

Relativistische vier und zwei Spinor Finite Elemente Berechnungen zweiatomiger Moleküle

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der
Doktorwürde der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich
Naturwissenschaften, Universität Kassel

von
Dipl. Phys. Ossama Kullie
aus Zankoufeh, Lattakia/Syrien

[31. März 2004]

Ich widme diese Arbeit allen meinen Lehrern
von der Vorschule ab bis heute

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	11
1	Physikalische und mathematische Methoden	15
1.1	Die relativistische Dirac'sche Theorie	15
1.1.1	Dirac Gleichung	16
1.1.2	Die 4- und 2-Spinor Formulierungen, das Min-Max Prinzip	16
1.2	HFS Dichtefunktional	18
1.2.1	2-Spinor Slater'sche Näherung	20
2	Das SCF Schema, numerische Fehler	21
2.1	Numerische Fehler	21
2.2	Koordinatentransformationen	23
2.2.1	Elliptisch-hyperbolische Koordinaten	23
2.2.2	Singuläre Transformationen	24
2.2.3	Skalierungstransformation	25
2.3	Extrapolation	26
2.3.1	Geometrische Extrapolation	26
2.3.2	Logarithmische Extrapolation	27
3	Die Finite Elemente Methode und FEM-Lösung	29
3.1	FEM und die Wellenfunktion	29
3.2	Operatoren und ihre Darstellung	30
3.2.1	Der 2-Spinor Fall	32
3.3	FEM-Matrixdarstellung und Matrixelemente	33
3.3.1	2-Spinor Fall	35
3.4	Berechnung der Potentiale	36
4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	4-Spinor Einelektronensysteme	39
4.1.1	Ergebnisse der geometrischen Extrapolation	39
4.1.2	Ergebnisse der logarithmischen Extrapolation	44
4.1.3	Ergebnisse der Skalierungstransformation	48
4.2	Ergebnisse der 2-Spinor Berechnungen	51

4.2.1	2-Spinor Einelektronensysteme	51
4.2.2	2-Spinor Dirac-Fock-Slater	59
4.3	65
5	Abschließende Bemerkungen	67
A	Operatoren-Darstellung	75
A.1	4-Spinor Fall	75
B	Programmbeschreibung	79
B.1	Programmablaufplan	80
B.2	Eingabe-Beschreibung des Programms	81
C	Danksagung, Erklärung und Lebenslauf	87

Tabellenverzeichnis

4.1	4-Spinor Th_2^{179+} , geometrisch extrapolierte Werte über Iterationsschritte ($i \rightarrow \infty$)	41
4.2	4-Spinor H_2^+ und Th_2^{179+} , geometrisch extrapolierte Werte über Iterationsschritte ($i \rightarrow \infty$)	41
4.3	4-Spinor H_2^+ geometrisch extrapolierte Werte 5.-Ord. FEM, $\nu = 4$	43
4.4	4-Spinor Th_2^{179+} , geometrisch extrapolierte Werte 7.-Ord FEM, $\nu = 8$	43
4.5	Konvergenzordnung für 4-Spinor H_2^+	45
4.6	Konvergenzordnung für 4-Spinor Th_2^{179+}	45
4.7	4-Spinor $H_2^+ \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte geom. und log. extrapoliert, für $\nu = 2, 4, 6, 8$ mit 1.-Ord. FEM	49
4.8	4-Spinor $Th_2^{179+} \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte geom. und log. extrapoliert, für $\nu = 2, 4, 6, 8$ und 3.-Ord. FEM	49
4.9	4-Spinor $H_2^+ \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte geom. und log. extrapoliert, für $\nu = 2, 4, 6$ mit 5.-Ord. FEM	50
4.10	4-Spinor $Th_2^{179+} \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte geom. und log. extrapoliert, für $\nu = 4, 6, 8$ und 7.-Ord. FEM	50
4.11	Skalierungstransformation 4-Spinor Th_2^{179+} Grundzustand	51
4.12	Skalierungstranf. für einige angeregte Zustände 4-Spinor Th_2^{179+}	52
4.13	Konvergenzordnung für 2-Spinor H_2^+	54
4.14	Konvergenzordnung für 2-Spinor Th_2^{179+}	54
4.15	$\varepsilon_{1(1/2)g}$ Energien für H_2^+ , Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor 5.-Ord. FEM	56
4.16	$\varepsilon_{1(1/2)g}$ Energien für Th_2^{179+} , Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor 7.-Ord. FEM	56
4.17	$1(1/2)g$ Werte für 2-Spinor H_2^+ 7.- u. 9.-Ord. FEM, mit $\nu = 2$	58
4.18	Relativistische totale Energie für 2-Spinor N_2 , mit 5.-Ord. FEM und $\nu = 2, 4$	59
4.19	Relativistische totale Energie für 2-Spinor CO , mit 5.-Ord. FEM und $\nu = 2, 4$	60
4.20	Eigenzustände für 2-Spinor N_2 , mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 2$	61
4.21	Eigenzustände für 2-Spinor N_2 , mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 4$	61
4.22	Eigenzustände für 2-Spinor CO , mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 2$	62
4.23	Eigenzustände für 2-Spinor CO , mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 4$	62

Abbildungsverzeichnis

2.1	Koordinaten Transformation (ξ, η) - und (s, t) -Ebene	24
4.1	Relative Fehler über Iterationszahl für 4-Spinor H_2^+ und Th_2^{179+}	42
4.2	Konvergenzordnung für 4-Spinor H_2^+ und Th_2^{179+} , $\log(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})$ vs. $\log(N^*)$	44
4.3	Relativer Fehler der geom. und log. Extrapol. Werte $\log(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})$ vs. $\log(N^*)$, Ko.-Tr. $\nu = 2, 4, 6, 8$ mit 1.-Ord. FEM, für 4-Spinor H_2^+ und Th_2^{179+}	46
4.4	Relative Fehler über Iterationszahl für 2-Spinor H_2^+ und Th_2^{179+}	53
4.5	$\log(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})$ vs. $\log(N^*)$, Vergleich des Konvergenzverhaltens zwischen 2-Spinor und 4-Spinor H_2^+	55
4.6	$\log(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon})$ vs. $\log(N^*)$, Vergleich des Konvergenzverhaltens zwischen 2-Spinor und 4-Spinor Th_2^{179+}	55
B.1	Schematische Darstellung des Programmablaufs	80

Kapitel 0

Einleitung

Die quantenmechanische Behandlung atomarer und molekulare Naturphänomene erfordert eine relativistische Beschreibung. Hier wird die Dirac'schen Gleichung zugrunde gelegt. Diese Gleichung hat enge Verbindung zur Schrödinger-Gleichung, welche die nichtrelativistische Beschreibung darstellt. Die Erfahrung zeigt, dass man bei der Dirac'schen Gleichung mit vielen numerischen Schwierigkeiten konfrontiert wird. So z. B. verhindert die Singularität am Kernort (insbesondere für große Kernladung Z) eine gute Konvergenz und ergibt schlechtere Lösungen, als man erwarten würde.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der Lösungsmethoden für relativistische zweiatomige molekulare Systeme behandelt Ref. [3, 4, 6, 7], und [10]-[25]. Einige beziehen sich auf numerische Methoden und andere sind theoretische Methoden, die die numerischen Eigenschaften der Dirac'schen Gleichung verbessern. Beide Wege werden in Rahmen dieser Arbeit behandelt.

Zum einen wurden Koordinatentransformationen gefunden, die systematisch in einer bestimmten Ordnung die Singularität am Kernort teilregularisieren und damit die Konvergenz und die Lösungen verbessern. Wir erreichten hochgenaue Energiewerte auch für hochrelativistische Systeme, wie am Beispiel von Th_2^{179+} gezeigt wird. Dies gelang durch die Kombination von neuen Koordinatentransformationen mit Extrapolationstechniken, geometrisch über die Iterationsschritte (Iterationszahl $\rightarrow \infty$), sowie logarithmisch (rationale oder die inverse Potenz Entwicklung) über die Gitterpunkte N ($N \rightarrow \infty$) Ref. [4, 3]. Diese Kombination ermöglicht eine genaue Fehler-Diagnostik, d. h. die Fehler aus verschiedenen Quellen, die auf die Singularität am Kernort (kurzreichweitige Fehler) zurückzuführen sind, oder die, die auf die Approximation der Wellenfunktion, (in dieser Arbeit die FEM-Approximations-Polynome, die Formfunktionen), zurückzuführen sind (langreichweitige Fehler), werden analysiert. Beide Fehlerarten werden dadurch reduziert und damit eine bessere Lösung erreicht.

Zum anderen kann man durch das Min-Max Prinzip eine zwei komponentige Formulierung (2-Spinor Formulierung) der Dirac'schen Gleichung erreichen Ref. [1, 2] und [11]-[14]. Es wurde gezeigt, dass dies verbesserte Eigenschaften hervorbringt, die ähnlich der Schrödinger-Gleichung sind. Dies zeigt der Vergleich mit vier komponentiger (4-Spinor Formulierung) Lösung und die Untersuchung der Koordinatentransformationen sowie die Anwendung der Extrapolationstechniken an beiden Formulierungen. Es wird festgestellt, dass die 2-Spinor Formulierung zwei grundsätzliche und entscheidende Vorteile gegenüber der 4-Spinor Formulierung hat:

- Die Reduzierung des Aufwands, welcher in Finiten Elemente Anwendung sehr wichtig ist,

weil die Matrizen auf kleinere Dimensionen reduziert werden.

- Bessere numerische Eigenschaft, weil die Fehlerwichtung in 2-Spinor Formulierung ähnlich der nichtrelativistischen Schrödinger-Gl. ist. Das verbessert die Konvergenz stark insbesondere in kleinen Gittern. Und im Gegensatz zum 4-Spinor Fall Ref. [6] beobachtet man keine spuriösen oder kontaminierende Zustände im 2-Spinor Fall [1, 2].

Diese Arbeit und alles was ich hier erreicht habe, ist durch die vielen Ratschläge und die Zusammenarbeit mit meinem Doktorvater Herrn Prof. Kolb gelungen, und durch zahlreiche Diskussionen mit ihm und unter anderem auch mit Frau M. J. Esteban und J. Dolbeault vom mathematischen Fachbereich der Dauphine Universität in Paris und ferner mit A. Rutkowski vom Department of Physics and Computer Methods der Universität Warmia und Mazoury in Olsztyn, Polen entstanden.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In 1. Kapitel werde ich die mathematischen und physikalischen Grundlagen einführen. In 2. Kap. werde ich detaillierter das SCF-Schema und das Grundgerüst unserer Fehleranalyse diskutieren, auf die ich später bei der Diskussion der Ergebnisse eingehe. Im 3. Kap. werde ich mich ausführlicher mit der Finite Elemente Methode und dem FEM-Lösungsverfahren, der FEM-Matrixdarstellung der Operatoren im 4-Spinor und 2-Spinor Fall, und der Lösung der Poisson-Gl. für die Potentialberechnung beschäftigen. Anschließend im 4. Kap. werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. In diesem Kapitel wird zwischen der 4-Spinor und 2-Spinor Formulierung der Dirac-Gl. unterschieden und damit verfolge ich den chronologischen Weg, den wir bei der Entwicklung des Programms und dieser Arbeit gegangen sind. Der Vergleich zwischen den beiden Formulierungen gehört zum Kernpunkt der Diskussion. In 5. Kap. werde ich einige anschließende Bemerkungen und einen Ausblick eingeben.

Bemerkungen:

Zwei allgemeine Hinweise zur Arbeit:

★ **Konstanten und Einheiten:**

Es werden wie üblich für alle Gleichungen und Ergebnisse, wenn nicht anderes gesagt, die atomaren Einheiten *a.u.* verwendet. Sie sind wie folgt definiert:

$$\hbar = e = m_e = 1,$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, h \text{ das Planck'sche Wirkungsquantum}$$

e und m_e sind die Ladung und die Masse des Elektrons.

Die Lichtgeschwindigkeit ist in dieser Arbeit durch den Wert $c = 137.0359895$ *a.u.* gegeben. Die Umrechnung der Energie in eV und der Längeneinheit in Meter ist:

$$1. \text{ a.u.} \approx 27.2113957 \text{ eV}$$

$$1. \text{ a.u.} = a_0 \approx 0.52917726 \cdot 10^{-10} \text{ m}, a_0 \text{ ist der Bohr'sche atomare Radius}$$

★★ **Abkürzungen in Text und Formeln:**

Viele Wörter oder Begriffe werden sehr häufig benutzt. Es empfiehlt sich deshalb, eine Abkürzung dafür zu verwenden. Dies habe ich auch getan. So wird z. B. für Koordinatentransformation die Abkürzung Ko.-Tr. benutzt. Diese Abkürzung sollte eigentlich nicht zu Verständnisproblemen führen. Sollte es dennoch an der einen oder anderen Stelle nicht klar sein, bitte ich, an die Stelle zurückzugehen, an der die Abkürzung zuerst benutzt wurde.

Außerdem werden auch wie üblich Vektoren und Matrizen mit fettem Schrift und Operatoren mit Dach-Symbol kennezeichnet. In mathematischen Formeln habe ich einige bekannte Abkürzungen verwendet, wie z. B. die Einstein'sche Summenkonvention, d.h. über doppelte Indizes wird summiert, oder die Landau'sche Konvention für die Bezeichnung der Fehlerordnung, die O-Symbole, welche wie folgt definiert sind, Ref. [35].

Es seien $\{f_n\}, \{g_n\}$ zwei Sequenzen reeller oder komplexer Zahlen, dann heißt:

1. $f_n = O(g_n)$, wenn eine natürliche Zahl N und eine Konstante A existieren, für die gilt

$$|f_n| \leq A_n \cdot |g_n| \text{ für alle } n \geq N,$$

2. $f_n = o(g_n)$, wenn gilt

$$\frac{|f_n|}{|g_n|} \rightarrow 0 \text{ für } n \rightarrow \infty,$$

3. $f_n \sim g_n$, wenn gilt $f_n = O(g_n)$ und $g_n = O(f_n)$.

Ich hoffe, die Formeln dadurch in eine kompaktere Form gebracht und Mißverständnisse vermieden zu haben.

Ich hoffe auch, alles in eine ansprechende Form gebracht zu haben, die dem Leser ein gutes Verständnis ermöglicht und sein Interesse an dieser Thematik nicht schwinden lässt, und nicht zuletzt, dass die deutsche Sprache meinen Sprachausdrücken nicht zum Opfer gefallen ist.

Kapitel 1

Physikalische und mathematische Methoden

Ich werde in diesem Kapitel auf einige physikalische und mathematische Grundlagen, die für die relativistische Beschreibung atomarer und molekularer quantenmechanischer Systeme genutzt oder zur Verbesserung der Lösungen entwickelt wurden, eingehen. Da es in dieser Arbeit um die relativistische Beschreibung geht, wird die relativistische Dirac'sche Theorie zugrunde gelegt. Die Dirac-Gl. ist Ausgangspunkt für alle Berechnungen. Die theoretischen Grundlagen bei der 4-Spinor- und 2-Spinor-Formulierung, das Min-Max Prinzip, und die Dirac-Fock-Slater Dichtefunktional Näherung für Moleküle werden eingeführt.

1.1 Die relativistische Dirac'sche Theorie

Es wurde in dieser Arbeit für zweiatomige Moleküle die Born-Oppenheimer-Näherung Ref. [31] verwendet. Hier geht man davon aus, dass sich die Elektronen viel schneller als die Kerne bewegen, die viel schwerer als die Elektronen sind. Daraus folgt, dass die Elektronen der Kernbewegung praktisch instantan folgen und somit die Kerne als statisch angenommen werden. Daraus folgt, dass die Kern-Kern-Wechselwirkung die reine klassische Coulomb-Wechselwirkung ist. In dieser Näherung lautet der Dirac Operator für Mehrelektronen Systeme:

$$\hat{H}_D = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(c \hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}_i + m_e c^2 \hat{\beta} - \sum_{k=1}^K \frac{e^2 Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right)}_{\hat{h}_i(\mathbf{r}_i) = \hat{T}(\mathbf{r}) + V_k(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V^C} + \underbrace{\sum_{k < l}^K \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}}_{V_{nuc}} \quad (1.1)$$

$\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ sind die Dirac Matrizen:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

$\hat{h}_i(\mathbf{r})$ sind die Einteilchen Dirac-Operatoren, V^C und V_{nuc} sind die Coulomb'sche Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Abstoßung. I ist die 2×2 Einheitsmatrix und $\hat{\sigma}$ sind die bekannten Pauli Matrizen. Sie lauten in kartesischen Koordinaten:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{e}_1 + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{e}_2 + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{e}_3 \quad (1.3)$$

$\mathbf{e}_i, i = 1, 2, 3$ sind die drei kartesischen Einheitsvektoren.

In den Gl. (1.1) sind $\mathbf{R}_k, \mathbf{r}_i$ der Ort des k -ten Kerns und der Ort des i -ten Elektrons, und $\hat{\mathbf{p}}_i = -i \hbar \nabla_i$ ist der Impulsoperator des i -ten Elektrons, m_e die Masse des Elektrons. Für Einelektronensysteme vereinfacht sich Gl. 1.1 zu:

$$\hat{H}_D = c \hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + mc^2 \hat{\beta} + V, \text{ mit } V = V_k = - \sum_{k=1}^K \frac{e^2 Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \quad (1.4)$$

Das Potential ist fest, die Self Consistent Field (SCF) Iterationen entfallen und man ist gegen numerische Fehler (Fehlerakkumulation) weniger anfällig. Unterschiede im Konvergenzverhalten zwischen 2-Spinor und 4-Spinor Rechnungen sind deutlich zu sehen, die 2-Spinor-Formulierung der Dirac-Gl. zeigt bessere Eigenschaften als die 4-Spinor-Formulierung. Dieser Unterschied wird abgeschwächt in Mehrelektronensystemen (Dirac-Fock-Slater), da das Potential sich durch Lösung der Poisson-Gl. ergibt, und dabei alle vier Spinor Komponenten für die Dichteberechnung benutzt werden müssen.

1.1.1 Dirac Gleichung

Um die Dirac Eigenwertgleichung zu erhalten, kann man das Energiefunktional:

$$I = \langle \Psi | \hat{H}_D - \varepsilon | \Psi \rangle \quad (1.5)$$

variieren, wobei Ψ die 4-Spinor Wellenfunktion des Systems

$$\Psi = | \Psi \rangle = (\psi^1, \psi^2, \psi^3, \psi^4)^T = (\boldsymbol{\psi}_+, \boldsymbol{\psi}_-)^T = \langle \Psi |^\dagger = (\Psi^\dagger)^\dagger$$

ist. Man unterscheidet zwischen den großen $\boldsymbol{\psi}_+ = (\psi^1, \psi^2)^T$ und den kleinen $\boldsymbol{\psi}_- = (\psi^3, \psi^4)^T$ Komponenten in der Wellenfunktion. Die Dirac'sche Eigenwertgleichung ist das relativistische Äquivalent der Schrödinger Gl. und hat wie diese die Form:

$$\hat{H}_D \Psi = E \Psi \quad (1.6)$$

In FEM wird aber die Integralform, die sogenannte "schwache Formulierung" verwendet, was einige grundsätzliche Vorteile bietet:

$$\langle \Psi | \hat{H}_D | \Psi \rangle = \int \Psi^\dagger \hat{H}_D \Psi d\mathbf{r}^3 = E \int \Psi^\dagger \Psi d\mathbf{r}^3 \quad (1.7)$$

1.1.2 Die 4- und 2-Spinor Formulierungen, das Min-Max Prinzip

Die Lösung der Eigenwertgleichung (1.7) bereitet viele Schwierigkeiten, insbesondere für stark relativistische Systeme. Die Singularität am Kernort beeinträchtigt das Konvergenzverhalten stark. Dieses Problem wurde in dieser Arbeit durch neue Ko.-Tr. behandelt. Wir werden im Laufe dieser Arbeit die Effizienz dieser Ko.-Tr. kennenlernen, und in Verbindung mit den Extrapolationstechniken Verständnis dafür bekommen, wie sich die Singularität auf das Konvergenzverhalten auswirkt. Eine andere tiefliegende Schwierigkeit ist, dass zum Unterschied zur Schrödinger-Gl. die Lösungen der Dirac-Gl. nur stationäre Zustände eines Variationprinzips sind, es gibt kein Energie Minimum,

was zu dem aus der Literatur bekannten Variationskollaps führt, siehe z. B. Ref. [22]. Aus mathematischer Sicht bedeutet dies, dass es kein Minimum sondern einen Wendepunkt gibt, der viele Schwierigkeiten bei der numerischen Behandlung bereitet. Dies hat z. B. zur Folge, daß das Konvergenzverhalten beim Lösen von Gl. (1.7) viel schlechter ist als das der Schrödinger-Gl., und dass spuriose Zustände auftreten, wie u. a. ausführlich in der Arbeit von Düsterhöft Ref. [6] diskutiert.

Die Umformulierung von Gl. (1.7) in eine Gleichung für die große Komponente $\psi_+ = (\psi_1, \psi_2)^T$ war seit langer Zeit eine Herausforderung für die Theorie Ref. [11]-[22] und die Literatur darin. Es gibt bereits zahlreiche Näherungen zur Dirac-Gleichung, die Vorteile gegenüber der 4-Spinor-Formulierung haben, insbesondere für schwach relativistische Systeme. Sie können aber nicht das relativistische Verhalten vollständig beschreiben, und sie enthalten einen grundsätzlichen Fehler, indem sie keine gute Projektion gegen das negative Kontinuum aufweisen (positronische Kontamination) und spuriose Zustände auftreten. Auch die am meisten angewandte Näherung „Kinetic Balance“ hat einen Fehler der Ordnung $O(\frac{1}{c^4})$, c die Lichtgeschwindigkeit Ref. [15] und ist nicht frei von spuriösen Zuständen Ref. [17]. Unsere Min-Max 2-Spinor-Formulierung ist exakt und keine Näherung der Dirac-Gleichung, und im Unterschied zu anderen Formulierungen (Näherungen) gibt es keine spuriosen Zustände. Sie besitzt darüberhinaus viele numerische Vorteile, die der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung ähnlich sind. Ich werde in meiner Beschreibung der 2-Spinor-Formulierung dem Min-Max-Prinzip von Dolbeault, wie es in Ref. [14] (siehe auch [11, 12, 13]) beschrieben ist, folgen.

Das Min-Max Prinzip

Die Dirac Eigenwertgleichung (1.4) kann in der folgenden Matrixform geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} V + mc^2 & \hat{L}^\dagger \\ \hat{L} & V - mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \lambda_i \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Sie kann in zwei gekoppelte Gleichungen für die große $\psi_+ = (\psi_1, \psi_2)^T$ und die kleine $\psi_- = (\psi_3, \psi_4)^T$ Komponente zerlegt werden:

$$\hat{L}^\dagger \psi_- = (\lambda_i - mc^2 - V) \psi_+ = (E_i - V) \psi_+ \quad (1.9)$$

$$\hat{L} \psi_+ = (\lambda_i + mc^2 - V) \psi_- = (E_i + 2mc^2 - V) \psi_- \quad (1.10)$$

$\hat{L} = i\hbar \hat{\sigma} \cdot \nabla$, und $\hat{\sigma} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k e_k$, σ_k sind die Pauli Matrizen und $E_i = \lambda_i - mc^2$, das im nichtrelativistischen Limes die Eigenenergie der Schrödinger-Gl ist. Aus 1.9 und 1.10 kann ψ_- eliminiert werden. Dies führt zur Gleichung:

$$\hat{L}^\dagger \left(\frac{\hat{L} \psi_+}{E_i + 2mc^2 - V} \right) = (E_i - V) \psi_+ \quad (1.11)$$

Das ist für den Fall $\hat{L} = \hat{L}^\dagger$ (dies erfordert, dass man in hinreichend glatten Funktionenräumen arbeitet, was jedoch z. B. in finiten Elementen in elliptisch-hyperbolischen Koordinaten mit offenen inneren Rändern nicht gegeben ist.) eine Differentialgleichung 2. Ordnung, nicht-linear im Eigenwert. Diese Formulierung wird als die sogenannte „starke Formulierung“ bezeichnet. Eine Integralform, die als „schwache Formulierung“ bekannt ist, ergibt sich nach Multiplikation von (1.11) mit ψ_+^\dagger Ref. [14]:

$$\int \frac{|\hat{L} \psi_+|^2}{E_i + 2mc^2 - V} d\mathbf{r}^3 = \int (E_i - V) |\psi_+|^2 d\mathbf{r}^3 \quad (1.12)$$

Diese Gleichung wurde dann mit der FEM, wie im 4-Spinor Fall, diskretisiert und gelöst. Da Gleichung (1.12) nichtlinear im Eigenwert ist, muss die linke Seite (die Operatormatrix) entwickelt werden, um sie nicht in jeder Iteration neu berechnen zu müssen. Die Entwicklung wird in der folgender Weise gemacht:

$$\begin{aligned} \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{E_i + 2mc^2 - V} &= \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{(E_0 + 2mc^2 - V) + \Delta E_i} = \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)[1 + \frac{\Delta E_i}{g(E_0)}]} = \\ \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)} \frac{1}{1 + \frac{\Delta E_i}{g(E_0)}} &= \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-\Delta E_i)^\nu}{g(E_0)^\nu} = \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)^{\nu+1}} (-\Delta E_i)^\nu \end{aligned} \quad (1.13)$$

Die Anzahl der Terme in der Reihe, die mitgenommen werden, beträgt normalerweise zwischen 2 – 5 für leichtrelativistische Systeme und 8 – 12 für starkrelativistische Systeme allerdings abhängig von der Startenergie E_0 . Der erste (Matrix-) Term $\int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)}$ ist fest und wird daher nur in der ersten Iteration berechnet, ebenso werden die Terme $\int \frac{|\hat{\mathbf{L}}\psi_+|^2}{g(E_0)^\nu}$ in Dateien gespeichert und dann beim Iterieren mit dem in der n -ten Iteration aktuellen $(-\Delta E_i^{(n)})$ multipliziert. Diese $(-\Delta E_i)$ abhängigen Terme werden auf die rechte Seite der Matrix-Gleichung gesetzt. Dies verursacht keine Probleme, da ohnehin ein iteratives Lösungsverfahren bei FEM verwendet wird. Die Entwicklung in Gl. (1.13) benötigt man insbesondere für die gleichzeitige Berechnung von mehreren Einlektronenzuständen oder für die Berechnung von Mehrelektronensystemen (Dichtefunktionale). Man wählt dann ein geeignetes E_0 für alle Zustände, das etwa in der Mitte des mitgenommenen Spektrums liegt.

1.2 Hartree-Fock-Slater Dichtefunktional Näherung

Ich werde in diesem Abschnitt die Herleitung der totalen Energie für Mehrelektronensysteme einführen. Es sei angenommen, dass es sich um geschlossenschalige Systeme handelt, da es in dieser Arbeit um zweiatomige Moleküle geht. Die Elektronen gehorchen dem Prinzip der ununterscheidbaren Teilchen, sie sind ununterscheidbare Fermionen. Die Wellenfunktion des Systems kann durch den Slater-Determinanten-Ansatz ausgedrückt werden, welche das Pauli-Prinzip garantiert: N sei die Anzahl der Elektronen, \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N$ deren Orts-Spin Koordinaten und $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ die Einteilchen-Wellenfunktion des i -ten Elektrons mit der Orts-Spin-Koordinate (\mathbf{r}_j) . Der Ansatz für die Gesamtwellenfunktion des Systems lautet:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

Die $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ sind die Einteilchenwellenfunktionen

$$\psi_i(\mathbf{r}_j) = (\psi_i^1(\mathbf{r}_j), \psi_i^2(\mathbf{r}_j), \psi_i^3(\mathbf{r}_j), \psi_i^4(\mathbf{r}_j))^T = (\psi_{+,i}(\mathbf{r}_j), \psi_{-,i}(\mathbf{r}_j))^T,$$

die orthogonal sind, und sie seien normiert:

$$\int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}^3 = \delta_{ij}$$

Die totale Energie ergibt sich aus dem Erwartungswert $E_{tot} = \langle \Psi | \hat{H}_D | \Psi \rangle$:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \langle \hat{H}_D \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_D | \Psi \rangle = E_{nuc} + \sum_{i=1}^N \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i^3 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}_i) \psi_j^\dagger(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i^3 d\mathbf{r}_j^3 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}_i) \psi_j^\dagger(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i^3 d\mathbf{r}_j^3 \end{aligned} \quad (1.15)$$

wobei E_{nuc} die klassische Coulomb'sche Kern-Kern-Abstoßungsenergie ist. $\hat{h}(\mathbf{r}_i) = \hat{T}(\mathbf{r}_i) + V_k(\mathbf{r}_i)$ sind die Einteilchen Dirac-Operatoren wie in (1.1) und $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Man kann nun das Variationsprinzip anwenden, um den Grundzustand zu erhalten. Ein wichtiger Punkt ist hier, dass im relativistischen Fall die Zustände stationär sind. Dies ist ein entscheidender Punkt für relativistische Berechnungen, da durch Variieren des Funktionals (1.15) bzw. (1.5) kein Minimum der Energie zu finden ist, es gibt nur einen Wendepunkt. Dies wird später bei der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert. Das Variieren von (1.15) bzw. (1.5) nach den Einteilchen-Wellenfunktionen ψ_i unter der Nebenbedingung der Orthogonalität erfolgt mit Hilfe der Lagrange Multiplikatoren λ'_{ij} . Da es sich um geschlossenschalige Systeme handelt, kann die Matrix $\Lambda = (\lambda'_{ij})$, $i, j = 1, N$ durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden Ref. [33, 31],

$$\lambda_i = \lambda_{ij} \delta_{ij} = (M^T \lambda'_{ij} M)_{i,j}$$

sodass sich die Wellenfunktionen in die angenommenen orthonormierten ψ_i 's in der Slater Determinante transformieren. Die diagonale Variation unter der Nebenbedingung ergibt also:

$$\frac{\delta I}{\delta \psi_i} = \delta[\langle \hat{H}_D \rangle + \sum_{i=1}^N -\lambda_i \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}_i) \hat{\psi}_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i^3] \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.16)$$

Mit Hilfe von Koopman's Theorem folgt $\lambda_i = \varepsilon_i$, und es ergibt sich die Dirac-Fock-Gl. (DF-Gl.):

$$(\hat{h}_i + V^C + V^X + V_{nuc})\psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.17)$$

in dieser Gl. ist \hat{h}_i wieder der Dirac'sche Einteilchenoperator, V^C, V_{nuc} sind wie in Gl. (1.1), klassischer Natur. V^X ist das Austausch-Potential, es ist rein quantenmechanisch:

$$V^X(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_i) = - \sum_{j=1}^N \int \psi_j^\dagger(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_j^3 d\mathbf{r}_j^3 \quad (1.18)$$

Im Gegensatz zu dem direkten Potential V^C ist V^X nicht lokal. Es wird in der Slater'schen Näherung lokal durch die totale elektronische Dichte approximiert:

$$V^X \approx V_\alpha^X = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}, \text{ mit } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (1.19)$$

V^X hat entgegengesetztes Vorzeichen zu V^C . Es verringert die Abstoßung zwischen den Elektronen und wirkt damit als attraktives Potential. α ist ein Parameter und wird in dieser Arbeit wie

üblich in der Literatur $\alpha = 0.7$ gesetzt. Die DF-Gl. geht in die Dirac-Fock-Slater-Gleichung (DFS-Gl.) über, indem man V^X durch V_α^X ersetzt. Die totale Energie ist in der Slater'schen Näherung:

$$E_{tot}^S = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V^C(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + \frac{1}{4} \int \rho(\mathbf{r}) V_\alpha^X(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 + E_{nuc} \quad (1.20)$$

In Gl. (1.20) ist $E_{tot}^S = E_{tot}^S[\rho]$ ein Dichtefunktional, wobei die DFS Näherung Gl. (1.19) die einfachste Dichtefunktional Näherung für das Austausch-Korrelationspotential ist.

