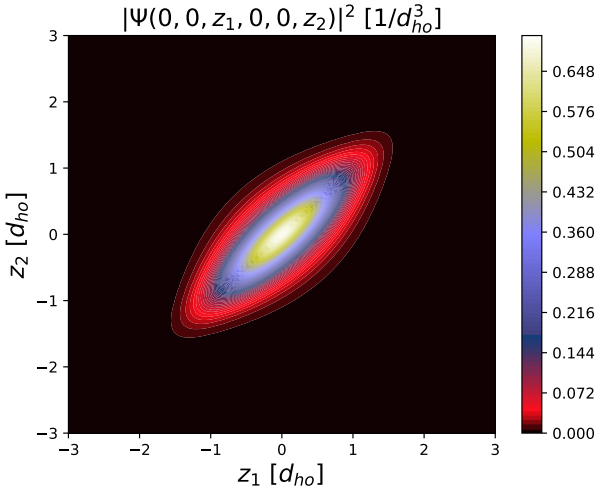
(c) $V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ mit `CIspectrum` ($E = 2.97132\ E_{\mathrm{ho}}$)



(d) $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ mit `CIspectrum` ($E = 1.27\ E_{\mathrm{ho}}$)



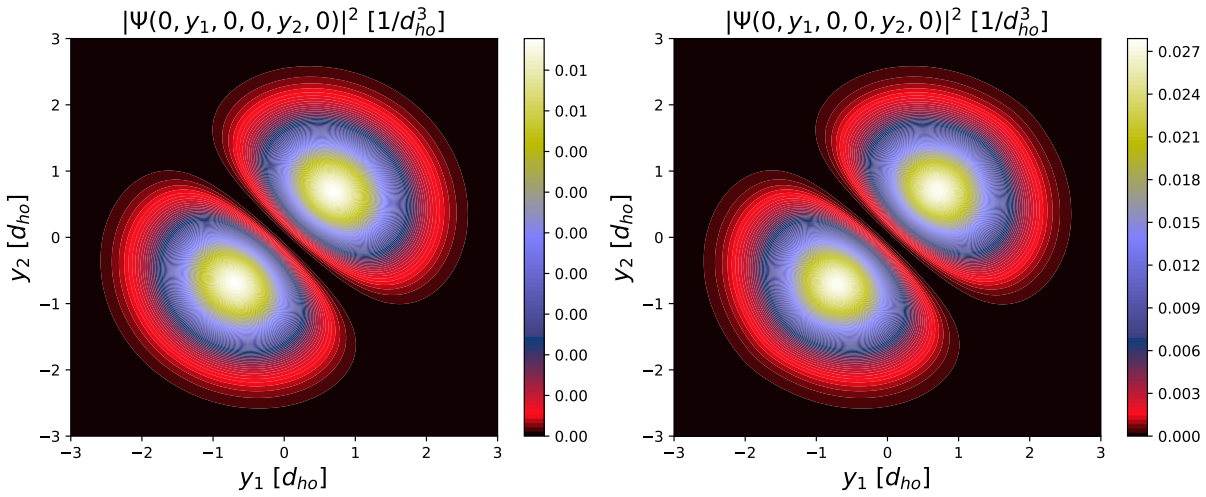
(e) $V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ mit `TwoAtInOL` ($E = 2.9712\ E_{\mathrm{ho}}$)



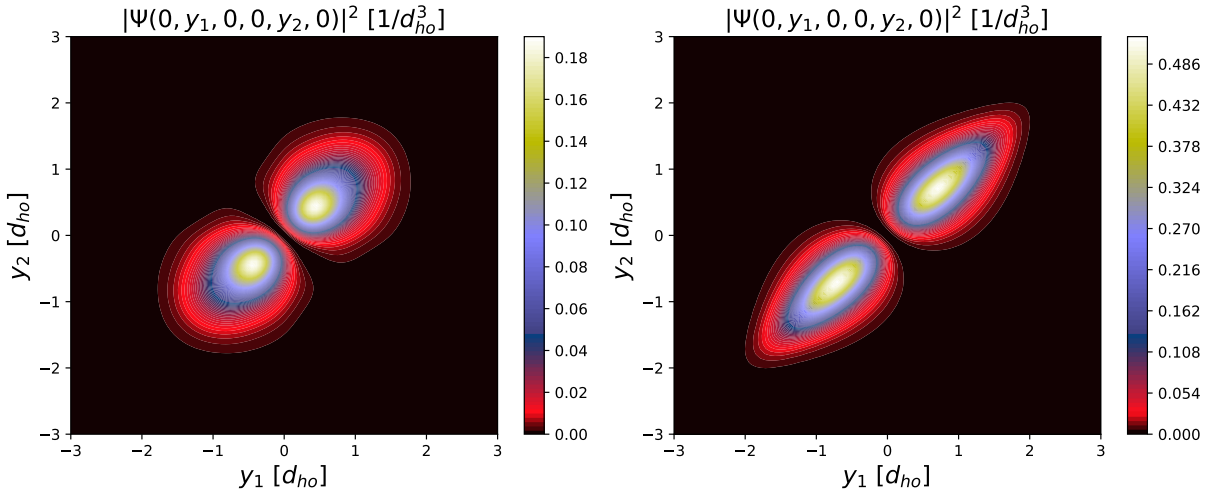
(f) $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ mit `TwoAtInOL` ($E = 0.96\ E_{\mathrm{ho}}$)

Abbildung 3.34 2d-Schnitte der Zweiteilchendichte des Grundzustandes zu verschiedenen Potentialtiefen V_0 des GSPs mit $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$, berechnet mit `CIspectrum` (Basis bf108S001) und `TwoAtInOL`.

Die Abbildungen 3.35 zeigen die berechneten Wellenfunktionen für einen p-förmigen Zustand. Analog zum Grundzustand zeigt sich eine besonders gute Übereinstimmung für eine kleine Wechselwirkung, wobei hier Unterschiede in der Amplitude beobachtet werden können. Wie gravierend diese sind, muss im Detail noch untersucht werden. Die Energien stimmen mit 4 signifikanten Stellen überein. Im Fall einer starken Wechselwirkung erscheint ein ähnlicher Effekt wie bei der Berechnung des Grundzustandes. Die Wellenfunktionen erscheinen zu rund und speziell auf der Gegendiagonalen zu schnell abzufallen. In der Quantenchemie wird dieser Effekt vor allem durch die Verwendung von kontrahierten kartesischen Gauß-Basisfunktionen gelöst, die unabhängig der CI-Rechnung auf die Slater-Form der atomaren Orbitale optimiert werden. Eventuell kann nach weiteren Untersuchungen der Form der Wellenfunktionen für gewisse Bereiche des Spektrums Voroptimierungen durchgeführt werden. Vorteil einer solchen Prozedur könnte zusätzlich sein, dass einige häufig verwendeten Wechselwirkungsintegrale abgespeichert und nicht erneut wieder berechnet werden müssten, was Rechenzeit spart. Weiterhin könnte dabei die Dimension der CI-Matrix reduziert und die Wahrscheinlichkeit von linearen Abhängigkeiten vermindert werden. Vorteil des `FewBody` Codes ist, dass dieser bereits mit kontrahierten GTOs rechnen kann.



(a) `CIspectrum` ($E = 3.971478\ E_{\mathrm{ho}}$) **(b)** `TwoAtInOL` ($E = 3.971217\ E_{\mathrm{ho}}$)



(c) `CIspectrum` ($E = 2.601123\ E_{\mathrm{ho}}$) **(d)** `TwoAtInOL` ($E = 1.96 E_{\mathrm{ho}}$)

Abbildung 3.35 2d-Schnitte durch die Zweiteilchendichte der 4er-Zustände mit dem GSP bei $V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$ (a-b) und $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ (c-d) bei $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$.

Für die Zuständen, die im wechselwirkungsfreien Fall die Energie 5 E_{ho} besitzen, kann ein besonders großer Unterschied der Übereinstimmung bei $V_0 = 1$ und 20 E_{ho} gefunden werden. Wie in Abb. 3.36 zu sehen ist, stimmen die Wellenfunktionen nahezu perfekt für kleine Wechselwirkungen überein. Dagegen kann für den $V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$ die Wellenfunktionen kaum noch zugeordnet werden. Die Abbildungen 3.36c-3.36f zeigen die Wellenfunktionen der beiden abfallenden Äste der Rechnung für $L = 0,\ M = 0$ aus dem Spektrum 3.32. Aufgrund der unterschiedlich guten Konvergenz ist die Reihenfolge der Zustände nicht mehr identisch zu denen aus der `TwoAtInOL`-Rechnung. In dieser sind die Zustände entartet. In Abb. 3.36c ist gut zu erahnen, warum dieser Zustand besser konvergiert als die anderen. Hier existiert, genau wie im Grundzustand, ein symmetrisches Maximum im Ursprung. Die Ausläufer auf der Gegendiagonalen können dagegen schlechter dargestellt werden. Da diese jedoch eine kleine Amplitude haben, entsteht kein großer Energieunterschied.

Um die Konvergenz zu steigern, kann neben der Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen auch über die Verwendung von versetzten cGTOs nachgedacht werden. Wie in Abb. 3.36f zu sehen ist, entstehen zwei deutlich voneinander getrennte Maxima. In Elektronenstrukturberechnungen von Molekülen mit mehreren Zentren sind auch s-förmige GTOs an die Stelle der Maxima gesetzt worden, um diese besser zu beschreiben. Auch p-förmige Orbitale sind durch versetzte cGTOs beschrieben worden. Der Algorithmus [14] zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale ist prinzipiell in der Lage, auch solche GTOs zu benutzen. Hier ist jedoch die Berechnung des R-Tensors deutlich aufwendiger (siehe dazu auch Anhang B) und könnte längere Laufzeiten mit sich bringen. Allerdings wird in der Bachelorarbeit gezeigt, dass kleine bzw. moderate Abstände der GTOs, wie sie hier von Nöten sind, durchaus berechenbar sind. Darüber hinaus ist dass Π-Integrals in dieser Arbeit deutlich verbessert worden, wodurch auch die Stabilität des Algorithmus im $Q \neq 0$ Fall erhöht worden sein müsste.

Im folgenden Abschnitt werden die ersten Beobachtungen zur Konvergenz, die im Laufe der Tests und Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, dargestellt. Diese können als Grundlage der Untersuchungen späterer Arbeiten dienen.

2.4.3 Konvergenzstudie

Anhand einiger Beispiele wird nun das beobachtete Konvergenzverhalten beschrieben. Dazu werden einige Basissätze vorgestellt, die z.T. im Anhang zu finden sind.

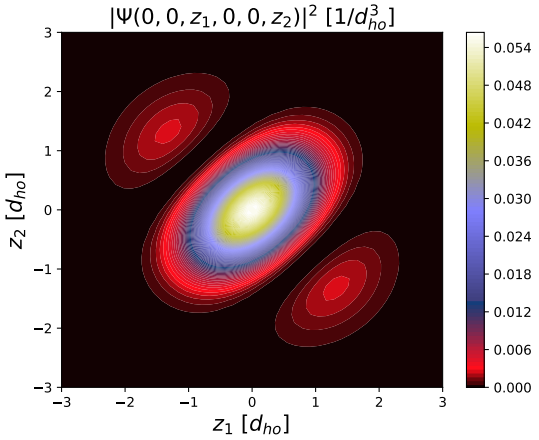
1. **bd46** (bzw. bd46S001)
   basiert auf den Ausführungen von S. Sala in [4] mit den Exponenten $\{0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 5.0\}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ für s- und p-förmige Orbitale sowie $\{0.1, 0.5, 1.0\}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ für d-förmige Orbitale.

2. **bd30**
   basiert auf bd46, wobei lediglich die Exponenten $\{0.1, 0.5, 1.0\}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ für alle GTOs verwendet worden sind.

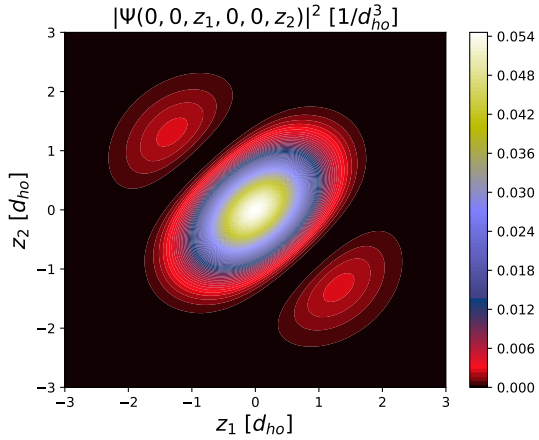
3. **bf108** (bzw. bf108S001)
   basiert auch auf der Arbeit von S. Sala und beinhaltet $\{0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 5.0\}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ für s- und p-förmige GTOs und $\{0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0\}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ für d- und f- förmige GTOs. Dies ist der Basissatz mit dem die Spektren berechnet worden sind.

