

Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Simulationen für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

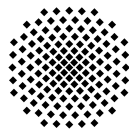
Steffen Bücheler

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Günter Wunner

Mitberichter: Prof. Dr. Manfred Fähnle

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 2007



1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart

2007

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	5
Zusammenfassung	7
Abstract	9
1. Einleitung	11
1.1. Motivation	11
1.2. Aufbau der Arbeit	11
1.3. Förderung	12
2. Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	13
2.1. Grundlegendes zum Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	13
2.1.1. Variationsprinzip	13
2.1.2. Monte-Carlo-Integration	14
2.1.3. „Importance Sampling“	15
2.1.4. Metropolis-Algorithmus	16
2.2. Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	18
2.3. Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	19
2.3.1. Ableitung der Diffusionsgleichung	19
2.3.2. Lösen der Diffusionsgleichung	23
2.3.3. Das Verfahren im äußeren Magnetfeld	25
2.3.4. Der Computeralgorithmus	27
3. Führungswellenfunktion	31
3.1. Hartree-Fock-Gleichungen für Atome in sehr starken Magnetfeldern	31
3.2. Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen	35
3.2.1. Formulierung als äquivalentes Variationsproblem	35
3.2.2. B-Spline-Interpolation	36
3.2.3. Lösen des Variationsproblems	38
3.3. Eingabedaten	40
3.3.1. Beispiel: Helium ($Z = 2$)	40
3.3.2. Beispiel: Eisen ($Z = 26$)	42
3.4. Führungswellenfunktion beim Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren	46
3.4.1. Quantenkraft	47

3.4.2. Lokale Energie	48
3.5. Jastrow-Faktor	49
4. Parallelisierung	57
4.1. Anforderungen an die Programmierung	57
4.1.1. Initialisierung	57
4.1.2. Hauptprogramm	58
4.1.3. Programmende	60
4.2. Benutzerhinweise zum cacau-Rechencluster (HLRS)	63
5. Ergebnisse	65
5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren	65
5.2. Fehlerbetrachtung	107
5.2.1. Abhängigkeit vom imaginären Zeitschritt $\Delta\tau$	107
5.2.2. Abhängigkeit vom freien Parameter des Jastrow-Faktors b^{JF}	108
5.3. Rechenzeit	114
6. Zusammenfassung und Ausblick	119
6.1. Zusammenfassung	119
6.2. Ausblick	119
Summary	125
A. Atomare Einheiten	133
B. Herleitung der Diffusionsgleichung	135
C. Lösung der Diffusionsgleichung mittels Greenscher Funktion	137
D. Quantenkraft bei komplexer Führungswellenfunktion	139
E. Rechencluster	141
Literaturverzeichnis	143
Danksagung	147
Lebenslauf	149

Abkürzungsverzeichnis

2DHF	2-Dimensionales Hartree-Fock
a.u.	„atomic units“
Abb.	Abbildung
ad	adiabatische Näherung
DF	Dichte-Funktional
DIN	Deutsches Institut für Normung
DQMC	Diffusions-Quanten-Monte-Carlo
FPDQMC	„fixed-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo
HFFEM	Hartree-Fock Finite-Elemente-Methode
HLRS	Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart
JF	Jastrow-Faktor
MCPH ³	„Multi Configurational Perturbative Hybrid Hartree-Hartree-Fock“
MPI	„Message-Passing Interface“
RPDQMC	„released-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo
Tab.	Tabelle
VLT	„Very Large Telescope“
VQMC	Variations-Quanten-Monte-Carlo
XMM	„X-ray Multi-Mirror“

Zusammenfassung

Atomare Daten für Atome und Ionen in intensiven Neutronensternmagnetfeldern sind für die Interpretation thermischer Spektren von Neutronensternen, die mit weltraumbasierten Röntgenobservatorien (zum Beispiel dem Chandra-Satelliten) gemessen wurden, von großer Bedeutung. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mittels der Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung, die mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode und mit der B-Spline-Interpolation gelöst wurden, liefern lediglich approximative Energieeigenwerte. Durch Anwendung des Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens lassen sich die numerischen Werte für die Grundzustandsenergien verbessern. Dazu wird ein Simulationsverfahren angewandt, das sich „Walkern“ bedient, die sich im $3N$ -dimensionalen Raum geführt bewegen. Die Transformation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung auf imaginäre Zeit ergibt eine Diffusionsgleichung, die sowohl die Propagation, als auch die Erzeugung und Vernichtung („Branching“) dieser Walker beschreibt. Die Walker unterliegen dem Einfluß der Quantenkraft und legen einen Zufallsweg zurück. Eine zentrale Rolle in dem Verfahren spielt dabei die Führungswellenfunktion. Hierfür wird die Hartree-Fock-Wellenfunktion in adiabatischer Näherung multipliziert mit einem Jastrow-Faktor gewählt. Zur Anwendung kamen das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren, das „fixed-phase“ und das „released-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren liefert, bei Bildung des arithmetischen Mittelwertes der „lokalen Energie“, an den Walkerpositionen, die gesuchte Grundzustandsenergie. Wegen der mit der Anzahl der Elektronen stark ansteigenden Rechenzeit wurden die Simulationen auf einem Rechencluster des Höchstleistungsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt. Die ermittelten Werte stellen die umfassendsten und genauesten Ergebnisse für die Grundzustandsenergie von mittelschweren Atomen bis Eisen ($Z = 26$) in Neutronensternmagnetfeldern in der Literatur dar.