1.2.1 2-Spinor Slater'sche Näherung

In Abschnitt 1.1.2 haben wir eine 2-Spinor Näherung für die Dirac-Gl. mit festem Potential hergeleitet. Die Erweiterung für die Slater'sche Näherung folgt unmittelbar. Da wir zur Lösung von (1.12) das SFC Iterationsschema verwenden, kann man zu jeder Iteration in dem die Potentiale aus der Dichte ermittelt werden, diese als fest annehmen; daraus folgt, dass das Gesamtpotential $V = V_k + V^C + V^X + V_{nuc}$ als festes Potential angenommen werden kann. Damit sieht man unmittelbar, dass im 2-Spinor Fall die Dirac-Fock-Slater Gleichung dieselbe Form wie (1.12) hat. Die unteren zwei Spinoren, die beiden kleinen Komponenten, werden dann mit Hilfe von (1.10) berechnet, und daraus die Gesamtdichte ermittelt, die zur Berechnung der Potentiale mit Hilfe der Poisson Gleichung benötigt wird. Diese werden dann zur Lösung der (nichtlinearen) Eigenwertgleichung in der folgenden SCF-Iteration eingesetzt. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\int \frac{|\hat{L}\psi_{+,i}|^2}{E_i + 2mc^2 - V} d\mathbf{r}^3 = \int (E_i - V) |\psi_{+,i}|^2 d\mathbf{r}^3 \quad (1.21)$$

$$\psi_{-,i} = \frac{\hat{L}\psi_{+,i}}{(E_i + 2mc^2 - V)} \quad (1.22)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (1.23)$$

$$V = V_k + V^C + V^X + V_{nuc} \quad (1.24)$$

Die totale Energie kann dann aus (1.20) berechnet werden. Die Gl (1.21) wird auch wie die Gl. (1.13) entwickelt. Leider müssen aber alle Matricelemente wegen der Änderung des Potentials aufgrund der neuen Dichte in jeder Iteration neu berechnet werden. Dies macht einen zusätzlichen Aufwand für das 2-Spinor Programm. Trotzdem bleibt aber das 4-Spinor Programm erheblich aufwendiger.

Kapitel 2

Das SCF Schema, numerische Fehler und ihre Verbesserung

In diesem Kapitel werden die möglichen Fehlerquellen thematisiert und einige Verbesserungsmöglichkeiten, die in dieser Arbeit gemacht, oder ausgenutzt werden, eingeführt: Stabilisierung der SCF-Iteration durch Potential-Mischung und der korrigierte Energieausdruck, drei Typen von Koordinatentransformationen und die Extrapolation, die geometrische und die logarithmische (rationale oder inverse Potenz-Entwicklung) zur Verbesserung der Konvergenz oder zur Beschleunigung der SCF-Iteration, und damit zur Verbesserung der Ergebnisse.

2.1 Numerische Fehler

Zur Lösung von (1.7) bzw. (1.12) werden numerische Methoden und in der Dirac-Fock-Slater Näherung zusätzlich das SCF-Iterationsschema eingesetzt. Diese Algorithmen sind mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet.

- I- **Approximationsfehler:** Zum einen gibt es die Approximationsfehler, die aus den verschiedenen Approximationen resultieren. In dieser Arbeit wurden Finite-Elemente-Polynome bestimmter Ordnung p zur Approximation der Wellenfunktion benutzt. Dieser Fehler ist ein systematischer Fehler. Er ist diagnostiziert worden Ref. [34] und ist abschätzbar

$$\delta_{FEM} \leq \frac{C_p}{N^p}, N = \text{Gitterpunktzahl}, p = \text{FEM-Ordnung} \quad (2.1)$$

Mittels Extrapolationstechniken Abschnitt 2.3 lässt sich weiter eine erstaunliche Verbesserung der Ergebnisse, d. h. Verbesserung der Genauigkeit, erreichen. Dies ist allerdings im wesentlichen erst unter Einführung eines neuen Typs von Koordinatentransformationen Ref. [4], siehe auch unten Punkt II dieses Abschnitts, gelungen. Die Anwendung von Extrapolationstechniken wurde sowohl im 4-Spinor wie 2-Spinor Fall untersucht. Die Erweiterung von Einelektronen- zu Mehrelektronen-Systemen, i. e. DFS, wurde ohne weitere Schwierigkeiten erreicht.

- II- **Die Singularität am Kernort:** Eine andere Quelle, die die Konvergenz erheblich vermindert, ist die Singularität am Kernort. Das steile Verhalten des Potentials in der Nähe des

Kerns verlangsamt die Konvergenz, insbesondere in stark relativistischen Systemen (da wir Punktkerne in unseren Rechnungen benutzen) und erst für große Gitter ist diese Region gut abgedeckt. Das singuläre Verhalten der relativistischen Wellenfunktionen am Kernort (abhängig von den Drehimpulsanteilen divergieren die Funktionen oder deren Ableitungen) begrenzen die Konvergenz. Wie in Ref. [7] gezeigt wurde, wird die Konvergenz nicht nur durch die Ordnung der Approximationsfunktionen sondern auch durch die Ableitungen der Wellenfunktion bestimmt. Wenn man die Approximationsordnung der Finite-Elemente-Polynome ausschöpfen möchte, müssen die höheren Ableitungen bis zur entsprechenden Ordnung existieren (d. h. der Beginn einer Taylor Reihenentwicklung).

Es wurden in der Vergangenheit verschiedene Koordinatentransformationen auf intrinsische Koordinaten zur Teilregularisierung der Wellenfunktion am Kernort untersucht, Ref. [7, 6]. Wir haben einen neuen Typ von Koordinatentransformationen, Ref. [4] und Abschnitt 2.2, untersucht, der systematisch eine Teilregularisierung des singulären Verhaltens am Kernort ermöglicht. Kombiniert mit den Extrapolationstechniken (die logarithmische), Punkt I, ergibt dies ein Verständnis für das Fehlerverhalten und liefert eine Fehlerdiagnostik, die zur Verbesserung der Genauigkeit eingesetzt wird.

- III- **Instabilitäten:** In dem Self-Consistent Field (SCF)-Schema werden in einer bestimmten Iteration die Dichten ermittelt, die Potentiale berechnet und mit diesen die nächste Iteration gestartet. Dies ist aus mathematischer Sicht ein Fixpunkt-Iterationsschema

$$x_i = F(x_{i-1})$$

Wie bei allen nicht-linearen Verfahren können Instabilitäten beim Übergang von einer zur anderen Iteration auftreten oder die Lösung divergiert. Dieses Problem kann z. B. durch Dämpfung mit einer Potential-Mischung zwischen der alten und der neuen Iteration Ref.[6] behoben werden. Dabei wird ein bestimmter Anteil des alten Potentials aus der Iteration $(n - 1)$, $(1 - pmix)V_{n-1}$ mit dem neuen Potential V_n in der n -ten Iteration zusammen gemischt.

$$V_n^n = (1 - pmix)V_{n-1} + pmix V_n$$

Typische Werte für $pmix$ liegen zwischen 0.1 – 0.7. Das Potential V_n wird dann durch das neue V_n^n ersetzt.

Hinzu kommt noch, dass das Programm mit Zufallsvektoren in der ersten Iteration gestartet wird. Dies kann schnell zu einer instabilen Lösung führen, und damit zur Divergenz. Das ist ein ernst zu nehmendes Problem. Eine Lösung wurde zum Beispiel durch die Defekt-Korrektur-Methode wie in Ref. [6] gefunden, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Die 2-Spinor Formulierung zeigt grundsätzlich Vorteile, da sie numerisch stabiler ist und anders als im 4-Spinor Fall wurden z. B. keine spuriösen Zustände beobachtet, d. h. sie ist wenig zur numerischen Fehler anfällig. Der Start mit Zufallsvektoren bleibt aber nicht die beste Idee und sollte durch andere Möglichkeiten ersetzt werden.

- IV- **Korrigierter Energieausdruck:** Eine weitere Verbesserung der Konvergenz ist der korrigierte Energieausdruck in Ref. [10]. Dieser Energieausdruck wurde hier nicht weiter untersucht sondern, wie in Ref. [6] beschrieben, angenommen. Man muss darauf hinweisen, dass sich durch den korrigierten Energieausdruck ein Unterschied in der Konvergenzordnung für die Orbitale und die totale Energie ergibt, siehe dazu die Diskussion am Ende des Absch. 2.2.2. Die Gleichung (1.20) ist dann richtig, wenn sie ausiteriert und die Poisson-Gl. exakt

gelöst wurde, d.h. wenn V^C und die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ zu einander „passen“. Die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ für das Potential stammt aber aus der vorigen Iteration und auch die Poissongleichung wird nur näherungsweise gelöst. Es gilt in der n -ten Iteration:

$$\begin{aligned} V^{C,(n-1)} &= V^C - V_{rest}^{C,n} \\ E_{tot}^{DFS,n} &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho^n(\mathbf{r}) V^{C,(n-1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \rho^n(\mathbf{r}) V_{\alpha}^{X,(n-1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{nuc} \quad (2.2) \end{aligned}$$

$V_{rest}^{C,n}$ kann erst am Ende der Selbstkonsistenz ermittelt werden. Somit beinhaltet die totale Energie Gl. (2.2) einen Fehler der ersten Ordnung $o(\Delta\rho)$. Der Fehler kann aber reduziert werden [10], indem die Coulomb- und Austausch-Energie E_C bzw. E_X aus zueinander gehörenden Termen berechnet werden:

$$E_{tot}^{DFS,n} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho^{(n-1)}(\mathbf{r}) V^{C,(n-1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \rho^{(n-1)}(\mathbf{r}) V_{\alpha}^{X,(n-1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{nuc} \quad (2.3)$$

Dadurch wird die totale Energie schon während der einzelnen SCF-Iterationen auf konsistente Art und Weise ermittelt und auch die Lösungsfehler der Poisson-Gl. werden in erster Ordnung korrigiert. Es reduziert sich der Fehler in E_{tot}^{DFS} auf $o((\Delta\rho)^2)$, somit gilt bei einer Konvergenzschranke ε_M

$$\varepsilon_M \geq \left| E_{tot}^{DFS} - E_{tot}^{DFS,n} \right| \approx \left| E_{tot}^{DFS,n} - E_{tot}^{DFS,(n-1)} \right| = o((\Delta\rho)^2) \quad (2.4)$$

Damit benötigt man weniger Iterationen als nach Gl. (2.2) nötig wäre, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen. Die Güte der Orbitale wird durch des Anwendung des korrigierten Energieausdruckes aber nicht verändert Ref. [10, 6]. Mit Gl. (2.3) erhält man für die totale Energie eines Dichtefunktionals dieselbe gute Fehlerordnung $o((\Delta\rho)^2)$ wie man es für den Erwartungswert des Hamiltonsoperators z. B. Gl. (1.15) hat.

2.2 Koordinatentransformationen

2.2.1 Elliptisch-hyperbolische Koordinaten

In dieser Arbeit werden zweiatomige Moleküle behandelt. Dafür sind die elliptisch-hyperbolischen Koordinaten ξ, η, ϕ besonders geeignet. Sie sind wie folgt definiert:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2} \quad (2.5)$$

$r_{1,2}$ ist die Entfernung eines Punktes von den beiden Zentren. Ihre Beziehung zu den kartesischen Koordinaten sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\mathbf{R}}{2} \cos \phi \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} = u(\xi, \eta) \cos \phi \\ y &= \frac{\mathbf{R}}{2} \sin \phi \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} = u(\xi, \eta) \sin \phi \\ z &= \frac{\mathbf{R}}{2} \xi \cdot \eta = v(\xi, \eta) \end{aligned} \quad (2.6)$$

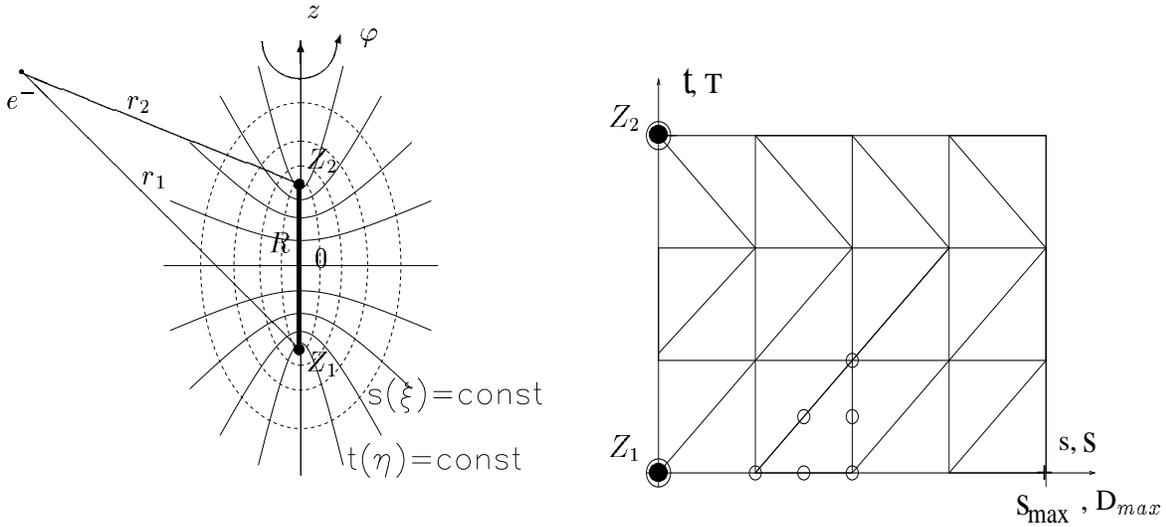


Abbildung 2.1: (ξ, η) - und (s, t) -Ebene, die beiden Zentren sind auf der z -Achse bei $s = 0$ ($\xi = 1$) und $t = 0, \pi$ ($\eta = \pm 1$). Die Gitterpunkte sitzen auf den Rändern und ab dritter Ordnung auch im Inneren der Dreiecke.

2.2.2 Singuläre Transformationen

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, ist eine weitere Transformation für relativistische Berechnungen, die intrinsische Koordinatentransformation (es wird weiter die Abkürzung Ko.-Tr. benutzt), zur Teilregularisierung der Singularität am Kernort nötig, Abb. 2.1 (s, t) -Ebene. Das Potential besitzt eine singuläre Stelle für $\lim_{r \rightarrow 0} (\frac{1}{r}) \rightarrow \infty$, da wir ein Punktkern-Modell benutzen, und somit hat die Dirac'sche Wellenfunktion singuläres Verhalten am Kernort. In Ref. [7] wurde das Problem diskutiert und ein Typ von Ko.-Tr. eingeführt. Wir haben eine neue Ko.-Tr. untersucht und gezeigt, dass sie eine sehr effektive Wirkung hat Ref. [4, 3, 1]. Für die Teilregularisierung der Singularität der Wellenfunktion am Kernort wurden folgende singuläre Transformationen $\xi = f(s)$, $\eta = g(t)$ entwickelt (genauer die Rücktransformationen sind singulär):

$$\begin{aligned}
 \nu = 2 : \quad & \xi = 1 + 2 \sinh^2(s/2) = \cosh(s), \quad \eta = 1 - 2 \sin^2(t/2) = \cos(t) \\
 \nu = 4 : \quad & \xi = 1 + 6 \sinh^4(s/2) + 4 \sinh^6(s/2) \\
 & \eta = 1 - 6 \sin^4(t/2) + 4 \sin^6(t/2) \\
 \nu = 6 : \quad & \xi = 1 + 20 \sinh^6(s/2) + 30 \sinh^8(s/2) + 12 \sinh^{10}(s/2) \\
 & \eta = 1 - 20 \sin^6(t/2) + 30 \sin^8(t/2) - 12 \sin^{10}(t/2) \\
 \nu = 8 : \quad & \xi = 1 + 70 \sinh^8(s/2) + 168 \sinh^{10}(s/2) + 140 \sinh^{12}(s/2) + 40 \sinh^{14}(s/2) \\
 & \eta = 1 - 70 \sin^8(t/2) + 168 \sin^{10}(t/2) - 140 \sin^{12}(t/2) + 40 \sin^{14}(t/2) \\
 \nu = 10 : \quad & \xi = 1 + 252 \sinh^{10}(s/2) + 840 \sinh^{12}(s/2) + 1080 \sinh^{14}(s/2) \\
 & \quad + 630 \sinh^{16}(s/2) + 140 \sinh^{18}(s/2) \\
 & \eta = 1 - 252 \sin^{10}(t/2) + 840 \sin^{12}(t/2) - 1080 \sin^{14}(t/2) + 630 \sin^{16}(t/2) \\
 & \quad - 140 \sin^{18}(t/2)
 \end{aligned}$$

oder allgemein durch:

$$\begin{aligned}
 \xi &= 1 + c_1 \sinh^\nu(s/2) + c_2 \sinh^{(\nu+2)}(s/2) \dots, \\
 \eta &= 1 - c_1 \sin^\nu(t/2) + c_2 \sin^{(\nu+2)}(t/2) - \dots;
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

for $\nu = 2, 4, 6, 8, 10, \dots$ mit $c_i = 0$ for $i > \frac{\nu}{2}$ und

$$\frac{d\xi}{ds} = D_n \cdot \sinh^{2n+1}(s), \quad \frac{d\eta}{dt} = D_n \cdot \sin^{2n+1}(t)$$

wobei¹ $D_n = \frac{(2n+1)!}{n!^2 2^{2n}}$, $n = \frac{\nu}{2} - 1 = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $0 \leq s < \infty$, $0 \leq t \leq \pi$.

Die Wirkung dieser Ko.-Tr. besteht im folgenden:

1. Die beiden Koordinaten ξ, η sind in der Nähe des Kerns $\xi \rightarrow 1, \eta \rightarrow \pm 1$ äquivalente parabolische Koordinaten. Wenn sie durch eine weitere Ko.-Tr. transformiert werden, muss diese Eigenschaft erhalten bleiben. Die Ko.-Tr. Gl. (2.7) bewahrt diese Eigenschaft aufgrund ihrer symmetrischen Form in s, t , wie man an den Formeln sieht. Es gilt in der Nähe eines Kerns:

$$\lim_{s \rightarrow 0} (\xi^2 - 1) \approx C_\nu \cdot s^\nu, \quad \lim_{t \rightarrow 0} (1 - \eta)^2 \approx C_\nu \cdot t^\nu, \quad (2.8)$$

wobei die Konstante C aus dem führenden Koeffizienten in (2.7) bestimmt ist. Man sieht, dass die beiden Ausdrücke, die in der Berechnung der Integrale vorkommen, mit der gleichen Ordnung und dem gleichen Vorfaktor gegen Null konvergieren.

2. Der Übergang gegen Null, $s, t \rightarrow 0$, ist durch die Ordnung der führenden Terme, d. h. $\sinh^\nu(s), \sin^\nu(t)$, bestimmt. Dadurch kann man die Konvergenz durch ν systematisch untersuchen und kontrollieren, je nachdem wie stark die Singularität (das System relativistisch) ist, benutzt man den erforderlichen Koordinaten-Typ, d. h. höhere ν .

2.2.3 Skalierungstransformation

Ein negativer Effekt der vorigen singulären Transformation $\xi = f(s), \eta = g(t)$ (für höhere ν) ist die Verdichtung der Gitterpunkte in der Nähe des Kerns (zur Teilregularisierung des singulären Fehlers) und somit eine Verdünnung der Gitterpunkte in der äußeren Region, weit entfernt von den Kernen (Zentren). Diese Region ist wichtig, weil hier die langreichweitigen Fehler (die FEM-Approximationsfehler bestimmter Ordnung p) dominieren. Die Folge ist eine niedrigere Genauigkeit als erwünscht, es werden mehr Gitterpunkte (größere Gitter) benötigt, um diesen Effekt auszugleichen. Allerdings gibt es die Möglichkeit, eine weitere Ko.-Tr. einzuführen, Ref. [1]. Ihre Funktion besteht darin, dass sie mehr Punkte in die äußere Region schiebt, aber sie bleibt in der Nähe der Zentren (innere Region) linear und damit die Teilregularisierungsordnung bewahrt. Diese Transformationen lauten:

$$S = S_{max} \left[\frac{\sinh(b_1 s)}{\tanh(b_1 S_{max})} - 2 \sinh^2\left(\frac{b_1 s}{2}\right) \right], \quad T = \frac{\pi}{2} \left[\frac{\sinh(b_2 t)}{\tanh(b_2 \frac{\pi}{2})} - 2 \sinh^2\left(\frac{b_2 t}{2}\right) \right]$$

$$b_1 \cdot \frac{S_{max}}{\tanh(b_1 S_{max})} = b_2 \cdot \frac{\pi/2}{\tanh(b_2 \frac{\pi}{2})}, \quad (2.9)$$

mit einem freien Parameter, wir wählen b_1 , wobei S_{max}, π die Ausdehnung des Grundgebiets in (s, t) oder (S, T) sind. Die Untersuchung wurde allerdings nur im Fall von 4-Spinor gemacht, da

¹Die Formeln wurden mit Hilfe von Mathematica entwickelt und es hat sich gezeigt, dass sie eine Verbindung zu den hypergeometrischen Funktionen ${}_2F_1$ haben. Dies sieht man, wenn man die Ableitungen $D_n \sinh^{2n+1}, D_n \sin^{2n+1}$ integriert. n kann beliebig groß sein. Die Wirkung beim Transformieren ist, dass der Übergang $s, t \rightarrow 0$ in höherer Polynomordnung erfolgt (die Umkehrtransformation ist in höherer Ordnung singulär), $\nu \geq 10$ bringt keine Vorteile mehr.

es sich im Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor Rechnungen gezeigt hat, dass für 2-Spinor weniger hohe Transformationsordnungen nötig sind. Dies wird in der Diskussion der Ergebnisse genauer verdeutlicht.

2.3 Extrapolation

Im letzten Abschnitt haben wir die Singularität und ihre Teilregularisierung durch verschiedene Ko.-Tr. diskutiert. In diesem Abschnitt werden wir uns mit der Verbesserung der Ergebnisse durch Anwendung von Extrapolationstechniken [27], und [35]-[38] beschäftigen. Zunächst ergibt das SCF-Iterationsverfahren eine Wertefolge; im einfachsten Fall, mathematisch ausgedrückt, hat man eine Fixpunkt-Iterationsvorschrift der Form

$$x_n = F(x_{n-1}), n \rightarrow \infty$$

Die Konvergenz kann beschleunigt werden, in dem man einen Teil dieser Folge, z. B. $x_i, i = 0, m; m \ll \infty$ extrapoliert. Hier begegnet man der speziellen geometrischen Extrapolation (über die Iterationszahl $i \rightarrow \infty$) Ref. [35].

Ein anderer Approximationsfehler ist der FEM-Fehler, da die Wellenfunktion durch Polynome bestimmter Ordnung p approximiert wird; er wurde in Ref. [34] analysiert. Der Fehler ist glatt und lässt sich somit über die Gitterpunktzahl N (rational oder inverse Potenz) entwickeln. Man kann eine Folge von Werte $\{S_{N_i}, i = 1, 2, \dots, m\}$ für verschiedene Punktzahlen der Ordnung p erzeugen², und wiederum ein Verfahren oder eine Methode zur Verringerung der Fehler (auch Konvergenzbeschleunigung genannt) finden, um eine bessere Genauigkeit zu erreichen. Hier haben wir die logarithmische (rationale oder inverse Potenz) Extrapolation Ref. [36, 35, 37] angewandt.

2.3.1 Geometrische Extrapolation

Das resultierende lineare FEM-Gleichungssystem Gl. (3.29), wird iterativ gelöst (inverse Vektor-Iterationsmethode). Der Iterationsprozess kann im einfachsten Fall durch die folgende Vorschrift

$$\sigma_n := x_n = T(x_{n-1}), \quad (2.10)$$

ausgedrückt werden. Dies gehorcht der speziellen geometrischen Entwicklung:

$$\sigma_n = \sum_{\mu=0}^m c_\mu \lambda^{n\mu} + o(\lambda^{mn}), n \rightarrow \infty, \quad 0 < |\lambda| < 1 \quad (2.11)$$

Vernachlässigt man den Fehlerterm $o(\lambda^{mn})$ ist das ein lineares Gleichungssystem für c_μ , aus dem $c_0 = \sigma_\infty = \sigma_{n \rightarrow \infty}$ bestimmt wird, d. h. die Sequenz wird geometrisch extrapoliert (dies wird oft mit geom. Extrapol. abgekürzt). Es bedeutet eine Reduzierung des Aufwands insbesondere für

²Diese Folge wird sowieso erzeugt, da wir eine sogenannte Upgridrechnung durchführen. Wir starten mit einem Gitter mit einer kleinen Punktzahl N_1 ; die Lösung ist dann Start für die nächste Rechnung (Gitter) mit höherer Punktzahl N_2 , dann N_3, \dots und so weiter, am Ende hat man eine Folge $\{E(N_i), i = 1, 2, \dots, m \ll \infty\}$ für die Energien mit verschiedenen Punktzahlen, die man extrapolieren kann, anstatt N_m sehr groß zu wählen. Dies verbessert die Ergebnisse und reduziert den Aufwand, wie wir bei der Diskussion der Ergebnisse sehen werden.

große Gitter Ref. [4], sozusagen eine Beschleunigung der Konvergenz, wobei man den Wert für unendliche Iterationen ($n \rightarrow \infty$) durch Extrapolation berechnet hat. Die Entwicklung (2.11) gilt für alle Iterationsvorschriften der Form (2.10). Denn nach Gl. (2.11) verbleibt damit nur der erheblich kleinere Fehler $o(\lambda^{mn})$.

2.3.2 Logarithmische Extrapolation

Wie am Anfang dieses Abschnitts erläutert, lässt sich der FEM-Fehler (asymptotisch in eine Reihe) entwickeln und extrapolieren. Dafür verwenden wir die logarithmische Extrapolation, wobei man dazu sagen muss, dass ein singulärer Fehleranteil also der Fehler aus der Teilregularisierung der Singularität am Kernort sich mit dem FEM-Fehler vermischt und die Extrapolation stört. Dies ist insbesondere im 4-Spinor Fall deutlich beobachtet worden, im 2-Spinor Fall konnte ausreichend auch der singuläre Anteil näherungsweise in eine Reihe entwickelt und zusammen mit dem FEM-Anteil logarithmisch extrapoliert werden, siehe Abschn. 4.2.1. Zunächst werden hier in diesem Abschnitt die Grundlagen der logarithmischen Extrapolation (dies wird oft mit log. Extrapol. abgekürzt) eingeführt. Die Vermischung der beiden Fehleranteile, des singulären und des glatten (FEM-) Anteils, wird bei der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert.

I- Inverse Potenz-Entwicklung:

In der inversen Potenz-Entwicklung über die inverse Punktzahl $h = \frac{1}{N}$ geht man davon aus, dass der Fehler in eine semikonvergente Reihe entwickelbar ist, deren führender Term $\frac{C}{N^p}$ Ref. [34] ist (2.1), wobei N die Gitterpunktzahl ist und p die Ordnung der FEM-Polynome, die zur Approximation der Wellenfunktion benutzt werden.

Wir werden aber später sehen, dass der führende Term nicht $h = \frac{C}{N^p}$ ist, sondern p muss durch die Konvergenzordnung q ersetzt werden, q kann kleiner oder gleich p sein, je nachdem welche singuläre Koordinatentransformation, d. h. welches ν , benutzt worden ist. Mit anderen Worten der führende Term, oder q , wird dadurch bestimmt je nachdem welcher Fehleranteil, der singuläre oder der glatte (FEM-) Anteil, überwiegt. Die inverse Potenz-Entwicklung lautet Ref. [35]-[38]:

$$W_{n_k} = W_\infty + \sum_{\mu=1}^m \frac{c_\mu}{n_k^{(q+\mu-1)}} + o(n_k^{-(q+m)}) \quad (2.12)$$

Vernachlässigt man den Restfehler $o(n_k^{-(q+m)})$ ist das ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten c_k und $c_0 = W_\infty$.

II- Rationale Entwicklung:

In der rationalen Entwicklung geht man davon aus, dass der Fehler mit einer rationalen Funktion darstellbar Ref. [35]-[38] ist. Für den führenden Term gilt dasselbe wie bei der inversen Potenz-Entwicklung, die FEM-Ordnung muss durch die Konvergenzordnung q ersetzt werden. Die rationale Entwicklung lautet:

$$W_{n_k} = \frac{W_\infty + c_1 h_k^q + c_2 h_k^{q+1} \dots + c_l h_k^{q+l} + o(n_k^{-(q+l+1)})}{1 + d_1 h_k^q + d_2 h_k^{q+1} + \dots + d_m h_k^{q+l_1} + o(n_k^{-(q+l_1+1)})} \quad (2.13)$$

$$l_1 = \begin{cases} l, & m = \text{ungerade} \\ l+1, & m = \text{gerade} \end{cases}, \quad h_k = \frac{1}{n_k}, \quad l = \left\lfloor \frac{m-1}{2} \right\rfloor$$

wobei m die Anzahl der zu extrapolierenden Werte ist, und $[x]$ die größte ganze Zahl $\leq x$ ist. Vernachlässigt man wieder die Restterme $o(n_k^{-(q+l+1)})$, $o(n_k^{-(q+l_1+1)})$ kann dies auch in ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten c_k, d_k und $c_0 = W_\infty$ (oder a_0, a_1, \dots) umgeschrieben werden Ref. [36]:

$$\begin{aligned} W_{n_k} &= W_\infty + c_1 h_k^q + d_1 (-W_{n_k} h_k^q) + c_2 h_k^{q+1} + d_2 (-W_{n_k} h_k^{q+1}) + \dots \\ &= W_\infty + a_1 h_k^q + a_2 (-W_{n_k} h_k^q) + a_3 h_k^{q+1} + a_4 (-W_{n_k} h_k^{q+1}) + \dots \end{aligned}$$

In beiden Entwicklungen Gl. (2.12, 2.13) lässt sich der gesuchte Wert W_∞ , d. h. der Wert für eine sehr große Punktzahl $n_k \rightarrow \infty$, durch die Lösung des resultierenden Gleichungssystems (in den unbekanntenen Koeffizienten) ermitteln. Allerdings nur bis auf $o(n_k^{-(q+l+1)})$, $o(n_k^{-(q+l_1+1)})$, das wiederum durch den Semikonvergenzfehler (dieser hängt vom größten n_k in der Sequenz ab) begrenzt ist. Obwohl sich grundsätzlich durch nicht-lineare Sequenzoperationen auch dieser Semikonvergenzfehler verkleinern lässt (Re. [36, 30]), gelangen diesbezüglich keine allgemeinen Verbesserungen und ich gehe nicht weiter darauf ein. Die Konvergenzbeschleunigung durch Extrapolation über die Punktzahl³ hat nach unseren Untersuchungen gute Ergebnisse Ref. [4, 1, 3] (siehe auch Ref. [27]) gebracht.

Eine Bemerkung zum Unterschied zwischen inversen Potenz und rationalen Entwicklungen. In den meisten Fällen sollten beide ähnlich gut sein. Stimmen beide überein hat man mehr Sicherheit, dass die extrapolierten Werte richtig sind. Im Fall einer singulären Stelle, d. h. einer Folge, die in der Nähe einer singulären Stelle extrapoliert wird, ist die rationale Entwicklung stabiler und besser oder Problem gerechter Ref. [37, 38]. Aus diesem Grund, und das hatten meine Erfahrungen auch bestätigt, da es sich in unseren Rechnungen um Folgen handelt, die einen singulären Fehler-Anteil haben, welcher durch die singulären Ko.-Tr. teilregularisiert, aber nicht weg und zum Teil vorhanden ist, neben dem glatten FEM-Anteil, welcher sich effizienter entwickeln (extrapolieren) lässt, habe ich mehr Gewicht auf die rationale Extrapolation gelegt. Der singuläre Fehleranteil war zunächst ein Hindernis, um ein gutes Extrapolationsergebnis zu erreichen. Erst die Kombination mit den Ko.-Tr. (2.7) hatte einen großen Einfluß auf die Anwendung der Extrapolationstechniken, die sich zudem als eine sehr gute Methode zur Fehlerdiagnostik und -analyse erwies. Allerdings blieb das in 4-Spinor Fall weniger effizient als im 2-Spinor Fall, wie bei der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert wird.

³Es hat sich gezeigt, dass bei unserer Extrapolation für zweidimensionale Gitter, s, t -Ebene, am effizientesten über $h^* = \frac{1}{N^*}$, $N^* = (N_s - 1)(N_t - 1)$ zu extrapolieren ist, wobei $N_{s,t}$ die Punktzahl in (s, t) -Richtung ist, oder auch über $h_E^* = \frac{1}{N_E}$, wobei N_E die Elementzahl des Gitters ist. h^* und h_E^* skalieren gleich, d. h. sie führen zu identischen Extrapolationssequenzen.