4. **bd70**
   ist ein halb automatisiert erzeugter Basissatz, der größere Exponenten beinhalten soll. Die Exponenten haben zwar noch mehr Nachkommastellen, jedoch sei an dieser

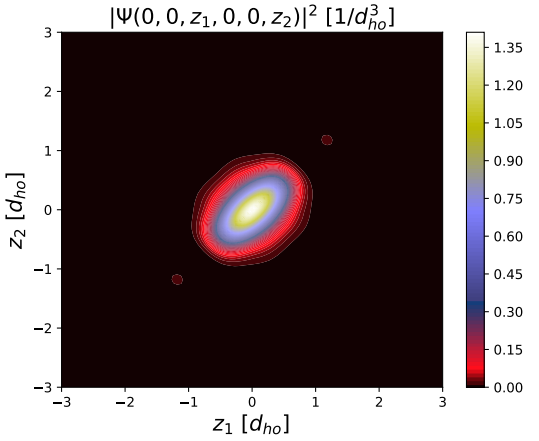
Stelle darauf verzichtet, alle aufzuschreiben: $\{20.0, 9.56, 4.57, 2.18, 1.04, 0.5, 0.3\}\frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$. Diese Exponenten sind für alle s-, p- und d-förmigen GTOs verwendet worden.



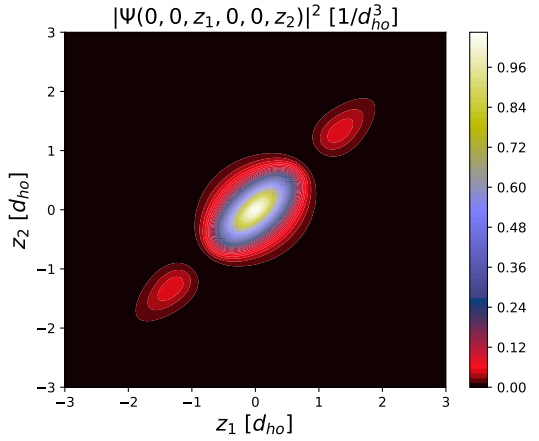
(a) 2. $L = 0$, $M = 0$ Zustand von `CIspectrum` bei $V_0 = 1\ E_{\text{ho}}$ ($E = 4.96474\ E_{\text{ho}}$)



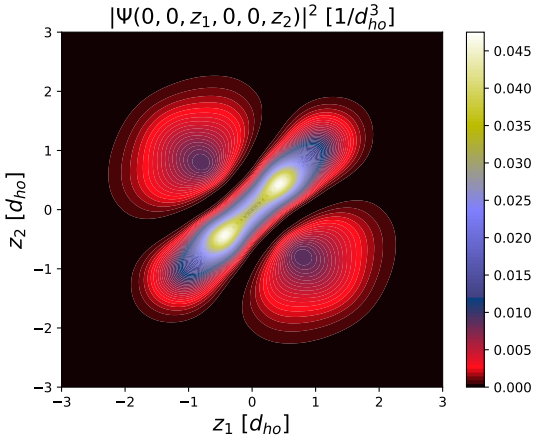
(b) 2. Ag Zustand von `TwoAtInOL` bei $V_0 = 1\ E_{\text{ho}}$ ($E = 4.96458\ E_{\text{ho}}$)



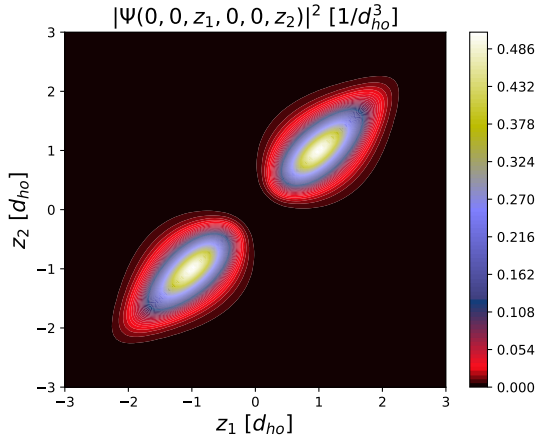
(c) 2. $L = 0$, $M = 0$ Zustand von `CIspectrum` bei $V_0 = 20\ E_{\text{ho}}$ ($E = 3.565\ E_{\text{ho}}$)



(d) 4. Ag Zustand von `TwoAtInOL` bei $V_0 = 20\ E_{\text{ho}}$ ($E = 2.963\ E_{\text{ho}}$)



(e) 3. $L = 0$, $M = 0$ Zustand von `CIspectrum` bei $V_0 = 20\ E_{\text{ho}}$ ($E = 4.098\ E_{\text{ho}}$)



(f) 2. Ag Zustand von `TwoAtInOL` bei $V_0 = 20\ E_{\text{ho}}$ ($E = 2.963\ E_{\text{ho}}$)

Abbildung 3.36 Vergleich der 2d-Schnitte der Zweiteilchendichte für verschiedene Berechnungsmethoden und Potentialtiefen des GSPs mit $\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\text{ho}}^2}$

In Tabelle 3.5 kann eine kleine Konvergenzstudie zum Grundzustand des GSPs für zwei unterschiedliche Potentialtiefen betrachtet werden. Zu sehen ist, dass schon der kleinste Basissatz bei schwacher Wechselwirkung ein gutes Ergebnis liefert. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass hier lediglich eine kleine Störung des wechselwirkungsfreien harmonischen Oszillators vorliegt. Die Hinzunahme von überwiegend kleineren Exponenten (bd46) bringt kaum einen Zugewinn. Auch der Basissatz mit deutlich größeren Exponenten wirkt sich nur leicht positiv auf das Ergebnis aus. Die einzige deutliche Beobachtung für kleine Wechselwirkungen ist, dass mit steigender Anzahl und höheren Drehimpulsquantenzahlen eine leichte, konsistente Verbesserung eintritt. Jedoch konvergiert das Ergebnis äußerst langsam im Vergleich zu der wachsenden Rechenzeit, die einhergeht mit den größeren Basissätzen. Während die bd30-Rechnung nur wenige Sekunden geht, braucht eine Berechnung der Symmetrie $L = 0,\ M = 0$ der bf108-Basis schon über sechs Stunden. Am anderen Ende des Spektrums für große Wechselwirkungen zeigt sich zum einen, dass der Wert für alle Basisätze noch nicht einmal in der ersten signifikanten Stelle stimmt und zum anderen die Hinzunahme der größeren Exponenten eine größere Verbesserung mit sich bringt als die kleinen. Damit konsistent ist die Betrachtung der Wellenfunktionen.

Tabelle 3.5 Konvergenzstudie für den Grundzustand mit dem GSP ($V_0 = \{1, 20\}\ E_{\mathrm{ho}}, \xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$)

Basis	Wert ($V_0 = 1\ E_{\mathrm{ho}}$)	Basis	Wert ($V_0 = 20\ E_{\mathrm{ho}}$)
bd30	**2.97147**4017048501	bd30	**1.6**67346452120698
bd46	**2.97142**0303388510	bd46	**1.5**04490944227960
bd70	**2.97136**7703917680	bd70	**1.3**30865252642190
bf108	**2.97132**10996776263	bf108	**1.2**737596218839795
`TwoAtInOL`	**2.9712**1699109710	`TwoAtInOL`	**0.96**2899703049675

Bei der Auswertung der Wellenfunktionen hat sich gezeigt, dass der Exponent $0.7\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ oft eine sehr hohe Gewichtung bekommt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in diesem Bereich die Dichte der Basisfunktionen erhöht werden sollte. Weiterhin sind eine Reihe an Basissätzen nach dem Schema aus Gl. (3.55) getestet worden. Die maximale Anzahl von s-förmigen sGTOs mit Exponenten im Bereich $(0.05, 5)\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2}$ ohne lineare Abhängigkeiten ist auf 13 abgeschätzt worden. Hier müssen jedoch genauere Studien folgen, um einen optimalen Basissatz zu generieren. Die Hinzunahme von p-förmigen sGTOs in diese auf s-förmig optimierte Basis erzeugen oft neue lineare Abhängigkeiten. Um diese zu reduzieren, sind alternative Diagonalisierungsroutinen getestet worden (siehe Routine 2 und 3 im Abschnitt zur Implementierung, Abb. 3.3). Jedoch kann auch mit ihnen noch keine Methode angegeben werden, die es erlaubt, eine bessere Konvergenz als mit dem großen Basissatz bf108S001 von S. Sala zu erhalten. Eine bekannte, jedoch nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit umsetzbare Lösung ist eine Erhöhung der Maschinengenauigkeit. Es existieren FORTRAN-Bibliotheken, die es erlauben, eine variable Genauigkeit zu benutzen. Dadurch würde sich jedoch die Rechenzeit deutlich verlängern. Nicht nur die Diagonalisierung müsste umgestellt werden, sondern auch die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale. Die meisten darin verwendeten Methoden basieren auf iterativen oder rekursiven Algorithmen, die auch auf höherer Genauigkeit funktionieren sollten. Eine mögliches Problem dabei ist, dass die Laufzeit sich exponentiell mit steigender Genauigkeit entwickeln könnte, wie es in anderen numerischen Integrationsproblemen der Fall ist. Wie bereits erwähnt, ist der Algorithmus [14] für kleine Drehimpulsquantenzahlen am effektivsten. Je höher die Drehimpulsquantenzahlen werden, desto rapider steigt die Laufzeit

durch die große Anzahl von verschachtelten Summen an. Daher werden vermutlich bei erhöhter Maschinengenauigkeit nur s-, p- und d-förmige Orbitale möglich sein.

3 Berechnung mit dem Morse-Potential (MRP)

Abschließend in dieser Arbeit soll nun eine Berechnung mit dem MRP durchgeführt werden. Da aus Zeitgründen keine weiteren Untersuchungen mit `TwoAtInOL` durchführbar sind, wird das berechnete Spektrum mit den Ergebnissen des GSPs verglichen. Dazu sei erneut die Reichweite des MRPs näherungsweise mit

$$a_{\mathrm{st}} = \frac{1}{r_0} \tag{3.61}$$

definiert (siehe auch Gl. (2.91)). Mithilfe der analogen Reichweite des GSPs kann die Abschätzung

$$\xi_0 = \frac{1}{2r_0^2} \tag{3.62}$$

$$\Rightarrow a_{\mathrm{st}} = \sqrt{2\xi_0} \tag{3.63}$$

$$\xi_0 = 5\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^2} \rightarrow a_{\mathrm{st}} = \sqrt{10}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}} \approx 3.1622776601683795\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}} \tag{3.64}$$

getroffen werden. Für die Berechnung der Streulänge im Falle des MRPs gilt

$$\xi_0 = 10\frac{1}{(d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}})^2} \rightarrow a_{\mathrm{st}} = \sqrt{20}\frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}\ , \tag{3.65}$$

wobei der Minimaradius $R_m = 0$ gesetzt worden ist,

$$V_{12}(r_{12}; R_m = 0) := V_{\mathrm{MRP}} = D_e\left(1 - e^{-a_{\mathrm{st}} r_{12}}\right)^2 - D_e\ . \tag{3.66}$$

Dieser Fall entspricht den Darstellungen in Abb. 2.6. Dabei sei an dieser Stelle noch einmal auf die bereits diskutierte Limitierung der Berechnungen durch R_m hingewiesen. Das Produkt $2a_{\mathrm{st}} \cdot R_m$ darf nicht den maximalen Exponenten der DP überschreiten. Mit der hier verwendeten Reichweite folgt das numerische Limes

$$R_m \overset{!}{<} \frac{\epsilon_{\max}}{2a_{\mathrm{st}}} \approx 112.2265\ d_{\mathrm{ho}}\ . \tag{3.67}$$

Bevor dieses strikte DP-Limit erreicht wird, können bereits Rundungsfehler innerhalb der Summe (2.85) auftreten. Diese Beschränkung sollte ausreichend auch für Fallen mit zwei Mulden oder in gewissen Rahmen auch für optische Gitter sein. Hier wird voraussichtlich die Konvergenz durch die Wahl der Basisfunktionen limitiert. Alle weiteren Schritte nach der Berechnung des Π-Integrals Gl. (2.85) sind identisch zu den GSP-Berechnungen. Daher ist auch hier bis auf Effekte der Konvergenz der Basisfunktionen keine schlechtere Genauigkeit zu erwarten, sodass qualitative Unterschiede im Spektrum auf die Form des Wechselwirkungspotentials zurückzuführen sind. Da außerdem ein Potential mit einer ähnlichen Reichweite zum GSP benutzt wird, ist in dieser Berechnung ein ähnlicher Grad an Konvergenz zu erwarten.

In Abbildung 3.37 ist das Energiespektrum des MRPs im Vergleich zu den Ergebnissen des GSPs zu sehen. Hierbei sind die Symmetrien $L = 0,\ M = 0$ und $L = 1, M = 1$ bei der Berechnung durch `CIspectrum` benutzt worden. Der verwendete Basissatz ist bf108S001.