Abstract

Atomic data of atoms and ions in intensive neutron star magnetic fields are important for interpreting thermal spectra of neutron stars. These spectra are measured with space-based X-ray observations (e.g. by the Chandra satellite). The solution of Schrödinger's equation via Hartree-Fock equations in adiabatic approximation solved with the finite element method and B-spline interpolation yields only approximate energy eigenvalues. Ground state energy values are improved by applying the Diffusion Quantum Monte Carlo method. A simulation technique is used by introducing walkers guided in $3N$ dimensional space. The transformation of the time-dependent Schrödinger equation to imaginary time leads to a diffusion equation describing both propagation and creation/annihilation (branching) of the walkers. The walker underlie the influence of the quantum force and perform a random walk. A central role of the simulation technique is played by the guiding wavefunction. The Hartree-Fock wavefunction in adiabatic approximation multiplied by a Jastrow-Factor is used as the guiding wavefunction. In this thesis the Variational Quantum Monte Carlo method, the fixed-phase and the released-phase Diffusion Quantum Monte Carlo method are applied. The Diffusion Quantum Monte Carlo method yields, by taking the average of the local energies at the walker positions, the desired ground state energy. The CPU time increases rapidly with growing number of electrons. Therefore the simulation is carried out on a computer cluster of the "High Performance Computing Center Stuttgart". The calculated values are the most comprehensive and accurate ground state energies of medium- Z atoms up to iron ($Z = 26$) in neutron star magnetic fields presented in literature so far.

1. Einleitung

1.1. Motivation

Seit der Entdeckung riesiger Magnetfelder in Neutronensternen ($B \approx 10^5 - 10^9$ T) in den späten siebziger Jahren [28] mit Beobachtungen im Radio- und Röntgenbereich wurde das Thema von Atomen in starken Magnetfeldern zu einem Forschungsschwerpunkt [28]. Neutronensterne sind stellare Überreste von Supernovaexplosionen. Die quantitative Analyse ihres elektromagnetischen Spektrums erlaubt prinzipiell die Bestimmung ihrer physikalischen Parameter, z.B. der Oberflächentemperatur, der Masse, des Radius und der Magnetfeldstärke. Aus diesen Daten können Rückschlüsse auf den inneren Aufbau der massiven kompakten kosmischen Objekte und die Physik der Materie unter extremen Magnetfeldstärken gezogen werden. Die spektroskopische Untersuchung dieser lichtschwachen Objekte im optischen wurde erst mit dem Bau von Großteleskopen der 10m-Klasse (VLT, Keck) und dem Start von weltraumbasierten Röntgenobservatorien (XMM, Chandra) möglich.

Die Elemente Wasserstoff und Helium in sehr starken Magnetfeldern wurden bereits in der Vergangenheit ausgiebig untersucht [28]. Dahingegen fehlen bislang verlässliche Daten für die höheren Elemente. Es wird davon ausgegangen, daß bei Neutronensternen die Atmosphäre aus Atomen und Ionen von Elementen besteht, die bei der Kernfusion im Laufe des Lebens des Sterns entstanden sind, d.h. von Kohlenstoff, Sauerstoff über Silizium hinauf bis zu Eisen. In dieser Hinsicht sind dann vor allem die atomaren Daten von mittelschweren Elementen bis zu einer Kernladungszahl von $Z = 26$ interessant. Die Berechnung synthetischer Spektren, basierend auf zuverlässigen atomaren Daten, wird an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe von K. Werner [34] vorangetrieben. Ziel der Arbeit war es, die Struktur mittelschwere Atome unter Anwendung der Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methode zu untersuchen. Speziell sollen die Grundzustandseigenschaften von Atomen bis zu einer Kernladungszahl $Z = 26$ in ausgewählten Magnetfeldstärken untersucht werden.

1.2. Aufbau der Arbeit

Die Arbeit beschäftigt sich im folgenden mit der Lösung der Schrödinger-Gleichung durch ein Simulationsverfahren für Vielelektronen-Atome in sehr starken Magnetfeldern. Zur Anwendung kommen zum einen das Variations- und zum anderen das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Das Grundlegende zu diesen beiden Verfahren findet