Kapitel 3

Die Finite Elemente Methode und FEM-Lösung

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) ist u. a. eine numerische Methode zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen. Sie wird sehr erfolgreich zur Lösung von quantenmechanischen Gleichungen wie Schrödinger- und Dirac- Gleichungen etc. eingesetzt Ref. [6, 7, 8, 9]. Zur Lösung des Problems werden die äquivalenten Variationsfunktionale (1.5), (1.12), und die daraus resultierenden Gleichungssysteme z. B. mit der inversen Vektor-Iterationsmethode gelöst. Die Matrizen haben sehr große Dimensionen, sind aber dünn besetzt, sonst wäre die Lösung der Gleichungssysteme eine schwierige Aufgabe. Andere Lösungsmethoden außer der inversen Vektor-Iterationsmethode sind auch möglich z. B. Mehrgitterverfahren. Allerdings kann deren effiziente Konvergenz nur für einseitig beschränkte Operatoren (z. B. nichtrel. Schrödinger Operator) bewiesen werden, nicht also für den Dirac Operator.

In dieser Arbeit konnten wir einen großen Schritt bei der Reduzierung der Dimension der zu lösenden Matrizen tun. Durch die Umformung der Dirac'schen Gleichung in 2-Spinor Form und durch das Min-Max Prinzip konnte den Aufwand erheblich reduziert werden, da nur ein Drittel der Matrixelemente, im Vergleich zur 4-Spinor Form, zu berechnen sind.

3.1 FEM und die Wellenfunktion

In der FEM wird das Grundgebiet in kleine Domänen (Elemente) unterteilt. Ihre Definition erlaubt große Freiheiten, sodass die Eigenschaften des Systems berücksichtigt werden können. In den Elementen sind die Gitterpunkte (Knotenpunkte) enthalten. Die Wellenfunktion wird in diesen Elementen durch vollständige Polynome in den Koordinaten (s, t) der Ordnung p genähert. Die Ordnung der Polynome, die wir benutzen, liegt zwischen $p = 1, ..9$. Für jede Komponente der Wellenfunktion in dem Element e wird ein Ansatz (Formfunktionen genannt) in den Koordinaten (s, t) gemacht. Der Ansatz wird so gewählt, dass die Kontinuitätsbedingungen an den Elementrändern erfüllt sind.

$$\psi^{k,e}(s, t) = G^k(s, t) \sum_{i=1}^n d_i^{k,e} N_i^e(s, t) \quad (3.1)$$

$G^k(s, t)$ = Globalfunktion,

n = Knotenpunktzahl im Element e ,

$N_i^e(s, t)$ = i -te Formfunktion im Element e

$d_i^{k,e} = \psi^{k,e}(s_i, t_i)/G^k(s_i, t_i)$, $\psi^{k,e}(s_i, t_i)$ sind die Funktionswerte am i -ten Knotenpunkt. Die Formfunktionen $N_i^e(s, t)$ sind innerhalb des Elements e vollständige 2-dimensionale Polynome der Ordnung p in den intrinsischen Koordinaten (s_i, t_i) für den i -ten Punkt.

$$N_i^e(s, t) = a_0^k + a_1^k s + a_2^k t + a_3^k s^2 + a_4^k s t + a_5^k t^2 + \dots + a_l^k s^{l_1} t^{l_2} + \dots + a_n^k t^p; \quad 0 \leq l_1 + l_2 \leq p \quad (3.2)$$

wobei $k = 1, 2, 3, 4$ der Komponentenindex ist. Sie sind außerhalb des Elements e identisch Null.

$$N_i^e(s, t) = \begin{cases} 0 & : (s, t) \notin e \\ \delta_{ij} & : (s = s_j, t = t_j), i, j \in e \end{cases} \quad (3.3)$$

Dies hat zur Folge, dass man Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten a_k der Formfunktionen angeben kann. Das Verfahren ist unter anderem in Ref. [8, 7, 6] beschrieben.

Die globalen Funktionen beschreiben das globale Drehimpulsverhalten und das singuläre Verhalten der atomaren bzw. molekularen Wellenfunktion am Kernort; sie setzen sich somit aus zwei Funktionen zusammen.

$$G^k(\xi, \eta) = G_1^k(\xi(s), \eta(t)) \cdot G_2(\xi(s), \eta(t))$$

Der erste Term $G_1(\xi(s), \eta(t))$ drückt den globalen Drehimpuls-Charakter der Wellenfunktion aus:

$$G_1^k(\xi(s), \eta(t)) = \left(\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right)^{j_z \mp \frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$= R_{\perp}^{j_z \mp \frac{1}{2}}, \text{ mit } \begin{cases} + & : k = 2, 4 \\ - & : k = 1, 3 \end{cases}$$

j_z ist die Quantenzahl der z -Komponente des Drehimpulses $\langle \hat{J}_z \rangle$, und R_{\perp} ist der senkrechte Abstand von der internuklearen Achse. Der zweite Term $G_2(\xi(s), \eta(t))$ beschreibt das radiale Verhalten der Wellenfunktion für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_k$ ($\mathbf{R}_k =$ Position der Zentren wie in Gl. (1.1)):

$$G_2(\xi, \eta) = r_1^{-1+\gamma_{1,\kappa}} \cdot r_2^{-1+\gamma_{2,\kappa}}, \quad r_k = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_k| \quad (3.5)$$

$$\gamma_{k,\kappa} = \sqrt{\kappa^2 - \left(\frac{Z_i}{c}\right)^2}, \quad \kappa = |j_z| + \frac{1}{2} \quad k = 1, 2 \text{ (die beiden Zentren),}$$

Das Verhalten der Orbitale am Kernort, $r_k \rightarrow 0$, kann durch die Formfunktionen nicht beschrieben werden; es ist für $j_z = \frac{1}{2}$ singulär, die Funktion $G_2(\xi(s), \eta(t))$ beschreibt dieses Verhalten. Für die Orbitale mit $j_z > \frac{1}{2}$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort gleich 0, aber dennoch nicht regulär, denn die Ableitungen der Ordnung $\geq (j_z - \frac{1}{2})$ sind singulär.

3.2 Operatoren und ihre Darstellung

Im letzten Kap. Absch. 2.2 haben wir verschiedene Ko.-Tr. eingeführt. Die Operatoren haben in den neuen Koordinaten (ξ, η) neue Formen. In diesem Kapitel werde ich die Darstellung der Operatoren in den Koordinaten (s, t) herleiten, da es aber bereits in der Arbeiten von L. Yang Ref. [7]

und C. Düstrhöft Ref. [6] für den 4-Spinor Fall getan wurde, werde ich hier nur eine kurze Wiederholung geben, im Anhang **A** werden die meisten benutzten Relationen angegeben. Den 2-Spinor Fall werde ich dann ausführlicher behandeln.

Zunächst haben die Einheitsvektoren des (ξ, η, ϕ) -Raums die folgenden Beziehungen zu den kartesischen Koordinaten¹ $(x, y, z) = (x_i), i = 1, 2, 3$:

$$\vec{e}_{y_j} = \frac{1}{B_{ii}} \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \vec{e}_i \quad (3.6)$$

$\vec{e}_i, i = 1, 2, 3$ sind die kartesischen Einheitsvektoren, $j = 1, 2, 3$ und $\{y_j\} = \{\xi, \eta, \phi\}$. Die B 's sind die metrischen Koeffizienten. sie sind durch:

$$B_{11} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \xi} \vec{e}_i\right)^2}, \quad B_{22} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \eta} \vec{e}_i\right)^2}, \quad B_{33} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \phi} \vec{e}_i\right)^2} \quad (3.7)$$

gegeben. Ausführlicheres findet sich in Anhang **A**.

Der Einteilchen Dirac-Operator hat die Form:

$$\hat{H}_D(\xi, \eta, \phi) = \begin{pmatrix} \hat{V} & \hat{\mathbf{L}}^\dagger \\ \hat{\mathbf{L}} & \hat{V} - 2c^2 \end{pmatrix}, \quad \text{und } \hat{\mathbf{L}}(\xi, \eta, \phi) = -i c \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma} & \hat{\Sigma}_+ \\ \hat{\Sigma}_- & -\hat{\Sigma} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

wobei die Operatoren Σ, Σ_\mp in Gl. (A.19, A.20) definiert sind. \hat{V} ist das Potential, c die Lichtgeschwindigkeit und $2c^2$ die Ruheenergie des Elektrons in *a.u.* Der Übergang zu den (s, t) -Koordinaten ergibt die folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_D | \Psi \rangle &= 2\pi \langle \Phi(s, t) | \hat{H}_D(s, t) | \Phi(s, t) \rangle \\ &= 2\pi \langle \Phi(s, t) | \begin{pmatrix} \hat{V}(s, t) & 0 & \hat{\Pi}^-(s, t) & \hat{\Pi}^+(s, t) \\ 0 & \hat{V}(s, t) & \hat{\Pi}^-(s, t) & -\hat{\Pi}^+(s, t) \\ \hat{\Pi}^+(s, t) & \hat{\Pi}^+(s, t) & \hat{V}(s, t) - 2c^2 & 0 \\ \hat{\Pi}^-(s, t) & -\hat{\Pi}^-(s, t) & 0 & \hat{V}(s, t) - 2c^2 \end{pmatrix} | \Phi(s, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

Wobei $\Phi^T = (\phi_1(s, t), \phi_2(s, t), \phi_3(s, t), \phi_4(s, t)) = (\Phi^+(s, t), \Phi^-(s, t))$ der radiale (reelle) Anteil der Wellenfunktion ist, nachdem durch den Ansatz

$$\Psi^T = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) = \left(\phi_1 \cdot e^{i(j_z - \frac{1}{2})\phi}, \phi_2 \cdot e^{i(j_z + \frac{1}{2})\phi}, i\phi_3 \cdot e^{i(j_z - \frac{1}{2})\phi}, i\phi_4 \cdot e^{i(j_z + \frac{1}{2})\phi} \right) \quad (3.10)$$

der Winkelanteil abgespalten wurde. j_z ist die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses J . Der imaginäre Anteil in Gl. (3.9) verschwindet bei der Multiplikation von beiden Seiten mit Ψ bzw. Ψ^\dagger . Das Symbol „ \leftarrow “ bedeutet, dass der Operator nach links angewandt werden muss. In Gl. (3.9) müssen ein Teil der Operatoren nach rechts und die vier rechts oben nach links wirken. Das wird aber ersetzt dadurch, dass man die vier Operatoren links unten auch rechts oben einsetzt und nach rechts wirken lässt. Dahinter steht die Annahme, dass $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}^\dagger$ sei, obwohl dies nicht in unserem Fall ist (siehe Abschnitt 1.1.2). Dies wurde aber bisher stets vernachlässigt (Ref. [6, 7]) und die Variation in der schwachen Formulierung führt automatisch zur notwendigen Symmetrisierung. Tatsächlich fanden wir, dass der Fehler von der Größenordnung des Approximationsfehlers ist und mit der

¹Wir benutzen einfachheitshalber die Einstein'sche Summenkonvention, siehe Kap. 0 Einleitung

Punktzahl ($N \rightarrow \infty$) ebenfalls gegen Null geht. Allerdings haben wir das Konvergenzverhalten dieses Fehlers nicht untersucht.

Die anderen Operatoren können wie folgt definiert werden (siehe Anhang A):

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}(s, t) &= C'_1 \frac{\partial}{\partial s} + C'_4 \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{\Pi}^\mp(s, t) &= C'_2 \frac{\partial}{\partial s} + C'_3 \frac{\partial}{\partial t} \mp C'_5 (m \mp \frac{1}{2})\end{aligned}\quad (3.11)$$

Die Koeffizienten $C'_i, i = 1 \dots 5$ Ref. [6, 7] sind im Anhang A gegeben.

3.2.1 Der 2-Spinor Fall

Im 2-Spinor Fall ist der Operator anders als im 4-Spinor Fall und somit ändern sich die Koeffizienten beim Übergang zu den (s, t) Koordinaten. Sie lassen sich aber auf die gleiche Art und Weise herleiten, da der Ausgangspunkt der Operator

$$\hat{\mathbf{L}}(\xi, \eta, \varphi) = -i c \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla = \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}(\xi, \eta, \varphi) & \hat{\Sigma}_+(\xi, \eta, \varphi) \\ \hat{\Sigma}_-(\xi, \eta, \varphi) & -\hat{\Sigma}(\xi, \eta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

ist, wobei die Operatoren $\hat{\Sigma}$ im Abschnitt A.1 definiert sind. In der G. (1.21) wird der Nenner $(E_i - V + 2mc^2)$ aber festgehalten und nicht variiert, da man davon ausgeht, daß man SCF-iteriert, d. h. für jede Iteration das Potential als festes Potential angenommen werden kann. Damit bleibt der Operator $\hat{\mathbf{L}}^\dagger \hat{\mathbf{L}}$ zu berechnen, (A.19, A.20) es ergibt sich:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{\mathbf{T}}_M^+ | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \frac{\hat{\mathbf{L}}^\dagger \hat{\mathbf{L}}}{g(E)} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{1}{g(E)} \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^\dagger & \hat{\Sigma}_+^\dagger \\ \hat{\Sigma}_+^\dagger & -\hat{\Sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\Sigma} & \hat{\Sigma}_+ \\ \hat{\Sigma}_- & -\hat{\Sigma} \end{pmatrix} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \frac{1}{g(E)} \begin{pmatrix} \hat{\Sigma}^\dagger \hat{\Sigma} + \hat{\Sigma}_+^\dagger \hat{\Sigma}_- & \hat{\Sigma}^\dagger \hat{\Sigma}_+ - \hat{\Sigma}_+^\dagger \hat{\Sigma} \\ \hat{\Sigma}_+^\dagger \hat{\Sigma} - \hat{\Sigma}^\dagger \hat{\Sigma}_- & \hat{\Sigma}_+^\dagger \hat{\Sigma}_+ + \hat{\Sigma}^\dagger \hat{\Sigma} \end{pmatrix} | \Psi \rangle \\ &= 2\pi \langle \Phi(s, t) | \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{P}}_{11}(s, t) & \hat{\mathcal{P}}_{12}(s, t) \\ \hat{\mathcal{P}}_{21}(s, t) & \hat{\mathcal{P}}_{22}(s, t) \end{pmatrix} | \Phi(s, t) \rangle\end{aligned}$$

Die Operatoren $\mathcal{P}_{ij}(s, t)$ lassen sich in der folgenden Form schreiben:

$$\hat{\mathcal{P}}_{11} = \frac{1}{g(E)} (\hat{\Pi}^-(s, t) \hat{\Pi}(s, t) + \hat{\Pi}^+(s, t) \hat{\Pi}(s, t)) \quad (3.13)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} = \frac{1}{g(E)} (\hat{\Pi}^-(s, t) \hat{\Pi}^-(s, t) - \hat{\Pi}^+(s, t) \hat{\Pi}(s, t)) \quad (3.14)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{21} = \frac{1}{g(E)} (\hat{\Pi}^-(s, t) \hat{\Pi}(s, t) - \hat{\Pi}^+(s, t) \hat{\Pi}^+(s, t)) \quad (3.15)$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{22} = \frac{1}{g(E)} (\hat{\Pi}^-(s, t) \hat{\Pi}^-(s, t) + \hat{\Pi}^+(s, t) \hat{\Pi}(s, t)) \quad (3.16)$$

Ähnlich wie in Gl. (3.9) verschwindet hier der imaginäre Anteil von Ψ . Der Übergang zu den (s, t) -Koordinaten ist wie zuvor entsprechend Anhang A, weil die Vorfaktoren, d. h. die Koeffizienten in

$(\xi(s), \eta(t))$, als Funktionen in $f(\xi(s), \eta(t))$ bereits berechnet wurden, und die Operatoren $\hat{\Pi}, \hat{\Pi}_{\mp}$ haben nunmehr dieselbe Form (bis auf den Faktor $\sqrt{C_6}$) wie im 4-Spinor Fall (Gl. (3.11)),

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}(s, t) &= C_1'' \frac{\partial}{\partial s} + C_4'' \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{\Pi}_{\mp}(s, t) &= C_2'' \frac{\partial}{\partial s} + C_3'' \frac{\partial}{\partial t} \mp C_5'' \left(m \mp \frac{1}{2}\right)\end{aligned}\quad (3.17)$$

$$C_i'' = C_i \cdot \sqrt{C_6} = \sqrt{\frac{C_i'^2}{C_6}}, \quad i = 1, 5 \quad (3.18)$$

$C_i'' = i = 1, 5$ unterscheiden sich von $C_i' = C_i \cdot C_6, i = 1, 5$ im 4-Spinor Fall (3.11), weil hier die $\hat{\Pi}$ Operatoren in quadratischer oder Produkt Form auftreten, d. h. der Koeffizient für das Volumenelement C_6 muss in $\sqrt{C_6}$ Form vorkommen. Der Koeffizient für das Volumenelement bleibt natürlich derselbe, und die $C_i, i = 1, 6$ sind dieselben, die im Anhang **A** gegeben sind.

3.3 FEM-Matrixdarstellung und Matrixelemente

Ausgangspunkt für die numerische FEM-Behandlung quantenmechanischer Systeme in dieser Arbeit ist das Funktional (1.5) bzw. das Min-Max-Energiefunktional (1.21) im 2-Spinor Fall. Dabei wird im 4-Spinor Fall das Funktional :

$$\begin{aligned}F &= \langle \psi_i(s, t) | \hat{H}_D(s, t) - \varepsilon_i | \psi_i(s, t) \rangle \\ &= \int \int \phi_i^1 \{ \hat{\Pi} \phi_i^3 + \hat{\Pi}^+ \phi_i^4 + (V - \varepsilon_i) \phi_i^1 \} \\ &\quad + \phi_i^2 \{ \hat{\Pi}^- \phi_i^3 - \hat{\Pi} \phi_i^4 + (V - \varepsilon_i) \phi_i^2 \} \\ &\quad - \phi_i^3 \{ \hat{\Pi} \phi_i^1 + \hat{\Pi}^+ \phi_i^2 - (V - 2c^2 - \varepsilon_i) \phi_i^3 \} \\ &\quad - \phi_i^4 \{ \hat{\Pi}^- \phi_i^1 - \hat{\Pi} \phi_i^2 - (V - 2c^2 - \varepsilon_i) \phi_i^4 \}\end{aligned}\quad (3.19)$$

variiert, wobei $\Phi^T = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$ in Gl. (3.10) und die Operatoren $\hat{\Pi}$ in Gl. (3.11) gegeben sind. Die Variation kann in jedem Element ausgeführt werden:

$$\int_{\Omega} \sum_{e=1}^Q = \sum_{e=1}^Q \int_{\Omega}$$

Q ist die Gesamtzahl der Elemente, und Ω ist das Gesamtgebiet, welches stets endlich gewählt wird, aber so groß, dass der Abschneidefehler hinreichend klein ist (siehe 4.1). Durch die FEM Approximation der Wellenfunktion (siehe 3.1) wird F eine Funktion der d_i^k , wobei i der Koeffizientenindex und k der Index der k -ten Komponente ist. Die stationären Punkte berechnen sich aus

$$\frac{\partial F}{\partial d_i^k} \stackrel{!}{=} 0$$

Es ergeben sich folgende Matrixelemente bzw. FEM-Matrixdarstellung des Operators H_D , wobei hier für die Gitterpunkte die Indizes n, m benutzt werden:

$$H_{nm}^{kk} = \sum_m \int 2G^k N_n^e V G^k N_m^e ds dt \quad \text{für } k=1,2 \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}
H_{nm}^{kk} &= \sum_m \int 2G^k N_n^e (V - 2c^2) G^k N_m^e dsdt \text{ für } k=3,4 \\
S_{nm}^{kk} &= \varepsilon_i \sum_m \int 2G^k N_n^e G^k N_m^e dsdt
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Dabei gelten die folgenden Symmetrierelationen:

$$S_{nm}^{11} = S_{nm}^{33} \text{ und } S_{nm}^{22} = S_{nm}^{44}$$

$$H_{nm}^{13} = \sum_m \int (G^1 N_n^e \hat{\Pi} G^3 N_m^e - G^3 N_n^e \hat{\Pi} G^1 N_m^e) dsdt \tag{3.23}$$

$$H_{nm}^{31} = -H_{nm}^{13}$$

$$H_{nm}^{14} = \sum_m \int (G^1 N_n^e \hat{\Pi}^+ G^4 N_m^e - G^4 N_n^e \hat{\Pi}^- G^1 N_m^e) dsdt \tag{3.24}$$

$$H_{nm}^{41} = -H_{nm}^{14}$$

$$H_{nm}^{23} = \sum_m \int (G^2 N_n^e \hat{\Pi}^- G^3 N_m^e - G^3 N_n^e \hat{\Pi}^+ G^2 N_m^e) dsdt \tag{3.25}$$

$$H_{nm}^{32} = -H_{nm}^{23}$$

$$H_{nm}^{24} = \sum_m \int (G^2 N_n^e \hat{\Pi} G^4 N_m^e - G^4 N_n^e \hat{\Pi} G^2 N_m^e) dsdt \tag{3.26}$$

$$H_{nm}^{42} = -H_{nm}^{24}$$

$$\underline{\underline{\mathbf{H}}}_{nm} = \begin{pmatrix} H_{nm}^{11} & 0 & H_{nm}^{13} & H_{nm}^{14} \\ 0 & H_{nm}^{22} & H_{nm}^{23} & -H_{nm}^{24} \\ H_{nm}^{13} & H_{nm}^{23} & H_{nm}^{33} & 0 \\ H_{nm}^{14} & -H_{nm}^{24} & 0 & H_{nm}^{44} \end{pmatrix} \tag{3.27}$$

Und die folgende Überlappmatrix:

$$\underline{\underline{\mathbf{S}}}_{nm} = \begin{pmatrix} S_{nm}^{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_{nm}^{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{nm}^{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{nm}^{22} \end{pmatrix} \tag{3.28}$$

Das zu lösende Gleichungssystem lässt sich in der Form:

$$(\underline{\underline{\mathbf{H}}} - \varepsilon_i \underline{\underline{\mathbf{S}}}) \cdot \underline{\mathbf{d}}_i = \underline{\mathbf{0}} \tag{3.29}$$

schreiben, mit $\underline{\mathbf{d}}_i = (d_{i,1}, \dots, d_{i,q}, \dots, d_{i,4N})^T$, wobei $q, q = 1, \dots, 4N$ ein laufender Index ist und sich bezieht auf die beiden Indizes k und n , $k = 1, 4$ der Index für die Komponenten der Wellenfunktion, und $n = 1..N$ der Gitterpunktzahlindex. N ist die Anzahl der Gitterpunkte.

Bemerkung:

In der Dirac-Fock-Slater Näherung ist V das Gesamtpotential und setzt sich aus dem Kernpotential, dem Coulombpotential und dem Austauschpotential zusammen, $V = V_k + V^C + V_\alpha^X + V_{nuc}$. Die Matrix Elemente ändern sich entsprechend.

3.3.1 2-Spinor Fall

Im 2-Spinor Fall wird das Energiefunktional (1.21) zugrundegelegt:

$$\begin{aligned}
 F^+ &= \langle \boldsymbol{\psi}_{+,i}(s,t) | \hat{T}_M^+ + V - \varepsilon_i | \boldsymbol{\psi}_{+,i}(s,t) \rangle = \langle \boldsymbol{\psi}_{+,i}(s,t) | \frac{\hat{L}^\dagger \hat{L}}{g(E)} + V - \varepsilon_i | \boldsymbol{\psi}_{+,i}(s,t) \rangle \\
 &= \int \int \phi_i^1 \{ \hat{\mathcal{P}}_{11} + (V - \varepsilon_i) \} \phi_i^1 + \phi_i^1 \hat{\mathcal{P}}_{12} \phi_i^2 \\
 &\quad + \phi_i^2 \{ \hat{\mathcal{P}}_{22} + (V - \varepsilon_i) \} \phi_i^2 + \phi_i^2 \hat{\mathcal{P}}_{21} \phi_i^1
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

wobei $g(\varepsilon_i) = \varepsilon_i - V + 2c^2$, $\Phi^T = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)$ in Gl. (3.10) und die Operatoren \mathcal{P}_{ij} in (3.13-3.16) gegeben sind.

Nun wird F^+ variiert, wobei die Variation in jedem Element durchgeführt werden kann:

$$\int_{\Omega} \sum_{e=1}^Q = \sum_{e=1}^Q \int_{\Omega}$$

Q ist die Gesamtzahl der Elemente und wie schon erwähnt, wird $g(E)$ bei der Variation festgehalten, da in der SCF-Iteration das Potential während einer Iteration als festes Potential angenommen werden kann. Nach FEM Approximation wird F^+ eine Funktion der d_i^k . Deren extremale Punkte erhält man mit der Variationsvorschrift

$$\frac{\partial F^+}{\partial d_i^k} \stackrel{!}{=} 0,$$

wobei d_i^k die unbekanntenen Koeffizienten der Wellenfunktion (siehe 3.1) sind, i ist der Koeffizientenindex, und k der Index der k -ten Komponente. Die Matrixelemente und die FEM-Matrixdarstellung lassen sich ähnlich zum 4-Spinor Fall erstellen (n, m Indizes für die Gitterpunkte):

$$\begin{aligned}
 H_{nm}^{+11} &= \sum_m 2 \int \{ G^1 N_n^e (\hat{\mathcal{P}}_{11} + V) G^1 N_m^e \} ds dt \\
 H_{nm}^{+12} &= \sum_m \int G^1 N_n^e \hat{\mathcal{P}}_{12} G^2 N_m^e ds dt \\
 H_{nm}^{+21} &= \sum_m \int G^2 N_n^e \hat{\mathcal{P}}_{21} G^1 N_m^e ds dt \\
 H_{nm}^{+22} &= \sum_m 2 \int \{ G^2 N_n^e (\hat{\mathcal{P}}_{22} + V) G^2 N_m^e \} ds dt
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

$$S_{nm}^{kk} = \sum_m 2 \int \{ G^k N_n^e G^k N_m^e \} ds dt ; \quad k = 1, 2 \tag{3.33}$$

Mit den Matrizen:

$$\underline{\underline{H}}_{nm}^+ = \begin{pmatrix} H_{nm}^{+11} & H_{nm}^{+12} \\ H_{nm}^{+21} & H_{nm}^{+22} \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{S}}_{nm}^+ = \begin{pmatrix} S_{nm}^{11} & 0 \\ 0 & S_{nm}^{22} \end{pmatrix} \tag{3.34}$$

lässt sich das zu lösende Gleichungssystem in der Form:

$$(\underline{\underline{H}}_{\mathbf{M}}^+ - \varepsilon_i \underline{\underline{S}}_{\mathbf{M}}^+) \cdot \underline{\underline{d}}_i = \underline{\underline{0}} \tag{3.35}$$

schreiben, mit $\underline{\underline{d}}_i = (d_{i,1}, \dots, d_{i,q}, \dots, d_{i,2N})^T$, wobei $q, q = 1, \dots, 2N$ ein laufender Index ist, der sich aus dem Index k , wobei $k = 1, 2$ die beiden Komponenten der Wellenfunktion bezeichnet, und $n, n = 1..N$ dem Gitterpunktzahlindex zusammensetzt. N ist die Anzahl der Gitterpunkte.

Bemerkung:

Der Vergleich zwischen Gl. (3.34) und Gl. (3.27, 3.28) zeigt unmittelbar, dass in (3.34) nur noch ein Drittel der Matrix-Elemente im 2-Spinor Fall im Vergleich zum 4-Spinor Fall zu berechnen sind. Und dass sich die Dimension der Matrix \underline{H}_M^+ , Gl. (3.35), im FEM-Punktraum im 2-Spinor Fall um den Faktor 4 ($dim_2 = 2N \times 2N$) im Vergleich zum 4-Spinor Fall (3.29), ($dim_1 = 4N \times 4N$) reduziert hat². Da der Aufwand in FEM bei der Lösung des Gleichungssystems durch inverse Vektor-Iteration proportional zu N^2 (N die Gitterpunktzahl) ist, stellt dies im 2-Spinor-Programm einen großen Schritt zur Verbesserung des Aufwands³ der FEM dar, zusätzlich zur Verbesserung der Berechnungen aufgrund der besseren Approximations Eigenschaften des neuen (zweiter Ordnung Differential-) Operators $T_M^+ = \frac{\hat{L}^\dagger \hat{L}}{g(E)}$, welcher Ähnlichkeit mit dem Schrödinger-Operator hat, im Gegensatz zum Dirac-Operator im 4-Spinor Fall.

3.4 Berechnung der Potentiale

Bei der numerischen Lösung des Eigenwertproblems für quantenmechanische Systeme (4-Spinor und 2-Spinor Dirac-Gl. bzw. Schrödinger-Gl. im nichtrelativistischen Fall) gehört zum Standart des Programms die Bestimmung des elektronischen Coulomb Potentials der elektronischen Dichte mittels der Poisson-Gleichung.

Die Gesamtdichte eines System ist durch⁴

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi^\dagger(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = n_i \rho_i(\mathbf{r}) = n_i (\psi_i^{k*}(\mathbf{r}) \cdot \psi_i^k(\mathbf{r})) \quad (3.36)$$

gegeben, wobei $n_i = 1 \dots N_{occ}$ die Besetzungszahl des i -ten Orbitals ist, und N_{occ} die Anzahl aller besetzten Orbitale. Der Index $k = 1 \dots 4$ läuft über alle vier Spinor Komponenten. Hat man die Dichte ermittelt, so kann man das elektronische Coulomb Potential mit Hilfe der Poisson-Gl.:

$$\Delta V^C(r) = -4\pi \rho(r) \quad (3.37)$$

berechnen. Diese Prozedur läuft im relativistischen Fall genauso wie im nichtrelativistischen Fall Ref. [8, 7, 6]. Gl. (3.37) wird nicht direkt gelöst, sondern ein äquivalentes Funktional wird verwendet, das mit FEM gelöst wird. Die Axialsymmetrie in zweiatomigen Molekülen wird hier auch ausgenutzt, um das Funktional in den neuen Koordinaten (ξ, η) , bzw. in den Koordinaten (s, t) zu berechnen:

$$F_P = \int \int \{ 4\pi \rho V^C - K_1 \left(\frac{\partial V^C}{\partial s} \right) - K_2 \left(\frac{\partial V^C}{\partial t} \right) \} C_6 ds dt \quad (3.38)$$

²Allerdings ist zu beachten, dass die Matrizen Bandstruktur haben und aufgrund der Symmetrie nur die oberen Dreiecke (oberes Band) der Matrix in den beiden Fällen 2-Spinor und 4-Spinor berechnet werden.

³Man muss an dieser Stelle auch sagen, dass ein zusätzlicher Aufwand in der Dirac-Fock-Slater Näherung für das 2-Spinor-Programm erforderlich ist, da die Matrixelemente der kinetischen Energie in jeder SCF-Iteration aktualisiert werden müssen, weil sie den Faktor $\frac{1}{g(E)}$, $g(E) = E - V + 2c^2$ enthalten, was im 4-Spinor Fall nicht erforderlich ist. Diese geht aber nur in die Berechnung der Matrixelemente ein und ist keine großer Nachteil für den 2-Spinor Fall.