Als Erstes fällt auf, dass die qualitative Form des Spektrums gut mit dem GSP-Spektrum übereinstimmt. Die Funktionalität von `CIspectrum` scheint auch für das MRP gegeben zu sein. Weiterhin ist zu sehen, dass die MRP-Berechnung für negative inverse Streulängen länger konstant bei den wechselwirkungsfreien Energien bleibt und erst für positive inverse Streulängen stark abfällt. Die Steigung des Abfalls ist dabei deutlich größer als beim GSP. Ein ähnlicher Effekt ist bei der Verwendung von noch größeren Reichweiten bei Berechnungen mit dem GSP beobachtet worden. Das MRP zeigt diese Effekte, da zum einen die Reichweitenanpassung nur eine Näherung ist, es wird zugunsten einer einfacheren Gleichung ein numerischer Faktor gerundet (siehe Gl. (2.91)) und dadurch die Reichweite leicht erhöht. Zusätzlich geht das MRP aufgrund der Linearität des Exponenten langsamer gegen Null. Daraus folgt eine Erweiterung des Bereichs der Einflussnahme im Vergleich zum GSP. Die verwendete Definition der Reichweite ist besonders gut für die Diskussion identischer Potentiale geeignet. Für unterschiedliche Potentiale könnte eine alternative Definition betrachtet werden, bei der die Reichweite mithilfe einer Schwelle (e.g. $|V_{12}(r_0)| \leq 0.01 \cdot |V_0|$) charakterisiert wird. Hat das Wechselwirkungspotential eine größere Reichweite, verringert sich der Abstand zwischen den unterschiedlichen Längenskalen und die Wellenfunktion sollte besser durch die Basis bf108S001 darstellbar sein. Basierend auf dieser Annahme, ist die Berechnung mit dem MRP womöglich stellenweise besser konvertiert als die Berechnungen mit dem GSP.

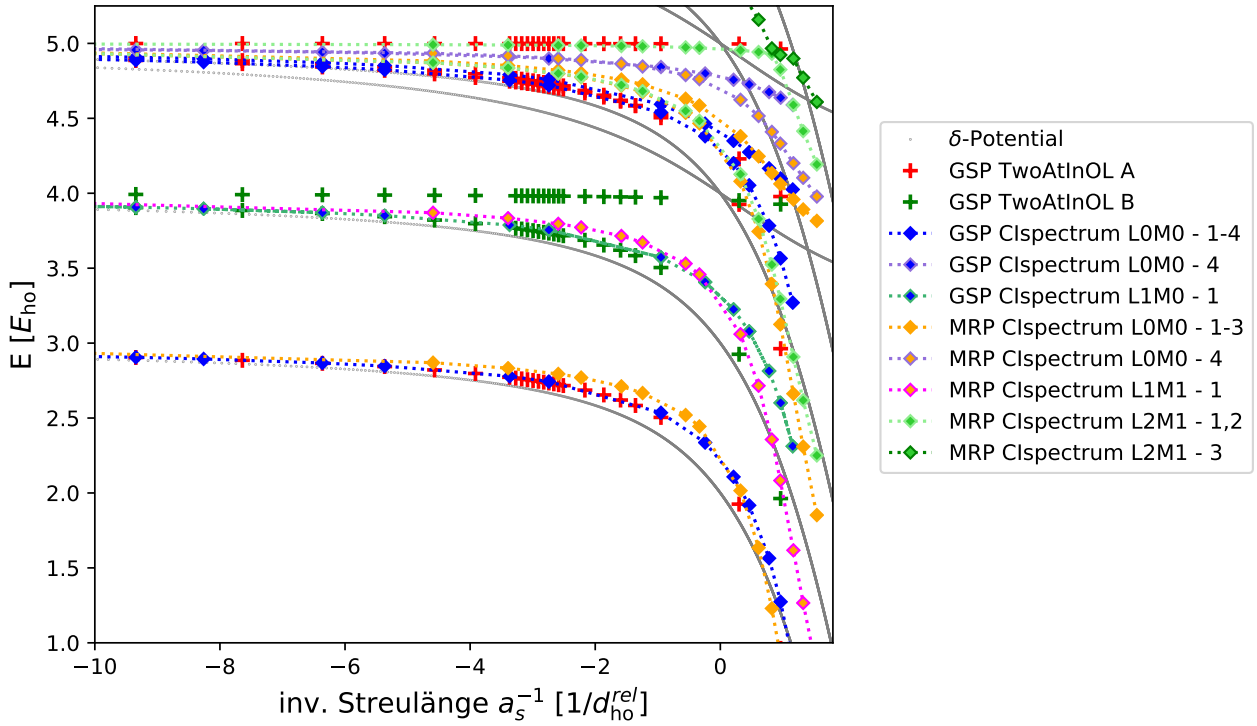


Abbildung 3.37 Energiespektrum mit dem MRP ($a_{\mathrm{st}} = \sqrt{10}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}} = \sqrt{20}\ \frac{1}{d_{\mathrm{ho}}^{\mathrm{rel}}}$, $R_m = 0\ d_{\mathrm{ho}}$) zu variabler Potentialtiefe D_e, berechnet durch `CIspectrum` im Vergleich zu den GSP Ergebnissen von `TwoAtInOL` mit vergleichbaren Reichweiten

Eine bisher noch nicht diskutierte Beobachtung ist der Verlauf des hier dargestellten höchsten (vierten, gelb/violett bzw. blau/violett) Energieniveaus, das im wechselwirkungsfreien Fall die Energie 5 E_{ho} hat. Dieses erscheint nicht nur nicht im vorher betrachteten Spektrum in Abb. 3.33, sondern wird auch nicht durch `TwoAtInOL` dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein schon angedeuteten, besonders schlecht konvergenten Zustand, der nur in den Berechnungen mit $L = 0,\ M = 0$ erscheint. Aufgrund der Beschränkung der

Basis kann dieser Zustand bei existierender Wechselwirkung nicht vollständig dargestellt werden. In Abb. 3.33 ist dafür eine andere Symmetrie (L=2/M=1) benutzt worden, um den Zustand besser zu beschreiben.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die Berechnungen mit dem MRP eine ungefähr doppelt so lange Laufzeit wie die Berechnungen zum GSP haben. Die Verlängerung resultiert vor allem aus der doppelten Anzahl der Aufrufe von `int_S` in Gl. (2.85). Die hier dargestellten Ergebnisse für $L = 0,\ M = 0$ nehmen ca. 3.6 Tage Rechenzeit parallel auf 8 Kerne des Typs `Intel(R) Core(TM) i7-4770 CPU @ 3.40GHz` - Prozessor ein.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

1 Zusammenfassung und Fazit

Die wesentlichen Ziele dieser Arbeit beinhalten den Algorithmus [14] zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale im Zweiteilchenfall im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung mit Gauß-Basisfunktionen zu testen und damit die Ergebnisse von Simon Sala [4] zu reproduzieren. Weiterhin sollen Grenzen und die Flexibilität der Methode untersucht werden. Abschließend wird evaluiert, ob sich diese Herangehensweise auch für ein Wenigteilchensystem, wie zum Beispiel drei Atome, eignet.

Dazu ist bereits in der Bachelorarbeit [15] eine erste Version des Algorithmus [14] implementiert worden. Hier sind jedoch einige numerische Probleme aufgefallen. Diese sind in der vorliegenden Arbeit durch ein verbessertes numerisches Verfahren zur Berechnung des Basisintegrals mithilfe von hypergeometrischen Funktionen überwiegend gelöst worden. Die entworfenen mathematischen Programme sind für den Anwendungsbereich optimiert und dort entweder deutlich stabiler oder schneller als alle gefundenen Vergleichsprogramme. Speziell Tricomis konfluente hypergeometrische Funktion ist sehr intensiv behandelt worden, da die üblichen Darstellungen aus beispielsweise [42] in den benötigten Parameterbereichen sehr schlecht konvergieren. Weiterhin ist Kummers konfluente hypergeometrische Funktion nun für den gesamten durch doppelte Genauigkeit darstellbaren Bereich sehr genau berechenbar. Sowohl das Konvergenzverhalten, der Anwendungsbereich als auch die Genauigkeit dieser mathematischen Funktionen ist beschrieben worden. Darauf aufbauend sind drei Potentialtypen (GSP, MRP, LJP) für den Algorithmus [14] untersucht und in die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale eingepflegt worden. Dadurch sind nun sehr unterschiedliche Arten der Wechselwirkungen darstellbar, wobei weitere isotrope Wechselwirkungspotentiale ohne großen Aufwand hinzugefügt werden können. Eine Kombination aus Polynomen, linearen und quadratischen Exponenten kann eins zu eins aus den schon existierenden Potentialen abgeleitet werden. Auch eine Taylorentwicklung eines nicht analytisch darstellbarem Potentials ist machbar, allerdings geht die Anzahl der Terme signifikant in die Laufzeit einer nicht parallelisierten Rechnung mit ein, sodass hier nur sehr kleine Basissätze möglich wären. Das größte Problem bei Berechnungen von Wenigteilchensystemen jenseits der üblichen Molekularfeldtheorie (MFT) in voller Dimensionalität ist damit zumindest konzeptionell gelöst. Um nun die rein mathematische Betrachtung in den physikalischen Kontext und die damit verbundenen numerischen Problemen zu überführen, ist das Programm `CIspectrum` entworfen worden. Dieses führt eine vollständige Konfigurationswechselwirkungsrechnung (FCI) zu einer gegebenen Symmetrie des gesuchten Zustandes mithilfe von sphärischen Gauß-Basisfunktionen (sGTOs) zu einem variierenden Parameter, oft einen des Wechselwirkungspotentials, durch. Die dafür nötigen Einteilchenintegrale sind abgeleitet und implementiert worden. Dabei fällt auf, dass

die Matrixelemente eines zentrierten kugelsymmetrischen Fallenpotentials, wie zum Beispiel bei dem verwendeten harmonischen Potential, mit sphärischen Gauß-Basisfunktionen sehr einfach berechenbar sind. Eine Erweiterung auf anharmonische Fallen wäre hier kein Problem. Die Einfachheit der Einteilchenintegrale eines radialen Fallenpotentials, worunter auch das Coulomb-Potential fällt, steht der Transformation der sphärischen zu den kartesischen Gauß-Basisfunktionen gegenüber, da das Wechselwirkungsintegral in kartesischen Koordinaten berechnet wird. Zusätzlich bieten kartesische Gauß-Basisfunktionen einen sehr einfachen Zugang zu nicht-zentrierten Basisfunktionen. Um die Funktionalität des hier entwickelten Programms zu überprüfen, sind Berechnungen ohne, mit konstanter und mit Coulomb-artiger Wechselwirkung (basierend auf dem LJP) durchgeführt worden. Dabei stellt sich heraus, dass die Verwendung von weit auseinanderliegenden Exponenten der Basisfunktionen keine numerischen Probleme mit sich bringen. Weiterhin ist gezeigt worden, dass die Wechselwirkungsintegrale in Verbindung mit der Diagonalisierung der CI-Matrix im konstanten Fall mindestens eine Genauigkeit von 10^{-10} haben. Die durchgeführten Elektronenstrukturrechnungen, bei der ein Coulomb-artiges Fallen- und Wechselwirkungspotential verwendet worden ist, konnten mit dem gut getesteten Programm GAMESS überprüft werden. Hier kann die Genauigkeit der Wechselwirkungsintegrale auf 10^{-9}, was eine voreingestellte Toleranz von GAMESS darstellt, bestätigt werden. Die Energiewerte sind auf vier signifikante Stellen identisch und es wird vermutet, dass die fünfte Stelle in GAMESS eine Unsicherheit hat. Die Berechnung der Elektronenstruktur des Heliumatoms ist zur Analyse der Laufzeit von `CIspectrum` benutzt worden. Hier stellt sich heraus, dass über 80% der Laufzeit durch die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale eingenommen wird. Zum einen kann daraus gefolgert werden, dass sowohl die Laufzeit der Basistransformation als auch die Berechnung der Einteilchenintegrale keinen wesentlichen Anteil der Rechenzeit einnehmen und einer Erweiterung auf andere Fallenpotentiale oder der direkte Übergang zu kartesischen Gauß-Basisfunktionen nichts im Wege steht. Die Laufzeit steigt jedoch mit wachsender Basis, insbesondere mit steigenden Drehimpulsquantenzahlen, deutlich an. Insgesamt ist festgestellt worden, dass die Laufzeit in Verbindung mit der langsamen Konvergenz der Konfigurationswechselwirkungsrechnung die wichtigste Beschränkung darstellt. Ein besonders gutes Beispiel für die wachsende Laufzeit ist der Vergleich zwischen der Helium Berechnung, die bei 40 Basisfunktionen mit maximal d-förmigen Orbitalen ungefähr 90 Sekungen braucht und der FCI Berechnung für eine MRP Wechselwirkung mit dem bf108S001 Basissatz, der 108 Basisfunktionen mit maximalem Drehimpuls von f benutzt, 2 Tage benötigt. Hier schlägt sich sowohl die doppelte Anzahl von Termen im Wechselwirkungspotential sowie der größere Basissatz nieder.