sich in Kapitel 2. Ein wichtiger Punkt stellt dabei die Wahl der Führungswellenfunktion dar. Für bestmögliche Ergebnisse muß sie geeignet gewählt sein. Selbst gutes „Raten“ führt in der Regel nicht zum Ziel. In Kapitel 3 wird daher beschrieben, wie die Wahl für die bisher ungelöste Behandlung von Atomen mit Kernladungszahlen hinauf bis Eisen getroffen werden kann. Auf Grund der mit der Elektronenzahl stark ansteigenden Rechenzeit wurden die Simulationen auf einem Rechencluster ausgeführt. Die zur Parallelisierung wichtigen Informationen werden in Kapitel 4 beschrieben. Die durch diese Simulationen gewonnen Ergebnisse werden in Kapitel 5 mit anderen Verfahren verglichen und graphisch veranschaulicht. Außerdem enthält dieses Kapitel Hinweise zur Fehlerbeurteilung und zur Rechenzeit. Letztlich folgt das Kapitel 6, welches eine Zusammenfassung dieser Arbeit und einen Ausblick auf offene Problemstellungen gibt. Ferner werden weiterführende Gedanken zur Lösung dieser Fragestellungen aufgezeigt. Der Anhang enthält allgemeine Informationen u.a. zu Konventionen und detaillierte Umformungen einzelner Gleichungen. Bei der Anfertigung dieser Arbeit wurde größter Wert auf die praktische Umsetzung bzw. Anwendung gelegt. Der direkte Abdruck des Quellcodes des Programms wäre sicher nicht weiterführend, jedoch befinden sich an verschiedenen Stellen ausführliche Programmablaufdiagramme, sog. Nassi-Shneiderman-Diagramme und relevante Listings, die dem Leser einen tieferen Einblick in das Simulationsverfahren geben.

1.3. Förderung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Teilprojektes A15 „Numerische Methoden für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern“, des Sonderforschungsbereichs 382 „Verfahren und Algorithmen zur Simulation physikalischer Prozesse auf Höchstleistungsrechnern“. Es handelt sich dabei um ein Gemeinschaftsprojekt der beiden Universitäten Tübingen und Stuttgart.

2. Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Ziel ist es, eine möglichst exakte Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung zu ermitteln, die die Grundzustandsenergie E_0 liefert. Das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bietet hier einen statistischen Zugang durch ein Simulationsverfahren mit Hilfe sog. „Walker“, die sich im $3N$ -dimensionalen Raum geführt bewegen. N steht dabei für die Zahl der Elektronen des zu betrachtenden Atoms, sie ist in dieser Arbeit mit der Kernladungszahl Z identisch. Es wird gezeigt werden, daß sich die Walker statistisch so verteilen, daß das Mittel der „lokalen Energie“, genommen an den Positionen der Walker, gerade der Grundzustandsenergie E_0 entspricht. Im folgenden werden zunächst in Abschnitt 2.1 grundlegendes zum Verfahren, in Abschnitt 2.2 das Variations- und in Abschnitt 2.3 das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren besprochen.

2.1. Grundlegendes zum Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

2.1.1. Variationsprinzip

Das Variationsprinzip [23] bildet die Grundlage für viele Ansätze, um zu einer approxiierten Lösung der Schrödinger-Gleichung zu gelangen. Bei Problemen, die sich nicht analytisch lösen lassen, bietet es den großen Vorteil, daß es bei einem nach unten beschränkten Spektrum für einen beliebigen Testzustand Ψ_T stets einen Energiewert liefert, der größer ist als die gesuchte Grundzustandsenergie E_0 . Das Variationsprinzip liefert also eine obere Schranke. Der Erwartungswert ist:

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \frac{\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\tau}{\int \Psi_T^* \Psi_T d\tau} . \quad (2.1)$$

Ψ_T kann dargestellt werden als eine Linearkombination von Basiszuständen Ψ_n

$$\Psi_T = \sum_n c_n \Psi_n , \quad (2.2)$$

mit der Nebenbedingung für die Koeffizienten c_n

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 . \quad (2.3)$$

Angenommen wird, daß die Ψ_n eine vollständige Basis bilden und die tatsächlichen, normierten Eigenfunktion von \hat{H} sind. Eingesetzt und ausgewertet ergibt dies:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle &= \int \left(\sum_n c_n^* \Psi_n^* \right) \hat{H} \left(\sum_m c_m \Psi_m \right) d\tau \\
 &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_m d\tau \\
 &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \\
 &= \sum_n |c_n|^2 E_n .
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Offensichtlich gilt $\forall n E_n \geq E_0$ und damit:

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle \geq E_0 . \tag{2.5}$$

Für ein reines Variationsverfahren sollte der Testzustand Ψ_T die gesamte bekannte Physik enthalten. Der Testzustand Ψ_T enthält noch freie Parameter, die sogenannten Variationsparameter. Durch Variation dieser Parameter und der Auswertung von Gleichung (2.4) kann eine minimale Energie aufgefunden werden. Dies bedeutet aber nicht, daß es sich hierbei um die gesuchte Grundzustandsenergie E_0 handelt. Vielmehr handelt es sich um die minimale Energie, die mit diesem Testzustand erreichbar ist. Nur falls die Parameter so gewählt werden können, daß die wahre Grundzustandswellenfunktion beschreibbar ist, wird die Grundzustandsenergie E_0 durch Variation der Parameter erreicht.