⁴siehe Fußnote 1

wobei C_6 der Koeffizient des Volumenelements (A.23) ist. Die Koeffizienten K_i sind wie folgt definiert:

$$K_1 = B_1 \left(\frac{d\xi}{ds} \right)^{-2}, \quad K_2 = B_2 \left(\frac{d\eta}{dt} \right)^{-2}, \quad \text{mit} \quad B_i = \frac{1}{2} \frac{B_{jj} B_{kk}}{B_{ii}} \epsilon_{ijk} \quad (3.39)$$

Die $i, j, k = 1, 2, 3$ sind zyklisch permutierende Indizes des ϵ_{ijk} , der bekannten Erweiterung des Kroneker Delta δ , (siehe Gl. (A.14))

Das FEM-Integrationsgebiet ist wie in der Eigenwertgleichung in dieselben Elemente unterteilt:

$$F_P = \sum_{e=1}^{N_E} F_e(V_e^C)$$

in jedem Element sind die V^C nach der Formfunktionen N^e (3.2,3.3) entwickelt (approximiert).

$$V_e^C(s, t) = G_p(s, t) \sum_{i=1}^{n_e} f_i^e N_i^e(s, t) \quad (3.40)$$

wobei n_e die Anzahl der Gitterpunkte im Element e , f_i^e Koeffizienten und N_i^e die Formfunktionen im Element e am Punkt i sind. $G_p(s, t)$ sind globale Funktionen für das Potential und es hat sich gezeigt, daß $G_p(s, t) = 1$ eine gute Wahl ist. Setzt man die Approximation (3.4) in (3.38) ein und variiert nach den Koeffizienten f_i , so erhält man die FEM-Matrixdarstellung des Potentials und ein zur Piosson-Gl. äquivalentes Gleichungssystem:

$$\underline{\underline{D}} \underline{f} = \underline{d} \quad (3.41)$$

Die Matricelemente (im FEM-Raum) und das Vektorelement d_m sind durch:

$$D_{nm} = - \int \int K_\mu \frac{\partial F_n(u)}{(\partial u_\mu)^2} \frac{\partial F_m(u)}{\partial u_\mu} C_6 du, \quad \text{und} \quad d_m = - \int \int 4\pi \rho(u) F_m(u) C_6 du \quad (3.42)$$

gegeben, wobei wir auch hier die Einstein'sche Konvention mit $\mu = 1, 2$ verwendet, und $u_1 = s$, $u_2 = t$, $u = (s, t)$, $du = du_1 du_2 = ds dt$ eingesetzt haben. Die Funktionen $F_n = V_e^C(s_n, t_n)$ (bzw. F_m) und ihre Ableitungen können mit Hilfe von Gl. (3.40) bestimmt werden. Mit $G_p(u) = 1$ ergeben sich:

$$F_n = N_n^e(u), \quad \text{und} \quad \frac{\partial F_n(u)}{\partial u_\mu} = \frac{\partial N_n^e(u)}{\partial u_\mu},$$

Nach der Lösung dieser Gleichung, d.h. der Bestimmung von f_i^e , erhält man das Potential. Bei der Lösung ist der innere Rand offen gehalten, und die Vorgabe des Potentials auf dem äußeren Rand wurde aus einer Multipolentwicklung bis $l = 5$ bestimmt.

Bemerkung:

Die Bestimmung des Potentials erscheint als eine leichte Aufgabe. Es wurde aber bereit im Abschnitt 2.1 deutlich gemacht, dass es zu numerischen Schwierigkeiten innerhalb des SCF-Schema kommt. Es gibt Instabilitätsprobleme, die durch die Potential-Mischung behoben werden.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 4-Spinor Eielektronensysteme, H_2^+ und Th_2^{179+}

Zunächst werde ich Ergebnisse für Einteilchensysteme vorstellen und diskutieren. Es werden die Wirkung und die Ergebnisse der neuen Koordinatentypen und die Extrapolation auf die Einteilchensenergien diskutiert. Diese werde ich zunächst im 4-Spinor Fall dann im 2-Spinor zeigen, Der Vergleich zwischen den beiden Formulierungen gehört zum Kernpunkt der Diskussion.

4.1.1 Ergebnisse der geometrischen Extrapolation

Bereits in Ref. [7, 6] wurde erkannt, dass sich der relativistische 4-Spinor anders als der nichtrel. Fall verhält und große Schwierigkeiten bei der Konvergenz bereitet, insbesondere die Singularität am Kernort, die umso stärker je relativistischer das System ist (große Kernladung Z). Es wurden daher Ko.-Tr. benutzt, die dazu dienten, die Singularität teilweise zu regularisieren und die Konvergenz zu verbessern. Diese waren recht erfolgreich aber die Verbesserung blieb hinter den Erwartungen zurück. Man konnte nur wenig gewinnen, bei Anwendung von Extrapolationsmethoden, obwohl man wusste, dass diese besser funktionieren können Ref. [27]. Der FEM-Anteil der Fehler wurde durch den singulären Anteil des Fehlers gestört, und die Extrapolation (Reduktion der Fehler) hat somit keine optimale Voraussetzung, um gut zu funktionieren. Das hat dazu geführt, dass wir eine neue Ko.-Tr. entwickelt (Absch. 2.2.1) haben, die eine Teilregularisierung der Singularität am Kernort erlaubt und dies in einer systematischen Art und Weise zu kontrollieren. Gemeinsam mit der Anwendung von Extrapolationsmethoden (Abschnitt 2.3) hat dies eine Diagnostik und breitere Untersuchung des Fehlerverhaltens ermöglicht [4].

Zuerst werde ich zeigen, wie sich die singulären Ko.-Tr. (Absch. 2.2.2) an zwei ausgewählten Beispielen verhalten. Das erste ist H_2^+ beim internuklearen Abstand $R = 2.0 a.u.$ mit Gesamtkernladung $Z = Z_1 + Z_2 = 2$ und einem Elektron. Das ist ein leichtes zweiatomiges relativistisches Eielektronensystem und bietet sich damit als ein Kandidat am Anfang der relativistischen Skala an. Das zweite ist Th_2^{179+} beim internuklearen Abstand $R = 2/90 a.u.$ mit Gesamtkernladung $Z = Z_1 + Z_2 = 180$ und einem Elektron, d. h. ein superschweres sehr stark relativistisches Eielektronensystem und bietet sich als ein guter Kandidat zur Untersuchung des relativistischen Verhaltens am oberen Ende der Skala der zweiatomigen Quasimoleküle an.

In Tabelle 4.2 präsentieren wir Berechnungen mit Werten vor und nach der geometrischen Extrapolation. Für H_2^+ mit 5.-Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 4$ (siehe Gln. 2.7), und für Th_2^{179+} mit

7.-Ordnung FEM und $\nu = 8$. Das Integrationsgebiet wurde bei H_2^+ bis $D_{max} = 26 \text{ a.u.}$ und bei Th_2^{179+} bis $D_{max} = 0.14 \text{ a.u.}$ ausgedehnt. D_{max} ist der Abstand senkrecht zur Symmetrieachse der Moleküles von einem entfernten Punkt zu der äußersten Ellipse $\xi_{max} = \text{const.}$ Diese Definition war immer in allen unseren Arbeiten und in den Arbeiten meiner Vorgänger angenommen und wurde folgendermaßen bestimmt:

Der exponentielle Abfall der Wellenfunktion wurde am Rande, d. h. im Bereich weitweg vom Kernort, so abgeschnitten, dass die Genauigkeit, d.h. der relative Fehler in der potentiellen Energie bei etwa 10^{-16} , liegt. Wir demonstrieren die Berechnung von D_{max} am H_2^+ System, dasselbe gilt dann entsprechend für andere Systeme. Für das asymptotische Verhalten können wir annehmen, dass die Wellenfunktion wasserstoffatomähnlich ist.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_n}{E_n} &= \int_{r_{max}}^{\infty} \frac{1}{r} |\Psi|^2 dr^3 / \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{1}{r} |\Psi|^2 dr^3, \quad \Psi \sim r^{n-1} e^{-\alpha r}, \alpha = \sqrt{-2E_n} \\ \delta E_n \cdot N_n &= \delta E_n \cdot \int_0^{\infty} |\Psi|^2 dr^3 = \int_{r_{max}}^{\infty} \frac{1}{r} |\Psi|^2 dr^3 \\ &= 4\pi \int_{r_{max}}^{\infty} r^{2n-1} e^{-2\sqrt{-2E_n} r} dr = 4\pi \int_{r_{max}}^{\infty} r^{2n-1} e^{-\beta r} dr \\ &\approx 4\pi r_{max}^{2n-2} \left(\frac{2n-1 + \beta \cdot r_{max}}{\beta^2} \right) e^{-\beta \cdot r_{max}} \\ \text{und} \quad \int_0^{\infty} \frac{1}{r} |\Psi|^2 dr^3 &= 2 E_n \cdot \int_0^{\infty} |\Psi|^2 dr^3 = 2 E_n N_n \end{aligned}$$

wobei N_n die Normierung des n -ten Zustands ist. Für den Grundzustand in zweiatomigen Molekülen kann man für die Wellenfunktion einen Ansatz der Form:

$$\Psi_{H_2^+}^+(r) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{(-\alpha_{H_2^+} r_1)} + e^{(-\alpha_{H_2^+} r_2)} \right)$$

nehmen¹. Und für höhere Zustände

$$\Psi_{H_2^+}(r) \approx \Psi_{He^+}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{n-1} e^{-2\alpha_{He^+} r}, \quad \alpha_{He^+} = \sqrt{2E_{He^+}} \approx \sqrt{2E_{H_2^+}}$$

Und daraus ergeben sich die Normierungen :

$$\begin{aligned} N_n &= 4\pi \int_0^{\infty} r^{2n-1} e^{-\beta r} dr = 4\pi \frac{(2n)!}{\beta^{2n+1}}, \quad \beta = \beta(E_n^{He}) \\ N_1 &\approx \frac{2 \cdot 4\pi}{\beta_{H_2^+}^3} \approx \frac{2 \cdot 4\pi}{\beta_H^3} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^3 \quad \text{und} \quad N_n = \frac{(2n)! \cdot 4\pi}{\beta^{2n+1} (E_n^{He^+})} = \frac{(2n)! \cdot 4\pi}{\beta^{2n+1} (E_n^H)} \left(\frac{1}{2} \right)^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_1}{E_1} &= \frac{(\sqrt{2})^3 \beta_H (1 + \beta_H \cdot r_{max})}{2 E_1} e^{-\beta_H \cdot r_{max}} \approx 10^{-16} \Rightarrow r_{max} \\ \frac{\delta E_n}{E_n} &\approx 8\pi \cdot \frac{(\beta r_{max})^{2n-1}}{(2n)!} e^{-\beta r_{max}} \end{aligned}$$

$$D_{max}(E_1) = r_{max}(E_1) + \frac{R}{2} \approx 16 \text{ a.u. für } H_2^+, \text{ bzw. } 0.14 \text{ a.u. für } Th_2^{179+}$$

¹Eine Alternative wäre auch der Ansatz $\psi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^u e^{-\alpha r}$, $u = \frac{Z_1 + Z_2}{2}$, siehe Ref. [32].

wobei R der Abstand zwischen den beiden Zentren ist. Für H_2^+ nehmen wir $D_{max} = 26 \text{ a.u.}$, um unsere Ergebnisse mit früheren Arbeiten kompatibel zu machen. Diese Wahl hat im H_2^+ Fall kaum Einfluss auf die Energie Werte, zumal die 4-Spinor hochgenauen Berechnungen mit sehr großen Gittern gemacht wurden; daher ist ein etwas größeres D_{max} bevorzugt. Für Th_2^{179+} nehmen wir $D_{max} = 0.14$. Diese Wahl ist in Ordnung unter Berücksichtigung der relativistischen Kontraktion, und ist auch kompatibel mit früheren Arbeiten. In Tab. 4.1, 4.2 sieht man deutlich, dass die

Iteration	Direkt berechn. Werte	Extrapol. Werte
5	-9504.88054630708	-9504.880782465221
10	-9504.88078115478	-9504.880782474423
15	-9504.88078246705	-9504.880782474429
20	-9504.88078247438	-9504.880782474427
41	-9504.88078247444	-9504.8807824744272

Tabelle 4.1: Th_2^{179+} , direkt berechnete (2. Spalte) und geometrisch extrapolierte Werte über Iterationsschritte ($i \rightarrow \infty$) (3. Spalte), $R = \frac{2}{90}$, $D_{max} = 0.14 \text{ a.u.}$, 5-Ord. FEM, 441 Punkte, Ko.-Tr. $\nu = 2$

i	H_2^+		Th_2^{179+}	
	$\varepsilon_{1(1/2)g}^D$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^\infty^G$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^D$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^\infty^G$
5	-1.10264158052097	-1.10264158102997	-9504.75674707416	-9504.75674694565
7	-1.10264158086768	-1.10264158103047	-9504.75674696198	-9504.75674694595
9	-1.10264158097873	-1.10264158103105	-9504.75674694783	-9504.75674694615
11	-1.10264158101426	-1.10264158103099		

Tabelle 4.2: Direkt berechnete und geometrisch extrapolierte Werte, 4-Spinor $1(1/2)g$ Energien. Für H_2^+ sind mit 6561 Punkte 5.-Ord. $\nu = 4$ (siehe Gln. (2.7)) bei $R = 2 \text{ a.u.}$, $D_{max} = 26 \text{ a.u.}$, und für Th_2^{179+} sind mit 7225 Punkte 7.-Ord., $\nu = 8$, $R = \frac{2}{90} \text{ a.u.}$, $D_{max} = 0.14 \text{ a.u.}$, berechnet. ^D Direct berechneten Werte. ^G geometrisch extrapolierte Werte über Iterationsschritte i ($i \rightarrow \infty$).

geom. Extrapol. eine gute Methode ist, den Wert zu erhalten, zu dem man mit vielen Iterationen konvergiert. Das ist nicht überraschend, denn das Iterieren ist wie schon in Abschnitt 2.3 erwähnt, eine Fixpunkt-Prozedur $X_n = F(X_{n-1})$ und erzeugt damit eine Folge $\{\sigma_n\}_n$, die einer speziellen geometrischen Entwicklung gehorcht. Dass die Folge $\{\sigma_n\}_n$ aus unseren Berechnungen einen systematischen Fehler enthält, der durch Extrapolation reduziert wird, sieht man leicht in der Abb. 4.1. Dort haben wir den Logarithmus des relativen Fehlers $\log\left(\frac{\Delta\varepsilon(i)}{\varepsilon_G^\infty}\right)$ gegen die Iterationszahl i für die beiden Systeme H_2^+ und Th_2^{179+} für verschiedene Gitter aufgetragen, wobei $\Delta\varepsilon(i) = \varepsilon(i) - \varepsilon_G^\infty$, $\varepsilon(i)$ der Wert in der i -ten Iteration und ε_G^∞ der geom. extrapolierten Wert ist (siehe Tab. 4.3, 4.4). Dies zeigt unmittelbar einen systematischen Fehler, der einem Exponentialgesetz gehorcht,

$$\varepsilon(i) = \varepsilon_G^\infty + C \cdot \lambda_i^q$$

(genauer siehe Gl. 2.11), wobei C eine Konstante ist, die möglicherweise vom Gitter abhängig ist. Diese mathematischen Überlegungen legen den Gedanken nahe, die Konvergenz zu beschleunigen,

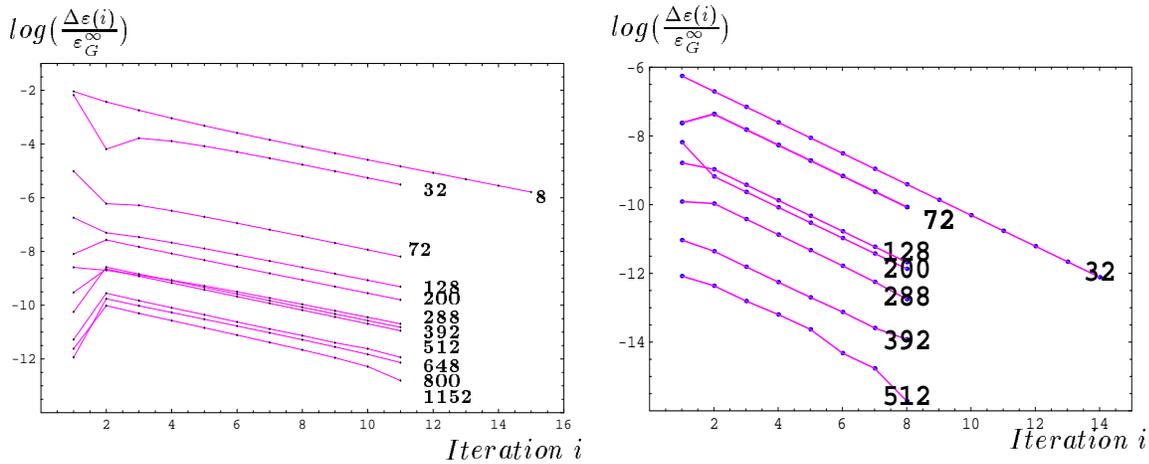


Abbildung 4.1: Der Relative Fehler als Funktion der Iteration im 4-Spinor Fall, H_2^+ (links) und Th_2^{179+} (recht). An der Vertikalachse ist $\log(\frac{\Delta\varepsilon(i)}{\varepsilon_G^\infty})$ aufgetragen, der relative Fehler in der i -Iteration, und an der Horizontalachse die Iterationszahl i . Die H_2^+ Werte sind mit 5.-Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 4$, und die Th_2^{179+} mit 7.-Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 8$ gerechnet, neben den Linien ist die Elementzahl der jeweiligen Gitter angegeben. $\Delta\varepsilon(i) = \varepsilon(i) - \varepsilon_G^\infty$, wobei ε_G^∞ der geom. extrapol. Wert des jeweiligen Gitters ist, siehe Tabellen 4.3,4.4.

d.h. zu extrapolieren. In der Tab. 4.1 wurde dies gezeigt. Es wurde mit einem kleinen Gitter (mit 441 Punkten und 32 Elemente 5.-Ordnung FEM) für das System Th_2^{179+} die $\varepsilon_{1(1/2)g}$ Energie berechnet. Die Werte wurden nach 5,10,15,20,41 Iterationen extrapoliert. Schon der extrapolierte Wert bei der zehnten Iteration liefert einen Wert, der mit dem Wert nach 41 Iteration von vergleichbarer Genauigkeit ist. Die weiteren extrapolierten Werte ergeben noch genauere Werte für dieses Gitter.

Zwei repräsentative Beispiele wurden in Tab. 4.2 gezeigt. Sie zeigen, was ich in allen Berechnungen beobachtet habe, die ich bis jetzt mit FEM gemacht habe – ohne Ausnahme – allerdings ist die Güte der Extrapolation von Fall zu Fall unterschiedlich. In Tab. 4.2 im Fall H_2^+ lassen sich noch mehr genaue Stellen gewinnen, die wahrscheinlich erst durch sehr viele Iterationen zu erreichen sind. Dieser Effekt wurde nur bei Gittern mit große Punktzahl beobachtet. Sonst verhalten sich die meisten Berechnungen wie beim Th_2^{179+} in den Spalten 4/5 vom Tab. 4.2.

Auf alle Fälle liefert die geom. Extrapol. den Wert, den man sonst nur durch sehr große Anzahl von Iterationen ($i \rightarrow \infty$) bekommt. Zu bemerken ist, dass in Abb. 4.1 die Steigung der Linien gleich für alle Gitter für das jeweilige System (Gitter derselben Ordnung) ist. Der relative Fehler (vertikale Achse) ist unterschiedlich (unterschiedliche Skala) zwischen den beiden Systemen, da sie mit verschiedenen Ko.-Tr. und verschiedenen FEM-Ordnungen berechnet wurden. Außerdem sind für H_2^+ Gitter mit höherer Elementzahl als in Th_2^{179+} gezeigt. Der größere relative Fehler ($\Delta\varepsilon(i) = \varepsilon(i) - \varepsilon_G^\infty$) ist ein Hinweis auf einen besseren Extrapolationsgewinn im H_2^+ Fall, anders als man zunächst vermuten würde, dass die größere Steigung (rechts in Bild, Th_2^{179+}) den besseren Extrapolationsgewinn geben müßte. Insbesondere für große Gitter im Fall von H_2^+ , wo die Linien dicht beieinander liegen, hat man am meisten durch Extrapolation gewonnen (Vergleich Tab. 4.2,4.3), weil ε_G^∞ der Wert ist, zu dem die Werte streben. Dies ist durch Extrapolation herausgekommen, ein großer Fehler bedeutet, dass die Konvergenz stark beschleunigt, und ein großer Fehler dadurch eliminiert wurde, dies zeigten die Abbildungen.

Elemente/Punkte (N)	$\varepsilon_{1(1/2)g}$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^{\infty 1}$
32/441	-1.1026495743536	-1.10264614727131
72/961	-1.1026418094468	-1.10264180213691
128/1681	-1.1026415809214	-1.10264158404107
200/2601	-1.1026415809207	-1.10264158123017
288/3721	-1.1026415808935	-1.10264158091607
392/5041	-1.1026415810126	-1.10264158102510
512/6561	-1.1026415810142	-1.10264158103099
648/8281	-1.1026415810320	-1.10264158103327
800/10201	-1.10264158103270	-1.102641581033498
968/12321	-1.10264158103164	-1.102641581033555
extrapol. Wert ²		-1.102641581033580
Ref. [7] ³		-1.10264158103360

Tabelle 4.3: 4-Spinor $1(1/2)g$ Energien für H_2^+ bei $R = 2$, $D_{max} = 26$ a.u., $\nu = 4, 5$ -Ord. FEM. Alle Werte in a.u. ¹ geometrisch extrapolierte Werte über Iterationschritte ($i \rightarrow \infty$). ² Logarithmisch extrapoliertes Wert über die effektive Gitterpunktzahl ($N^* \rightarrow \infty$) bzw. N_e die Anzahl der Elemente (siehe Abschnitt 4.1.2), ³ Ref. [7]

Elemente/Punkte (N)	$\varepsilon_{1(1/2)g}$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^{\infty 1}$
32 / 841	-9504.8244669286	-9504.782446700228
72 / 1849	-9504.7566906673	-9504.75696913949
128 / 3249	-9504.7567523556	-9504.75675234274
200 / 5041	-9504.7567471712	-9504.75674715109
288 / 7225	-9504.7567469478	-9504.75674694615
392 / 9801	-9504.756746926377	-9504.75674692625
512 / 12769	-9504.756746923551	-9504.75674692355
extrapol. Wert ²		-9504.7567469229

Tabelle 4.4: 4-Spinor $1(1/2)g$ Energien für Th_2^{179+} bei $R = \frac{2}{90}$, $D_{max} = 0.14$ a.u., $\nu = 8, 7$ -Ord. FEM. Alle Werte in a.u., ^{1,2} siehe Tabelle 4.3.

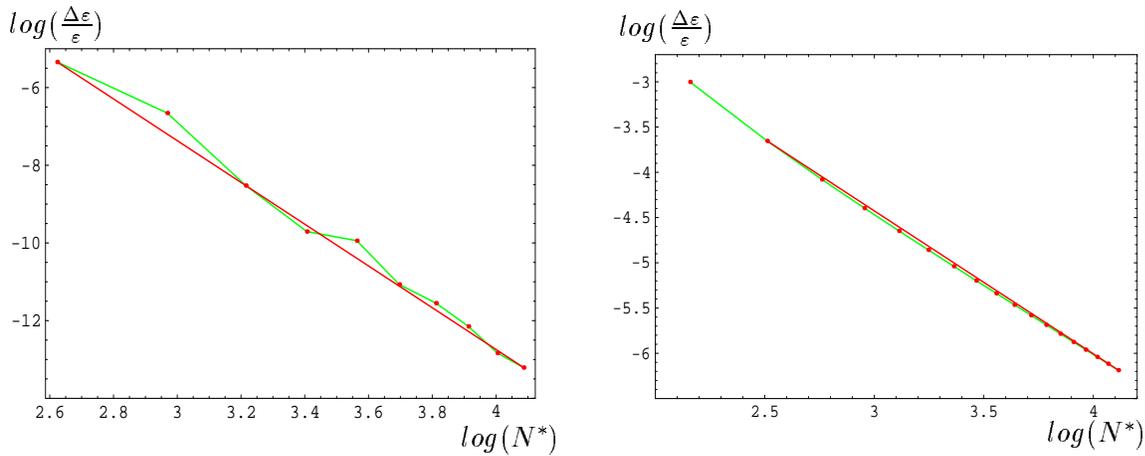


Abbildung 4.2: Logarithmische Darstellung des relativen Fehlers in Abhängigkeit von der Gitterpunktzahl, $\log(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon})$ vs. $\log(N^*)$. Links 4-Spinor H_2^+ mit Ko.-Tr. $\nu = 4$, und 5.-Ord. FEM. Rechts 4-Spinor Th_2^{179+} mit Ko.-Tr. $\nu = 2$, und 3.-Ord. FEM. N^* ist die effektive Punktezahl des Gitters. Die Steigung der Linien gibt die Konvergenzordnung q (siehe Text in Abschn. 4.1.2).

Bei Gittern mit großer Punktzahl ist die geom. Extrapol. besonders wichtig, weil die Zeit pro Iteration viel größer ist. Man spart damit erheblich am Aufwand bzw. man erhält bessere Genauigkeit für denselben Aufwand. In den Tab. 4.3, 4.4 sind weiter geom. extrapl. Werte gegeben. Die ε_G^∞ zur Darstellung Abb. 4.1 wurden aus der Tab. 4.3, 4.4 genommen.

4.1.2 Ergebnisse der logarithmischen Extrapolation

Bis jetzt haben wir das Fehlerverhalten bezüglich der Iterationschritte behandelt und haben gezeigt, dass eine Verbesserung der Konvergenz (Konvergenzbeschleunigung der Folge) mittels geometrischer Extrapolation möglich ist. Ein anderer systematischer Fehler wurde im Abschnitt 2.1 besprochen – nämlich der Approximationsfehler durch die FEM-Polynome. Dieser Fehler, wie schon gesagt, wurde in der FEM Literatur analysiert. Er ist abhängig von der FEM-Ordnung, d.h. der Ordnung der Polynome mit denen man die Wellenfunktion des Quantensystems approximiert. Es gilt für den Fehler die Gl. (2.1).

In diesem Abschnitt werde ich zeigen, dass der FEM-Fehler durch eine rationale Entwicklung oder inverse Potenz-Entwicklung bezüglich der Gitterpunktzahl N dargestellt werden kann und damit (logarithmisch über N bzw. N^*) extrapoliert werden kann. Allerdings stand ein Hindernis im Wege, bevor wir dies erreicht konnten, nämlich die Singularität am Kernort, die in einem singulären Fehleranteil resultiert und der nicht in eine konvergente Reihe entwickelbar ist und somit der glatte Fehleranteil, der FEM-Fehler, gestört wird und nicht oder schlecht extrapoliert wird.

Man brauchte also eine singuläre Transformation, die die Singularität am Kernort teilweise regularisiert und somit die Entwicklung der glatten Fehler nicht mehr stört bzw., dass der singuläre Fehler selbst in (fast) gleicher Weise entwickelt werden kann. Es ist der Erfolg der neuen Ko.-Tr. Gln. (2.7), den singulären Anteil in gezielter und systematischer Art und Weise, je nachdem welches System man hat und wie stark die Singularität ist, zu regularisieren und damit eine genaue Analyse des Fehlerverhaltens aller Berechnungen zu erlauben. Die Abb. 4.2 zeigt das Fehlerverhalten in Abhängigkeit von der Punktzahl. Es zeigt, dass der Fehler in der Energie mit einem Gitter der

Ord./Koord.	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
1	2	2	2	2
3	3	3	3^a	3^a
5	3	5^a	5^a	5^a

Tabelle 4.5: Konvergenzordnung für 4-Spinor H_2^+ , geometrisch extrapolierte Werte sind angenommen, q wurde ähnlich wie in Abb. 4.2 bestimmt. ^a Diese Werte lassen sich nicht so genau ermitteln, etwa z. B. wie im Abb. 4.2 H_2^+ links.

Ord./Koord.	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$	$\nu = 10$
1	1.5	2	2	2	
3	1.5	3	3	3	
5	1.5	3	4.5^a	5	
7	1.5	3	4.5	6^a	7

Tabelle 4.6: Konvergenzordnung für 4-Spinor Th_2^{179+} , geometrisch extrapolierte Werte sind angenommen und nach Abb. 4.2 ermittelt, siehe Tab. 4.5

Punktzahl N und einer bestimmten FEM-Ordnung p einer Beziehung der Form:

$$\delta_q^2 = E_\infty - E_N = \frac{C}{N^q} + O(N^{-(q+1)}) \quad (4.1)$$

gehört, die ähnlich der Gl. (2.1) ist. E_∞ bezeichnet den wahren Wert ($N \rightarrow \infty$), der man mit unendlicher Punktzahl bekommt. Diese Gl. unterscheidet sich von Gl. (2.1), da q hier nicht die FEM Ordnung p ist, q ist die (effektive) Konvergenzordnung (die Steigung der Grade); sie ist entweder durch die FEM Ordnung p bestimmt, oder durch die Ko.-Tr., d. h. durch eine Potenz q_ν , die davon abhängt, in welcher Ordnung die Singularitätteil regularisiert ist. Mit anderen Worten es gilt die folgende Beziehung (Vergl. Tab. 4.5, 4.6, und siehe auch (4.3):

$$q = \begin{cases} 2p & \text{für } q_\nu \geq 2p \ \& \ p = 1, \text{ erste Ordnung-FEM, Superkonvergenz} \\ p & \text{für } q_\nu \geq p \ \& \ p > 1, \text{ höhere FEM-Ordnungen} \\ q_\nu & \text{für } q_\nu \leq p \end{cases} \quad (4.2)$$

Wobei q_ν von zwei Faktoren abhängt:

- Zum einen ist q_ν vom System abhängig, weil die Stärke der Singularität durch den globalen Term Gl. (3.5) gegeben ist (der Faktor γ), Ref. [7].
- Und zweitens ist q_ν von der Ko.-Tr. abhängig, d. h. davon wie groß ν ist, und wie weit damit die Singularität regularisiert wird. Dieses ν ist durch den führenden Term in der singulären Ko.-Tr. Gl. (2.7) gegeben.

Diese beiden Faktoren bestimmen die Größe $q_\nu = F(\nu, \gamma)$, allerdings blieb die Funktion F noch unbekannt. Unsere Ergebnisse sind in den Tab. 4.5, 4.6 dargestellt. Sie zeigen die Konvergenzordnung in den beiden untersuchten Systemen H_2^+ und Th_2^{179+} .

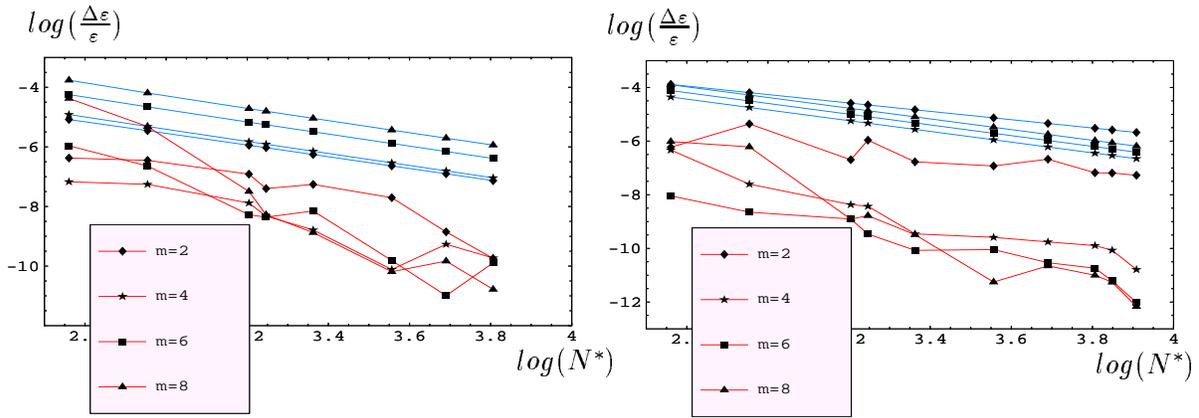


Abbildung 4.3: Geom. und log. Extrapol. Werte $\log(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon})$ vs. $\log(N^*)$, für $\nu = 2, 4, 6, 8$ mit 1.-Ord. FEM. Links 4-Spinor H_2^+ , $N_{max}^* = 6400$. Rechts 4-Spinor Th_2^{179+} , $N_{max}^* = 8100$.

Die Konvergenzordnung q (Tab. 4.5, 4.6) wurde verwendet, um die logarithmische Extrapolation durchzuführen, q die Potenz des führenden (ersten) Terms in der Entwicklungen (2.12), und (2.13), die Ergebnisse zeigen die Richtigkeit dieser Analyse wie auch in den Tab. 4.7 – 4.10 zu sehen ist (siehe auch weitere Beispiele in Ref. [4],[1]).