Anschließend wurden die Berechnungen von Simon Sala zum Gauß-förmigen Wechselwirkungspotential (GSP) reproduziert und über die rein energetischen Betrachtungen von S. Sala hinaus mithilfe der Wellenfunktionen in absoluten Koordinaten analysiert. Dazu sind zudem eine Reihe, nur für den Zweiteilchenfall zugängliche, Vergleichsprogramme zur Rate gezogen worden. Gegenüber der oft benutzten, jedoch nur stark limitiert erweiterbaren analytischen Lösung des δ-Pseudopotentials kann eine verbesserte Beschreibung der Wechselwirkung durch `CIspectrum` festgestellt werden. Auch ist in der Berechnung des Heliumatoms gezeigt worden, dass mit geeigneter Basis der Hartree-Fock-Limes überschritten werden kann. Insbesondere für schwache Wechselwirkungen bzw. negative inverse Streulängen kann `CIspectrum` eine akkurate Beschreibung im Bereich von 3-4 signifikanten Stellen liefern. Ein entscheidender Aspekt dabei ist die verwendete Reichweite des Wechselwirkungspotentials. Damit die Konfigurationswechselwirkungsrechnung mit Gauß-Basisfunktionen konvergiert, muss sowohl die Falle als auch die Wechselwirkung durch den Basissatz darstellbar sein. Bei der Betrachtung verschiedener Fallenfrequenzen

kann zudem festgestellt werden, dass das Spektrum sehr schnell an Genauigkeit verliert, wenn ungünstige Exponenten gewählt werden. Eine weitere daraus folgende Limitierung, neben der Laufzeit, ist der kleinstmögliche Abstand zwischen den Exponenten der Gauß-Basisfunktionen. Ist dieser zu gering, entstehen lineare Abhängigkeiten bei der Diagonalisierung der CI-Matrix, die zu unphysikalischen Eigenwerten führen. Jedoch darf, wie schon angedeutet, der Abstand der Exponenten auch nicht zu groß gewählt werden, da sonst keine adäquate Modellierung der Wellenfunktion möglich ist.

Da beide Probleme typisch für Konfigurationswechselwirkungsrechnungen sind und schon oft in der Quantenchemie diskutiert worden sind, ist es nicht unwahrscheinlich, durch weitere Recherchen und Optimierungen deutlich besser konvergierte Spektren zu erzeugen.

Eine vergleichende Berechnung des Spektrums mit dem Morse-Potential ist benutzt worden, um die Funktionalität von `CIspectrum` für ein anderes Potential zu zeigen. Weiterhin können daran weitere Effekte, die durch die konkrete Form des Wechselwirkungspotentials bedingt sind, erklärt werden.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass die Fokussierung innerhalb dieser Arbeit auf die mathematischen und numerischen Eigenschaften des Basisintegrals entscheidend für die erfolgreichen Berechnungen der ultrakalten Atome sind. Im Laufe der Arbeit ist schon sehr früh eine grundsätzlich funktionierende Version von `CIspectrum` getestet worden. Jedoch konnten erst nach der Optimierung des Basisintegrals physikalisch relevante Berechnungen durchgeführt werden. Dabei ist aufgefallen, dass der Algorithmus [14] sehr empfindlich bezgl. der Genauigkeit des Basisintegrals ist. Schon sehr kleine Unsicherheiten dort resultieren in Fehlern im Wechselwirkungsintegral, die über viele Größenordnungen gehen, was eine anschließende Diagonalisierung unmöglich macht. Weiterhin sind einige Ungenauigkeiten bezüglich der gewählten Einheiten in S. Salas Doktorarbeit im Abschnitt zum Gauß-Potential deutlicher herausgearbeitet worden.

2 Ausblick

In dieser Arbeit ist gezeigt worden, dass der von Simon Sala getestete Ansatz, Gauß-Basisfunktionen analog zur Quantenchemie bei der Berechnung von Wenigteilchensystemen zu benutzen, weitere Untersuchungen Wert sind. Zudem ist die Beschränkung der Wechselwirkungspotentiale aus S. Salas Doktorarbeit auf das GSP durch die Verwendung des Algorithmus [14] überwunden worden. Erst durch ein variables Wechselwirkungspotential können auch langreichweitige Wechselwirkungen, die auf der Längenskala der Falle liegen, akkurat für potenziell mehr als zwei Teilchen jenseits der MFT beschrieben werden. Bisher war dies noch nicht möglich, da in diesem Fall die beiden Skalen nicht separieren und das δ-Pseudopotential für mehr als zwei Teilchen in drei Dimensionen versagt, beziehungsweise noch nicht renormiert werden konnte. Anwendung findet sich beispielsweise bei der theoretischen Beschreibung von 2-Qubit-Gattern. Da nun klar ist, dass verschiedene Potentiale verwendet werden können, kann der Ansatz benutzt werden, um bisher unzugängliche Systeme zu erforschen. Das Zweiteilchensystem ist bereits mithilfe des Programms `TwoAtInOL` von S. Grishkevich behandelbar. `TwoAtInOL` kann nur das Zweiteilchenproblem berechnen, dieses jedoch mit realistischen Wechselwirkungspotentialen und mit sehr hoher Genauigkeit. Aufgrund der Laufzeit kann mit `CIspectrum` die höheren Zustände mit Drehimpulsquantenzahlen größer Zwei nicht mehr gut dargestellt werden. Auch gebundene Zustände sind äußerst schwer mit der verfügbaren Basis darzustellen. Daher ergibt es nur Sinn, diesen Ansatz auf Bereiche anzuwenden, die speziell durch `TwoAtInOL` nicht berechenbar sind. Durch das Einbinden der Wechselwirkungsintegrale (Programm `gto_int`) in S. Salas `FewBody` Code sollte es möglich sein, den Ansatz

auf das Dreiteilchensystem anzuwenden und systematisch Mehrteilcheneffekte zu untersuchen. Der `FewBody` Code verwendet kontrahierte, potentiell nicht zentrierte, kartesische Gauß-Basisfunktionen und ist sogar für ein N-Teilchensystem geschrieben worden. Daher ist mit ihm im Gegensatz zu `CIspectrum` eine Optimierung der Basis und die Erweiterung auf Dreiteilchensysteme ohne größeren Aufwand möglich.

Damit der Ansatz verlässlich funktioniert, müssen jedoch weitere Konvergenzstudien durchgeführt werden. Mithilfe der hier dargestellten Projektion kann der Bereich für die Exponenten der Gauß-Basisfunktionen bereits eingeschränkt werden, wobei jedoch eine Untersuchung der Projektion auf p-, d- und f-förmige Orbitale sinnvoll erscheint. Weiterhin ist zwar die numerische Stabilität der mathematischen Funktionen für das Basisintegral sehr systematisch untersucht worden, jedoch noch nicht die Stabilität von `CIspectrum` für andere Wechelwirkungspotentialparameter. In S. Salas Doktorarbeit ist bereits ein Gauß-Potential mit geringerer Reichweite untersucht worden. In diesem Fall ist der verwendete Basissatz nicht in der Lage, die kurzreichweitigen Strukturen darzustellen. Basierend auf den neuen Erkenntnissen können jedoch Basissätze entworfen werden, die Exponenten für beide Längenskalen bereithalten. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von mehreren Basissätzen für verschiedene Teile des Spektrums oder die Verwendung von nicht im Ursprung zentrierten Gauß-Basisfunktionen für eine explizite Darstellung der Maxima der Wellenfunktionen.

Für die Modellierung von langreichweitigen Wechselwirkungen über die van-der-Waals Koeffizienten muss eine Version des Lennard-Jones-Potentials verwendet werden. Diese führt jedoch zu einem divergenten Basisintegral, das mittels eines Renormierungsschemas gelöst wird. Hier muss noch getestet werden, ob das vorgeschlagene Schema korrekt implementiert und ausreichend stabil ist, sowie physikalisch relevante Ergebnisse produziert. Letzteres sollte im Rahmen einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung analog zum Morse-Potential überprüft werden.

Die beiden offenen Probleme: Laufzeit und numerische lineare Abhängigkeiten können auf verschiedenen Wegen bearbeitet werden. Die Verwendung des `FewBody`-Codes kann möglicherweise bereits die Anzahl der zu berechnenden Wechselwirkungsintegrale und damit auch die Laufzeit reduzieren, da hier schon optimierte Algorithmen der Quantenchemie eingeflossen sind. Auch ist hier eine Reduktion der FCI auf eine effizientere CI-Methode möglich. Andererseits könnten auf Kosten noch längerer Laufzeiten die entstehenden numerischen linearen Abhängigkeiten mithilfe einer erhöhten Rechnergenauigkeit verringert werden. Hierzu wäre jedoch eine Modifikation der Einteilchen- und Zweiteilchenintegralroutinen, speziell auch der Konvergenzkriterien, von Nöten. Die verlängerte Laufzeit kann wiederum durch eine Parallelisierung der Wechselwirkungsintegrale und die Verwendung von GPUs verkürzt werden.

Als direkt nächsten Schritt sollte die hier entwickelte und getestete Routine `gto_int` in S. Salas `FewBody`-Code eingearbeitet werden und für drei Teilchen bei negativen Streulängen (kleiner Potentialtiefe) mit dem bekannten Gauß-Wechselwirkungspotential getestet werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt worden ist, hat eine solche Konstellation die größte Chance auf Erfolg. Anschließend kann sowohl am Zweiteilchensystem als auch schrittweise am Dreiteilchensystem die Basis optimiert werden. Ist der erste Test am Dreiteilchensystem vielversprechend und treten bei der Basisoptimierung starke Laufzeitprobleme auf, kann erst eine effiziente CI-Methode angewandt und im zweiten Schritt die Wechselwirkungsintegrale parallelisiert werden. Anschließend können gezielt Veränderungen am Code, speziell der Wechselwirkungsintegrale vorgenommen werden, um einzelne Phänomene zu untersuchen. Beispielsweise müsste für eine Untersuchung von langreichweitigen Dipol-Wechselwirkungen über die van-der-Waals-Koeffizienten eine sichere Verwendung des Renormierungsschemas beim LJP sichergestellt werden. Betrachtet man alternativ

speziell das optische Gitter, so müsste im `FewBody`-Code eine entsprechende Erweiterung des Fallenpotentials implementiert werden.

Literaturverzeichnis

[1] Serwane, F. ; Zürn, G. ; Lompe, T. ; Ottenstein, T. B. ; Wenz, A. N. ; Jochim, S.: Deterministic Preparation of a Tunable Few-Fermion System. 332 (2011), Nr. 6027, S. 336

[2] Esry, B. D. ; Greene, Chris H.: Validity of the shape-independent approximation for Bose-Einstein condensates. 60 (1999), S. 1451

[3] 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

[4] Sala, Simon: *Ultracold atoms in traps: theoretical approaches, resonances, and quantum simulations*. Germany, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2016

[5] Busch, Thomas ; Englert, Berthold-Georg ; Rzazewski, Kazimierz ; Wilkens, Martin: Two cold atoms in a harmonic trap. 28 (1998), S. 549

[6] Weiss, A. W.: Configuration Interaction in Simple Atomic Systems. In: *Phys. Rev.* 122 (1961), Nr. 6

[7] 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

[8] Einstein, A.: Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. 22 (1924), S. 261

[9] Bose: Planks Gesetz und Lichtquantenhypothese. In: *Zeitschrift für Physik* 26 (1924), 7, S. 178–181. `http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/BF01327326`. – DOI https://doi.org/10.1007/BF01327326

[10] NobelPrize.org Nobel Media AB 2020: Advanced information. Additional background material on the Nobel Prize in Physics 1997. `https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1997/advanced-information`. – 2020-10-20

[11] Sherson, Jacob F. ; Weitenberg, Christof ; Endres, Manuel ; Cheneau, Marc ; Bloch, Immanuel ; Kuhr, Stefan: Single-atom-resolved fluorescence imaging of an atomic Mott insulator. 467 (2010), S. 68

[12] Murmann, Simon ; Bergschneider, Andrea ; Klinkhamer, Vincent M. ; Zürn, Gerhard ; Lompe, Thomas ; Jochim, Selim: Two Fermions in a Double Well: Exploring a Fundamental Building Block of the Hubbard Model. In: *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), Feb, 080402. `http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.080402`. – DOI 10.1103/PhysRevLett.114.080402

[13] Zöllner, Sascha ; Meyer, Hans-Dieter ; Schmelcher, Peter: Ultracold few-boson systems in a double-well trap. In: *Phys. Rev. A* 74 (2006), Nr. 053612

[14] 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

[15] Winter, Paul: Untersuchung von Wechselwirkungsintegralen in ultrakalten Gasen. (2018)

[16] Morse, P.M.: Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. 34 (1929), S. 57

[17] Taut, M.: Two electrons in an external oscillator potential: Particular analytic solutions of a Coulomb correlation problem. In: *Phys. Review A* 48 (1993), Nr. 5

[18] NIST: *Hartree Energie*. `https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hr`. – 2020-10-20

[19] NIST: *Bohrradius*. `https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?bohrrada0`. – 2020-10-20

[20] NIST: *Masse des Elektrons*. `https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me`. – 2020-10-20

[21] NIST: *Ladung des Elektrons*. `https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?e`. – 2020-10-20