2.1.2. Monte-Carlo-Integration

Der Begriff „Monte-Carlo“ im Zusammenhang mit wissenschaftlichem Rechnen wurde im Jahre 1947 von Metropolis [18] geprägt. Bei dieser Art der Integration können hochdimensionale Integrale, die sich nur numerisch lösen lassen, mit Hilfe von Zufallszahlen berechnet werden. Die hierfür generierten Zufallszahlen müssen statistisch unkorreliert sein, d.h. die „Qualität“ des Zufallszahlengenerators spielt eine entscheidende Rolle. Die Stützstellen ($i = 1 \dots N$) liegen bei der Monte-Carlo-Integration nicht auf einem äquidistanten Gitter, sondern werden mit Hilfe einer Reihe von Zufallszahlen $\{X_i\}$ ermittelt. Betrachtet wird etwa folgendes Integral:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx , \tag{2.6}$$

welches aufgefaßt werden kann als eine Fläche F , gegeben durch Länge $(x_2 - x_1)$ multipliziert mit einem gemittelten Funktionswert \bar{f} :

$$F = (x_2 - x_1) \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{i=1}^N f(X_i)}_{\bar{f}} . \quad (2.7)$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes ist dabei gegeben durch

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} , \quad (2.8)$$

wobei die Varianz

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i [f(X_i) - \bar{f}]^2}{N} \quad (2.9)$$

eine Abschätzung des statistischen Fehlers bei der Monte-Carlo-Integration liefert. Der große Vorteil der Monte-Carlo-Integration liegt in der Abschätzung des Fehlers, der zwar von der Anzahl der Stützstellen abhängig und durch den Ausdruck $\frac{1}{\sqrt{N}}$ gegeben ist, aber bei dem die *Dimension* des betrachteten Problems keine Relevanz besitzt. Gerade die Lösung hochdimensionale Integrale ist mit dieser Art der Integration erst praktikabel.

2.1.3. „Importance Sampling“

Es ist leicht einzusehen, daß, wenn die Stützstellen bei der Monte-Carlo-Integration zwar zufällig aber in gewisser Hinsicht „gleichmäßig“ verteilt sind, die Abschätzung für das Integral sicher nicht den bestmöglichen Wert liefern kann. Geschickter wäre es, wenn die Funktion in stärkerem Maße an den Stellen ausgewertet wird, an denen große Funktionswerte für das Integral zu erwarten sind. Metropolis [17] führte dazu 1953 einen neuen Algorithmus ein, um die Auswahl der Stützstellen mittels einer Verteilungsfunktion $w(x)$ vorzugeben. Die Verteilungsfunktion, für die $w(x) \sim |f(x)|$ gelten soll, hat zwei Eigenschaften:

1. $w(x) \geq 0$, $\forall x \in \mathbb{R}$
2. $\int_{x_1}^{x_2} w(x) dx = 1$, mit $x_2 > x_1 \wedge x_1, x_2 \in \mathbb{R}$.

Die Gleichung (2.6) wird wie folgt erweitert:

$$\begin{aligned} F &= \int_{x_1}^{x_2} \underbrace{\frac{f(x)}{w(x)}}_{g(x)} w(x) dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} g(x) w(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(X_i) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Da der Integrand f/w näherungsweise konstant ist, ist die Varianz deutlich kleiner, als ohne das Importance Sampling. Das Importance Sampling ist also ein wichtiges Mittel zur Steigerung der Effizienz der Monte-Carlo-Integration. Die oben angegebenen Eigenschaften der Verteilungsfunktion $w(x)$ gestatten die Einführung einer dazu gehörigen monoton steigenden Stammfunktion:

$$y(x) = \int_{x_1}^x w(x') dx' . \quad (2.11)$$

Ferner gilt für die Integrationsgrenzen:

$$y(x_1) = 0 \quad (2.12)$$

$$y(x_2) = 1 . \quad (2.13)$$

Das Integral aus Gleichung (2.10) geht mit der Umkehrfunktion $x(y)$ von $y(x)$ über in

$$F = \int_0^1 \frac{f(x(y))}{w(x(y))} dy . \quad (2.14)$$

Dieses Integral läßt sich nun mittels einer Monte-Carlo-Integration auf zweierlei Weise berechnen:

$$F = \begin{cases} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(X_i)}{w(X_i)} & , \text{ mit } X_i \text{ gemäß } w(x) \text{ verteilte Zufallszahlen} \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x(Y_i))}{w(x(Y_i))} & , \text{ mit } Y_i \text{ gleichverteilte Zufallszahlen in } [0, 1] . \end{cases} \quad (2.15)$$

Die zweite Zeile der Gleichung (2.15) ist, was die Erzeugung der Zufallszahlen angeht, deutlich einfacher realisierbar. Hierfür stehen in der Literatur seit vielen Jahren Standardroutinen zur Verfügung. Das Problem besteht allerdings in der Angabe der Stammfunktion y , die zwar für Spezialfälle bekannt ist, sich aber spätestens im Mehrdimensionalen nicht unbedingt angeben läßt. Bleibt also nur die Variante der ersten Zeile übrig. Hier stellt sich die Frage, wie die Zufallszahlen gemäß einer vorgegebenen Verteilungsfunktion ermittelt werden? Eine Lösung dieses Problems stellt der „Metropolis-Algorithmus“ dar.