In der Abb. 4.3 ist graphisch das Fehlerverhalten vor und nach der log. Extrapol. für 1.-Ordnung FEM Rechnungen dargestellt. In den beiden Abbildungen (Links H_2^+ und rechts Th_2^{179+}) zeigt die obere Gruppe von Linien (die Geraden) das relative Fehlerverhalten für die geom. extrapolierten Werte mit $\nu = 2, 4, 6, 8$. Die untere Gruppe von Linien gibt das Fehlerverhalten nach der log. Extrapol. für die selben ν 's. Man entnimmt aus den Abbildungen und den Tabellen leicht, dass der Fehler um einige Ordnungen reduziert werden kann. Und die mittlere Steigung der extrapolierten Fehler größer ist (höhere Restfehlerordnung).

In Bezug auf die Tabellen und Abbildungen möchte ich folgendes anmerken:

1. Extrapolation über eine Sequenz $\{n_i, i = 1, 2, \dots\}$ ist nicht von der Sequenz selbst sondern von ihrer Skalierung abhängig, so ergibt z. B. Extrapolation über die Anzahl der Elemente von Gittern³

$$N_E = 2^3 * i^2, i = 1, 2, 3, \dots$$

das gleiche wie die Extrapolation über die effektive Gitterpunktzahl $N^* = (N_s - 1)(N_t - 1)$, weil N^* gleich wie N_E skaliert, da wir symmetrische Gitter⁴, d. h. gleiche Punktzahlen in beiden Richtungen s, t benutzen, ($N = N_s \cdot N_t = N_s^2 = N_t^2$), wobei N die Anzahl der Gitterpunkte ist.

2. In den Tabellen 4.5, 4.6 ist bemerkenswert, dass im Fall $q_\nu \geq p$ für die Konvergenzordnung gilt:

$$q = \begin{cases} 2p = 2 & \text{für } p = 1 \text{ (1.-Ordnung FEM)} \\ p & \text{für } p > 1 \end{cases} \quad (4.3)$$

²Genauer siehe Gl. 4.5

³Dies gilt für die Gitter, die wir in dieser Arbeit verwendet haben.

⁴Es gibt in diesem Fall eine direkte Beziehung zwischen den beiden $\frac{N^*}{N_E} = \frac{v^2}{2} = const$, wobei p die FEM-Ordnung ist.

Dies ist die Superkonvergenz für erster Ordnung FEM, die man in der 4-Spinor Dirac-Gl. beobachtet und die in der 2-Spinor Formulierung nicht auftritt, wie wir später sehen werden, wo für alle FEM-Ordnungen $q = p$ im Fall $q_\nu \geq p$ gilt.

3. Für schwach relativistische Systeme regularisiert $\nu = 2, 4$ die Singularität hinreichend.
4. Für stark relativistische Systeme ist für $\nu = 2$ die Konvergenz schlecht und man benötigt $\nu \geq 4$.
5. Es hat sich gezeigt, dass $\nu \geq 10$ erstens nicht nötig ist und zweitens für $\nu \geq 10$ wird die Konvergenz⁵ durch den starken Abfall gegen den Kernort ($\sim s^\nu, t^\nu$) auch gestört (siehe Gl. (1)).
6. Will man die Konvergenz durch Erhöhung der FEM-Ordnung steigern, so sollte man ν erhöhen, weil sonst der singuläre Anteil im Fehler überwiegt und der lässt sich viel schlechter als der glatte FEM-Anteil extrapolieren. Mit anderen Worten, will man die volle FEM-Ordnung p ausnutzen, muss man ν so wählen, dass $q_\nu > p = q$ gilt, siehe Gl. (4.6, 4.3).
7. Am besten wählt man, ν und p koordiniert (insbesondere für kleine Gitter). Ein großes ν hat zur Folge, dass sich eine Verdichtung der Punkte in der Nähe des Kerns im inneren Bereich ergibt bei gleichzeitiger Verdünnung der Punkte im äußeren Bereich, weg von den Kernen, wo der glatte Fehleranteil vorhanden ist. Dieser Effekt kann durch die Skalierungstransformation behoben werden (Abschnitt 2.2.3), siehe auch Ergebnisse im nächsten Abschnitt und Ref. [3]. Für große Gitter ist die Gitterpunktzahl so groß, dass dieser Effekt weniger stark ist, aber der Aufwand ist dann sehr groß und es geht darum, diesen Aufwand durch die Skalierungstransformation zu reduzieren, d. h. eine bessere Genauigkeit für kleinere Gitter zu erreichen.
8. Die rationale (Entwicklung) Extrapolation zeigt aufgrund von Punkt 6. bessere Extrapolationseigenschaften als die inverse Potenz (-Entwicklung) -Extrapolation, weil die ebenfalls singulären rationalen Funktionen singulären Problemen besonders angepaßt sind Ref. [37, 38]. Dies beobachtet man in unseren Berechnungen, weil es sich eigentlich hier um eine Extrapolation in der Nähe einer singulären Stelle (Kernort) handelt. Anders ist es in der inversen Potenz-Entwicklung, wo eine Singularität verhindert, dass die Reihe konvergiert und die Reihe kann sogar divergieren. In den normalen Fällen (wenn keine Singularität vorhanden ist) ergeben beide Entwicklungen vergleichbare Ergebnisse. Dies kann man z. B. im nichtrelativistischen Fall Ref. [27] beobachten, oder wenn der singuläre Anteil durch höhere ν weit teilregularisiert ist und dann der FEM Fehleranteil überwiegt. In der vorliegenden Arbeit wurden daher überwiegend die Werte aus der rationalen Extrapolation genommen.
9. Wenn p groß und ν groß werden, sodass beide Fehler (der singuläre und der FEM-Anteil) mindestens bis zur Ordnung $q = p$ reduziert sind, lässt sich durch die Extrapolation noch immer eine bessere Genauigkeit erreichen. Der Gewinn ist aber entsprechend klein, vergleiche Berechnungen mit 7.-Ordnung Tab. 4.10 im Fall $\nu = 8$.

⁵Es ist möglich die Koordinaten für beliebige ν zu erzeugen siehe auch Fußnote in Abschnitt 2.2.2.

10. Für die Extrapolation wurde eine Sequenz $S_q := \{q, q + 1, q + 2, \dots\}$ gewählt, wobei q die Konvergenzordnung und p die FEM-Ordnung sind (siehe Gl. (4.6)). Diese Sequenz hat in 4-Spinor Fall gut funktioniert und wurde im 4-Spinor Fall verwendet. Es wurde eine Ausnahme in 4-Spinor beobachtet: für $\nu = 2$ und 5.-Ordnung FEM in Tab.4.9 wurde die Sequenz $S_r := \{r_0, \dots, r_{n-1}\} = \{3, 5, 6, 7, 8, 9, \dots\} = \{q, p, p + 1, p + 2, \dots\}$ verwendet, wobei der erste Term $q = q_\nu = 3$ aus dem singulären Anteil und die anderen Terme aus dem glatten Anteil mit $p = 5$ kommen. Zum Auswahl dieser Sequenz und die Diskussion über Extrapolationssequenzen und ein Vergleich zum 2-Spinor Fall wird noch ausführlicher in Abschnitt 4.2.1 gemacht.

4.1.3 Ergebnisse der Skalierungstransformation

Wir haben in den letzten beiden Abschnitten gesehen, dass eine Verbesserung der Ergebnisse durch Extrapolation kombiniert mit neuen Ko.-Tr. Typen, die den singulären Anteil in geeigneter Form regularisieren, erreicht werden kann. Allerdings, wie schon erwähnt (Absch. 4.1.2 Bemrk. 7), die neuen Ko.-Tr. haben für groß ν einen negativen Nebeneffekt: Sie verdichten die Punkte (Elemente) in der Nähe der singulären Stelle (am Kernort) und verdünnen sie im äußeren Bereich, wo der FEM Fehleranteil überwiegt. Dieser Effekt hat ein größeres Gewicht in kleinen Gittern und ist auch wichtig, wenn man die höher (angeregten) Zustände berechnet, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Zustände im kernfernen Bereich viel größer ist als im kernnahen Bereich. Die Skalierungstransformation (siehe Absch. 2.2.3) reduziert diesen Effekt, indem die Verdünnung der Punkte im kernfernen Bereich verringert wird; sie bleibt aber im kernnahen Bereich linear, sodass die Teilregularisierung des singulären Anteils nicht gestört wird Ref. [4, 3].

Tab. 4.11 zeigt einige Ergebnisse mit verschiedenen Werten des Parameters b_1 und $\nu = 8, 10$ für den Grundzustand. Es wird auch die relative Genauigkeit bezüglich des genauen Wertes des Grundzustandes in Th_2^{179+} angegeben. Die Ergebnisse in der Tabelle sind wie alle unsere Ergebnisse erst geometrisch über die Iterationszahl ($i \rightarrow \infty$) dann über $N^* \rightarrow \infty$ bzw. $N_E \rightarrow \infty$ logarithm. extrapoliert. Die Werte wurden mit verschiedenen FEM Ordnungen (in der ersten Spalte gegeben) und für große $\nu = 8, 10$ berechnet, da die Skalierungstr. keine Bedeutung für kleine ν hat und höhere ν sinnvoller Weise mit einer höheren FEM-Ordnung kombiniert werden (siehe Absch. 4.1.2).

Die Werte des freien Parameters b_1 in der Tabelle 4.11 sind so gewählt, dass sie optimale Ergebnisse ergeben. Dieses Optimum ist durch ein flaches Maximum bzw. einen Wendepunkt in $(\varepsilon(b_1))$ gekennzeichnet. Die Tabelle zeigt, dass man eine höhere Genauigkeit mit Hilfe der Skalierungstr. erzielt; es ist auch deutlich zu sehen, dass man für $\nu = 8$ ein besseres Ergebnis als für $\nu = 10$ erhält. Eine zu hohe Regularisierung am Kernort lässt sich für die betrachteten Gitter und gegebene FEM-Ordnung nicht mehr ausschöpfen. Auch die endliche Stellenzahl der Computerberechnung in doppelter Genauigkeit setzt diese praktischen Grenzen. So haben wir $\nu = 8$ für die Berechnung in der Tabelle 4.12 gewählt. Dort zeigen wir die gleichen Berechnungen für einige angeregte Zustände. Auch der freie Parameter b_1 wurde gleich gewählt, aber am oberen Ende der Region $\varepsilon(b_1)$ für den Grundzustand, in der das Maximum bzw. der Wendepunkt genommen wurde. Dies macht den Fehler im Grundzustand um den Faktor 2-5 größer als bei dem optimalen in Tab. 4.11 angegebenen Wert.

Der Vergleich zwischen den Tab.4.11 und 4.12 zeigt, dass man etwa die gleichen Parameter für den Grundzustand und die angeregten Zustände braucht. Der Vergleich mit den Berechnungen

N^*/N_E	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
576/1152	-1.10264 <u>111553</u>	-1.10264 <u>150667</u>	-1.10264 <u>278450</u>	-1.1026 <u>8810614</u>
900/1800	-1.10264 <u>196950</u>	-1.10264 <u>164198</u>	-1.10264 <u>183213</u>	-1.10264 <u>687519</u>
1600/3200	-1.10264 <u>144692</u>	-1.10264 <u>156664</u>	-1.10264 <u>158686</u>	-1.10264 <u>161626</u>
1764/3528	-1.10264 <u>162507</u>	-1.10264 <u>158627</u>	-1.10264 <u>157623</u>	-1.10264 <u>158861</u>
2304/4608	-1.10264 <u>152046</u>	-1.10264 <u>157926</u>	-1.10264 <u>157326</u>	-1.10264 <u>157959</u>
3600/7200	-1.10264 <u>155934</u>	-1.10264 <u>158114</u>	-1.10264 <u>158089</u>	-1.10264 <u>158114</u>
4900/9800	-1.10264 <u>157951</u>	-1.10264 <u>158165</u>	-1.10264 <u>158106</u>	-1.10264 <u>158011</u>
6400/12800	-1.10264 <u>158086</u>	-1.10264 <u>158085</u>	-1.10264 <u>158120</u>	-1.10264 <u>158107</u>
	-1.10264 <u>166215</u> ^d	-1.10264 <u>148020</u> ^d	-1.10264 <u>117296</u> ^d	-1.10264 <u>043678</u> ^d

Tabelle 4.7: 4-Spinor $H_2^+ \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte, extrapoliert geom. über die Iterationszahl und log. über die effektive Gitterpunktzahl N^* bzw. N_E der Anzahl der Elemente, für $\nu = 2, 4, 6, 8$; 1.-Ord. FEM. Unterstrichene Werte werden durch log. Extrapol. gewonnen. ^d direkt berechnete geom. extrapol. Werte für das größte N^*, N_E .

N^*/N_E	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
576/1152	-9504. <u>67010417</u>	-9504. <u>71199453</u>	-9504. <u>9296417</u>	-9504. <u>68598090</u>
900/1800	-9504. <u>75529360</u>	-9504. <u>75651005</u>	-9504. <u>71549429</u>	-9504. <u>86264417</u>
1764/3528	-9504. <u>75628204</u>	-9504. <u>75673691</u>	-9504. <u>7577209</u>	-9504. <u>76349584</u>
2304/4608	-9504. <u>75652589</u>	-9504. <u>75676551</u>	-9504. <u>75694084</u>	-9504. <u>75566638</u>
3600/7200	-9504. <u>75653871</u>	-9504. <u>75674757</u>	-9504. <u>75675043</u>	-9504. <u>75729697</u>
7056/14112	-9504. <u>75670829</u>	-9504. <u>75674634</u>	-9504. <u>75674707</u>	-9504. <u>75674232</u>
8100/16200	-9504. <u>75675565</u>	-9504. <u>75674707</u>	-9504. <u>75674691</u>	-9504. <u>75674228</u>
9216/18432	-9504. <u>75671753</u>	-9504. <u>756746917</u>	-9504. <u>756746920</u>	-9504. <u>756746575</u>
	-9504. <u>76717904</u> ^d	-9504. <u>75676014</u> ^d	-9504. <u>75676110</u> ^d	-9504. <u>75677907</u> ^d

Tabelle 4.8: 4-Spinor $Th_2^{179+} \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte, extrapoliert geom. über die Iterationszahl und log. über die effektive Gitterpunktzahl N^* bzw. N_E der Anzahl der Elemente, für $\nu = 2, 4, 6, 8$; 3.-Ord. FEM. Unterstrichene Werte sind durch log. Extrapol. gewonnen. ^d direkt berechnete geometrisch extrapol. Werte für das letzte N^* bzw. N_E .

N^*/N_E	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$
900/72	-1.1026414005092	-1.1026417254561	-1.1026392768751
1600/128	-1.1026415924137	-1.1026415057056	-1.1026415095489
2500/200	-1.1026415810540	-1.1026415809065	-1.1026416214687
3600/288	-1.1026415814796	-1.1026415808548	-1.1026415628178
4900/392	-1.1026415810931	-1.1026415810340	-1.1026415820973
6400/392	-1.1026415810660	-1.1026415810327	-1.1026415805354
8100/648	-1.1026415810656	-1.1026415810334	-1.1026415810083
10000/ 800	-1.1026415810215	-1.10264158103359	-1.1026415810555
12100/968	-1.1026415810457	-1.102641581033588	-1.1026415810324
	-1.1026415816748 ^d	-1.102641581033555 ^d	-1.1026415810312 ^d

Tabelle 4.9: 4-Spinor $H_2^+ \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte, extrapoliert geom. über die Iterationzahl und log. über die effektive Gitterpunktzahl N^* bzw. N_E der Anzahl der Elemente, für $\nu = 2, 4, 6$; 5.-Ord. FEM. Unterstrichene Werte sind durch log. Extrapol. gewonnen. ^d direkt berechnete geom. extrapol. Werte für das größte N^* bzw. N_E .

N^*/N_E	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
784/32	-9504.777163068	-9504.754814505	
1764/72	-9504.756779596	-9504.756727201	-9504.756777125
3136/128	-9504.756744925	-9504.756747253	-9504.756745243
4900/200	-9504.756746735	-9504.756746913	-9504.756746814
7056/392	-9504.756746861	-9504.7567469212	-9504.756746921
9604/512	-9504.756746915	-9504.7567469223	-9504.7567469227
12544/968	-9504.756746923	-9504.756746921	-9504.7567469229
	-9504.75674974625 ^d	-9504.7567469282 ^d	-9504.7567469235 ^d

Tabelle 4.10: 4-Spinor $Th_2^{179+} \varepsilon_{1(1/2)g}$ Werte, extrapoliert geom. über die Iterationzahl und log. über die effektive Gitterpunktzahl N^* bzw. N_E der Anzahl der Elemente, für $\nu = 4, 6, 8$; 7.-Ord. FEM. Unterstrichene Werte sind durch log. Extrapol. gewonnen. ^d direkt berechnete geometrisch extrapol. Werte für das größte N^* bzw. N_E .

Ko.-Tr.	$\nu = 8$			$\nu = 10$		
	Ord./ N_E/N^*	b_1	$\varepsilon_{1(1/2)g}$	Rel. Acc. ^a	b_1	$\varepsilon_{1(1/2)g}$
5/ 72/ 900	1.25	-9504.760311261	$3,7 \cdot 10^{-07}$	1.40	-9504.766050437	$9,8 \cdot 10^{-07}$
5/128/1600	1.00	-9504.756982040	$2,5 \cdot 10^{-08}$	1.38	-9504.757117082	$3,9 \cdot 10^{-08}$
7/ 72/1764	0.69	-9504.756795557	$5,1 \cdot 10^{-09}$	1.15	-9504.756839672	$9,7 \cdot 10^{-09}$
9/ 32/1296	0.60	-9504.756799817	$5,6 \cdot 10^{-09}$	1.17	-9504.756856824	$2,6 \cdot 10^{-08}$
5/200/2500	0.90	-9504.756719789	$2,8 \cdot 10^{-09}$	1.34	-9504.756729836	$1,8 \cdot 10^{-09}$
5/288/3600	1.30	-9504.756753978	$7,4 \cdot 10^{-10}$	1.23	-9504.756722810	$2,5 \cdot 10^{-09}$
7/128/3136	0.64	-9504.756746418	$5,3 \cdot 10^{-11}$	1.04	-9504.756749691	$2,9 \cdot 10^{-10}$
9/ 72/2916	0.58	-9504.756747194	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0.94	-9504.756747898	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 4.11: $\varepsilon_{1(1/2)g}$ Extrapol. Energiewerte für 4-Spinor Th_2^{179+} mit $R = 2/90$ a.u., $D_{max} = 0.14$ a.u., Ko.-Tr. $\nu = 8, 10$ verschiedener Parameter Werte b_1 der Skal.-Transf. Gl. (2.9). Alle Werte in a.u..^a relativ zu dem höchstgenauen Wert **-9504.7567469229**, siehe Tab. 4.4 und Ref.[4]. N_E, N^* sind die Anzahl der Elemente und die effektive Punktzahl des jeweiligen Gitters (siehe auch Absch. 4.1.2). In der ersten Spalte ist auch die FEM-Ordnung gegeben.

für $b_1 = 0$ (d. h. ohne Skalierungstr.) zeigt, dass wir in der Lage sind, mit kleineren Gittern eine bessere Genauigkeit bei Ausnutzung der Skalierungstr. zu erreichen. Weiterhin zeigt der Vergleich mit Ref. [21], dass unsere Werte für kleine Gitterpunktzahlen viel genauer sind. Dies ist eine gute Voraussetzung, um kompliziertere Systeme zu berechnen.

4.2 Ergebnisse der 2-Spinor Berechnungen, ein Vergleich zum 4-Spinor Fall

4.2.1 2-Spinor Einelektronensysteme

Obwohl in der 2-Spinor Berechnung das Funktional nichtlinear in der Energie ist, wurden keine Nachteile oder speziellen Effekte beobachtet, die auf diese Nichtlinearität zurückzuführen sind. Im Gegenteil, wie die Ergebnisse zeigen, hat die 2-Spinor Formulierung zahlreiche (numerische) Vorteile gegenüber der 4-Spinor Formulierung. Die Werte der 2-Spinor Rechnung lassen sich genauso wie im 4-Spinor Fall über die Iterationszahl geometrisch und über die Punktzahl logarithmisch extrapolieren. Die Abb. 4.4 zeigt dieselben Systeme H_2^+ und Th_2^{179+} für verschiedene Gitter mit der gleichen Ordnung wie in der Abb. 4.1 (4-Spinor Fall) für das jeweilige System, wobei aber kleinere ν als im 4-Spinor Fall benutzt wurden, weil wie später gezeigt wird, die 2-Spinor Rechnungen singuläre Ko.-Tr. mit kleinerem ν als die 4-Spinor Berechnungen erfordern.

Die Darstellungen in Abb. 4.4 für 2-Spinor sehen ähnlich aus, wie die Darstellungen in Abb. 4.2 für 4-Spinor, aber mit verschiedenen Abständen zwischen der Linien, was nicht als Hinweis auf spezielle Eigenschaften anzusehen ist, da der relative Fehler bezüglich des (geom.) extrapolierten Wertes des jeweiligen Gitters ε_∞^G berechnet wird:

$$\Delta\varepsilon(i) = \varepsilon(i) - \varepsilon_\infty^G \text{ wobei } \varepsilon_\infty^G = \varepsilon^G(i \rightarrow \infty)$$

Zustand	Ord./ N_E/N^*	D_{max}	ν	b_1	ε	Ref. [21]
(1s) $\sigma_u(1/2)$	7/200/4900	0.25	4	0	-6815.5132180	
	7/128/3136	0.20	8	1.2	-6815.5132226	
	9/128/2916	0.20	8	0.8	-6815.5132179	
(2s) $\sigma_g(1/2)$	7/200/4900	0.25	4	0	-3374.5200034	-3374.51991
	7/128/3136	0.30	8	1.0	-3374.5200068^a	
	9/128/2916	0.30	8	0.75	-3374.5200072^a	
(2s) $\sigma_u(1/2)^b$	7/200/4900	0.30	4	0	-2564.1807300	
(3d) $\sigma_g(1/2)$	7/200/4900	0.30	4	0	-2455.9562581	-2455.95599
	7/128/3136	0.35	8	1.2	-2455.9562602^a	
	9/128/2916	0.35	8	0.8	-2455.9562591^a	
(3d) $\pi_g(1/2)$	7/200/4900	0.30	4	0	-2010.6635076	-2010.66336
	7/128/3136	0.40	8	1.3	-2010.6635077^a	
	9/128/2916	0.40	8	0.8	-2010.6635013^a	
(3d) $\pi_u(1/2)^b$	7/200/4900	0.30	4	0	-1917.1239318^a	
(3s) $\sigma_g(1/2)$	7/200/4900	0.35	4	0	-1652.8152490^a	-1652.81490
	7/128/3136	0.43	8	1.2	-1652.8152476^a	
	9/128/2916	0.43	8	0.7	-1652.8152436^a	
(3s) $\sigma_u(1/2)^b$	7/200/4900	0.35	4	0	-1336.6743699^a	
(4d) $\sigma_g(1/2)$	7/200/4900	0.35	4	0	-1330.2555052^a	-1330.25490
	7/128/3192	0.50	8	1.2	-1330.2554987^a	
	9/128/2970	0.50	8	0.8	-1330.2561317^a	
(4d) $\pi_g(1/2)$	7/200/4900	0.45	4	0	-1138.9781703^a	-1138.97681
	7/128/3192	0.40	8	1.2	-1138.9781656^a	
	9/ 72/2970	0.40	8	0.9	-1138.9781591^a	

Tabelle 4.12: Extrapolierte Energiewerte einiger angeregter Zustände für 4-Spinor Th_2^{179+} , Abstand $R=2/90$ zwischen den beiden Zentren. $b_1 = 0$ bedeutet ohne Skalierungstr. ^a Im Unterschied zur Grundzustandsextrapolation (in Tab. 4.6) wurde als Exponent 7 bzw. 9 (die FEM-Ord.) zur Extrapolation benutzt. ^b Mangels eindeutiger Korrelation zu nichtrelativistischen Niveaus ist die Zuordnung nur wahrscheinlich aber nicht sicher.

D. h. kleine relative Fehler sind nicht in erster Linie Hinweis auf eine bessere Genauigkeit, sondern sie zeigen, dass der (geom.) extrapolierte Wert ε_∞^G nicht weit von den Werten $\varepsilon(i)$ für das betrachtete Gitter ist, wie es in Th_2^{179+} der Fall ist (Abb. 4.4 rechts). Anders ist es im H_2^+ Fall Abb. 4.4 (links), wo die Linien relativ flach verlaufen. Dies ist ein Hinweis auf große relative Fehler, d. h. der extrapolierte Wert ist weit von den Werten $\varepsilon(i)$ entfernt und die Extrapolation hat mehr bewirkt. Dies ist leicht zu verstehen, denn die Nichtlinearität in der Energie spielt für schwach relativistische Systeme eine sehr geringe Rolle, während sie sich in stark relativistischen Systemen beim Iterieren bemerkbar macht und die Extrapolation weniger effektiv ist. Trotzdem hat die geometrische Extrapolation im 2-Spinor Fall ein ähnliches Verhalten wie im 4-Spinor Fall, wie der Vergleich zwischen Abb. 4.4 und Abb. 4.1 zeigt, wobei man die unterschiedliche Anzahl der Elemente in den beiden Abbildungen beachten muss.

Bemerkenswert ist, dass im 2-Spinor Fall die singuläre Ko.-Tr. Gl. (2.7) genauso funktioniert und die gleiche Wirkung wie im 4-Spinor Fall hat, sodass man ähnliche Tabellen (siehe Tab. 4.5, 4.6) für die Konvergenzordnung erstellen kann. Die werden in den Tab. 4.13, 4.14 dargestellt, und sind wie im 4-Spinor Fall, Abb. 4.2, erstellt worden. Wie schon erwähnt wurde, benötigt man zur Teilregularisierung der Singularität weniger hohe ν als in 4-Spinor Berechnungen. Das bedeutet, dass

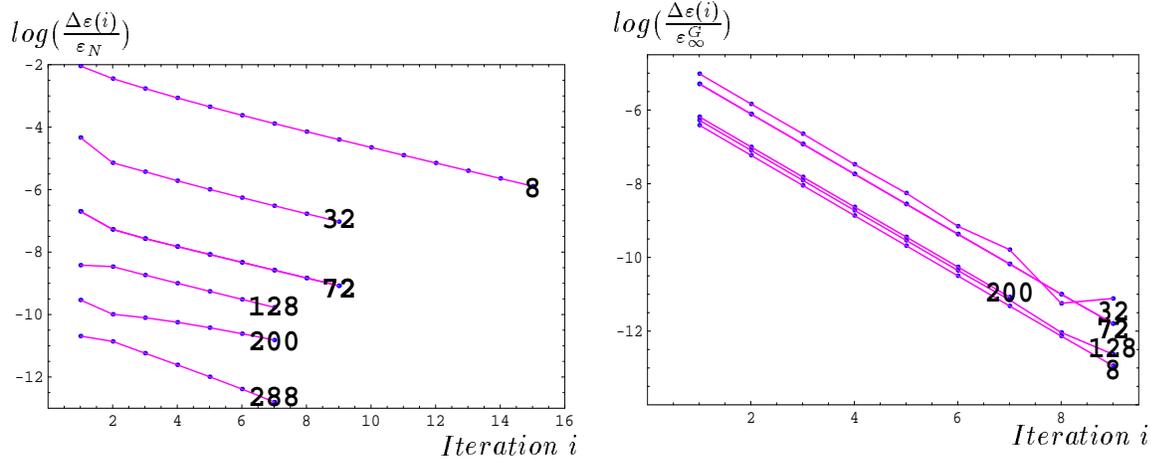


Abbildung 4.4: Der Relative Fehler als Funktion der Iteration im 2-Spinor Fall H_2^+ (links) und Th_2^{179+} (rechts). Auf der Vertikalachse ist $\log\left(\frac{\Delta\varepsilon(i)}{\varepsilon_N}\right)$ aufgetragen, der relative Fehler in der i -ten-Iteration, auf der Horizontalachse die Iterationszahl i . H_2^+ ist mit 5.-Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 2$, Th_2^{179+} mit 7.-Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 4$ berechnet; neben den Linien ist die Elementzahl des jeweiligen Gitters angegeben.

die Fehlergewichtung in der 2-Spinor Rechnung anders als im 4-Spinor Fall ist, und damit ist das Konvergenzverhalten unterschiedlich. Es ist bemerkenswert, dass in 2-Spinor Berechnungen keine Superkonvergenz zu beobachten ist, d. h. bei 1.-Ordnung FEM, $q = 1 = p < q_\nu$ anders als im 4-Spinor Fall (Vergl. (4.6),(4.3)) wo $q = 2$ ist. Es gilt für die Konvergenzordnung q in 2-Spinor Berechnungen:

$$q = \begin{cases} p & \text{für } q_\nu \geq p \\ q_\nu & \text{für } q_\nu \leq p \end{cases} \quad (4.4)$$

q ist aus den Tabellen 4.13 und 4.14 zu entnehmen, wobei p wie immer die FEM Ordnung ist und q_ν wie in Gl. (4.6) definiert.

In der Tab. 4.15 und 4.16 ist ein Vergleich zwischen den beiden Formulierungen für die Systeme H_2^+ bzw. Th_2^{179+} angegeben. In den beiden Fällen sind alle Werte erst geom. und dann log. extrapoliert und wir beobachten folgendes:

- In den beiden Tabellen sehen wir, dass die geom. extrapolierten Werte von oben (Min-Max Prinzip) konvergieren, anders als im 4-Spinor Fall, wo die Werte meist von unten konvergieren oder oszillierendes Verhalten zeigen.
- Für das System H_2^+ wie die Tab. 4.15 zeigt, sind die 2-Spinor Energien leicht besser vor der Extrapolation als die 4-Spinor Werte. Sie sind aber viel besser nach der logarithmischen Extrapolation. Offensichtlich ist die Fehlergewichtung beim H_2^+ ähnlich wie bei der Schrödinger-Gl., sodaß sich die Werte am besten extrapolieren lassen (siehe Diskussion für Abb. 4.5)
- In Th_2^{179+} Tab. 4.16 ist die 2-Spinor Formulierung weniger effektiv als für H_2^+ . Die Werte sind aber genauso gut wie 4-Spinor oder leicht besser, und die Extrapolation hat bessere Eigenschaften in 2-Spinor, (siehe die Diskussion für Abb. 4.6).

In den Abb. 4.5, 4.6 zeigen wir auch einen Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor vor und nach der Extrapolation mit Berechnungen erster Ordnung FEM und Ko.-Tr. $\nu = 2, 4, 6, 8$ für beide

Order/Koord.	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
1	1	1	1	1
3	3	3	3	3^a
5	5	5^a	5^a	5^a

Tabelle 4.13: Konvergenz Ordnung für 2-Spinor H_2^+ , geometrisch extrapolierte Werte sind genommen und nach Abb. 4.2, vgl. Tab. 4.5. ^a Diese Werte lassen sich nicht so genau ermitteln, etwa z. B. wie in Abb. 4.2 H_2^+ links.

Ord./Koor.	$\nu = 2$	$\nu = 4$	$\nu = 6$	$\nu = 8$
1	1	1	1	1
3	1.5	3	3	3
5	1.5	3	4.5^a	5^a
7	1.5	3	4.5	6^a

Tabelle 4.14: Konvergenz Ordnung für 2-Spinor Th_2^{179+} , geometrisch extrapolierte Werte sind genommen und nach Abb. 4.2, vgl. Tab. 4.5. ^a Diese Werte lassen sich nicht so genau ermitteln, etwa z. B. wie in Abb. 4.2 H_2^+ links.

System H_2^+ , Th_2^{179+} . Wie wir in Abschnitt 4.1.2 ausgeführt haben, ist in den Abbildungen der relative Fehler zu dem höchstgenauen Wert genommen (siehe Unterschrift in Tab. 4.15 und 4.16) und bezüglich N^* logarithmisch dargestellt⁶. Im Vergleich zur Abb. 4.3 ist aber hier nur bis $N^* = 1764$ gezeigt mit zusätzlichen Punkten. Die oberen Linien sind die geom. extrapol. Werte und die unteren sind noch logarithm. extrapoliert. Man merkt eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem 2-Spinor und dem 4-Spinor Verhalten, es gibt aber auch deutliche Unterschiede.