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

[23] CIAAW: *Lithium Masse*. `https://www.ciaaw.org/lithium.htm`. – 2020-10-20

[24] Anderson, E. ; Bai, Z. ; Bischof, C. ; Blackford, S. ; Demmel, J. ; Dongarra, J. ; Du Croz, J. ; Greenbaum, A. ; Hammarling, S. ; McKenney, A. ; Sorensen, D.: *LAPACK Users' Guide*. Third. Philadelphia, PA : Society for Industrial and Applied Mathematics, 1999. – ISBN 0–89871–447–8 (paperback)

[25] Boys, S. F.: Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. In: *Proc. R. Soc.* A 200 (1950), Nr. 542-554

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

[27] Besalú, Emili ; Dorca, Ramon Carbó: The general Gaussian product theorem. In: *Journal of Mathematical Chemistry - J MATH CHEM* 49 (2011), 09. `http://dx.doi.org/10.1007/s10910-011-9857-9`. – DOI 10.1007/s10910–011–9857–9

[28] Barca, Giuseppe M. J. ; Bertoni, Colleen ; Carrington, Laura ; Datta, Dipayan ; De Silva, Nuwan ; Deustua, J. E. ; Fedorov, Dmitri G. ; Gour, Jeffrey R. ; Gunina, Anastasia O. ; Guidez, Emilie ; Harville, Taylor ; Irle, Stephan ; Ivanic, Joe ; Kowalski, Karol ; Leang, Sarom S. ; Li, Hui ; Li, Wei ; Lutz, Jesse J. ; Magoulas, Ilias ; Mato, Joani ; Mironov, Vladimir ; Nakata, Hiroya ; Pham, Buu Q. ; Piecuch, Piotr ; Poole, David ; Pruitt, Spencer R. ; Rendell, Alistair P. ; Roskop, Luke B. ; Ruedenberg, Klaus ; Sattasathuchana,

Tosaporn ; Schmidt, Michael W. ; Shen, Jun ; Slipchenko, Lyudmila ; Sosonkina, Masha ; Sundriyal, Vaibhav ; Tiwari, Ananta ; Galvez Vallejo, Jorge L. ; Westheimer, Bryce ; Włoch, Marta ; Xu, Peng ; Zahariev, Federico ; Gordon, Mark S.: Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. In: *The Journal of Chemical Physics* 152 (2020), Nr. 15, 154102. http://dx.doi.org/10.1063/5.0005188. – DOI 10.1063/5.0005188. – last update 2016-8-17

[29] *The Official Gaussian Website*. http://www.gaussian.com/

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

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

[32] Taşeli, H.: Exact solutions for vibrational levels of the Morse potential. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 31 (1998), S. 779–788

[33] E., Jones J. ; Sydney, Chapman: On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. In: *Proc. R. Soc. Lond.* (1997), Nr. A106463–477. http://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082

[34] Mie, Gustav: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 330 (1908), Nr. 3, 377-445. http://dx.doi.org/10.1002/andp.19083300302. – DOI 10.1002/andp.19083300302

[35] Nolting, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5/2 Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. 6. Springer, 2006

[36] Derevianko, A. ; Babb, J. F. ; Dalgarno, A.: High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers. 63 (2001), S. 052704

[37] Grishkevich, Sergey ; Schneider, Philipp-Immanuel ; Vanne, Yulian V. ; Saenz, Alejandro: Mimicking multichannel scattering with single-channel approaches. 81 (2010), S. 022719

[38] Sala, Simon ; Saenz, Alejandro: Theory of inelastic confinement-induced resonances due to the coupling of center-of-mass and relative motion. 94 (2016), S. 022713

[39] Hindmarsh, Alan C.: *ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers*. https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f77_src/odepack/odepack.html. – 2020-04-07

[40] Research, Inc. Wolfram: *Mathematica, Version 12.0*. – Champaign, IL, 2019

[41] Abramowitz, M. ; Stegun, I.A.: *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Courier Dover Publications, 1965

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

[43] 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

[44] Press, W. H. ; Teukolsky, S. A. ; Vetterling, W. T.: *Numerical Recipes in Fortran 77.* Cambridge : Cambridge University Press, 1992

[45] Boyd, John R.: The Devil's Invention: Asymptotic, Superasymptotic and Hyperasymptotic Series. In: *Acta Applicandae Mathematicae* 56 (1999), S. 1–98. http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1006145903624. – DOI https://doi.org/10.1023/A:1006145903624

[46] Gradshteyn, I.S. ; Ryzhik, I.M.: *Table of Integrals, Series, and Products.* Academic Press, 2007

[47] Huzinaga, Sigeru: Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. 42 (1965), Nr. 1293

[48] *Hotspot - the Linux perf GUI for performance analysis.* https://github.com/KDAB/hotspot/releases/tag/v1.2.0. – 2020-8-24

[49] Guan, Q. ; Klinkhamer, V. ; Klemt, R. ; Becher, J. H. ; Bergschneider, A. ; Preiss, P. M. ; Jochim, S. ; Blume, D.: Density Oscillations Induced by Individual Ultracold Two-Body Collisions. In: *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019), Feb, 083401. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.083401. – DOI 10.1103/PhysRevLett.122.083401

[50] *WebPlotDigitizer-4.3.* https://automeris.io/WebPlotDigitizer/. – 2020-07-06

[51] Haller, Elmar ; Mark, Manfred J. ; Hart, Russell ; Danzl, Johann G. ; Reichsöllner, Lukas ; Melezhik, Vladimir ; Schmelcher, Peter ; Nägerl, Hanns-Christoph: Confinement-Induced Resonances in Low-Dimensional Quantum Systems. 104 (2010), S. 153203

Anhang A

Schlegel-Koeffizienten und Kugelflächenfunktionen

In diesem Abschnitt sollen relevante Definitionen und Konventionen zu den Kugelflächenfunktionen und Schlegel-Koeffizienten gegeben werden. Für weitere Erklärungen siehe [15] und den Referenzen darin.

Die Kugelflächenfunktionen sind gegeben durch

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

wobei die assoziierten Legendre-Polynomen definiert sind durch

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

Es folgen die Eigenschaften

$$Y_l^{-|m|} = (-1)^m \left(Y_l^{|m|}\right)^* \tag{A.3}$$

und

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

Die reellen Kugelflächenfunktionen sind gegeben durch

$$Z_{l,m}(\mathrm{r},\theta,\phi) := r^l \cdot \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[Y_l^{-|m|} + (-1)^m \cdot Y_l^{|m|}\right] & ,m>0 \\ Y_l^0 & ,m=0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}}\left[Y_l^{-|m|} - (-1)^m \cdot Y_l^{|m|}\right] & ,m<0 \end{cases} \tag{A.5}$$

$$= r^l \cdot \begin{cases} (-1)^m \cdot \sqrt{2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \cdot \cos(|m|\cdot\phi) & ,m>0 \\ \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot P_l^0(\cos(\theta)) & ,m=0 \\ (-1)^m \cdot \sqrt{2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \cdot \sin(|m|\cdot\phi) & ,m<0 \ , \end{cases} \tag{A.6}$$

wobei

$$Z_{l,m} = \sum_{l_x=0}^{l} \sum_{l_y=0}^{(l-l_x)} \sum_{l_z=0}^{(l-l_x-l_y)} c_r \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \tag{A.7}$$

gilt. Die nötigen Koeffizienten sind die reellen Schlegel-Koeffizienten c_r. Diese sind gegeben durch

$$c_r(l,m,l_x,l_y,l_z) := \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [c_s(l,-|m|,l_x,l_y,l_z) + (-1)^m \cdot c_s(l,|m|,l_x,l_y,l_z)] & ,m>0 \\ c_s(l,0,l_x,l_y,l_z) & ,m=0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \cdot [c_s(l,-|m|,l_x,l_y,l_z) - (-1)^m \cdot c_s(l,|m|,l_x,l_y,l_z)] & ,m<0 \end{cases} . \tag{A.8}$$

Die komplexen Schlegel-Koeffizienten c werden durch

$$\begin{aligned} c_s(l,m,l_x,l_y,l_z) = (-1)^{\frac{|m|+m}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot \frac{1}{2^l l!} \cdot \\ \cdot \sum_{p=0}^{\frac{l-|m|}{2}} \binom{l}{p}\binom{p}{j} \cdot \frac{(-1)^p (2l-2p)!}{(l-|m|-2p)!} \cdot \\ \cdot \sum_{k=0}^{j} \binom{j}{k}\binom{|m|}{l_x-2k} (\mathrm{sign}(m)\cdot i)^{|m|-l_x+2k} \end{aligned} \tag{A.9}$$

berechnet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass i die komplexe Einheit und $j := (l_x + l_y - |m|)/2$ ist. Weiterhin gilt, 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 inverse Transformation

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

benötigt die inversen reellen Schlegel-Koeffizienten

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

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 beobachtet, dass $c_r^{-1} \equiv 0$ 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 wird. In allen anderen Fällen ist die Summe über k identisch Null.

Implementiert sind die Koeffizienten und Kugelflächenfunktionen innerhalb des Moduls `sub_math` im `gto_int` Ordner. Siehe hierbei die Funktionen `firc`, `irc` (inverse reelle Schlegel-Koeffizienten), `rc` (reelle Schlegel-Koeffizienten), `scc` (komplexe Schlegel-Koeffizienten), `rsSHS` (reelle Kugelflächenfunktionen), `SHY` (Kugelflächenfunktionen) und `plgndr` (assoziierte Legendre-Polynome).

Anhang B

Ergänzungen zum Algorithmus zur Lösung des Wechselwirkungsintegrals

1 Analytische Herleitung von I_0

Sind alle Quantenzahlen der sGTOs Null, so vereinfacht sich das Wechselwirkungsintegral (2.60) auf

$$I_0 = \int\int \mathrm{d}\mathbf{r_1}\mathrm{d}\mathbf{r_2}\; e^{-(\alpha+\beta)r_1^2-(\gamma+\delta)r_2^2}\cdot V_{12}(r_{12})\;. \tag{B.1}$$

Mithilfe der Transformation

$$\int\int \mathrm{d}\mathbf{r_1}\mathrm{d}\mathbf{r_2} f(r_1)g(r_2)h(r_{12}) = 8\pi^2\int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}h(r_{12})r_{12}\int_0^\infty \mathrm{d}r_2 g(r_2)r_2\int_{|r_{12}-r_2|}^{r_{12}+r_2} f(r_1)r_1\mathrm{d}r_1 \tag{B.2}$$

folgt

$$\begin{aligned}\int_{|r_{12}-r_2|}^{r_{12}+r_2} e^{-(\alpha+\beta)r_1^2}r_1\mathrm{d}r_1 &= \frac{e^{-(\alpha+\beta)(r_{12}-r_2)^2}-e^{-(\alpha+\beta)(r_{12}+r_2)^2}}{2(\alpha+\beta)}\\ &= \frac{e^{-(\alpha+\beta)\left[r_{12}^2+r_2^2\right]}}{\alpha+\beta}\cdot\sinh\left[(\alpha+\beta)\cdot 2\cdot r_{12}\cdot r_2\right] \qquad \text{(B.3)}\\ \int_0^\infty \mathrm{d}r_2\; e^{-(\gamma+\delta)r_2^2}\cdot r_2\cdot\frac{e^{-(\alpha+\beta)\left[r_{12}^2+r_2^2\right]}}{\alpha+\beta}\cdot\sinh\left[(\alpha+\beta)\cdot 2\cdot r_{12}\cdot r_2\right]&\\ = \frac{\sqrt{\pi}(\alpha+\beta)}{2\cdot(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}}\cdot r_{12}\cdot e^{-\frac{(\alpha+\beta)(\gamma+\delta)}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)}r_{12}^2} &\qquad \text{(B.4)}\end{aligned}$$

und führt zu

$$\begin{aligned}I &= 8\pi^2\cdot\frac{1}{(\alpha+\beta)}\cdot\frac{\sqrt{\pi}(\alpha+\beta)}{2\cdot(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}}\cdot\int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^2\cdot e^{-\frac{(\alpha+\beta)(\gamma+\delta)}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)}r_{12}^2}\cdot V_{12}(r_{12}) &\text{(B.5)}\\ &= \frac{4\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}}\int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\; r_{12}^2\cdot V_{12}(r_{12})\cdot e^{-\xi r_{12}^2} &\text{(B.6)}\\ &= \frac{4\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)^{\frac{3}{2}}}\cdot\Pi_2(\xi;r_{12})\;. &\text{(B.7)}\end{aligned}$$

2 Algorithmus für den Fall $Q > 0$

Hier sei noch einmal auf die Bachelorarbeit [15] hingewiesen, in der große Teile des Algorithmus nachgerechnet worden sind.