2.1.4. Metropolis-Algorithmus

Wie eingangs erwähnt handelt es sich bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung um ein Simulationsverfahren. Dabei kommen sog. „Walker“ zum Einsatz. Diese müssen in geeigneter Weise im $3N$ -dimensionalen Raum bewegt werden. Der von einem Walker zurückgelegte Weg entspricht dabei einer Markov-Kette, d.h. die jeweilige neue Position hängt nur von der unmittelbar vorherigen ab. Ein Aspekt dieser Bewegung ist gegeben durch den Metropolis-Algorithmus [17]: Der Weg selbst ist so ausgelegt, daß die Punkte

des Wegs im Limes großer Schrittzahl der richtigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion gehorchen. Ein Walker wird beschrieben durch den $3N$ -komponentigen Vektor

$$\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) . \quad (2.16)$$

Dabei enthält jedes \vec{r}_i die Raumkoordinaten des i -ten Elektrons; \vec{R} spiegelt damit die komplette Elektronenanordnung des Atoms wider. Die neue Position \vec{R}' ergibt sich durch:

$$\vec{R}' = \vec{R} + \vec{\eta} , \quad (2.17)$$

wobei $\vec{\eta}$ dem Zufallselement entspricht, welches für jedes Elektron ($1 \dots N$) **und** jede Koordinate ($1 \dots 3$) zu ermitteln ist. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von \vec{R} nach \vec{R}' ist $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$. Entsprechend ist $P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})$ die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von \vec{R}' nach \vec{R} . Es gilt offenbar folgende Wahrscheinlichkeitsbetrachtung für die Übergänge:

$$P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = P_{\text{trial}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')P_{\text{accept}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') \quad (2.18)$$

$$P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) = P_{\text{trial}}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})P_{\text{accept}}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) . \quad (2.19)$$

Dabei ist P_{accept} die Akzeptanzwahrscheinlichkeit und P_{trial} die Wahrscheinlichkeit des Versuchs eines Übergangs. Für letztere gilt wegen des durch den Zufall bestimmten Weges („random walk“):

$$P_{\text{trial}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = P_{\text{trial}}(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) . \quad (2.20)$$

Andererseits gilt für die Verteilungsfunktion w auf Grund des detaillierten Gleichgewichts („detailed balance“):

$$w(\vec{R})P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = w(\vec{R}')P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) . \quad (2.21)$$

Aus obigen Gleichungen läßt sich nun – in nicht eindeutiger Weise – eine Akzeptanzwahrscheinlichkeit gewinnen:

$$P_{\text{accept}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{w(\vec{R}')}{w(\vec{R})} \right\} . \quad (2.22)$$

Praktisch umgesetzt wird dies, indem eine neue Position \vec{R}' ausgewürfelt, der Quotient $\frac{w(\vec{R}')}{w(\vec{R})}$ berechnet und zusätzlich eine gleichverteilte Zufallszahl X im Intervall $[0, 1]$ ermittelt wird. Ist die Zufallszahl kleiner als der Quotient, so wird der Walker bewegt, ansonsten wird er zurückgewiesen, d.h. er verharrt in seiner alten Position.

Diese Betrachtungsweise ist gültig, solange jeder Punkt im Konfigurationsraum von jedem anderen innerhalb eines Schrittes, auch unter Überwindung einer lokalen Energiebarriere, erreicht werden kann. Es wird auch von der Ergodizität gesprochen, falls der

Walker jedem Punkt im Konfigurationsraum in endlicher Zeit beliebig nahe kommt. Wenn der Konfigurationsraum sehr groß ist und nur kleine Schritte zugelassen sind, ist es unter Umständen nicht mehr möglich jeden Punkt unmittelbar zu erreichen. Die Anwendung des Metropolis-Algorithmus läßt sich allerdings insoweit rechtfertigen, als die Walker zuerst ins Gleichgewicht geführt werden und anschließend erst mit der eigentlichen Monte-Carlo-Integration begonnen wird.

2.2. Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (VQMC-Verfahren) baut auf dem Variationsprinzip und der Monte-Carlo-Integration einschließlich des „Importance Sampling“ auf. Der Hamilton-Operator eines Atoms mit N Elektronen und Kernladung Z bei Vernachlässigung der kinetischen Energie des Atomkerns führt auf die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{\text{a.u.}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Coulombwechselwirkung}} - \underbrace{Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|}}_{\text{Coulombpotential}} . \quad (2.23)$$

Die Darstellung des Hamilton-Operators erfolgt in atomaren Einheiten (siehe Anhang A). Der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen wird auf den Index [a.u.] im folgenden verzichtet. Der Erwartungswert der zu diesem Hamilton-Operator gehörigen Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \\ &= \frac{\int \Psi_0^*(\vec{R}) \hat{H} \Psi_0(\vec{R}) d\vec{R}}{\int \Psi_0^*(\vec{R}) \Psi_0(\vec{R}) d\vec{R}} . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dieses VQMC-Verfahren beruht auf einer Testwellenfunktion Ψ_T , die eine „vernünftige“ Näherung an die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 sein soll. Die Energie, die mit der Testwellenfunktion verknüpft ist, ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \\ &= \frac{\int \Psi_T^*(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R}) d\vec{R}}{\int \Psi_T^*(\vec{R}) \Psi_T(\vec{R}) d\vec{R}} . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Wie bereits erwähnt ist $E_T \geq E_0$ und damit eine obere Schranke. Wird der Zähler von Gleichung (2.24) mit $1 = \Psi_T/\Psi_T$ erweitert, ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{\int |\Psi_T(\vec{R})|^2 \frac{\hat{H}\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})} d\vec{R}}{\int |\Psi_T(\vec{R})|^2 d\vec{R}} \\ &= \frac{\int |\Psi_T(\vec{R})|^2 E_L d\vec{R}}{\int |\Psi_T(\vec{R})|^2 d\vec{R}} . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der Term $E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})}$ beschreibt die sog. „lokale Energie“. Wenn Ψ_T normiert ist, dann vereinfacht sich diese Gleichung letztlich zu:

$$E_T = \int |\Psi_T(\vec{R})|^2 E_L d\vec{R} . \quad (2.27)$$

Der Vergleich der beiden Gleichungen (2.27) und (2.10) liefert

$$E_T = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(X_i) . \quad (2.28)$$