Die folgenden Bemerkungen im Bezug auf die Abb. 4.5, 4.6 und die Tab. 4.15, 4.16 (Siehe auch Ref. [1]) sind daher fest zu halten:

1. Die Konvergenzordnung q (Steigung der oberen Linien) in 2-Spinor Rechnungen ist gleich der FEM Ordnung p , $q = 1 = p$ für alle ν (keine Superkonvergenz)⁷. Dies erweckt zunächst den Eindruck, dass die 4-Spinor Werte besser seien als die 2-Spinor Werte, wenn man die geom. extrapol. Werte in der Abb. 4.5, 4.6 vergleicht. Dies wird aber widerlegt, wenn man die logarithmisch extrapolierten Werte vergleicht (in den beiden Systemen H_2^+ und Th_2^{179+}). Dies ist auch einer der Gründe, warum die Extrapolation so wichtig ist. Sie bringt die verdeckten numerischen systematischen Fehler hervor und zeigt die "wahren" Ergebnisse.
2. Für H_2^+ im 2-Spinor Fall zeigt $\nu = 4$ die beste Genauigkeit während $\nu = 2$ die gleichmäßigsten Ergebnisse zeigt, aber in 4-Spinor sind $\nu = 4, 6$ am genauesten und $\nu = 4$ ist am gleichmäßigsten.
Für Th_2^{179+} verhalten sich alle ν gut im 2-Spinor Fall, $\nu = 4, 6$ sind beide genauer als $\nu = 8$, $\nu = 4$ ist am gleichmäßigsten, während für den 4-Spinor Fall $\nu = 6$ am besten ist, wobei bei einer noch größeren Punktzahl sich $\nu = 6, 8$ gleich verhalten (Vergleich Ref. [4] Abb. 3) und $\nu = 4$ ist gleichmäßiger als die anderen ν . In 4-Spinor ist $\nu = 2$ am schlechtesten,

⁶Eine Darstellung bezüglich der N_E , der Elementzahl, würde ähnlich aussehen

⁷In Fall 4-Spinor gelten Gln. (4.6), (4.3)

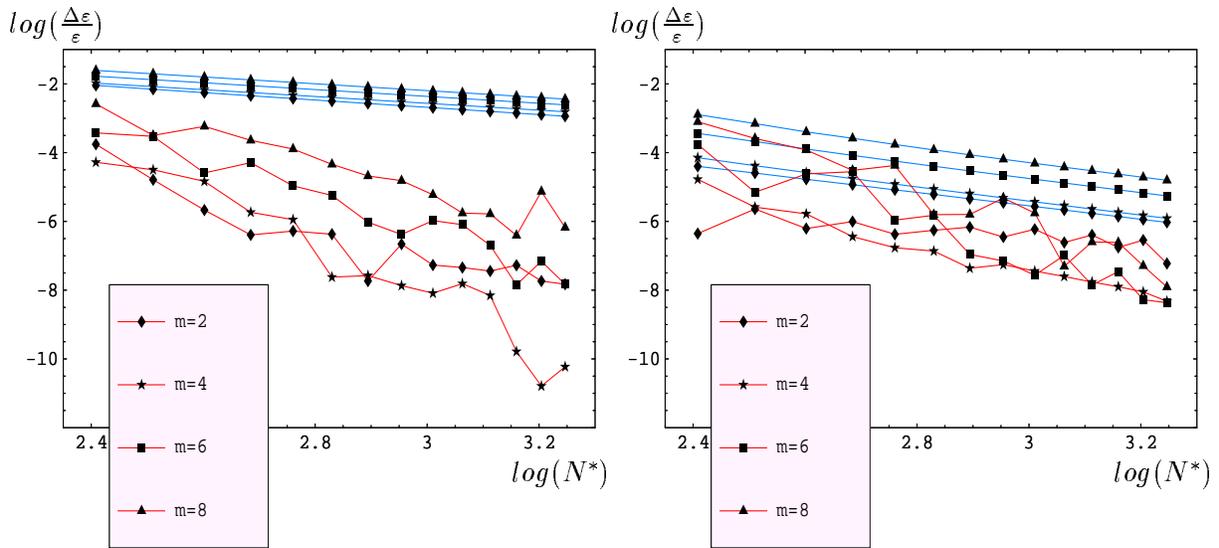


Abbildung 4.5: $\log(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon})$ vs. $\log(N^*)$, Vergleich des Konvergenzverhaltens zwischen 2-Spinor (links) und (rechts) 4-Spinor für H_2^+ , 1.-Ord. FEM. und Ko-Tr. $\nu = 2, 4, 6, 8$, $N_{max}^* = 1764$, Obere Linien Geom. Extrapl. Werte über die Iterationszahl, die unteren Linien sind noch logarithm. (rational) extrapoliert über die N^* die effektiven Punktezahl bzw. N_E die Elementzahl des Gitters. Relativer Fehler bezüglich dem Wert **-1.10264158103358**

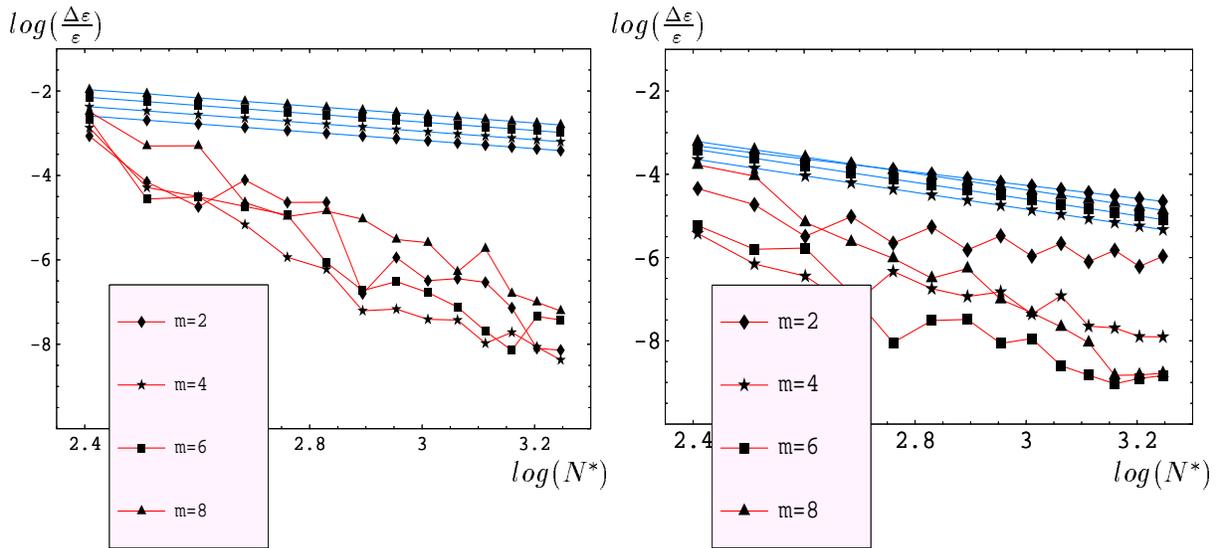


Abbildung 4.6: $\log(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon})$ vs. $\log(N^*)$, Vergleich des Konvergenzverhaltens zwischen 2-Spinor (links) und 4-Spinor (rechts) für Th_2^{179+} , 1.-Ord. FEM, siehe Abb. 4.5. Relativer Fehler bezüglich dem Wert **-9504.7567469229**

N_E/N^*	2-Spinor		4-Spinor	
	$\varepsilon_{1(1/2)g}^1$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^2$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^1$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^2$
8/100	-1.1025387648822		-1.1178889257148	
32/400	-1.1026412886681	-1.10264138889619	-1.1026461472713	
72/900	-1.1026415734260	-1.10264157846063	-1.1026418021369	-1.1026417257365
128/1600	-1.1026415805589	-1.10264158098837	-1.1026415840410	-1.1026415705705
200/2500	-1.1026415809860	-1.10264158103782	-1.1026415812301	-1.1026415809065
288/3600	-1.1026415810260	-1.10264158103367	-1.1026415809160	-1.1026415808548

Tabelle 4.15: $\varepsilon_{1(1/2)g}$ Energien für H_2^+ , Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor, mit $R = 2$, $D_{max} = 26$ a.u., und 5.-Ord. FEM. Die Ko.-Tr. sind für 2-Spinor $\nu = 2$, und $\nu = 4$ für 4-Spinor. N_E, N^* die Elementzahl bzw. effektive Punktezahl des jeweiligen Gitters. (siehe Absch. 4.1.2). Alle Werte in a.u. .¹ Geom. Extrapol. Werte über Iterationzahl, ² (rational) Extrapol. Werte über N_E bzw. N^* . (siehe Tab. 4.9). Höchstgenauer Wert **-1.102641581033588** Tab. 4.3.

N_E/N^*	2-Spinor		4-Spinor	
	$\varepsilon_{1(1/2)g}^1$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^2$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^1$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^2$
8/196	-9504.5962904626		-9506.9802944593	
32/784	-9504.7562304464	-9504.7558769219	-9504.7591601303	-9504.7548145052
72/1764	-9504.7566977315	-9504.7567421423	-9504.7567904348	-9504.7567272018
128/3136	-9504.7567379446	-9504.7567468735	-9504.7567504711	-9504.7567472536
200/4900	-9504.7567445857	-9504.7567469606	-9504.7567473935	-9504.7567469130

Tabelle 4.16: $\varepsilon_{1(1/2)g}$ Energien für Th_2^{179+} , Vergleich zwischen 2-Spinor und 4-Spinor, mit $R = 2/90$ a.u. $D_{max} = 0.14$ a.u., und 7.-Ord. FEM. Die Ko.-Tr. sind für 2-Spinor $\nu = 4$, und $\nu = 6$ für 4-Spinor. N_E, N^* siehe Tab. 4.15. Alle Werte in a.u. .¹ Geom. Extrapol. Werte, ² (rational) Extrapol. Werte über N_E bzw. N^* (siehe Tab. 4.9). Höchstgenauer Wert **-9504.7567469229** Tab. 4.4.

während im 2-Spinor Fall $\nu = 2$ besser ist als $\nu = 8$, zeigt aber stark oszillierendes Verhalten bei der Extrapolation.

3. Aus den Abb. 4.5, 4.6 und den Tab. 4.15, 4.16 und der vorherigen Diskussion können wir schließen, was vorher mehrmals erwähnt wurde, dass bei 2-Spinor zur Teilregularisierung der Singularität ein niedrigeres ν nötig ist und die Regularisierung effektiver und systematischer ist. D. h. der singuläre Fehler lässt sich näherungsweise in eine Reihe mit Potenzen, $q_\nu, q_{\nu+2}, q_{\nu+4}, \dots$ entwickeln und damit extrapolieren. Diese bemerkenswerte Eigenschaft sieht im Detail so aus:

Wenn man die Extrapolation exakt machen will, so muss man eigentlich zwei getrennte Reihen benutzen, d. h. zwei Fehlertypen unterschiedlich extrapolieren; die eine für den singulären Anteil $\delta_\nu = \sum_{i=0}^{\infty} b_i X_i^{(\frac{\nu}{2}+i) \cdot q_0}$, wobei die Potenzen aus der Tab. 4.5, 4.6, 4.13, 4.14 entnommen werden können (q_0 siehe weiter unten). Und die andere Reihe für den glatten (FEM) Anteil ⁸ ist $\delta_p = \sum_{j=0}^{\infty} c_j X_j^{p+j}$. Dies wird erreicht, indem man die Potenzen in der folgenden Form gruppiert:

$$\delta_q = \delta_\nu + \delta_p = \sum_{i=0}^{n-2} b_i X^{(\frac{\nu}{2}+i) \cdot q_0} + o(X^{(\frac{\nu}{2}+n-1) \cdot q_0}) + \sum_{j=0}^{n-2} c_j X^{(p+j)} + o(X^{(p+n-1)})$$

⁸In dieser Entwicklung muss man beachten, dass im 4-Spinor Fall 1.-Ordnung FEM wegen der Superkonvergenz $p + j$ durch $2 + j$ zu ersetzen ist vergl. Gl. (4.6, 4.3)

$$= \sum_{k=1}^{n-1} d_k X^{r_k} + o(X^{r_n}) \quad (4.5)$$

wobei $n - 1$ die Anzahl der Terme, und n die Anzahl der zu extrapolierenden Werte ist. Da wegen $W_n = W_0 + \delta_q$ noch ein zusätzlicher Wert benötigt wird, wobei W_0 den "wahren Wert" bezeichnet, der unbekannt ist und durch die Extrapolation ermittelt wird (siehe Abschn. 2.3.2). Die Koeffizienten fast gleicher Potenzen $(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0 \approx p + j$ werden summiert $d_k = b_i + c_j$ für ein gewisses $k = k(i, j)$.

Die anderen Potenzen ordnen sich in der neuen Reihe nach steigender Größe bis zu einer gewissen Potenz r_{n-1} an, die mit einer Potenz $(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0$ aus der ersten Reihe oder einer Potenz $(p + j)$ aus der zweiten Reihe, übereinstimmt, sodass die Anzahl der Terme in Gl. (4.5) gleich $n - 1$ bleibt. Die Potenzen in der ersten Reihe können leicht mit Hilfe der Tabellen 4.5, 4.6, 4.13, 4.14 und Gl. (2.7) berechnet werden. Man braucht eigentlich für eine bestimmte singuläre Ko.-Tr. der Ordnung ν nur q_0 zu kennen, wobei q_0 die niedrigste Konvergenzordnung ist, die aus dem Term $\sinh^2(s)$, $\sin^2(t)$ herauskommt. q_0 ist konstant für ein bestimmtes System, aber kann unterschiedlich bezüglich des 2-Spinor oder 4-Spinor Falles sein, so z. B. $q_0 \approx 1.5$ für Th_2^{179+} und $q_0 \approx 3$ für H_2^+ im 4-Spinor Fall (siehe tab. 4.5), 4.6. Und $q_0 \approx 1.5$ für Th_2^{179+} und $q_0 > 5$ im 2-Spinor Fall. Somit erhält man in guter Näherung eine Reihe aus den zwei Reihen. Die Sequenz $S_r := \{r_k\} = \{r_1, \dots, r_{n-1}\}$ setzt sich aus den kleinsten Zahlen r_k aus der Menge $S_{q_\nu} \cup S_p = \{(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0; i = 0, 1, 2, \dots\} \cup \{p + j; j = 1, 2, \dots\}$ ⁹ zusammen, sodass die Anzahl der Terme in der resultierenden Reihe gleich $n - 1$ ist. Und es würde dann $r_1 = (\frac{\nu}{2} \cdot q_0)$ oder p gemäß Gl. (4.4) im 2-Spinor Fall oder Gl. (4.6) im 4-Spinor Fall gelten.

D. h. im Endeffekt wenn sich die beiden Fehler nicht vermischen (oder sich nur schwach vermischen), können sie durch zwei Entwicklungen getrennt eliminiert werden –mit Potenzen aus der Sequenz S_r , die eine Kombination aus zwei Sequenzen, den singulären und glatten Anteilen, enthält. Die Koeffizienten d_k lassen sich dann durch die Extrapolation ohne weiteres bestimmen, und somit würde man einen besseren Wert erhalten, als wenn eine der beiden Reihen zugrunde gelegt wird. Diese Überlegung haben im 2-Spinor Fall gut funktioniert.

Eine andere Möglichkeit wäre ein Reihe mit einer Sequenz, die aus aufsteigenden Potenzen, d. h. den kleinsten Zahlen aus der Menge $S_q := \{q_i, i = 1, 2, 3, \dots\} = \{q, q + 1, q + 2, \dots\}$ besteht, wobei q die Konvergenzordnung¹⁰. Diese Sequenz (Entwicklung) hat im 4-Spinor Fall gut funktioniert und wurde generell verwendet. Tatsächlich wurde im 4-Spinor Fall in den meisten Berechnungen kaum ein Unterschied zwischen den beiden Sequenzen S_q und S_r beobachtet, auch wenn es konzeptionell besser ist, die S_q zu verwenden, insbesondere in den Berechnungen für Th_2^{179+} . In den Berechnungen für H_2^+ scheint es Ausnahmen zu geben. So z. B. in der Tab. 4.9 für $\nu = 2$ und 5.-Ordnung FEM, womit $q = 3$ und $p = 5$ sind, war die Extrapolation über die Sequenz $S_r = \{3, 5, 6, 7, \dots\}$ leicht besser¹¹ als über $S_q = \{3, 4, 5, 6, 7, \dots\}$. Wobei hier der erste Term aus dem singulären Anteil mit $r_1 = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 = q_0 = 3$ und die anderen Terme $\{r_k, k = 2, 3, \dots\}$ aus der Menge $S_p := \{p, p + 1, \dots\}$ mit

⁹Zu beachten, dass für ein bestimmtes ν gilt $S_{q_\nu} := \{q_\nu, q_{\nu+2}, q_{\nu+4}, \dots\} = \{(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0, i = 0, 1, 2, \dots\}$, siehe Gln. (2.7).

¹⁰siehe Gl. (4.6).

¹¹Das bedeutet, dass die Fehlergewichtung ähnlich wie beim 2-Spinor Fall ist; dies ist zu verstehen, da H_2^+ ein sehr schwach relativistisches System ist.

$p = 5$ sind. Obwohl dies nicht für alle Gitter (die in der Tabelle stehen) der Fall war, wurde diese Sequenz, d. h. S_r , verwendet. Diese Ausnahme spielt vielleicht keine wesentliche Rolle soll aber erwähnt werden. In Th_2^{179+} wurde ein ähnlicher Fall nicht beobachtet.

Damit ist klar, dass sich die Fehler im 4-Spinor Fall in einer anderen Art und Weise vermischen d. h. die Gewichtung der beiden Fehler ist anders als im 2-Spinor Fall, und es bleibt noch offen, wie dieses Verhalten zu verstehen ist. Es gibt hier einige Anhaltspunkte, z. B., dass dies durch die Anzahl der Gitterpunkte beeinflusst wird, d. h. in kleinen Gittern und für kleine ν hat der FEM-Anteil größeres Gewicht als der singuläre, während in großen Gittern beide Fehleranteile eher gleiches Gewicht haben, zumindest in den ersten Termen der Fehlerentwicklung.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Fehlergewichtung bei 2-Spinor günstiger (dem nicht-relativistischen Fall ähnlicher) als in 4-Spinor Berechnungen ist. Und das ist einer der Gründe, warum man im 2-Spinor Fall bessere Extrapolationseigenschaften beobachtet, was letztlich zu besseren Genauigkeiten führt.

4. Aufgrund der Diskussion im vorigen Punkt 3., regularisiert in $H_2^+ \nu = 2$ die Singularität weitgehend und es bleibt fast nur noch den FEM Fehler, der sich sozusagen "exakt" durch die Potenzen $p, p + 1, p + 2, \dots$ extrapolieren lässt. Dies wurde in Tab. 4.15 gemacht. Diese Situation ist anders als bei 4-Spinor, wo die gleiche Sequenz zum Extrapolieren benutzt wurde, aber die Extrapolation durch den singulären Anteil gestört bleibt. Dasselbe gilt auch im Fall $\nu = 6, 8, 10$, wobei die Störung durch den singulären Anteil allerdings kleiner wird.
5. In der Abb. 4.5 zeigen die unteren Linien für die 2-Spinor Berechnungen die effektive Konvergenzordnung $q_{eff} \sim 10$ abhängig davon, welches ν und welche Punktzahl man betrachtet. $\nu = 4$ hat die höchste durchschnittlich Steigung $q_{eff} \approx 9$. In der Abb. 4.6 für Th_2^{179+} im 2-Spinor Fall und $\nu = 2$ hat man die höchste durchschnittlich Steigung $q_{eff} \approx 7$, welche gleich der von 2-Spinor H_2^+ für $\nu = 2$ ist.

Ord./ N_e/N^*	$\varepsilon_{1(1/2)1}^1$	$\varepsilon_{1(1/2)g}^2$
7/8/196	-1.102640906879	
7/32/784	-1.102641580804	-1.10264158084587
7/72/1764	-1.102641581034	-1.10264158103512
9/8/324	-1.1026415717226	
9/72/1296	-1.1026415809958	-1.10264158099591

Tabelle 4.17: $1(1/2)g$ Werte für 2-Spinor H_2^+ 7.- u. 9.-Ord. FEM, mit $\nu = 2$, siehe 4.15

6. Es ist nicht selbstverständlich, dass die Erhöhung der FEM Ordnung einen genaueren Wert ergibt. In der Tab. 4.17 zeigen wir Rechnungen für H_2^+ mit $\nu = 2$. Die Tabelle zeigt, dass die 7.-Ordnung FEM Berechnung einen Wert ergibt, der genauer ist, als die 5.-Ordnung FEM für diese Punktzahl. Sie extrapoliert sich aber schlechter, und die 9.-Ordnung FEM ergibt in diesem Fall einen schlechteren Wert und lässt sich kaum noch extrapolieren, wahrscheinlich aufgrund der Fehlerakkumulation¹².

¹²Die Berechnungen im 2-Spinor Fall wurden auf den kleinen Rechnern des Rechenzentrums und die Integrationpunkte für die Berechnung der Integrale mit zweifacher Genauigkeit berechnet. Im Gegensatz

4.2.2 2-Spinor Dirac-Fock-Slater

Wir haben in Abschnitt 1.2.1 gezeigt, dass sich die 2-Spinor Dirac-Fock-Slater Näherung (DFS-Näherung) einfach formulieren lässt, wenn man davon ausgeht, dass zu jeder SCF-Iteration das gesamte Potential, das aus Kern- und Austauschpotential besteht Gl. (1.24), als ein festes Potential angenommen wird.

Wir wollen unsere Ergebnisse an zwei Beispielen N_2 und CO zeigen. Diese Beispiele wurden bewusst gewählt, weil sie durch die 4-Spinor Defekt Korrektur Methode (DKM) Ref. [6] und mit nichtrelativistischer FEM Ref. [26] und der Multigrid Methode (MGM) Ref. [28] untersucht worden waren.

Die Ergebnisse der 2-Spinor Berechnungen zeigen, dass generell ähnliche Ergebnisse wie im 4-Spinor Fall erreicht werden können, d. h. es lässt sich etwa dieselbe (oder leicht bessere) Genauigkeit für dasselbe Gitter in leichten zweiatomigen Moleküle erzielen. Wichtig dabei ist, dass bei gleicher Genauigkeit die 2-Spinor Rechnungen einen viel geringeren Aufwand als die 4-Spinor Berechnungen (siehe Abschn. 3.3.1) erfordern.

In Tab. 4.18, 4.19 zeigen wir beide Systeme N_2 und CO und die Ergebnisse mit DKM-Rechnungen

N_e/N^*	$\nu = 2$		$\nu = 4$	
	ε_{tot}^1	ε_{tot}^2	ε_{tot}^1	ε_{tot}^2
72/900	-108.4084364717	-108.4085464581	-108.4085876730	-108.4090082303
128/1600	-108.4094023162	-108.4094792073	-108.4094201384	-108.4094767742
200/2500	-108.4094635649	-108.4094811434	-108.4094716372	-108.4094778443
288/3600	-108.4094751645	-108.4094801707	-108.4094791456	-108.4094806629
392/4900	-108.4094784380	-108.4094804211	-108.4094801210	-108.4094803804
512/6400				-108.4094805^d
“h.g. W“		-108.4094804308		-108.4094804308

Tabelle 4.18: Relativistische totale Energie für 2-Spinor N_2 , mit 5.-Ord. FEM und $\nu = 2, 4$, $R = 2.068$, $D_{max} = 20 a.u.$, ¹ die geom. extrapol. Wert, ² log. extrapol. Werte. ^d DKM Ref. [6]. “h.g. W“ hochgenauer Wert, der durch Addieren des hochgenauen nichtrel. Multigrid Wertes **-108.34661414770** (siehe Fußnote 13) und den (extrapol.) Wert des Rel. Effekts **-0.06286628316** entsteht. Alle Werte in $a.u.$

aus Ref. [6]. Wir haben auch den nichtrelativistischen Grenzwert der Grundzustandsenergie berechnet. Daraus haben wir den relativistischen Effekt errechnet, der wesentlich genauer ist, als die berechneten Werte selbst. Für das Einelektronensystem H_2^+ war das bereits bekannt Ref. [7]. Dann addieren wir das zu einem nichtrelativistischen Wert aus Multigridrechnungen¹³, welcher sehr genau mit geringerem Aufwand berechenbar ist, und erhalten damit einen hochgenauen Wert, mit dem wir unsere relativistische Werte vergleichen können. Dies wird in den Tab. 4.18,4.19 mit “h. g. W.“ (hochgenauer Wert) bezeichnet.

dazu wurden die Berechnungen im 4-Spinor Fall auf dem früheren Hochleistungsrechner des Rechenzentrums „Calculus“ und die Integrationpunkte für die Berechnung der Integrale mit vierfacher Genauigkeit berechnet. Der Unterschied in der Genauigkeit, wenn man die Integrationspunkte mit vierfacher Genauigkeit berechnet, wurde untersucht und ist von der Größenordnung 10^{-12} .

¹³O. Beck, Privatmitteilung, siehe auch [26]

N_e/N^*	$\nu = 2$		$\nu = 4$	
	ε_{tot}^1	ε_{tot}^2	ε_{tot}^1	ε_{tot}^2
128/1600	-112.2016508786	-112.2020666749	-112.2017525929	-112.2018353481
200/2500	-112.2018114311	-112.2018572382	-112.2018348452	-112.2018448089
288/3600	-112.2018374782	-112.2018482734	-112.2018470229	-112.2018499096
392/4900	-112.2018446600	-112.2018489291	-112.2018485523	-112.2018489571
“h.g. W“		-112.2018490665		-112.2018490665

Tabelle 4.19: Relativistische Totalenergie für 2-Spinor CO, mit 5.-Ord. FEM und $\nu = 2, 4$, $R = 2.132$, $D_{max} = 20$ a.u., ¹ die geom. extrapol. Wert, ¹ log. extrapol. Werte. “h.g. W“ hochgenauer Wert, der durch Addieren des hochgenauen nichtrel. Multigrid Wertes **-112.1299069274** (siehe Fußnote 13) und den (extrapol.) Wert des Rel. Effekts **-0.071942139**, entsteht. Alle Werte in a.u.

Zur Extrapolation von DFS-Rechnungen

Die SCF-Iterationsvorschrift wurde schon diskutiert, und wie schon erwähnt, wurde im Fall geom. Extrapolation für DFS kein größerer Unterschied zu den Einelektronensystemen (festes Potential) festgestellt. Es ist aber zu erwarten, dass der 2-Spinor Fall weniger effektiv sein wird, weil die (4-Spinor) Dichte und daraus das Potential berechnet wird. Es kommt die Berechnung der unteren Komponenten ins Spiel und diese hat weitere numerische Fehler (glatte, singuläre oder anderer Art), die zum gesamten Fehler beitragen. Die Orbitale haben eine unterschiedliche Fehlergewichtung, die sich in der Gesamtenergie summieren, und damit ist die Fehlergewichtung in der totalen Energie anders als für die einzelnen Orbitale und diese wiederum sind auch anders als für Einelektronensysteme (d.h. mit festem Potential). Insbesondere der glatte Anteil, der sich anders verhält, ist viel stärker in den höher liegenden Orbitalen vertreten als der singuläre Anteil, der im kernnahen Bereich konzentriert ist. Dies gilt aber mehr für Einelektronensysteme als für die einzelnen Orbitale in DFS-Rechnungen, weil diese Orbitale einen singulären Anteil aus der Dichte-Berechnung bekommen und somit das singuläre Verhalten der tief liegenden Orbitale eingehen. Dies wurde in den Tabellen 4.20 – 4.23) bestätigt.

In den Tabellen 4.20- 4.23 haben fast alle Orbitale die gleiche Konvergenzordnung, die sich aber leicht von der Konvergenzordnung der totalen Energie (Tab. 4.18, 4.19) aufgrund der Berechnung mittels des korrigierten Energieausdruckes unterscheidet (mehr dazu später in der Diskussion der Tabelle). Dies alles wirkt auf die Extrapolation und lässt den Gewinn der Extrapolation in den DFS-Rechnungen nicht so groß ausfallen, sodass die Extrapolation nicht so gut ist wie bei den Einelektronensystemen. Vielleicht liegt der Grund aber in einer Fehlergewichtung, wie beim 4-Spinor Fall, und das muss man nicht nur erkennen sondern auch in effektiver Art und Weise trennen und extrapolieren. Was ich mit einigem Erfolg auch hier versucht habe, ist die getrennte (Entwicklung) Näherung durch zwei Reihen Gl. (4.5), die sich in einer Reihenentwicklung summieren und extrapolieren, wie es beim Einelektronensystem (2-Spinor Fall) gemacht wurde.

Im Folgenden werden die bereits erwähnten Punkte im Detail diskutiert anhand der Tabellen 4.18, 4.19 für die totale Energie, und dann die einzelnen Orbitale mit den Tabellen 4.20- 4.23.

Die logarithm. extrapol. Werte in Tab. 4.18 sind mit den folgenden Potenzen extrapoliert, für $\nu = 2$, $\{r_k\} = S_r = \{q_\nu, p, p+1, p+2, \dots = \{3.2, 5, 6, 7, \dots\}$, wobei $q_\nu = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 = q_0 \approx 3.2$ und $p = 5$, die FEM-Ordnung ist. Das bedeutet, dass in der Näherung in Gl. (4.5) für das kleinste $\nu = 2$

nur der erste Term aus dem singulären Anteil genommen wurde, und die anderen Terme aus dem FEM-Anteil, weil nach Gl. (4.5) und (2.7) die zweite singuläre Potenz in der Entwicklung von δ_ν gleich $q_{\nu+2} = (\frac{\nu}{2} + 1) \cdot q_0 \approx 2 \cdot 3.2 = 6.4$ ist, da $\nu = 2$ in diesem Fall ist. Und dies beeinflusst das Ergebnis kaum noch, insbesondere in der rationalen Extrapolation Gl. 2.13, da hier nur die ersten drei Potenzen. 3.2, 5, 6 (für den Nenner und den Zähler) gebraucht werden (die gesamte Anzahl der Werte, die bei dieser Rechnung zur Verfügung stehen, ist gleich 7). Für $\nu = 4$ wurde $\{r_k\} = S_p = \{p, p + 1, p + 2, \dots\} = \{5, 6, 7, \dots\}$ benutzt und damit wurde nur der FEM-Anteil betrachtet. Dies wird dadurch begründet, dass in leichten Systemen mit diesem ν der FEM Anteil

j_z	ε_i^D	ε_i^G	ε_i^L	q
1	-13.98938257734593	-13.98938257717280	-13.98938182936445	3.1
1	-13.98796237832802	-13.98796237819601	-13.98796163976144	3.1
1	-1.008427820071891	-1.008427551952746	-1.008427296395043	3.1
1	-0.461140994107212	-0.461140993989263	-0.461140807924748	3.1
1	-0.404479380315110	-0.404479380107342	-0.404479190632786	3.1
2	-0.404015854971221	-0.404015854764131	-0.404016587771877	3.0
1	-0.349964368017142	-0.349964367919237	-0.349964168108990	3.1

Tabelle 4.20: Eigenzustände für 2-Spinor N_2 , mit 5041 Punkte 5-Ord. FEM und $\nu = 2$, $R = 2.068$, $D_{max} = 20$ a.u., D direkt berechnete, G geom. extrapol., und L log. extrapol. Werte. $q = q_\nu$ ist die Konvergenzordnung (siehe Gl. (4.4)). Alle Werte in a.u.

j_z	ε_i^D	ε_i^G	ε_i^L	q
1	-13.98938186016523	-13.98938185967274	-13.989381793938919	5.0
1	-13.98796166109493	-1.398796166096951	-13.987961595205064	5.0
1	-1.008427309517263	-1.008427309537675	-1.0084272923473455	5.0
1	-0.461140824247676	-4.611408242032848	-0.4611408057293234	5.0
1	-0.404479203373820	-0.404479203128153	-0.4044791894019621	5.0
2	-0.404016523611999	-0.404016523367075	-0.4040165806514993	5.0
1	-0.349964182718173	-0.349964182960367	-0.3499641637321354	5.0

Tabelle 4.21: Eigenzustände für 2-Spinor N_2 , mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 4$, $R = 2.068$, $D_{max} = 20$ a.u., D direkt berechnete, G geom. extrapol., und L log. extrapol. Wert. $q = p$ ist die Konvergenzordnung und p die FEM-Ordnung. Alle Werte in a.u. .

stark überwiegt, obwohl eine Störung der Extrapolation durch den singulären Anteil vorhanden ist. Somit ist der gefundene extrapolierte Wert in N_2 für $\nu = 2$ leicht besser als für $\nu = 4$, wie in der Tab. 4.18 zu sehen ist.