Ziel des Algorithmus ist es,

$$I = \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \\ \phi_{\mathrm{c}}^1(\mathbf{r}_1; i, k, m, \alpha, \mathbf{a}) \phi_{\mathrm{c}}^2(\mathbf{r}_2; i', k', m', \gamma, \mathbf{c}) V_{12}(r_{12}) \phi_{\mathrm{c}}^1(\mathbf{r}_1; j, l, n, \beta, \mathbf{b}) \phi_{\mathrm{c}}^2(\mathbf{r}_2; j', l', n', \delta, \mathbf{d}) \tag{B.8}$$

zu berechnen. Mithilfe des Ansatzes der GTOs kann die Integralberechnung auf die Schar der Basisintegrale

$$\Pi_\lambda^\pm(\xi, Q) = \int_0^\infty \mathrm{d}r_{12}\ r_{12}^\lambda \cdot V_{12}(r_{12}) \cdot e^{-\xi(r_{12} \pm Q)^2} \tag{B.9}$$

zurückgeführt werden. Wichtig hierbei ist, die korrekte Definition von Q zu verwenden. Zunächst wird dafür das Gauß-Produkt-Theorem verwendet und anschließend das Koordinatensystem linear transformiert, sodass $\mathbf{Q}_{\mathrm{neu}} = \mathbf{Q} - \mathbf{P}$ ist. Alternativ kann gesagt werden, dass $\mathbf{P}$ in den Ursprung geschoben wird. Der Betrag der verbleibenden Verschiebung ist $Q = |\mathbf{Q}_{\mathrm{neu}}|$.

Mithilfe der Basisintegrale $\Pi_\lambda^\pm$ lässt sich, für moderate ($Q \geq 1$) und große Q, durch

$$\mathcal{H}_{\lambda\mu 0}^\pm = \frac{1}{Q^\mu} \cdot \mathcal{H}_{\lambda 00}^\pm \tag{B.10}$$

und

$$\mathcal{H}_{\lambda 00}^\pm = \sqrt{\frac{\pi^5}{p+q}} \frac{1}{pq} \cdot \Pi_\lambda^\pm \tag{B.11}$$

die Größe $\mathcal{H}_{\lambda\mu 0}^\pm$ berechnen. Diese wiederum ermöglicht für prinzipiell beliebige ν mithilfe der Rekursion

$$\mathcal{H}_{\lambda\mu\nu}^\pm = \mp 2\xi \cdot \mathcal{H}_{\lambda+1,\mu+1,\nu-1}^\pm - 2\xi \cdot \mathcal{H}_{\lambda,\mu,\nu-1}^\pm - \mu \cdot \mathcal{H}_{\lambda,\mu+2,\nu-1}^\pm \tag{B.12}$$

die Berechnung von $\mathcal{H}_{11\nu}^\pm$. Mit der Definition für die inversen reellen Schlegel-Koeffizienten c_r^{-1}, der Rekursion der $d_n^{\ell,m}$-Koeffizienten und den im Anhang A gegebenen Definitionen von $Z_{\ell,m}(\mathbf{Q})$ und c_s kann nun

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) Z_{\ell m}(\mathbf{Q}) \cdot \\ \cdot \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell, k_{\max}} \cdot \left[\mathcal{H}_{11(\ell_{\max}-k)}^- - \mathcal{H}_{11(\ell_{\max}-k)}^+ \right] Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \tag{B.13}$$

ausgewertet werden. Im Falle von kleinen Q (< 1) wird $R^{\tau,\rho,\sigma}$ direkt aus den $\Pi_{\lambda=2n+2}(\xi, 0)$-Integralen berechnet. Es ergibt sich

$$R^{\tau,\rho,\sigma} = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} c^{-1}(\ell, m, \tau, \rho, \sigma) Z_{\ell m}(\mathbf{Q}) \sum_{k=0}^{k_{\max}} d_k^{\ell, k_{\max}} \cdot \\ \cdot 4\pi \left(\frac{\pi}{p+q} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\xi)^{2n}}{(2n+1)!} \cdot \mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k} \left[Q^{2n} e^{-\xi Q^2} \right] \cdot \\ \cdot \Pi_{2n+2}(\xi, 0) \cdot Q^{\ell_{\max}-\ell-2k} \quad . \tag{B.14}$$

Hierbei muss lediglich $\mathcal{D}_Q^{\ell_{\max}-k}\left[Q^{2n}e^{-\xi Q^2}\right]$ rekursiv berechnet werden. In [15] ist dafür auch eine iterative Formel hergeleitet worden. Die Reihe über n wird bei ausreichender Konvergenz abgebrochen. Ist $R^{\tau,\rho,\sigma}$ bekannt, so ergibt sich das gesuchte Integral durch

$$I = \sum_{t=0}^{i+j} E_t^{i,j} \sum_{u=0}^{k+l} E_u^{k,l} \sum_{v=0}^{m+n} E_v^{m,n} \; (-1)^{t+u+v} \\ \sum_{t'=0}^{i'+j'} E_{t'}^{i',j'} \sum_{u'=0}^{k'+l'} E_{u'}^{k',l'} \sum_{v'=0}^{m'+n'} E_{v'}^{m',n'} \; R^{t+t',u+u',v+v'} \quad . \tag{B.15}$$

Die benötigten Koeffizienten $(E_t^{i,j})$ ergeben sich rekursiv nach

$$E_0^{0,0} = \exp(-\frac{ab}{p}(A_x - B_x)^2) \tag{B.16}$$

$$E_0^{i+1,j} = -\frac{b}{p}(A_x - B_x)E_0^{i,j} + E_1^{i,j} \tag{B.17}$$

$$E_0^{i,j+1} = \frac{a}{p}(A_x - B_x)E_0^{i,j} + E_1^{i,j} \tag{B.18}$$

$$E_t^{i,j} = \frac{1}{2pt}\left(iE_{t-1}^{i-1,j} + jE_{t-1}^{i,j-1}\right) \quad . \tag{B.19}$$

Dieses Vorgehen ist prinzipiell unabhängig von der Form der eingesetzten Funktion $V_{12}(r_{12})$. Schwierigkeiten ergeben sich lediglich numerisch.

Anhang C

Bash-Skripte für `CIspectrum` und `FCIgto`

Nachdem der FORTRAN-Code durch `./compile` in eine ausführbare Datei `CIspectrum.x` kompiliert worden ist, wird das `run`-Skript verwendet, um das Programm zu starten. Dabei können die nötigen sechs Input-Dateien entweder im `run`-Skript selber angegeben werden (Zeile 10-16) oder als Argumente im Terminal eingefügt werden:

```
./run␣INT1iaT002␣TF00000d3m1t01␣p2bs001␣v2001d3␣GSP0A0_0B5_0C0_0D0_0_sala␣
    bd46S001_sala
```

Alle entstehenden Ergebnisdateien sind mithilfe der Variable `RUNCODE` (in `run` Zeile 68-75) benannt worden, sodass eine eindeutige Identifikation möglich ist. Weiterhin wird die auszuführende Datei in Zeile 136 umbenannt, damit innerhalb des Ordners schon laufende Prozesse zugeordnet werden können. Für eine genaue Beschreibung der Input-Dateien siehe die entsprechenden `README` in den einzelnen Unterordnern. Es folgen die Dateien `compile` und `run`.

```
1  #!/bin/bash
2
3  rm␣*.o
4  rm␣*.mod
5  rm␣CIspectrum.x
6
7  FCOMP1="gfortran"
8  FC_OPTION1=""
9  FCOMP2="gfortran-7"
10 FC_OPTION2="-Wall␣-Wno-unused-variable␣-fcheck=all"
11 FC2="$FCOMP2␣$FC_OPTION2"
12 FC1="$FCOMP1␣$FC_OPTION1"
13 FC="$FC1"
14
15 CODE="./code"
16 FCICODE="$CODE/FCIgto/code"
17 BASIC="$FCICODE/basic"
18 MATWORK="$FCICODE/matwork"
19 GETPAR="$FCICODE/getpar"
20 GTOINT="$FCICODE/gto_int"
21
22 ASC="$CODE/scat_length"
23
24 #Libs
25 LAPACK="-llapack"
26 BLAS="-lblas"
```

```
ODEPACK="-L$CODE/ODEPACK/libf77 -lodepack"
LIBS="$BLAS $LAPACK $ODEPACK"



$FC -c $BASIC/basic.f90
$FC -c $MATWORK/matwork.f90
$FC -c $GETPAR/getpar.f90

$FC -c $GTOINT/sub_math.f90
$FC -c $GTOINT/sub_gto_int.f90
$FC -c $GTOINT/gto_int.f90

$FC -c $FCICODE/symmetry_adaption.f
$FC -c $FCICODE/gto_lib.f90
$FC -c $FCICODE/sub_FCIgto.f90
$FC -c $FCICODE/FCIgto.f90

$FC -c $ASC/mod_scat_length.f90
$FC -c $ASC/scat_length.f90

$FC -c $CODE/sub_CIspectrum.f90
$FC -c $CODE/CIspectrum.f90

$FC -C   basic.o matwork.o getpar.o \
         sub_math.o sub_gto_int.o gto_int.o \
         symmetry_adaption.o gto_lib.o sub_FCIgto.o FCIgto.o \
         mod_scat_length.o scat_length.o \
         sub_CIspectrum.o CIspectrum.o \
         $LIBS \
    -o CIspectrum.x

rm *.o
rm *.mod
```

./code/CIspectrum/compile

```
#!/bin/bash

echo ""
echo "run"
echo "$(date +'%Y-%m-%d %H.%M.%S.%N')"
echo ""

if [ $# -eq 0 ]
then
    SpectrumFile="INT1iaT002"

    GeneralFile="TF11110d3m1t01"
    ParticleFile="p2bs001"
    EnvironmentFile="v2n001d3"
    InteractionFile="GSP0A0_0B20_0C0_0D0_0_sala"
    BasisFile="bd46S001_sala"
elif [ $# -eq 6  ]
then
    SpectrumFile="$1"
    GeneralFile="$2"
    ParticleFile="$3"
    EnvironmentFile="$4"
    InteractionFile="$5"
    BasisFile="$6"
```

```
25 else

27 ␣␣␣␣echo␣"␣declare␣input␣files."
   ␣␣␣␣exit
29
   fi
31
   INPUT="./input"
33 OUTPUT="./output"
   TMPOUTPUT="./tmp_output"
35 EXE="./exe"

37 FCIINPUT="./code/FCIgto/input"
   FCIOUTPUT="./code/FCIgto/output"
39 ASCINPUT="./code/scat_length"

41 SPECTRUM="$INPUT/$SpectrumFile"
   GENERAL="$FCIINPUT/general/$GeneralFile"
43 PARTICLES="$FCIINPUT/particles/$ParticleFile"
   ENVIROMENT="$FCIINPUT/environment/$EnvironmentFile"
45 INTERACTION="$FCIINPUT/interaction/$InteractionFile"
   BASIS="$FCIINPUT/basis/$BasisFile"
47
   if␣[␣!␣-e␣$GENERAL␣];␣then
49 ␣␣␣␣echo␣"$GENERAL␣does␣not␣exsist."
   ␣␣␣␣exit
51 elif␣[␣!␣-e␣$SPECTRUM␣];then
   ␣␣␣␣echo␣"$SPECTRUM␣does␣not␣exsist."
53 ␣␣␣␣exit
   elif␣[␣!␣-e␣$PARTICLES␣];then
55 ␣␣␣␣echo␣"$PARTICLES␣does␣not␣exsist."
   ␣␣␣␣exit
57 elif␣[␣!␣-e␣$ENVIROMENT␣];then
   ␣␣␣␣echo␣"$ENVIROMENT␣does␣not␣exsist."
59 ␣␣␣␣exit
   elif␣[␣!␣-e␣$INTERACTION␣];then
61 ␣␣␣␣echo␣"$INTERACTION␣does␣not␣exsist."
   ␣␣␣␣exit
63 elif␣[␣!␣-e␣$BASIS␣];then
   ␣␣␣␣echo␣"$BASIS␣does␣not␣exsist."
65 ␣␣␣␣exit
   fi
67
   S="$SpectrumFile"
69 G="$GeneralFile"
   P="$ParticleFile"
71 E="$EnvironmentFile"
   I="$InteractionFile"
73 B="$BasisFile"

75 RUNCODE="$S""_""$B""_""$G""_""$P""_""$E""_""$I"

77 #␣output␣files:
   SPECTRUMDATA="$OUTPUT/CI_""$RUNCODE"
79 ASCDATA="$OUTPUT/ASC_""$RUNCODE"
   TMPDATA="$TMPOUTPUT/CI_""$RUNCODE"
81
   FCISCRATCH="./code/FCIgto/scratch/""$RUNCODE"
83
   if␣[␣-e␣$SPECTRUMDATA.for␣-o␣-e␣$ASCDATA.for␣-o␣-e␣$TMPDATA.for␣]
```

```
85 then
   ␣␣␣␣echo␣"Output␣files␣already␣exist..␣please␣check␣this"
87 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣$SPECTRUMDATA.for
89 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣$ASCDATA.for
91 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣$TMPDATA.for
93 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣"press␣y␣to␣remove␣the␣files."
95 ␣␣␣␣read␣y
   ␣␣␣␣if␣[␣$y␣==␣"y"␣];␣then
97 ␣␣␣␣␣␣␣␣rm␣"$SPECTRUMDATA.for"
   ␣␣␣␣␣␣␣␣rm␣"$ASCDATA.for"
99 ␣␣␣␣␣␣␣␣rm␣"$TMPDATA.for"
   ␣␣␣␣␣␣␣␣echo␣"removed."
101 ␣␣␣␣else
   ␣␣␣␣␣␣␣␣exit
103 ␣␣␣␣fi
   fi
105
   if␣[␣-e␣$FCISCRATCH␣]
107 then
   ␣␣␣␣echo␣"FCI␣-␣scratch-dir␣exsist:"
109 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣$FCISCRATCH
111 ␣␣␣␣echo␣""
   ␣␣␣␣echo␣"push␣y␣to␣remove␣it."
113 ␣␣␣␣read␣y
   ␣␣␣␣if␣[␣$y␣==␣"y"␣];␣then
115 ␣␣␣␣␣␣␣␣rm␣-r␣$FCISCRATCH
   ␣␣␣␣␣␣␣␣echo␣"removed.␣it␣will␣created␣immediately␣new␣for␣the"
117 ␣␣␣␣␣␣␣␣echo␣"␣new␣run."
   ␣␣␣␣else
119 ␣␣␣␣␣␣␣␣exit
   ␣␣␣␣fi
121 fi

123 mkdir␣$FCISCRATCH
   touch␣$TMPDATA
125
   #␣after␣\␣no␣space␣or␣other␣comments␣are␣permitted
127
   export␣␣GeneralFile␣ParticleFile␣EnvironmentFile␣\
129 ␣␣␣␣␣␣␣␣InteractionFile␣BasisFile␣SpectrumFile␣\
   ␣␣␣␣␣␣␣␣GENERAL␣PARTICLES␣ENVIROMENT␣INTERACTION␣BASIS␣\
131 ␣␣␣␣␣␣␣␣INPUT␣OUTPUT␣FCIINPUT␣FCIOUTPUT␣FCISCRATCH␣ASCINPUT␣\
   ␣␣␣␣␣␣␣␣ASCDATA␣TMPDATA␣\
133 ␣␣␣␣␣␣␣␣SPECTRUM␣EIGENVALUES␣EIGENVECTORS␣SPECTRUMDATA


135
   cp␣CIspectrum.x␣CIspectrum_$RUNCODE.x
137
   CIspectrum_$RUNCODE.x
139
   rm␣CIspectrum_$RUNCODE.x
141 rm␣-r␣$FCISCRATCH
   rm␣$TMPDATA
143
   echo␣""
```

```
145 echo "end"
    echo "$(date +'%Y-%m-%d %H.%M.%S.%N')"
```