Die Gleichung (2.22) für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ist dann gegeben durch:

$$P_{\text{accept}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{|\Psi_T(\vec{R}')|^2}{|\Psi_T(\vec{R})|^2} \right\} . \quad (2.29)$$

Die zur Testwellenfunktion Ψ_T gehörige Energie E_T ist das arithmetische Mittel über die lokale Energie, ausgewertet an den durch die Funktion $|\Psi_T|^2$ generierten Stützstellen X_i . Das Nassi-Shneiderman-Diagramm, dargestellt in Abbildung 2.1, liefert eine Zusammenfassung des Verfahrens und ist eine Hilfe bei dessen Programmierung.

2.3. Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Ähnlich dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren, beruht das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DQMC-Verfahren) auf der Simulation der Walker im $3N$ -dimensionalen Raum. Dieses ist theoretisch ein exaktes Verfahren, liefert es vom Prinzip her doch die wahre Grundzustandsenergie E_0 . Es folgt die theoretische Darstellung der Methodik.

2.3.1. Ableitung der Diffusionsgleichung

Gesucht ist die stationäre Grundzustandsenergie E_0 . Um so überraschender ist daher der Zugang zu dieser Energie, da sie über die Diffusionsgleichung, abgeleitet aus der

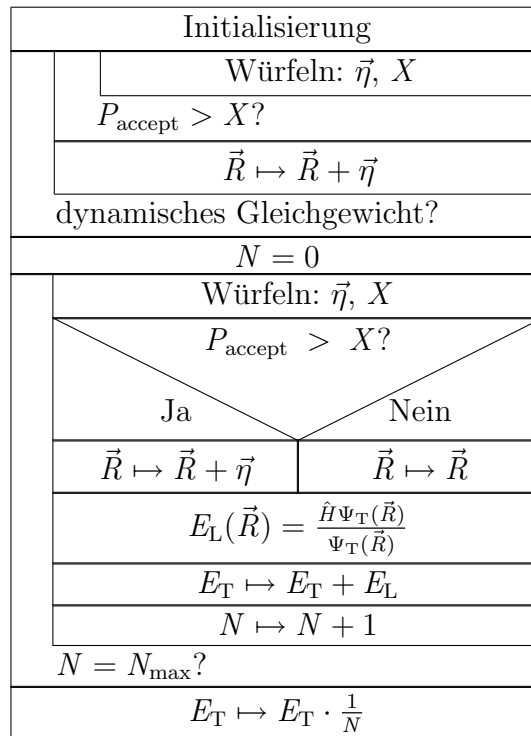


Abb. 2.1.: Nassi-Shneiderman-Diagramm des VQMC-Verfahrens. (Diese Art der Darstellung des Programmablauf stammt von Isaac Nassi und Ben Shneiderman [22].) Die einzelnen Blöcke stellen dabei Programmanweisungen dar, welche sequentiell von oben nach unten abgearbeitet werden. Eingrückte, umschlossene Blöcke bilden dabei eine Schleife, die bis zu deren Erfüllung wiederholt wird. In diesem Fall haben sie eine L-Form. Es wird in diesem Fall auch von einer fußgesteuerten Schleife gesprochen. Eine alternative Programmausführung wird durch ein spitzes, nach unten zeigendes Dreieck dargestellt. Die Bedingung selbst steht in diesem Dreieck, die möglichen Fälle außerhalb, so daß eine eindeutige Zuordnung des weiteren Programmablaufes ersichtlich ist. Mit dem \emptyset -Symbol für die leere Menge wird der Fall gekennzeichnet, bei dem unmittelbar mit dem nächsten Schritt fortgefahren wird (siehe Abb. 2.2). Die Symbole sind gemäß DIN 66261 genormt. Die Diagramme dieser Arbeit wurden mit Hilfe des \LaTeX -Programmpaketes `struktex` von Jobst Hoffmann erzeugt (<http://tug.ctan.org/tex-archive/macros/latex/contrib/struktex/>).

zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erfolgt (in atomaren Einheiten):

$$i \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi\rangle . \quad (2.30)$$

Mit Einführung der imaginären Zeit $\tau = it$ ergibt sich

$$\frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial \tau} = -\hat{H} |\Psi\rangle . \quad (2.31)$$