Für das CO System ist es umgekehrt, das System CO ist unsymmetrisch, hat ein O-Atom mit einer größeren Ladung als das C-Atom und N-Atom, und hat komplizierteres Verhalten als N_2 . Es bereitet einige Probleme bei der Berechnung und es ist sehr schwer seinen Grundzustand zu berechnen. Es braucht einen geeigneten Potential Mischungs-Parameter (siehe Absch. 2.1), damit

j_z	ε_i^1	ε_i^2	ε_i^3	q
1	-18.75977 195888926	-18.75977 195855584	-18.7597689 5669229	3.0
1	-9.91595 2019917567	-9.91595 1949247768	-9.91595 1804077556	3.0
1	-1.04475 0465075627	-1.04475 0472244136	-1.04474975 2466664	3.0
1	-0.48945 2066402394	-0.48945 2052406844	-0.48945 1333673595	3.0
1	-0.41229 4855489995	-0.41229 4851163660	-0.412294229 185085	3.0
2	-0.41161 3031960387	-0.41161 3027592193	-0.41161443 7619824	3.0
1	-0.30314 0310799935	-0.30314 0260953439	-0.30314017 4257959	3.0

Tabelle 4.22: Eigenzustände für 2-Spinor CO, mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 2$, $R = 2.132$, $D_{max} = 25$ a.u., ¹ direkt berechnete Wert, ² geom. extrapol. Wert, ³ log. extrapol. Wert. $q = q_\nu$ ist die Konvergenzordnung (siehe Gl. (4.4)). Alle Werte in a.u. .

j_z	ε_i^1	ε_i^2	ε_i^3	q
1	-18.75976 906042980	-18.75976 905816897	-18.7597688 515832521	5.0
1	-9.91595 1909337430	-9.91595 1815370920	-9.91595 177900770820	5.0
1	-1.04474 9781339961	-1.04474 9790866873	-1.04474975 045703534	5.0
1	-0.48945 1390857546	-0.48945 1372265057	-0.48945 132609650170	5.0
1	-0.41229 4269681724	-0.41229 4263935995	-0.41229422 786747737	5.0
2	-0.41161 4351350251	-0.41161 4345640388	-0.41161443 790932127	5.0
1	-0.30314 0253387385	-0.30314 0187288240	-0.30314017 742812606	5.0

Tabelle 4.23: Eigenzustände für 2-Spinor CO, mit 5041 Punkten 5.-Ord. FEM und $\nu = 4$, $R = 2.132$, $D_{max} = 25$ a.u., ¹ direkt berechnete Wert, ² geom. extrapol. Wert, ³ log. extrapol. Wert. $q = p$ ist die Konvergenzordnung und p die FEM-Ordnung. Alle Werte in a.u. .

das höchste besetzte Orbital nicht in die leicht höher liegenden angeregten Orbitale übergeht¹⁴. Die Konvergenz ist viel problematischer als bei N_2 . Beim Extrapolation wurden in der Tab. 4.19 fürs CO System für $\nu = 2$ die Sequenz $\{r_k\} = S_r = \{q_\nu, p, p + 1, p + 2, \dots = \{3, 25, 5, 6, 7, \dots\}$ und für $\nu = 4$ die Sequenz $\{r_k\} = S_p = \{p, p + 1, p + 2, \dots = \{5, 6, 7, \dots\}$ benutzt, wobei $q_\nu = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 = q_0 \approx 3.25$ und $p = 5$, die FEM-Ordnung ist. Es wurden die gleichen Überlegungen wie beim N_2 System gemacht.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in der totalen Energie für leichte Systeme (N_2 , CO, ...), in erster Näherung in dem ersten Term (in der Entwicklung) der singuläre Anteil überwiegt, falls der erste Term ($\nu = 2$) die Potenz $r_1 = q_\nu = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 < p$ hat. Die Potenz $q_\nu = \frac{\nu}{2} \cdot q_0$ bzw. q_0 wird aus den geom. extrapol. Werten (wie in Abb. 4.2) ermittelt. In den höheren Termen überwiegt der FEM Anteil, welche die Potenzen $\{r_k\} = S_p = \{p, p + 1, p + 2, \dots\}$ haben, und damit im Fall $\nu = 4$ (da $q_\nu = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 = 2 \cdot q_0 > p + 1 = 6$)¹⁵, in guter Näherung der einzige Anteil ist, der zu

¹⁴das ist der Grund, warum Düsterhoft in seinen Berechnung Ref. [6] nicht bemerken konnte, dass er nicht den Grundzustand erhalten hat. In dieser Arbeit Tab. 4.19 habe ich durch den nichtrelativistischen Übergang ($c \rightarrow \infty$) und dem Vergleich mit der nichtrelativistischen Multigridrechnung festgestellt, dass ich den relativistischen Grundzustand bekommen habe.

¹⁵ q_ν ist der erste Term aus der Sequenz $\{q_\nu, q_{\nu+2}, q_{\nu+4}, \dots\} = \{(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0, i = 0, 1, 2, \dots\}$, siehe

betrachten und berücksichtigen ist.

Man muss bemerken, daß erstens der geringere singuläre Anteil, der nicht berücksichtigt wird, die Extrapolation teilweise stört, sodass für das N_2 System die extrapolierten Wert leicht besser für $\nu = 2$ (dritte Spalte in Tab. 4.18) als für $\nu = 4$ (fünfte Spalte in Tab. 4.18) sind, weil für $\nu = 4$ der singuläre Anteil – im Gegensatz zu $\nu = 2$ – bei der Extrapolation nicht berücksichtigt werden konnte. Für $\nu = 2$ wurde $r_1 = \frac{\nu}{2} \cdot q_0 = q_0 \approx 3.2$ (führende Potenz) genommen.

Für das CO System liefern beide ν etwa das gleiche Ergebnis. Im Allgemeinen kann man nicht entscheiden, welches die bessere Werte sind. Ein strenges Kriterium existiert bisher nicht. Man braucht einen Referenzwert oder man schaut die Stabilität der Extrapolation und die Konvergenz insgesamt für alle Werte an (z. B. eine Wertefolge für Gitter verschiedener Punktzahlen), dies ist ganz gut aber vielleicht ein bißchen grob und nicht ausreichend.

Zweitens wurde hier die rationale und nicht die inverse Potenz-Entwicklung für die Extrapolation genommen¹⁶, da sie stabiler und besser zur Approximation in der Nähe einer singulären Stelle ist (d. h. wenn ein singulärer Anteil im Fehler vorhanden ist).

In der rationalen Extrapolation Gl. (2.13) braucht man in den Tabellen für den höchstgenauen Wert mit $N^* = 4900$, $N_E = 288$ nur drei Potenzen, 3,2, 5, 6 für $\nu = 2$, und für $\nu = 4$ nur 5, 6, 7, da aus insgesamt sieben Werten sechs Potenzen gebraucht werden, für jedes Polynom im Nenner und im Zähler drei, d. h. insgesamt nur drei verschiedene Potenzen. Somit lässt sich der Einfluss der höheren Terme aus dem singulären Anteil in diesem Fall erst in der polynomialen (inverse Potenz-) Entwicklung genauer berücksichtigen. Die inverse Potenz-Entwicklung ist aber wiederum in der Nähe einer singulären Stelle weniger stabil als die rationale, sodass auch hier mit Potenzen aus der Sequenz $\{r_k\} = S_r = \{q_\nu, p, p + 1, q_{\nu+2}, p + 2, \dots\} = \{3.2, 5, 6, 6.4, 7, \dots\}$ der singuläre Fehleranteil nicht “sauber“ eliminiert (bzw. extrapoliert) werden kann. Außerdem scheint es, dass die beiden Fehler sich vermischen –vielleicht in ähnlicher Weise wie bei 4-Spinor Berechnungen (da die Viererspinor-Dichte für die Berechnung des Potentials benutzt wird)–, sodass die Gültigkeit der Näherung in Gl. (4.5) in 2-Spinor DFS-Rechnungen darunter leidet und weniger wirksam ist als bei 2-Spinor Einelektronensystemen.

Die bestmöglichen Ergebnisse, die nach der Extrapolation erreicht wurden, sind die, die mit den eben diskutierten Sequenzen für $\nu = 2, 4$ extrapoliert werden und in den Tabellen gegeben sind. Diese Ergebnisse sind besser oder leicht besser als die 4-Spinor Werte für dasselbe Gitter aber mit viel geringerem Aufwand.

Das CO System braucht noch eine genauere Erläuterung, aufgrund der vielen Schwierigkeiten bei der Berechnung des Grundzustands, da es nicht symmetrisch ist und viele angeregte Zustände hat, die in der Nähe des Grundzustands liegen. Schon Düsterhöft hatte in seinen Berechnungen Ref. [6] nicht bemerkt, dass der (in seiner Arbeit angegeben Zustand) nicht “der richtige” Grundzustand sondern ein angeregter Zustand ist. Der angegebene Zustand in Tab. 4.19 wurde überprüft, ob dies der Grundzustand ist. Dies geschah dadurch, dass der nichtrelativistische Übergang gleich dem nichtrelativistischen Grundzustand sein muss, den wir mit dem Multigrid-Code berechneten¹⁷. Dazu folgende Bemerkungen:

- Zunächst haben wir auf die Schwierigkeit der SCF-Vorschrift im zweiten Kapitel hinge-

Fußnote 9. Man muss hier beachten dass für kleinere q_0 sich die Situation ändern kann und $\frac{\nu}{2} \cdot q_0$ kleiner als $p + 1$ werden kann

¹⁶Für diese leichten Systeme ist der Unterschied nicht groß, aber trotzdem bleibt die rationale Extrapolation zuverlässiger als die inverse Potenz-Entwicklung.

¹⁷O. Beck, Privatmitteilung

wiesen. Dies lässt sich deutlich am CO System zeigen. Man brauchte eine sehr geeignete Wahl des Mischungs-Parameters für die Mischung des Potentials der vorigen und aktuellen Iteration Absch. 2.1, damit man den richtigen Zustand erreicht, den man sucht. Ansonsten konvergiert die Rechnung gegen einen beliebigen anderen Zustand (falls die Rechnung nicht divergiert oder als instabiler Iterationsvorgang abläuft).

- Obwohl dieselben Überlegungen bei CO wie in N_2 getroffen wurden, blieb die Extrapolation in CO weniger effizient als in N_2 . Für $\nu = 2$ wurde $q = q_\nu = 3.25$ die führende Potenz genommen und über die Sequenz $S_r = \{3.25, 5, 6, \dots\}$ extrapoliert, und für $\nu = 4$ wurde $q = p = 5$, mit p der FEM-Ordnung, genommen und über die Sequenz $S_r = \{r_k\} = S_p = \{5, 6, \dots\}$ extrapoliert. Das CO System ist ein Beispiel dafür, dass nicht alles so optimal läuft, wie man es sich vorstellt. Trotzdem kann man aus der Tab. 4.19 entnehmen, dass ein guter Extrapolationsgewinn in diesem Fall ebenfalls möglich ist.
- In anderen Systemen sollte man vielleicht ein Verhalten erwarten, das ähnlich oder zwischen den beiden Systeme N_2 und CO liegt.

In den Tabellen 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 geben wir die Eigenzustände dieser Systeme für das Gitter mit der höchsten Punktzahl, 5041 Punkte (392 Elementen 5.-Ordnung) und $\nu = 2, 4$, für welche die totale Energie in der Tab. 4.18 und 4.19 gegeben wurde. Die relative Genauigkeit der totalen Energie ist daher gleich der relativen Genauigkeit in den Eigenzuständen. Die Konvergenzordnung der totalen Energie (die führende Potenz, $q = q_\nu \approx 3.2$ in N_2 und $q = q_\nu \approx 3.2$ in CO für $\nu = 2$, und $q \approx 5 = p$ für $\nu = 4$ in N_2 und CO) unterscheidet sich und ist leicht höher (d. h. besser) als die Konvergenzordnung der Eigenzustände. Der Grund liegt in dem korrigierten Energieausdruck Absch. 2.1, weil die totale Energie damit verbessert wird, ohne die Güte der Orbitale zu ändern, siehe Ref. [6] Absch. 1.1.3.2. Die Konvergenzordnung der einzelnen Orbitale im N_2 System beträgt für $\nu = 2$, $q = q_\nu \approx 3.1$ für $j_z = \frac{1}{2}$ und $q = q_\nu \approx 3.0$ für $j_z = \frac{3}{2}$, bzw. $q \approx 5 = p$ für $\nu = 4$ für alle Orbitale. Für das CO System für $\nu = 2$ beträgt die Konvergenzordnung der Orbitale $q = q_\nu \approx 3.0$ für alle Orbitale, und für $\nu = 4$ beträgt die Konvergenzordnung $q \approx 5 = p$ ebenfalls für alle Orbitale. Bei der Extrapolation wurden Sequenzen der Form $S_r := \{r_k\}$ = die kleinsten Zahlen r_k aus der Menge $S_{q_\nu} \cup S_p = \{(\frac{\nu}{2} + i) \cdot q_0; i = 0, 1, 2, \dots\} \cup \{p + j; j = 0, 1, 2, \dots\}$ verwendet, wie es im 2-Spinor Fall sein muss.

4.3 Vergleich 2- und 4-Spinor, Zusammenfassung

2-Spinor

- ✓ Keine spuriösen Zustände und keine positronische Kontamination
- ✓ Zeigt gutes Konvergenzverhalten, dem NRL Fall (Schrödinger Gl.) ähnlich ist
- ✓ Konvergenz immer (!) von oben, wegen des Min-Max Prinzipes ist das Min-Max Funktional von unten beschränkt.
- ✓ Singularität, mit kleineren $\nu = 2, 4$ auch für superschwere Systeme teilregularisiert

- Konvergenzordnung $q = \begin{cases} p & : q_\nu \geq p \\ q_\nu & : q_\nu \leq p \end{cases}$

- ✓ Fehlerwichtung ähnlich dem nichtrelativistischen Fall (Schrödinger Gl.). Extrapolation kann mit einem Sequenz gemacht, der aus zwei Sequenzen besteht $S_r := \{S_{q_\nu} \cup S_p\}$, $S_p = \{p + i, \dots\}$ bzw. $S_{q_\nu} = \{(\frac{\nu}{2} + i) q_0\}$, mit $i = 0, 1, \dots$ für den glatten und den singulären Anteil

- ✓ Weniger Aufwand: nur $\frac{1}{3}$ der Matrix-Elemente (im Vergl. zu 4-Spinor) sind zu berechnen, und kleinere Matrix-Dimension (Rechnungen wurden auf den heutigen normalen Rechner des Rechenzentrum).

- ✓ Mehrelektronensysteme zeigen ähnliches Verhalten, d.h. ihre Konvergenzverhalten auch ähnlich dem nichtrelativistischen Fall (Schrödinger Gl.). Fehlerwichtung und Extrapolation wie in Eielektronensysteme, lediglich die Konvergenzordnung ist dem 4-Spinor ähnlich ist, weil die Dichte $\rho(\mathbf{r}) = \Psi^\dagger(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$ für die Berechnung der Potential benötigt wird.

4-Spinor

- Spuriöse Zustände, positronische Kontamination vorhanden.
- Konvergenzverhalten viel schlechter als 2-Spinor .
- Konvergenz meistens von unten oder oszillierendes Verhalten (Upgrid).
- Singularität braucht größere $\nu = 4, 6, 8$ als 2-Spinor auch für schwach-relativst. Sys.

- Konvergenzordnung $q = \begin{cases} 2p & : q_\nu \geq 2p (p = 1) \text{ Superkonv.} \\ p & : q_\nu \geq p (p > 1) \\ q_\nu & : q_\nu \leq p \end{cases}$

- Die singulären und die glatten Fehleranteile vermischen sich, Extrapolation wird am effizientesten mit einem Sequenz, der aus fortsteigende Potenzen besteht, gemacht: $S_r := \{S_q\} = \{q, q + 1, q + 2, \dots\}$, q ist die Konvergenzordnung. Weniger effizient
- Viel höherer Aufwand als 2-Spinor (Rechnungen sind auf dem früheren Vektorrechner Calculus).

- Mehrelektronensysteme zeigen ähnliches Verhalten wie Eielektronensysteme, sie sind allerdings bezüglich ihre Konvergenzverhalten nicht im Detail wie im 2-Spinor Fall untersucht, auch wenn man nicht neues erwarten würde.

Kapitel 5

Abschließende Bemerkungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit „Relativistische vier und zwei Spinor Finite Elemente Berechnungen zweiatomiger Moleküle“, habe ich an vier Beispielen H_2^+ , Th_2^{179+} , N_2 und CO gezeigt, dass man in numerischen Methoden außerordentlich effizient hohe Genauigkeiten erhalten kann, aber viele unerwünschte Eigenschaften und Schwierigkeiten zu überwinden waren. Diese Schwierigkeiten können verschiedenen Kategorien zugeordnet werden. Einige sind der relativistischen Dirac-Gl. zuzuschreiben, und andere sind auf die verwendeten numerischen Methoden oder Approximationen zurückzuführen, wie die FEM-Approximation oder das SCF-Verfahren. Dies sind Fehlerquellen und verhindern zunächst ein gutes Konvergenzverhalten, und damit auch das Ziel, die erwünschte Genauigkeit effizient zu erreichen.

Ich habe einige Möglichkeiten und verschiedene Wege gezeigt, wie man beide Arten von Schwierigkeiten bzw. Fehlerquellen überwinden kann. Es wurde gezeigt, dass

- durch eine neue Klasse von Koordinatentransformationen eine geeignete Teilregularisierung der Singularitäten am Kernort und damit eine wesentliche Verbesserung der Konvergenz möglich ist.
- durch geometrische Extrapolation über die Iterationschritte eine Beschleunigung der Konvergenz der Iterationen möglich ist.
- durch logarithmische Extrapolation über die Gitterpunktzahl eine erhebliche Reduktion des glatten FEM-Fehleranteils und zum Teil auch des singulären Fehleranteils möglich ist.
- eine neue Formulierung, die 2-Spinor Formulierung, bessere (numerische) Eigenschaften als die Dirac-Gleichung zeigt, was in leicht relativistischen Systemen eine wesentlich bessere und in stark relativistischen Systemen eher gleiche Genauigkeiten wie bei 4-Spinor Formulierung ergibt. In dieser neuen Formulierung ist besonders wichtig, dass das (nichtlineare) Min-Max-Energiefunktional von unten beschränkt (positivdefinit) ist, und dass es eher dem nichtrelativistischen Funktional ähnliche Approximationseigenschaften hat, d.h. wenn bei H_2^+ keine spuriosen oder kontaminierten Zusätze auftreten, dann gibt es auch keine bei höheren Z . Ganz anders bei 4-Spinor, wo beim stark nicht relativistischen H_2^+ ebenfalls weder spuriose noch kontaminierte Zustände beobachtet werden. Berechnet man hingegen ein

so schweres System wie Th_2^{179+} beim skalierten H_2^+ -Abstand ($R = \frac{2}{90}$), (im nichtrelativistischen Limes würde die Energiematrix mit Z^2 skalieren und die Überlapmatrix entsprechend, sodass sich identisches Verhalten wie bei H_2^+ mit Z^2 skalierten Energien ergäbe) so verhält es sich ganz anders mit vielen spuriosen und kontaminierten Zuständen, obwohl die Überlapmatrix fast wie die nichtrelativistische ist.

Ich habe diese Eigenschaften an verschiedenen typischen Beispielen aufgezeigt. Im Eielektronensystem habe ich, zwei am meisten in der Literatur untersuchte Systeme, H_2^+ und Th_2^{179+} betrachtet. Diese Systeme waren in der Literatur zum Vergleich der verschiedenen Methoden herangezogen, sie wurden auch von meinen Vorgängern Ref. [8, 7, 6] untersucht, sodass ich die verbesserten Fähigkeiten meiner Methoden zeigen konnte.

Ähnlich ist es auch in Dirac-Fock-Slater Rechnungen; ich habe hier zwei ebenfalls häufig, vor allem nicht-relativistisch untersuchte Systeme vorgestellt. Das N_2 ist ein gutartiges Beispiel, mit dem sich die Fähigkeiten meiner Methoden für 2-Spinor DFS-Rechnungen demonstrieren lassen. Und das andere Beispiel, das erheblich weniger gutartig ist, ist das CO System, an dem gezeigt wurde, dass die besprochenen Methoden immer noch funktionieren und deutliche Vorteile gegenüber früheren Berechnungen bringen, aber mit geringerer Effizienz als in gutartigen Systemen wie N_2 .

Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit Punktkernmodell gemacht. Der Kern eines Atoms ist tatsächlich ausgedehnt, somit muss für ausgedehnte Kerne die globale Funktion G_2 (Abschnitt 3.1) anders definiert werden.

$$G_2(r) = \begin{cases} r_1^l \cdot r_2^l & : \text{für } r_i < r_{0,i}, i = 1, 2 \text{ und } l \text{ ganzzahlig } l = |\kappa| - 1 \\ r_1^{\gamma-1} \cdot r_2^{\gamma-1} & : \text{für } r_i > r_{0,i} \end{cases} \quad (5.1)$$

wobei γ und κ wie in Gl. (3.5) definiert sind, $r_{0,i} \approx C_0 \cdot A^{\frac{1}{3}}$ bezeichnet den Kernradius des 1. bzw. 2. Zentrums, und A ist die Nukleonenzahl des Atoms, d. h. die Anzahl der Protonen und die Neutronen im Atom, und C_0 ist eine Konstante. Wenn man einem Kern mit scharfem Kernradius (keine Oberflächendicke) hat, schaltet man bei $r_i = r_{0,i}$ exakt um. Im anderen Fall muss man eine Kernladungsverteilung benutzen. Die Berücksichtigung der Ausdehnung des Kerns erfordert dann Gitter mit logarithmischer Punkverteilung (benötigt mehr Punkte als beim Punktkern), wenn man mit dem vereinfachten Globalfaktor r^l arbeitet, was man praktisch immer tut. Damit muss aber der Faktor r^γ ebenfalls durch die glatten Formfunktionen entwickelt werden, was äquivalent einer Taylorentwicklung ist. Obwohl im Prinzip $G_2(r)$ nicht mehr singular wie beim Punktkern ist, sondern analytisch und durch eine Taylorreihe annäherbar, werden die niedrigen Koeffizienten enorm groß bis die Reihe konvergiert, d.h. praktisch kann man so nicht arbeiten. Nur wenn man den richtigen $G_2(r)$ Faktor abspaltet, dann lässt sich der Rest durch Formfunktionen gut approximieren. Die entwickelten Transformationen und die Extrapolationen sind genauso anwendbar für ausgedehnte Kerne, wie sie beim Punktkern optimiert sind, weil der Bereich wo praktisch Punktkernverhalten vorliegt, viel größer ist als der Bereich wo man beim ausgedehnten Kernen davon abweicht. Die LCAO-DKM wäre eine alternative Methode, sodaß der FEM Anteil nur den recht glatten Rest beschreibt.

Generell gibt es noch einige unbefriedigende Punkte und das betrifft zum einen die hier verwendete SCF-Iterationvorschrift, die durch ein anderes Verfahren ersetzt werden sollte. Es gibt z. B. nichtlineare Verfahren, die bessere Eigenschaften haben Ref. [29].

Zum anderen wurde darauf nicht eingegangen wie die Matrixgleichungen zu lösen sind. Dies wird gegenwärtig mit einer inversen Vektor-Iterationsmethode gemacht, die für die schlecht konditionierten 4-Spinor FEM Matrizen entwickelt wurde und dort auch nur schwer ersetzbar sein dürfte.

Für die weit besser konditionierten 2-Spinor FEM Matrizen, die im nichtrelativistischen Grenzfall in die Matrizen für den Schrödingeroperator übergehen, bietet sich die Mehrgitter Lösungsmethoden an, die in Zukunft umgesetzt werden sollte. Dabei sind die für die Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung entwickelten Computer Programme voraussichtlich ohne grundsätzliche Probleme an den relativistischen Code anzupassen.

Literaturverzeichnis

- [1] O. Kullie and D. Kolb. Two-spinor Fully Relativistic Finite-Element (FEM) Solution of the Two-center Coulomb Problem, Chem. Phys. Lett. **383**, 215 (2004).
- [2] H. Zahng, O. Kullie, D. Kolb, Minmax LCAO Approach to the Relativistic Two Center Coulombic Problem and the FEM Spectrum. J. of Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 905 (2004).
- [3] O. Kullie and D. Kolb. Dirac Finite Element Method (FEM) Calculations for Th_2^{179+} , J. of Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 4361 (2003).
- [4] O. Kullie and D. Kolb. High Accuracy Dirac-Finite Element (FEM) Calculation for H_2^+ and Th_2^{179+} , Eur. Phys. J. D **17**, 167 (2001).
- [5] O. Kullie, C. Düsterhoft and D. Kolb. Dirac-Fock finite element method (FEM) calculations for some diatomic Molecules, Chem. Phys. Lett. **314**, 307 (1999).
- [6] C. Düsterhoft, Relativistische quantenmechanische Berechnung zweiatomiger Moleküle mit der Methode der Finiten-Elemente und Defekt-Korrektur-Methode, Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaften, Gesamthochschule Kassel (1996).
- [7] L. Yang, Solution of the Dirac-Fock-Slater Equation for Diatomic Molecules using the Finite Element Method, Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaften, Gesamthochschule Kassel (1991).
- [8] D. Heinemann, Die Methode der finiten Elemente in der Quantenmechanik - Lösung der Hartree-Fock-Slater Gleichungen, Inaugural-Dissertation, Fachbereich Physik der Gesamthochschule, (1988).
- [9] W. Schulze, H_2^+ correlation diagrams from finite element calculations, Chem. Phys. Lett. **122**, 271 (1985).
- [10] T. Bastung, Genaue Berechnung der totale Energien für kleine Moleküle und Atomcluster mit der Dirac-Fock-Slater Methode, Inaugural-Dissertation Fachbereich Physik der Gesamthochschule Kassel (1994).
- [11] M. J. Esteban, E. Séré, Solution of the Dirac-Fock Equations for Atoms and Molecules, Comm. Math. Phys. **203**, 499 (1999).
- [12] M. J. Esteban, E. Séré, On the eigenvalue of Operator with gap. Application to Dirac operators, J. of Funct. Anal. **174**, 208 (2000).

- [13] J. Dolbeault, M. J. Esteban, E. Séré, Variational characterization for eigenvalues of Dirac operators, *Calc. Var.* **10**, 321 (2000).
- [14] J. Dolbeault, M. J. Esteban, E. Séré and M. Vanbreugel, Minimization method for the one-particle Dirac equation, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4020 (2000).
- [15] R. E. Stanton, S. Havriliak, Kinetic balance: A partial solution to the problem of Variational safety in Dirac calculations, *J. Chem. Phys.* **81**, 1910 (1984).
- [16] S. N. Datta, G. Deviah, The minimization technique in relativistic Hartree-Fock calculations, *Pramana* **30(5)**, 393 (1998).
- [17] L. LaJohn, J. D. Talman, Variational solution of the single-particle Dirac equation in the field of two nuclei using relativistically adapted Slater basis functions, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 351 (1998).
- [18] J. D. Talman, Minimax principle for the Dirac equation *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1091 (1986).
- [19] M. Griesmer, R. T. Lewis, H. Siedentop. A Minimax Principle for Eigenvalues in Spectral Gaps: Dirac Operators with Coulomb Potentials, *Doc. Math.* **4** 275-283 (1999).
- [20] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Sniders, Solving the Dirac equation, using the large component only, in the Dirac-type Slater orbital basis set, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 235 (1995).
- [21] A. Rutkowski, Iterative solution of the one-electron Dirac equation based on the Bloch equation of the 'direct perturbation theory', *Chem. Phys. Lett.* **307**, 259 (1999).
- [22] W. Kuzelnnig, Relativistic one-electron Hamiltonians 'for electrons only' and the variationla treatment of the Dirac equation, *Chem. Phys.* **225**, 2151 (1997).
- [23] D. Sundolm, and P. Pyykkö, Two-Dimensional, Full Numerical Solutions of Second Order Dirac Equations for Diatomic Molecules. Part 3, *Physica Scripta* **36**, 400 (1987).
- [24] L. Yang, D. Heinemann, and D. Kolb, Fully numerical relativistic calculation for diatomic molecules using finite-element method, *Phys. Rev. A* **48**, 2700 (1993).
- [25] C. Düsterhöft, L. Yang, D. Heinemann, and D. Kolb, Solution of the one electron Dirac equations of the heavy quasi-molecule $NiPb^{109+}$ by finite element method, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 667 (1994).
- [26] D. Heineman, B. Fricke, and D. Kolb. Solution of the Hartree-Fock-Slater equations of diatomic molecules by the finite-element method, *Phys. Rev. A*, **38**, 4994 (1988).
- [27] J. R. Flores and D. Kolb, Atomic MP2 correlation energies fast and accurately calculated by FEM extrapolations, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 779 (1999).
- [28] A. v. Kopylov, D. Heineman, and D. Kolb, Kohn-Sham Density functionals accurately solved by finite-element multi-grid (FEM-MG) method for lighter atoms and diatomic molecules, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4743 (1998).
- [29] J. Wang, T. L. Beck, Efficient real-space solution of the Khon-Sham equations with multiscale technique, *J. Chem. Phys.* **112**, 9223 (2000).

- [30] J. Weniger, Convergence acceleration via combined nonlinear-condensation transformations, *Comp. Phys. Comm.* **116**, 28 (1999).
- [31] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. I,II, North-Holland-Publishing, 1970.
- [32] S. H. Patil, K. T. Tang, *Asymptotic Methods in Quantum Mechanics, Applications to Atoms, Molecules and nuclei*, Springer Series in Chemical Physics (2000).
- [33] U. Scherz, *Quantenmechanik*, Teubner Verlag, 1999.
- [34] G. Strang and G. Fix, *An Analysis of the Finite Element Method*, (Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1973).
- [35] G. Walz, 1996, *Asymptotics and Extrapolation (Berlin Mathematical Research) vol. 88* (Berlin: Akademie Verlag).
- [36] C. Brezinski and M. R. Zaglia, *Extrapolation Methods. Theory and Practice* (1991), North-Holland.
- [37] J. Stoer and R. Bulirsch, *Introduction to Numerical Analysis 2nd Edition* (1992), Springer Verlag.
- [38] H. R. Schwarz, *Numerische Mathematik*, Teubner Verlag.