./code/CIspectrum/run

Anhang D

Skript zur Berechnung der Projektion auf den MRP Grundzustand

```
#!/usr/bin/env wolframscript
(* :: Package :: *)

De = 20;
a = Sqrt[20]; (*=>xi0=5 GSP*)
r0 = 0;

m1 = 1;
m2 = 1;
mu = m1*m2/(m1 + m2);
mu1 = m1/mu;
mu2 = m2/mu;
hb = 1;
w = 1;
acm = (m1 + m2)*w/(2*hb);

Delta = Sqrt[mu*De/(2*hb^2*a^2)];
NUK = Floor[2*Delta - 1/2];
If[Delta < 1/4, Print["No bound state at all"]; Abort[],
  Print[NUK + 1, " bound states possible"]];

(*n=0*)

nuM = 2*Delta - 1/2;

ROOT = x /.
   FindRoot[
    Hypergeometric1F1[x + 1/2 - 2*Delta, 2*x + 1,
     4*Delta*Exp[a*r0]], {x, nuM}, WorkingPrecision -> 100];

nu = N[ROOT, 100];

Print["nu : ", nu]

N0f[b_] := 1/Sqrt[NIntegrate[
     1/r*(4*Delta*Exp[-a (r - r0)])^nu*Exp[-2*Delta*Exp[-a*(r - r0)]]*
      Hypergeometric1F1[nu + 1/2 - 2*Delta, 2*nu + 1,
       4*Delta*Exp[-a*(r - r0)]]*
      Conjugate[
       1/r*(4*Delta*Exp[-a (r - r0)])^nu*
        Exp[-2*Delta*Exp[-a*(r - r0)]]*
        Hypergeometric1F1[nu + 1/2 - 2*Delta, 2*nu + 1,
```

```
        4*Delta*Exp[-a*(r - r0)]]
    ], {r, 0, b}, WorkingPrecision -> 100]];


(*Print["N0 : ", N0f[2], N0f[4], N0f[8], N0f[16], N0f[32], N0f[64]]*)
N0 =
 N0f[2]; (* not fully conv. *)
Print["N0 : ", N0]

Rf[r_] :=
  N[N0*1/r*(4*Delta*Exp[-a (r - r0)])^nu*
    Exp[-2*Delta*Exp[-a*(r - r0)]]*
    Hypergeometric1F1[nu + 1/2 - 2*Delta, 2*nu + 1,
      4*Delta*Exp[-a*(r - r0)]], 100];

rrel[x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_] :=
  Sqrt[(x1 - x2)^2 + (y1 - y2)^2 + (z1 - z2)^2];
rcmq[x1_, y1_, z1_, x2_, y2_,
   z2_] := (mu1*x1 + mu2*x2)^2 + (mu1*y1 + mu2*y2)^2 + (mu1*z1 +
      mu2*z2)^2;
rq[x_, y_, z_] := x^2 + y^2 + z^2;

fk[x1_, y1_, z1_, x2_, y2_, z2_, a1_, a2_] := (2*a1/Pi)^(3/4)*
   (2*a2/Pi)^(3/4)*
   2*(2^3*acm^3/Pi)^(1/4)*1/Sqrt[4*Pi]*
   Exp[-a1*rq[x1, y1, z1] (*GTO 1*)
       -
      a2*rq[x2, y2, z2] (*GTO 2*)
       -
      acm*rcmq[x1, y1, z1, x2, y2, z2] (*CM grundzustand*)
       ]*
   Rf[rrel[x1, y1, z1, x2, y2, z2]];
(*REL Grundzustand*)


S0[a1_, a2_, b_] :=
  NIntegrate[
   fk[x1, y1, z1, x2, y2, z2, a1, a2], {x1, -b, b}, {y1, -b,
    b}, {z1, -b, b}, {x2, -b, b}, {y2, -b, b}, {z2, -b, b},
   WorkingPrecision -> 100, PrecisionGoal -> 2
   ];

S0t = Quiet[Table[S0[a1, a2, 1], {a1, 0, 20, 1}, {a2, 0, 20, 1}]];

Print[S0t]
```

./images/projektion/projection.wls

Das Skript gibt die berechneten Punkte als MATHEMATICA-*Table* aus, sodass die Zahlenwerte in eine separate Datei umgeleitet werden kann. Die graphische Gestaltung ist in einem separaten MATHEMATICA-*Notebook* erstellt worden.

Anhang E

Liste verwendeter Basissätze

1. bd40S001_ham4
2. bd40S001_he
3. bd46S001_sala
4. bf108S001_sala

```
*
*    this basis-set-file is copied from twosto which does
*    electronic structure calculation. Now it is used for
*    atom-structure calculation in FCIgto, where no nuclear
*    charge is used.
*
*
*
*$BASIS
*
*
   Number of basis functions :  40
*
   coordinate system         :  S   ! S ... spherical ( allways centered )
*                               ! C ... cartesian
*
*
*
*   n    l    m    zeta
*
    0    0    0    0.5    ! m=\omega=1
    1    1    0    0.5
    1    1    1    0.5
    1    1   -1    0.5
    2    2    0    0.5
    2    2    1    0.5
    2    2    2    0.5
    2    2   -1    0.5
    2    2   -2    0.5
    2    0    0    0.5
    0    0    0    5.0    ! m=1, \omega=10
    1    1    0    5.0
    1    1    1    5.0
    1    1   -1    5.0
    2    2    0    5.0
    2    2    1    5.0
    2    2    2    5.0
    2    2   -1    5.0
    2    2   -2    5.0
```

```
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣5.0
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05␣␣␣␣!␣m=1;␣\omega=0.1
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣-1␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣1␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣-1␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣-2␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣50.0␣␣␣␣!␣m=1,␣\omega=100
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣-1␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣1␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣-1␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣-2␣␣␣␣50.0
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣50.0
*
*
*␣␣alpha_ham␣=␣m\omega/2
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/input/basis/bd40S001_ham4

```
*
*$BASIS
*
*
␣␣␣Number␣of␣basis␣functions␣:␣␣40
*
␣␣␣coordinate␣system␣␣␣␣␣␣␣␣:␣␣S␣␣␣!␣S␣..␣spherical␣(␣allways␣centered␣)
*␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣␣!␣C␣..␣cartesian
*
*
*␣␣␣n␣␣␣␣l␣␣␣␣m␣␣␣␣zeta
*
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣1.236745
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣5.749982
␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣38.216677
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣1.236745
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣5.749982
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣38.216677
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1.236745
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣5.749982
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣38.216677
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣-1␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣-1␣␣␣␣1.236745
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣-1␣␣␣␣5.749982
␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣-1␣␣␣␣38.216677
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣1.236745
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣5.749982
␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0␣␣␣␣38.216677
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣0.297104
␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣␣0␣␣␣␣1.236745
```

```
    2    2    0    5.749982
    2    2    0    38.216677
    2    2    1    0.297104
    2    2    1    1.236745
    2    2    1    5.749982
    2    2    1    38.216677
    2    2   -1    0.297104
    2    2   -1    1.236745
    2    2   -1    5.749982
    2    2   -1    38.216677
    2    2    2    0.297104
    2    2    2    1.236745
    2    2    2    5.749982
    2    2    2    38.216677
    2    2   -2    0.297104
    2    2   -2    1.236745
    2    2   -2    5.749982
    2    2   -2    38.216677
*
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/input/basis/bd40S001_he

```
*
*$BASIS
*
*
   Number of basis functions :  46
*
   coordinate system          :  S   ! S .. spherical ( allways centered )
*                                   ! C .. cartesian
*   n    l    m    zeta
*
    0    0    0    0.05     ! S
    0    0    0    0.1
    0    0    0    0.3
    0    0    0    0.5
    0    0    0    0.7
    0    0    0    0.9
    0    0    0    5.0
    1    1    0    0.05     ! P
    1    1    0    0.1
    1    1    0    0.3
    1    1    0    0.5
    1    1    0    0.7
    1    1    0    0.9
    1    1    0    5.0
    1    1    1    0.05
    1    1    1    0.1
    1    1    1    0.3
    1    1    1    0.5
    1    1    1    0.7
    1    1    1    0.9
    1    1    1    5.0
    1    1   -1    0.05
    1    1   -1    0.1
    1    1   -1    0.3
    1    1   -1    0.5
    1    1   -1    0.7
    1    1   -1    0.9
    1    1   -1    5.0
    2    0    0    0.1  ! D
```

```
    2    0    0    0.5
    2    0    0    1.0
    2    2    0    0.1
    2    2    0    0.5
    2    2    0    1.0
    2    2    1    0.1
    2    2    1    0.5
    2    2    1    1.0
    2    2    2    0.1
    2    2    2    0.5
    2    2    2    1.0
    2    2   -1    0.1
    2    2   -1    0.5
    2    2   -1    1.0
    2    2   -2    0.1
    2    2   -2    0.5
    2    2   -2    1.0
*
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/input/basis/bd46S001_sala

```
*
*    this basis-set-file is copied from twosto which does
*    electronic structure calculation. Now it is used for
*    atom-structure calculation, where no nuclear charge
*    is used.
*
*
*
*    basiset 01
*
*$BASIS
*
*
   Number of basis functions :  70
*
   coordinate system          :  S   !S .. spherical (allways centered)
*                                    !C .. cartesian
*
*   n    l    m    zeta
*
   0    0    0    0    20.0
   0    0    0    0    9.56352499790037
   0    0    0    0    4.573050519273264
   0    0    0    0    2.1867241478865562
   0    0    0    0    1.0456395525912734
   0    0    0    0    0.5
   0    0    0    0    0.3
   1    1    0    0    20.0
   1    1    0    0    9.56352499790037
   1    1    0    0    4.573050519273264
   1    1    0    0    2.1867241478865562
   1    1    0    0    1.0456395525912734
   1    1    0    0    0.5
   1    1    0    0    0.3
   1    1    1    1    20.0
   1    1    1    1    9.56352499790037
   1    1    1    1    4.573050519273264
   1    1    1    1    2.1867241478865562
   1    1    1    1    1.0456395525912734
   1    1    1    1    0.5
```