Die allgemeine Zeitentwicklung – angepaßt an die imaginäre Zeit – für die Wellenfunktion $|\Psi(\tau)\rangle$ ist gegeben durch:

$$|\Psi(\tau)\rangle = \sum_i c_i e^{-E_i \tau} |\Phi_i\rangle , \quad (2.32)$$

wobei die Eigenvektoren $|\Phi_i\rangle$ und Eigenwerten E_i die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung erfüllen

$$\hat{H} |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle . \quad (2.33)$$

Im Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ klingt die Exponential-Funktion für die angeregten Zustände $\Phi_i, (i > 0)$ schneller ab als die des Grundzustands Φ_0 . Übrig bleibt dann nur noch die Basisfunktion des Grundzustandes, sofern dieser nicht gerade senkrecht zum Grundzustand des zu betrachtenden Systems ist, d.h. nicht $c_0 = 0$ ist:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} |\Psi(\tau)\rangle = c_0 e^{-E_0 \tau} |\Phi_0\rangle , \quad (2.34)$$

bzw. in der Ortsdarstellung

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(\vec{R}, \tau) = c_0 e^{-E_0 \tau} \Phi_0(\vec{R}) . \quad (2.35)$$

Andernfalls liefert die asymptotische Lösung den ersten angeregten Zustand [3]. Es wird nun ein geeigneter Energieoffset E_T , d.h. eine Verschiebung des Energienullpunkts, z.B. das Ergebnis einer Variations-Quanten-Monte-Carlo-Simulation (siehe Abschnitt 2.2), eingeführt, so daß die in imaginäre Zeit transformierte Schrödinger-Gleichung (2.31) um einen Term auf der rechten Seite ergänzt werden muß:

$$\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -\hat{H} \Psi(\vec{R}, \tau) + E_T \Psi(\vec{R}, \tau) . \quad (2.36)$$

Entspricht der Energieoffset E_T gerade der Grundzustandsenergie E_0 , so liefert das asymptotische Verhalten von $\Psi(\vec{R}, \tau)$ eine stationäre Lösung. Wird der Hamilton-Operator in kinetische und potentielle Energie zerlegt, und werden die Terme neu sortiert, so ergibt sich:

$$\underbrace{\frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \Psi(\vec{R}, \tau)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\left[E_T - V(\vec{R}) \right] \Psi(\vec{R}, \tau)}_{\text{Quellterm}} = \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} . \quad (2.37)$$

Im folgenden wird ausgenutzt, daß die Schrödinger-Gleichung, formuliert in imaginärer Zeit, der Diffusionsgleichung für die Teilchendichte ρ

$$-D\Delta\rho + \dot{\rho} = S \quad (2.38)$$

mit der Diffusionskonstanten D und dem Quellterm S ähnelt, die sich aus einer Kontinuitätsgleichung der Stromdichte \vec{j}

$$\text{div}\vec{j} + \dot{\rho} = S \quad (2.39)$$

unter Hinzunahme der Proportionalität zwischen der Stromdichte und dem Teilchendichtegradienten

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}\rho \quad (2.40)$$

ableiten läßt. D.h. die Gleichung (2.37) entspricht gerade einer $3N$ -dimensionalen Diffusionsgleichung mit Diffusionskonstante $D = \frac{1}{2}$, wobei $\Psi(\vec{R}, \tau)$ die Rolle der Dichte der Diffusionsteilchen übernimmt und **nicht** $\Psi^*\Psi$. Der Ausdruck $[E_T - V(\vec{R})]\Psi(\vec{R}, \tau)$ ist der Quellterm und beschreibt die Verzweigung, das sog. „Branching“ (Erzeugung und Vernichtung einzelner Teilchen). Die gesamte Gleichung läßt sich durch eine Kombination aus einem Diffusions- und Verzweigungsprozeß beschreiben, bei dem sich die Anzahldichte der der Diffusion unterliegenden Teilchen, an einen gegebenen Punkt proportional zur Dichte der Teilchen und der potentiellen Energie im Konfigurationsraum erhöht bzw. verringert.

Die numerische Simulation der Gleichung (2.37) ist auf einem Computer nicht ganz unproblematisch. Der Grund liegt in der Verzweigungsrate, die proportional zu $V(\vec{R})$ ist. Dies führt für \vec{R} gegen Null bei atomaren Systemen wegen des Coulombpotentials zu Singularitäten und daher zu großen Fluktuationen. Durch die Einführung von „Importance Sampling“ [12, 27], in gleicher Weise wie in Abschnitt 2.1.3, lassen sich diese erheblich verringern. Dieses erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst wird eine sog. Führungswellenfunktion¹ Ψ_G eingeführt, mit der eine neue Verteilungsfunktion $f(\vec{R}, \tau) = \Psi_G(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$ definiert wird, die die Schrödinger-Gleichung erfüllt, sofern $\Psi(\vec{R}, \tau)$ dies leistet. Die Substitution von $f(\vec{R}, \tau)$ in Gleichung (2.37) führt zur wichtigen Ausgangsgleichung des DQMC-Verfahrens (siehe Anhang B):

$$\underbrace{-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot [\vec{F}(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)]}_{\text{Driftterm}} - \underbrace{S(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)}_{\text{Quellterm}} = -\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau}. \quad (2.41)$$

¹Beim DQMC-Verfahren spricht man von der Führungswellenfunktion („guiding wavefunction“), während man beim VQMC-Verfahren von der Testwellenfunktion spricht. Beide enthalten die gesamten, bereits bekannten physikalischen Eigenschaften. In der Regel wird die beste Testwellenfunktion als Führungswellenfunktion verwendet.