Anhang A

Operatoren-Darstellung

A.1 4-Spinor Fall

Die Einheitsvektoren der elliptisch-hyperbolischen Koordinaten (ξ, η, ϕ) haben mit den kartesischen Koordinaten¹ (x_i) , $i = 1, 2, 3$ (wie in dieser Arbeit bereits mehrfach erwähnt, wird die Einstein'sche Konvention benutzt, d. h. über doppelte Indizien wird summiert) die folgenden Beziehungen:

$$\vec{e}_\xi = \frac{1}{B_{11}} \frac{\partial x_i}{\partial \xi} \vec{e}_i, \quad \vec{e}_\eta = \frac{1}{B_{22}} \frac{\partial x_i}{\partial \eta} \vec{e}_i, \quad \vec{e}_\phi = \frac{1}{B_{33}} \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \vec{e}_i \quad (\text{A.1})$$

wobei die B_{ii} , $i = 1, 2, 3$ die metrischen Koeffizienten zwischen den alten und den neuen Koordinaten sind:

$$\begin{aligned} B_{11} &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \xi} \vec{e}_i\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)^2} \\ &= \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{\xi^2(1-\eta^2) + \eta^2(\xi^2-1)}{\xi^2-1}} = \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{\xi^2-\eta^2}{\xi^2-1}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} B_{22} &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \eta} \vec{e}_i\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial \eta}\right)^2} \\ &= \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{\xi^2(1-\eta^2) + \eta^2(\xi^2-1)}{1-\eta^2}} = \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{\xi^2-\eta^2}{1-\eta^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$B_{33} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial \phi} \vec{e}_i\right)^2} = u = \frac{R}{2} \cdot \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \quad (\text{A.4})$$

$$(\text{A.5})$$

Weitere nützliche Beziehungen sind:

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} = \frac{R}{2} \cdot \xi \cdot \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}} = \frac{R}{2} \cdot \xi \cdot \mathcal{W} \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{R}{2} \cdot \eta \cdot \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}} = -\frac{R}{2} \cdot \eta \cdot \mathcal{W}^{-1}, \quad (\text{A.6})$$

¹Siehe Fußnote 1 in Kap. 3

wobei $\mathcal{W} = \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}}$ ist.

$$\frac{1}{B_{11}^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial s} = \frac{2}{R} \frac{(\xi^2 - 1)}{(\xi^2 - \eta^2)} \cdot \frac{\eta}{\xi'}, \quad \xi' = \frac{\partial \xi}{\partial s} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{1}{B_{22}^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{2}{R} \frac{(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)} \cdot \frac{\xi}{\eta'}, \quad \eta' = \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{1}{B_{11}^2} \cdot \frac{\partial u}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial s} = \frac{2}{R} \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{(\xi^2 - \eta^2)} \cdot \frac{\xi}{\xi'} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{1}{B_{22}^2} \cdot \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{2}{R} \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{\xi^2 - \eta^2} \cdot \frac{\eta}{\eta'} \quad (\text{A.10})$$

Das Volumenelement

$$dv = dx_1 dx_2 dx_3 = B d\xi d\eta d\varphi, \quad B = B_{11} B_{22} B_{33} \quad (\text{A.11})$$

Der Gradient ∇ und der Laplace-Operator ∇^2 :

$$\nabla = \frac{1}{B_{11}} \frac{\partial}{\partial \xi} \vec{e}_\xi + \frac{1}{B_{22}} \frac{\partial}{\partial \eta} \vec{e}_\eta + \frac{1}{B_{33}} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (\text{A.12})$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{B} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left(B_1 \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(B_2 \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(B_3 \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \quad (\text{A.13})$$

mit B wie in (A.11) und $B_i = \frac{1}{2} \frac{B_{jj} B_{kk}}{B_{ii}} \epsilon_{ijk}$, $(i, j, k) = (1, 2, 3)$ zyklisch und es gilt:

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & ; \quad i, j, k \text{ sind zyklisch (gerade Permutation).} \\ -1 & ; \quad i, j, k \text{ sind antizyklisch (ungerade Permutation).} \\ 0 & ; \quad \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

Die Pauli Matrizen σ_i , $i = 1, 2, 3$ in den neuen Koordinaten werden mit Hilfe (A.1) und (A.6) berechnet:

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_i \cdot \vec{e}_i = \hat{\sigma}_\xi \cdot \vec{e}_\xi + \hat{\sigma}_\eta \cdot \vec{e}_\eta + \hat{\sigma}_\varphi \cdot \vec{e}_\varphi \quad (\text{A.15})$$

Die $\sigma_{\xi, \eta, \varphi}$ haben die folgende Form;

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_\xi &= \frac{1}{B_{11}} \begin{pmatrix} \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \xi} - i \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \xi} + i \frac{\partial y}{\partial \xi} & -\frac{\partial z}{\partial \xi} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{B_{11}} \begin{pmatrix} \frac{\partial v}{\partial \xi} & \frac{\partial u}{\partial \xi} e^{-i\varphi} \\ \frac{\partial u}{\partial \xi} e^{-i\varphi} & -\frac{\partial v}{\partial \xi} \end{pmatrix} = \frac{2}{R \cdot B_{11}} \begin{pmatrix} \eta & \xi \mathcal{W} \\ \xi \mathcal{W} & -\eta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_\eta &= \frac{1}{B_{22}} \begin{pmatrix} \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \eta} - i \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} + i \frac{\partial y}{\partial \eta} & -\frac{\partial z}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{B_{11}} \begin{pmatrix} \frac{\partial v}{\partial \eta} & \frac{\partial u}{\partial \eta} e^{-i\varphi} \\ \frac{\partial u}{\partial \eta} e^{-i\varphi} & \frac{\partial v}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \frac{-2}{R \cdot B_{11}} \begin{pmatrix} -\xi & \eta \mathcal{W}^{-1} \\ \eta \mathcal{W}^{-1} & \xi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\hat{\sigma}_\varphi = \frac{1}{u} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial x}{\partial \varphi} - i \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} + i \frac{\partial y}{\partial \varphi} & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{u} \begin{pmatrix} 0 & -iue^{-i\varphi} \\ iue^{-i\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Der Dirac-Operator nimmt nach Verschiebung um die Ruheenergie des Elektrons folgende Form an ($\hat{L} = \hat{L}^\dagger$):

$$\hat{H}_D = \begin{pmatrix} \hat{V} & 0 & \hat{\Sigma} & \hat{\Sigma}_+ \\ -ic \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\nabla} & \hat{V} - 2c^2 & \hat{\Sigma}_- & -\hat{\Sigma} \\ \hat{\Sigma} & \hat{\Sigma}_+ & \hat{V} - 2c^2 & 0 \\ \hat{\Sigma}_- & -\hat{\Sigma} & 0 & \hat{V} - 2c^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

Die II Operatoren sind wie folgt definiert:

$$\hat{\Sigma}(\xi, \eta, \varphi) = -ic \left(\frac{1}{B_{11}^2} \frac{\partial v}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{B_{22}^2} \frac{\partial v}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right), \quad (\text{A.19})$$

$$\hat{\Sigma}_\mp(\xi, \eta, \varphi) = e^{\mp i\phi} \left[-ic \left(\frac{1}{B_{11}^2} \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{1}{B_{22}^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \mp \frac{c}{u} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (\text{A.20})$$

Die Wellenfunktion lässt sich beim Übergang auf (ξ, η) bzw. (s, t) Koordinaten wegen Axialsymmetrie wie folgt separieren:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^1(s, t) \\ \psi^2(s, t) \\ \psi^3(s, t) \\ \psi^4(s, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^1(s, t) e^{i(j_z - \frac{1}{2})\varphi} \\ \phi^2(s, t) e^{i(j_z + \frac{1}{2})\varphi} \\ i\phi^3(s, t) e^{i(j_z - \frac{1}{2})\varphi} \\ i\phi^4(s, t) e^{i(j_z + \frac{1}{2})\varphi} \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

Von (ξ, η) zu (s, t) Koordinaten geht man durch die Ersetzung:

$$\frac{\partial}{d\xi} \rightarrow \frac{ds}{d\xi} \frac{\partial}{\partial s}, \quad \frac{\partial}{\partial \eta} \rightarrow \frac{dt}{d\eta} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{A.22})$$

Wir machen dabei folgende Definitionen und werden alle Ableitungen bzw. Operatoren in (ξ, η) durch Ableitungen bzw. Operatoren in (s, t) ausdrücken, wobei alle Koeffizientenfunktionen schon mit der Koeffizientenfunktion für das Volumenelement, C_6 multipliziert sind. Damit lassen sich alle benötigte Integrale angeben:

$$C_1' \frac{\partial}{\partial s} = C_6 \cdot \frac{c}{B_{11}^2} \frac{\partial v}{\partial s} \left(\frac{ds}{d\xi} \right)^2 \frac{\partial}{\partial s} = C_6 \cdot \frac{c}{(B_{11} \frac{d\xi}{ds})^2} \frac{\partial v}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s} = C_6 C_1 \frac{\partial}{\partial s} \quad (\text{A.23})$$

$$C_2' \frac{\partial}{\partial s} = C_6 \cdot \frac{c}{B_{11}^2} \frac{\partial u}{\partial s} \left(\frac{ds}{d\xi} \right)^2 \frac{\partial}{\partial s} = C_6 \cdot \frac{c}{(B_{11} \frac{d\xi}{ds})^2} \frac{\partial u}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s} = C_6 C_2 \frac{\partial}{\partial s} \quad (\text{A.24})$$

$$C_3' \frac{\partial}{\partial t} = C_6 \cdot \frac{c}{B_{22}^2} \frac{\partial u}{\partial t} \left(\frac{dt}{d\eta} \right)^2 \frac{\partial}{\partial t} = C_6 \cdot \frac{c}{(B_{22} \frac{d\eta}{dt})^2} \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} = C_6 C_3 \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{A.25})$$

$$C_4' \frac{\partial}{\partial t} = C_6 \cdot \frac{c}{B_{22}^2} \frac{\partial v}{\partial t} \left(\frac{dt}{d\eta} \right)^2 \frac{\partial}{\partial t} = C_6 \cdot \frac{c}{(B_{22} \frac{d\eta}{dt})^2} \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} = C_6 C_4 \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{A.26})$$

$$C_5' \frac{\partial}{\partial \varphi} = C_6 \cdot \frac{c}{u} \frac{\partial}{\partial \varphi} = C_6 C_5 \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{A.27})$$

$$(\text{A.28})$$

die Koeffizientenfunktion C_6 für das Volumenelement ist gleich:

$$C_6 = 2\pi B \frac{d\xi}{ds} \cdot \frac{d\eta}{dt} = 2\pi B_{11} B_{22} B_{33} \xi' \eta' = 2\pi \left(\frac{R}{2} \right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \xi' \eta' \quad (\text{A.29})$$

Damit transformieren sich die Operatoren Σ, Σ^\mp nach Multiplikation des Dirac Operators von beiden Seiten mit Ψ (siehe Gl. (3.9)) in die folgenden Operatoren:

$$\hat{\Pi}(s, t) = C'_1 \frac{\partial}{\partial s} + C'_4 \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{A.30})$$

$$\hat{\Pi}^\mp(s, t) = C'_2 \frac{\partial}{\partial s} + C'_3 \frac{\partial}{\partial t} \mp C'_5 \left(m \mp \frac{1}{2}\right) \quad (\text{A.31})$$

Diese Operatoren werden auf den (s, t) -abhängigen (reellen) Anteil der Wellenfunktion $\Phi(s, t) = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)^T$ angewandt. Es lassen sich damit die Matrixelemente und die FEM-Matrixdarstellung des Dirac-Operators ermitteln. Abschnitt 3.3

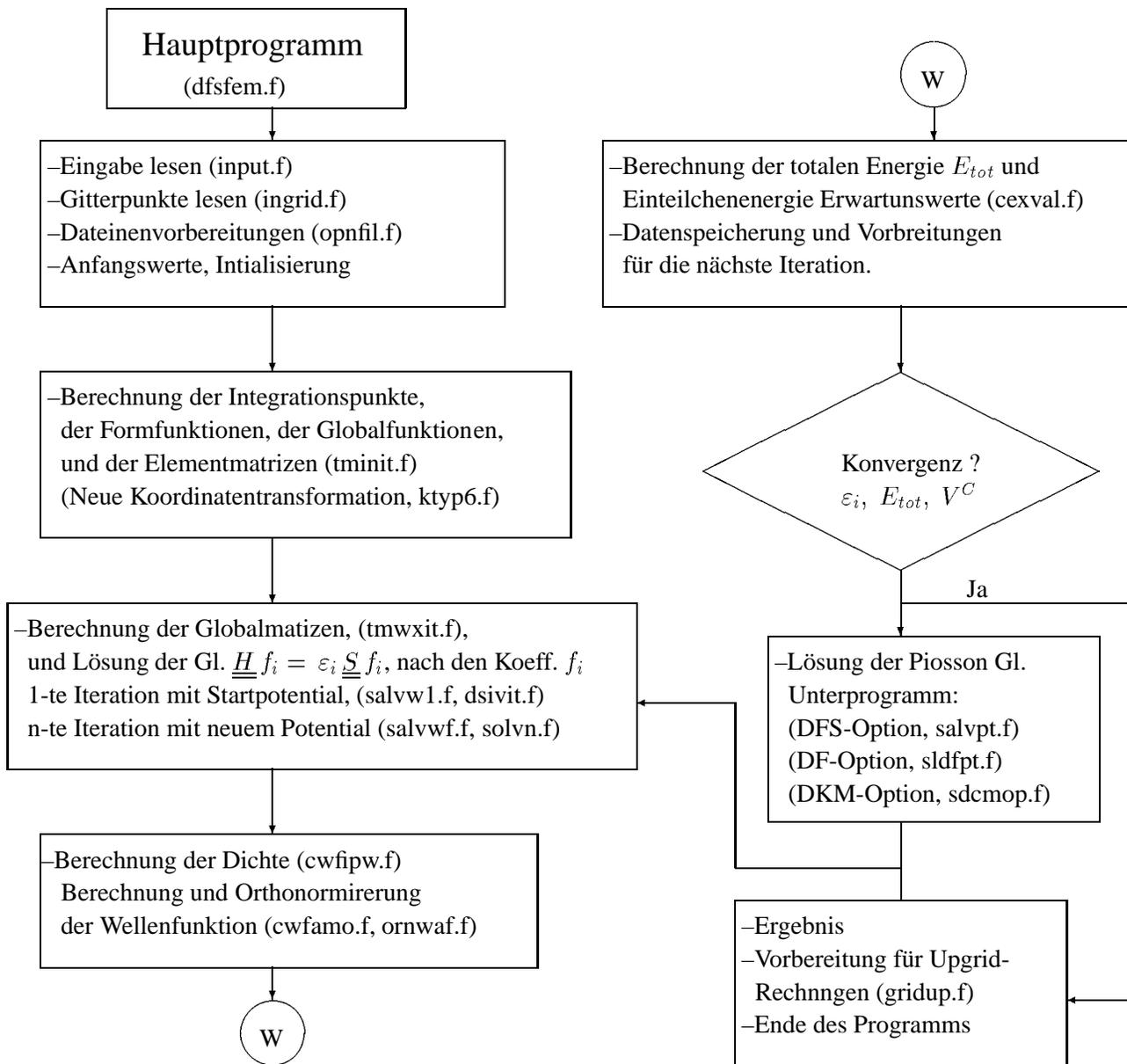
Anhang B

Programmbeschreibung

Im Folgenden werde ich eine vereinfachte schematische Darstellung des Programmablaufs und eine Beschreibung der Eingabe mit einem Beispiel eingeben. In der Programmablaufs sind nur die wichtigsten Unterprogrammen (zwischen zwei runden Klammern) eingegeben, in diesen Unterprogrammen werden auch viele kleinere Unterprogramme gerufen, die hier nicht im Detail eingeben sind.

B.1 Programmablaufplan

Abbildung B.1: Schematische Darstellung des Programmablaufs, mit dem SCF-Iterationschema. Als Konvergenzkriterium dient die Änderung der totalen Energie, der Einteilchensenergien und/oder des Coulomb Potentials.



B.2 Eingabe-Beschreibung des Programms

Beispiel H_2^+ 2-Spinor Berechnung für $1(1/2)g$ Energie, Koordinatentransformation $\nu = 2$ (siehe Gln. (2.7)) bei $R = 2 \text{ a.u.}$, $D_{max} = 26 \text{ a.u.}$:

Eingabe Daten	Variablenbezeichnung (wird nicht gelesen)	Zeilennummer
5 6 7 11 12 2 0 1 2 0	JOB-CARD	1
Sys.: H2+, Dat.: 31. März 2004	System, Datum	2
1.0 0.0 1.0 0.0	Z1, W1, Z2, W2	3
1 0.0 0.0 0.0 0.0	NPOT,P1,...,P4	4
1 20 0.65 0 3.00 0.70 -0.9 2	TYP, IT, MIX, ITVEC, FLAM, XALF, EINVOP, IFREWF	5
1.0E-06 1.0E-06 1.0E-14 1.0E-14	EPSWF, PT, EIG,	6
6 1 0.0D-00 0 0 2	ICOSY, ICOSY6, BFAC, IMODS, IBOUND,NTKMX	7
0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PDT	8
0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PDGWF	9
0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PDGPT	10
0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PAT	11
0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PAGWF	12
0.3E-01 0.0E-00 0.0E-00 0.0E-00	PAGPT	13
2.0 -1.0, 1.0, 0.0, 26	R,ANGLA;E, DISTA, DISTE	14
0.000E+08 -1.0E+02,	ALFA,ERESCA	15
1 0 0	NTOLVL, NLVALL, NLVCHG	16
1 1 1.0E+00 -1.0E+00 1.0E-01	N, M, OCCUP, EXERG., ACCU.	17
15	GRID	18
20 21 22 23 24 25 26	(IFSF(I), I = 1,7)	19
30 31 32 33 34 35 36 37	(IFEM(I), I=1,8)	20
60 61 62	(IFFAVE(I), I = 1,3)	21
40 41 42	IFRHO, IFRHO, IFRHOD	22
50	IFPOT	23
70 71 72 73 74 75 76 77	(IFSL(I), I=1,8), 77=GRIDUP	24
0 81	IRESWF, IFRSW	25
0 82	IRESRO, IFRSRO	26
83 84 85	IFIGRD, IFUPWF, IFUPVX	27

ERKLÄRUNG: Der oben aufgeführte Eingabe-Datensatz für das relativistische FEM-Programm wird im folgenden zeilenweise erklärt. Die in einer Zeile stehenden Werte werden untereinander aufgelistet und kommentiert.

1. Zeile: IRDCAR,IWRPRO,IWRPUN,IRWEDC,IRWSTO,
IPRINT,IDEBUG,ITRACE,ITIMER,ISTORE
Ein Fortran-Relict. Bis auf IRDCAR,IWRPRO,IPRINT unwichtig.
IPRINT ist auch nicht sehr handlich, was die Ausgabe anbelangt.
- 5 : IRDCAR: FORTRAN-FILE NUMBER FOR THE INPUT CARDS.
6 : IWRPRO: FORTRAN FILE NUMBER FOR THE PROTOCOL.
7 : IWRPUN: wird nicht mehr verwendet.
11 : IRWEDC: wird nicht mehr verwendet.
12 : IRWSTO: FILE NUMBER FOR THE LOCAL STORAGE.
2 : IPRINT: General printig switch for normal printout:
= 0: MINIMAL PRINTING FOR THE GENERAL PRINTOUT.
= 1: MINIMAL PRINTING FOR THE GENERAL PRINTOUT.
= 2: MEDIUM PRINTING FOR THE GENERAL PRINTOUT.
= 3: MAXIMAL PRINTING FOR THE GENERAL PRINTOUT.
= 4: MAXIMAL PRINTING FOR THE GENERAL PRINTOUT.
- 0 : ITRACE: wird nicht mehr verwendet.
0 : ITIMER: wird nicht mehr verwendet.
2 : ISTORE: wird nicht mehr verwendet.
0 : IPRDEC: wird nicht mehr verwendet.
2. Zeile: Erklärung zum System. : HEADER: 72 Charakters.
3. Zeile: Ladung und Masse der beiden Zentren.
- 1.0 : ZNUK(1): Ladung des ersten Zentrums (1.0 =H-Atom).
0.0 : WNUK(1): Masse des ersten Zentrums (Nicht relevant).
1.0 : ZNUK(2): Ladung des zweiten Zentrums (z. B. 0.0 = kein Atom).
0.0 : WNUK(2): Masse des zweiten Zentrums (Nicht relevant).
4. Zeile: Nicht relevant. Zur Parametrisierung der Kernpotentiale vorgesehen.
Nuklearpotentialtype (NOT USED FOR POTENTIAL TYPE=1)
- 1 : NPOTNC, NUCLEAR POTENTIAL TYPE
0.0E-00 : P1, Parameter eins für Zentrum NR.: 1
0.0E-00 : P2, Parameter zwei für Zentrum NR.: 1
0.0E-00 : P3, Parameter eins für Zentrum NR.: 2
0.0E-00 : P4, Parameter zwei für Zentrum NR.: 2

5. Zeile: WICHTIG! Diverse Eingabe-Daten

- 1 : $C \in \{\leq -15, -15, -10, -4, +4, 15\}$ Calculation Typ:
 $C \leq -15$ Ausgabe der intrinsischen Integrationspunkte- Koordinaten für das LCAO-Programm. Das LCAO-Progr. schreibt die Werte der Atom-Orbitale an diesen Punkten aus. Diese Werte werden von den DKM benötigt.
 $C \leq -15$ Ausgabe der kartesischen Integrationspunkte –für die DKM.
 $C = -10$ Die FEM-Werte eines Lösungsvekt., die im File 'OUTVEC' stehen, werden an den Koord. der Integrationspunkte berechnet und ausgeschrieben.
 Diese Werte werden für pseudo-MO DKM Berechnungen verwendet und sind bislang nur beim Thomas-Fermi- Potential benutzbar.
 $C = -4$ Dirac-Fock Upgrid-Rechnung. 'OUTVEC' und 'VXVEC' müssen zum verwendeten Gitter passen!.
 $C = -3$ Dirac-Fock-Slater Upgrid-Rechnung. Der File 'OUTVEC' muss zum verwendeten Gitter passen!.
 $C = -2$ Thomas-Fermi Upgrid-Rechnung. Der File 'OUTVEC' muss zum verwendeten Gitter passen!
 $C = -1$ Dirac (1Elektron) Upgrid-Rechnung. Der File 'OUTVEC' muss zum verwendeten Gitter passen!.
 $C = 0$ Upgridding. Die Werte aus dem File 'OUTVEC', das zum Gitter 'GRID' passen muss, werden an den Gitterpunkten von 'GRIDUP' interpoliert und auf der File 'UPVECWF' geschrieben. Die Austausch-Vektoren müssen ebenso behandelt werden: d. h. 'UPVECWF' wird nach 'OUTVEC' und 'UPVECVX' nach 'VXVEC' kopiert .
 $C = 1$ Dirac (1Elektron) Start-Rechnung.
 $C = 2$ Thomas-Fermi Start-Rechnung.
 $C = 3$ Dirac-Fock-Slater Start-Rechnung.
 $C = 4$ Dirac-Fock Start-Rechnung.
 $C = 5$ Dirac-Fock Multigrid Start-Rechnung.
 $C = 15$ Ausgabe der kartes. Knotenpunktkoord. für das LCAO-Pr..
- 12 : Iterationsanzahl der Iterationen bei selbstkonsistenten Rechnungen.
- 0.65 Potential-Mischung-Param. PMIX. Gibt den Anteil des neuen Potentials an, der für das Potential der nächsten Iteration genommen wird.
- 0 : Anzahl zusätzlicher Vektoren, die bei der 0-ten Iteration einerStart-Rechnung zusätzlich mitgenommen werden, damit die Rechnung besser konvergiert.

- 3.00 : Parameter zum Thomas-Fermi-Potential. Aus Konsistenzgründen mit alten Rechnungen nicht ändern!
- 0.70 : Slater'scher X-Alfa-Parameter. Hat noch eine Schalterfunktion bei 2-Elektronen-Rechnungen.
- 0.9 : EINVOP= E_0 , Energie Parameter für das 2-Spinor Progr. $(\frac{1}{(E_0+2mc^2-v)})$, hängt zusammen mit dem in Zeile 7 eingeführten Parameter NTKMX.
- 2 : IFREWF Freiheitsgrad der Wellenfunktion: 2 für 2-Spinor und 4 für 4-Spinor.
6. Zeile: Konvergenzschranken, bei denen das Programm schon vor Erreichen der maximalen Iterationsanzahl beendet wird.
- 1.0E-06 : Iterierte Genauigkeit der Orbitale.
- 1.0E-06 : Iterierte Genauigkeit des Potentials (Evtl. unberücksichtigt).
- 1.0E-10 : Genauigkeit der Eigenwerte in der 1.ten Iteration.
- 1.0E-10 : Iterierte Genauigkeit der totalen Energie.
7. Zeile: Aufpassen! (6 Zahlen), Parameter für Koord. Transf. und verschiedene Rechnungen und Optionen im Programm.
- 1-6 : ICOSY: Auswahl der Koordinatentransformation.
: ICOSY= 1-5 z.Z. nicht benutzt (alten Koordinaten).
ICOSY=6 (nur zusammen mit ICOSY6) ellip.-hyperb. Koord..
- 1-6 : ICOSY6: 1,3,4,5,6 = Die neue Typen der Ko.-Tr. .
2 = Der alte Typ der Ko.-Tr. , siehe[6].
- 0.0 : BFAC freie Parameter der Skalierungstransformation (b_1).
- 0-2 : Auswahl des Programms.
0 = Reine FEM-Rechnung. Alle Rechnungsarten sind mögliche.
1 = LCAO-DKM-Rechnung.
0 = Pseudo-DKM-Rechnung, die auf einer FEM-Rechnung zum Thomas-Fermi-Potential aufsetzt.
- 0 : IBOUN Parameter für Behandlung der Rand: 0 Freier Rand.
1 geschlossene innere Ränder.
2: geschlossene innere und äußere Ränder.
- 2 : NTKMX (wichtig!) die Anzahl der Terme in der Entwicklung für 2-Spinor Berechn., und hängt zusammen mit E_0 , Zeile 6. Diese Terme werden auf die rechte Seite geschrieben. Für 4-Spinor Berechnungen müssen 0 sein!

- 8-12. Zeile: Diverse Parameter. Paarweise für die beiden Zentren.
Nur PDGPT wird zur Berechn. von Dichte und Multipolmomenten benutzt.
0.00000E+00 0.00000E-00 0.00000E-00 0.00000E-00 PDT
0.00000E+00 0.00000E-00 0.00000E-00 0.00000E-00 PDGWF
0.00000E+00 0.00000E-00 0.00000E-00 0.00000E-00 PDGPT
0.00000E+00 0.00000E-00 0.00000E-00 0.00000E-00 PAT
13. Zeile: Diverse Parameter.
0.30000E-01 0.00000E-00 0.00000E-00 0.00000E-00 PAGWF
0.30E-01 : Anteil der Austauschpotential-Matrix der von der H-Matrix abgezogen und auf die rechte Seite geschrieben wird, um eine Matrixgl. und kein Eigenwert-Problem lösen zu müssen.
0.0E-00 : Nicht benutzt.
0.0E-00 : Nicht benutzt.
0.0E-00 : Nicht benutzt.
14. Zeile: Geometrische Eigenschaften des Systems.
2.0 : R, Kernabstand in a.u.
-1.0 : ANGLA, Anfang des Winkelbereiches (η_{min}).
1.0 : E, Ende des Winkelbereiches (η_{max}).
0.0 : Innerer Radial-Bereich (0.0 = Molekül-Achse).
20.0 : DISTE= D_{max} , äußerer Radial-Bereich bestimmt (ξ_{max}).
15. Zeile:
0.0E+08 : ALFA Wert der Lichtgeschwindigkeit($c = 137.0359895$).
0.0 = relativistische, $\infty \approx 1.0E + 08$ nicht-relativist. Rechn..
-1.0E+2, : ERESA, Wert zur Abgrenzung des Einteilchen-Energie Spektrums, z. B. ERESA = -1.0E+04 bestimmt, im Ausgabe-Datei NEGMIN=Anzahl der Eigenwerte, deren Energie tiefer als -10^{+4} liegen. NEGMIN =0 für 2-Spinor!.
16. Zeile:
1 : Anzahl der Einteilchen-Niveaus. Der Wert gibt an, wieviele Zeilen mit Eingabe-Werten zu den einzelnen Orbitalen folgen.
0 : 0, 1, wenn 1 werden auch unbesetzte Orbitale mitberechnet.
0 : 0, 1, wenn 1 werden die tiefsten Orbitale mit Elektronen besetzt. Ansonsten wird die Besetzung festgehalten, (Angeregter Zustand).

17. Zeile:	Orbital-Eingabe-Werte.
1	: N, Laufende Nummer. Wenn negativ, dann wird das Orbital bei einer räumlichen Darstellung berücksichtigt, sonst nicht.
1	: M, M-Quantenzahl 1-10. Ergibt sich aus $J_z + \frac{1}{2}$.
1.0E+00	: OCCUP., Elektronenanzahl für dieses Orbital. (Maximal 2).
-1.0E+00	: ENERG., Geschätzter Eigenwert für Startrechnungen. Insbesondere die ersten Orbitale für jede M-Quantenzahl sollten gut angegeben werden, um die Iterationsanzahl der 0.ten Iteration zu minimieren (höhere werden im Progr. bestimmt).
1.0E-01	: ACCU.. Geschätzte Genauigkeit der Angabe.
18-27 Zeilen:	: (Am besten nicht ändern) Verschiedene File-Nummern und Werte zur Ausgabe von Dichte und Orbitalen, Potentiale und Matrixelemente, sowie GRID und UPGRID Gitter und Lösungsvektoren. 15= GRID, das File 'GRID' muss zum Start vorhanden sein. Für Upgrid, muss das File 'GRIDUP' =77 zum Start vorhanden sein und darf nicht mehr geändert werden.
20-26	FILE NUMBERS FOR SHAPE FUNCTIONS.
30-37	FILE NUMBERS FOR ELEMENT MATRICES.
60-62	FILE NUMBERS FOR LCAO-FEM MATRICES.
40-42	FILE NUMBERS FOR DENSITY.
50	FILE NUMBER FOR POTENTIAL.
70-77	FILE NUMBERS FOR SOLUTION VECTORS, 77=GRIDUP
0,81,0,82	FILE NUMBERS FOR RESWAF AND RESRHO.
83-85	FILE NUMBERS FOR SOLUTION UPGRID.

Anhang C

Danksagung, Erklärung und Lebenslauf

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle sehr herzlich bei Herrn Prof. Kolb für seine Unterstützung während meiner Arbeit bedanken und vor allem auch dafür, dass er mir die Möglichkeit gab, bei ihm diese Promotion machen zu können.

Ich möchte auch allen Kollegen und Personen in der Arbeitsgruppe oder im Fachbereich, die mir hilfreich zur Seite standen, sehr danken. Frau Sandra Hoinckes möchte ich danken für Ihre Unterstützung in der Sprachkorrektur.

Auch dem Fachbereich Physik/Naturwissenschaften und der Universität Kassel gilt mein besonderer Dank. Es ist keine selbstverständliche Sache für jemanden, der aus nicht reicher oder einflussreicher Familie aus einem sogenannten nicht industriellen Land kommt, ausgestattet nur mit eigener Motivation, hier in Deutschland zu studieren und zu promovieren. An der Universität Kassel finden Studenten anderer Länder gute Chancen und Möglichkeiten zu studieren und zu promovieren, eine Sache, die ich hoch schätze.

Es war immer in meinem Leben eine meiner Bestrebungen, trotz aller Schwierigkeiten, hohe wissenschaftliche Kenntnisse zu erwerben. Deshalb war diese Promotion für mich persönlich nicht nur ein großer Schritt, mein naturwissenschaftliches Denken zu verstärken, sondern mir auch ein Ziel meiner Träume zu erfüllen. Ich möchte mich deshalb besonders bei meinen Eltern und bei allen Leuten, die mich während meiner Promotion tatkräftig unterstützten, sehr bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Andere als in der Arbeit angegebene Hilfsmittel wurden von mir nicht benutzt. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche gekennzeichnet. Kein Teil dieser Dissertation ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet.

Kassel, den 31. März 2004

Lebenslauf

Name: Ossama Kullie Titel: Dipl. Phys.

Staatsangehörigkeit: Syrien Geb. Tag/Ort: 15.09.1959 in Zankoufeh (Lattakia/Syrien).

Mein Vater ist Beamter i.R., meine Mutter Hausfrau.

1965-1970/71 besuchte ich die Grundschule (6 Jahre),

1971-1973/74 die Mittelschule (3 Jahre),

1974-1977/78 die Sekundarschule (3 Jahre).

1978-1983 Studium "Lizenziat (Lehrbefähigung für das Lehramt Sekundarstufe II) in den physikalischen und chemischen Wissenschaften" an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tchrin in Lattakia / Syrien.

1982-1985 Lehrer für Physik, Chemie an Mittel- und Sekundarschulen.

1985-1987 Militärdienst, der Pflicht war.

Ende 1988 reiste ich nach Deutschland mit der Absicht, eine Promotion zu machen. Leider wurde mein Studium in Syrien als Eingangsvoraussetzung nicht anerkannt. So habe ich mich entschieden, nach Erwerb hinreichender deutscher Sprachkenntnisse ein neues Studium, das Diplomstudium für Physik zu machen.

WS1990/1991-1997 Studium der Physik mit einer Diplomarbeit in der Theoretischen Physik an der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel.

Seit Juli 1998 arbeite ich an meiner Promotion in der Theoretischen Physik beim Fachbereich Naturwissenschaften an der Universität Kassel.