```
   1   1    1    1    1    0.3
   1   1    1    1   -1   20.0
   1   1    1    1   -1    9.56352499790037
   1   1    1    1   -1    4.573050519273264
   1   1    1    1   -1    2.1867241478865562
   1   1    1    1   -1    1.0456395525912734
   1   1    1    1   -1    0.5
   1   1    1    1   -1    0.3
   2   1    0    1    0   20.0
   2   1    0    1    0    9.56352499790037
   2   1    0    1    0    4.573050519273264
   2   1    0    1    0    2.1867241478865562
   2   1    0    1    0    1.0456395525912734
   2   1    0    1    0    0.5
   2   1    0    1    0    0.3
   2   1    2    1    0   20.0
   2   1    2    1    0    9.56352499790037
   2   1    2    1    0    4.573050519273264
   2   1    2    1    0    2.1867241478865562
   2   1    2    1    0    1.0456395525912734
   2   1    2    1    0    0.5
   2   1    2    1    0    0.3
   2   1    2    1    1   20.0
   2   1    2    1    1    9.56352499790037
   2   1    2    1    1    4.573050519273264
   2   1    2    1    1    2.1867241478865562
   2   1    2    1    1    1.0456395525912734
   2   1    2    1    1    0.5
   2   1    2    1    1    0.3
   2   1    2    1   -1   20.0
   2   1    2    1   -1    9.56352499790037
   2   1    2    1   -1    4.573050519273264
   2   1    2    1   -1    2.1867241478865562
   2   1    2    1   -1    1.0456395525912734
   2   1    2    1   -1    0.5
   2   1    2    1   -1    0.3
   2   1    2    1    2   20.0
   2   1    2    1    2    9.56352499790037
   2   1    2    1    2    4.573050519273264
   2   1    2    1    2    2.1867241478865562
   2   1    2    1    2    1.0456395525912734
   2   1    2    1    2    0.5
   2   1    2    1    2    0.3
   2   1    2    1   -2   20.0
   2   1    2    1   -2    9.56352499790037
   2   1    2    1   -2    4.573050519273264
   2   1    2    1   -2    2.1867241478865562
   2   1    2    1   -2    1.0456395525912734
   2   1    2    1   -2    0.5
   2   1    2    1   -2    0.3
*
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/input/basis/bd70S001_imp

```
*
*$BASIS
*
*
   Number of basis functions :  108
*
   coordinate system         :  S   ! S ... spherical ( allways centered )
```

```
*                                   ! C ... cartesian
*   n    l    m    zeta
*
    0    0    0    0.05      ! S
    0    0    0    0.1
    0    0    0    0.3
    0    0    0    0.5
    0    0    0    0.7
    0    0    0    1.0
    0    0    0    5.0
    1    1    0    0.05      ! P
    1    1    0    0.1
    1    1    0    0.3
    1    1    0    0.5
    1    1    0    0.7
    1    1    0    1.0
    1    1    0    5.0
    1    1    1    0.05
    1    1    1    0.1
    1    1    1    0.3
    1    1    1    0.5
    1    1    1    0.7
    1    1    1    1.0
    1    1    1    5.0
    1    1   -1    0.05
    1    1   -1    0.1
    1    1   -1    0.3
    1    1   -1    0.5
    1    1   -1    0.7
    1    1   -1    1.0
    1    1   -1    5.0
    2    0    0    0.05      ! 2S
    2    0    0    0.1
    2    0    0    0.5
    2    0    0    1.0
    2    0    0    5.0
    2    2    0    0.05      ! D
    2    2    0    0.1
    2    2    0    0.5
    2    2    0    1.0
    2    2    0    5.0
    2    2    1    0.05
    2    2    1    0.1
    2    2    1    0.5
    2    2    1    1.0
    2    2    1    5.0
    2    2    2    0.05
    2    2    2    0.1
    2    2    2    0.5
    2    2    2    1.0
    2    2    2    5.0
    2    2   -1    0.05
    2    2   -1    0.1
    2    2   -1    0.5
    2    2   -1    1.0
    2    2   -1    5.0
    2    2   -2    0.05
    2    2   -2    0.1
    2    2   -2    0.5
    2    2   -2    1.0
```

```
    ␣␣␣␣2␣␣␣␣2␣␣␣−2␣␣␣␣5.0
69  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05␣␣␣␣␣!␣F
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣0.1
71  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣0.5
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣1.0
73  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0␣␣␣␣5.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0.05
75  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0.1
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣0.5
77  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣1.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1␣␣␣␣5.0
79  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣−1␣␣␣␣0.05
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣−1␣␣␣␣0.1
81  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣−1␣␣␣␣0.5
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣−1␣␣␣␣1.0
83  ␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣−1␣␣␣␣5.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0␣␣␣␣0.05
85  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0␣␣␣␣0.1
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0␣␣␣␣0.5
87  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0␣␣␣␣1.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0␣␣␣␣5.0
89  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0.05
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0.1
91  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣0.5
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣1.0
93  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1␣␣␣␣5.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣2␣␣␣␣0.05
95  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣2␣␣␣␣0.1
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣2␣␣␣␣0.5
97  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣2␣␣␣␣1.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣2␣␣␣␣5.0
99  ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0.05
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0.1
101 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣0.5
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣1.0
103 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣␣5.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−1␣␣␣␣0.05
105 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−1␣␣␣␣0.1
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−1␣␣␣␣0.5
107 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−1␣␣␣␣1.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−1␣␣␣␣5.0
109 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−2␣␣␣␣0.05
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−2␣␣␣␣0.1
111 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−2␣␣␣␣0.5
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−2␣␣␣␣1.0
113 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−2␣␣␣␣5.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−3␣␣␣␣0.05
115 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−3␣␣␣␣0.1
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−3␣␣␣␣0.5
117 ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−3␣␣␣␣1.0
    ␣␣␣␣3␣␣␣␣3␣␣␣−3␣␣␣␣5.0
119 *
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/input/basis/bf108S001_sala

Anhang F

GAMESS Input-Datei

```
 $contrl scftyp=rhf cityp=aldet ispher=1 nprint=4 $end
 $guess  guess=huckel $end

 $cidet  ncore=0 nact=36 nels=2 $end
 $data
He atom, psi-1
Dnh 2

He 2.0    0 0 0
  S    1    1.00
    1           0.297104  1.0
  S    1    1.00
    1           1.236745  1.0
  S    1    1.00
    1           5.749982  1.0
  S    1    1.00
    1          38.216677  1.0
  P    1    1.00
    1           0.297104  1.0
  P    1    1.00
    1           1.236745  1.0
  P    1    1.00
    1           5.749982  1.0
  P    1    1.00
    1          38.216677  1.0
  D    1    1.00
    1           0.297104  1.0
  D    1    1.00
    1           1.236745  1.0
  D    1    1.00
    1           5.749982  1.0
  D    1    1.00
    1          38.216677  1.0

 $end
```

./code/CIspectrum/code/FCIgto/debugging_tools/GAMESS/bd40S001.inp

Anhang G

Ableitung der Einheiten der Streulänge

Hier eine kleine Ableitung für ein besseres Verständnis der Einheiten bei der Berechnung der Streulänge. Die zu lösende DGL kann sowohl in der allgemeinen Streutheorie abgeleitet werden, in der ein einzelnes Teilchen an einem Potential streut, aber auch aus der Perspektive, dass ein Zweiteilchensystem relativ zueinander am Wechselwirkungspotential streut. In diesem Fall gilt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+\ell(\ell+1)\right]+V(r)\right)\mathcal{R}(r)=E\cdot\mathcal{R}(r)\ , \tag{G.1}$$

wobei $V = V_{12}$ das Wechselwirkungspotential, μ die reduzierte Masse und $r = r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ der zwischenatomare Abstand ist. Anschließend kann $u_\ell(r) = r \cdot \mathcal{R}(r)$ und $\ell = 0$ gesetzt werden, um zumal die s-Wellenstreuung zu forcieren und die DGL zu vereinfachen. Anschließend wird der Grenzfall $E \to 0$ betrachtet, was zu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+V\right)u_0(r)=0 \tag{G.2}$$

führt. An dieser Stelle wird das Einheitensystem festgelegt. Im Allgemeinen wird nun eine relevante Skala gewählt, sodass

$$r = r' \cdot r_0 \tag{G.3}$$

gesetzt wird, wobei r' der numerische Zahlenwert und r_0 die Skala ist. Üblicherweise wird r_0 so gewählt, dass die Vorfaktoren in der DGL sich deutlich vereinfachen, wenn nicht wegfallen. Oft wird das Elektron im Umfeld des Coulomb-Potentials betrachtet, was atomare Einheiten und den Bohr-Radius impliziert

$$r_0 = a_0 = \frac{4\pi\hbar^2}{m_e e^2}\ . \tag{G.4}$$

Alternativ zum Bohr-Radius kann auch die Skala des relativen harmonischen Oszillators

$$r_0 = d_{\text{h.o.}}^{\text{rel}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \tag{G.5}$$

benutzt werden. Diese Längenskala ist besonders im Kontext der ultrakalten Atome interessant und führt zu

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r'}+\frac{V}{\hbar\omega}\right)u_0(r')=0\ . \tag{G.6}$$

Dabei entsteht der Vorteil, dass die Parameter des Potentials direkt im Vergleich zur Falle dargestellt werden. Da die Schrödinger-Gleichung (2.13) nicht in Relativkoordinaten transformiert wird, ist die relative Längenskala dort nicht sinnvoll. Daher wird in diesem Fall

$$r_0 = d_{\text{h.o.}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{G.7}$$

benutzt. Wird nun das Gauß-Potential

$$V_{\text{GSP}} = -V_0 e^{-\xi_0 r_{12}^2} \tag{G.8}$$

verwendet, stellt sich die Frage, welche numerischen Parameter in welcher DGL benutzt werden müssen. Für die Berechnungen mit `CIspectrum` werden immer die Einheiten des eindimensionalen harmonischen Oszillators verwendet (Energien in $E_{\text{h.o}} = \hbar\omega$ und Längen in $d_{\text{h.o.}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$). Das impliziert die Einheit $\frac{1}{d_{\text{h.o.}}^2}$ für den Exponenten im Gauß-Potential. Die Berechnung der Streulänge ist aus dem Relativbild motiviert worden. Daher werden hier die Einheiten des relativen harmonischen Oszillators benutzt (Energien in $E_{\text{h.o}} = \hbar\omega$ und Längen in $d_{\text{h.o.}}^{\text{rel}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}$). Die Energieskalen sind identisch, sodass auch die numerischen Werte für die Potentialtiefe gleich bleiben. Dagegen muss nur der Exponent umgerechnet werden. Im homonuklearen Fall gilt $d_{\text{h.o.}}^{\text{rel}} = \sqrt{2} \cdot d_{\text{h.o.}}$ und damit

$$\xi_0 = \xi_0' \frac{1}{(d_{\text{h.o.}}^{\text{rel}})^2} = \frac{\xi_0'}{2} \cdot \frac{1}{d_{\text{h.o.}}^2} \ . \tag{G.9}$$

Der numerische Parameter in `scat_length` muss also doppelt so groß sein wie in `CIspectrum`, damit das selbe Potential beschrieben wird. Für eine Umrechnung in SI Einheiten werden die experimentell vorgegebenen Parameter wie sie in Tabelle 2.2 angegeben sind, eingesetzt

$$r_0 = d_{\text{h.o.}}^{\text{rel}} = \sqrt{\frac{m}{\mu}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \sqrt{2} \cdot 21606.5 \ a_0 = 1.616965 \cdot 10^{-6} \text{ m} \approx 1.6 \ \mu\text{m} \ . \tag{G.10}$$

Abkürzungsverzeichnis

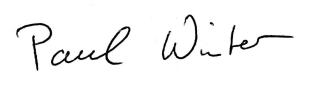
Im Folgenden sind alle Abkürzungen dieser Arbeit angegeben und falls die in der Literatur zu findende englische Variante die Abkürzung motiviert, ist diese mit angeführt.

Abkürzung	Erklärung	englisch
au	Atomare Einheiten	atomic units
DGL	Differenzialgleichung	differential equation
ho	harmonischer Oszillator (Einheiten)	hamonic oszillator (units)
ho-rel	relativer harmonischer Oszillator (Einheiten)	relativ hamonic oszillator (units)
GTO(s)	Gauß-Funktion(en)	Gaussian-type orbital(s)
cGTO(s)	kartesische Gauß-Funktion(en)	cartesian Gaussian-type orbital(s)
sGTO(s)	sphärische Gauß-Funktion(en)	spharical Gaussian-type orbital(s)
STO(s)	Slater-Funktion(en)	Slater-type orbital(s)
BEC	Bose-Einstein-Kondentat	Bose-Einstein condensate
CI	Konfigurationswechsel-wirkungsrechnung	configuration interaction
FCI	vollständige Konfigurations wechselwirkungsrechnung	full configuration interaction
MFT	Molekularfeldtheorie	mean field theory
GPE	Gross-Pitaevskii Gleichung	Gross-Pitaevskii Equation
TFA	Thomas-Fermi-Näherung	Thomas-Fermi approximation
GSP	Gauß-Wechselwirkungspotential	–
MRP	Morse-Potential	–
LJP	Lennard-Jones-Potential	–
DP	doppelte Genauigkeit	double precision
SP	einfache Genauigkeit	single precision
QP	vierfache Genauigkeit	quad percision
CF	Kettenbruch	continous fraction
GEP	verallgemeinertes Eigenwertproblem	generalised eigenvalue problem
DGS	Differenzialgleichungssystem	system of differential equations
OL	optisches Gitter	optical lattice

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, 26.01.2021



Paul Winter