Dabei wird $\vec{F}(\vec{R})$ als „Quantenkraft“ aufgefaßt. Es wurde die Definition des Terms gemäß [32] verwendet²:

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}. \quad (2.42)$$

Der Ausdruck $S(\vec{R})$ ist der Quellterm und ist gegeben durch

$$S(\vec{R}) = E_T - E_L(\vec{R}). \quad (2.43)$$

Die darin enthaltene Energie E_L , ist die bereits erwähnte „lokale Energie“:

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}. \quad (2.44)$$

Statt einer Diffusionsgleichung für $\Psi(\vec{R}, \tau)$ liegt nun eine Drift-Diffusionsgleichung für $f(\vec{R}, \tau)$ vor, bei der die Verzweigungsrate jetzt nicht mehr proportional zum Potential $V(\vec{R})$, sondern zur Abweichung der lokalen Energie E_L und dem Energieoffset E_T ist. Die Verzweigungsrate ist beim Vorliegen der exakten Wellenfunktion gleich Null, d.h. $E_T = E_L$. Die „Stärke“ der Verzweigungsrate ist also ein Maß für die Qualität der Führungswellenfunktion. Das Verhältnis aus Wellenfunktion zur Führungswellenfunktion Ψ/Ψ_G sollte dabei so glatt wie möglich sein. Die richtige Wahl einer geeigneten Führungswellenfunktion ist ein zentrales Thema dieser Arbeit, ihr ist ein eigenes Kapitel gewidmet (siehe Kapitel 3).

2.3.2. Lösen der Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung (2.41) kann in integraler Form geschrieben werden (vgl. hierzu [32]):

$$f(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = \int d\vec{R} \tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) f(\vec{R}, \tau). \quad (2.45)$$

Hierbei ist \tilde{G} die Greensche-Funktion³, gegeben durch

$$\tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{H}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle. \quad (2.46)$$

Das Problem wurde darauf verschoben, daß jetzt ein analytischer Ausdruck für die Greensche-Funktion \tilde{G} gefunden werden muß. Unter Verwendung der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel (BCH) gilt:

$$e^{-\hat{H}\Delta\tau} = e^{-(\hat{T}+\hat{V})\Delta\tau} \stackrel{\text{BCH}}{=} e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau} e^{\frac{1}{2}[\hat{T}, \hat{V}]\Delta\tau} \neq e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau} \quad (2.47)$$

²In der Literatur wird oft die Quantenkraft mit $\vec{F}(\vec{R}) = 2\vec{\nabla}\Psi_G(\vec{R})/\Psi_G(\vec{R})$ angetroffen. In dieser Arbeit wurde der Faktor 2 mit der Diffusionskonstante $D = 1/2$, resultierend aus dem Hamilton-Operator, bereits verrechnet.

³Wie in der Literatur üblich wird die Greensche-Funktion für die Lösung der Differentialgleichung ohne Importance Sampling mit G , mit Importance Sampling mit \tilde{G} geschrieben.

Der letzte Teil obiger Gleichung gilt, weil die Operatoren \hat{T} und \hat{V} **nicht** miteinander kommutieren

$$[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0, \quad (2.48)$$

Eine mögliche Näherung zur Lösung der Greenschen Funktion besteht in der Zerlegung der imaginären Zeit τ in kurze Zeitschritte $\Delta\tau$ — die sog. „short time“-Näherung. Sie erlaubt, den Kommutatorbeitrag auf Null zu setzen und ermöglicht die Einzellösung der beiden in der Gleichung (2.41) enthaltenen Diffusions- und Ratengleichungen. Mit Hilfe dieser als Trotter-Suzuki-Zerlegung [31] bekannten Aufspaltung, läßt sich die Greensche Funktion nun angeben als

$$\tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-\hat{V}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle + \mathcal{O}(\Delta\tau^3), \quad (2.49)$$

dabei sind

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{F}(\vec{R}) \quad (2.50)$$

$$\hat{V} = [E_L(\vec{R}) - E_T]. \quad (2.51)$$

Die Greensche-Funktion kann in Kurzzeitnäherung deshalb geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) &\simeq e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}') - E_T]} \langle \vec{R}' | e^{-\Delta\tau\hat{T}} | \vec{R} \rangle \\ &= \tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau), \end{aligned} \quad (2.52)$$

wobei die Verzweigungsrate \tilde{G}_B und der Diffusions-/Driftanteil \tilde{G}_D gegeben sind durch (siehe Anhang C):

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}') - E_T]} \quad (2.53)$$

$$\tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = \frac{1}{(2\pi\Delta\tau)^{3N/2}} e^{-(\vec{R}' - \vec{R} - \Delta\tau\vec{F}(\vec{R}))^2 / 2\Delta\tau}. \quad (2.54)$$

In der Literatur findet man beim Quellterm auch eine Symmetrisierung derart, daß nicht nur die lokale Energie an der Position \vec{R}' sondern das arithmetische Mittel der lokalen Energien an den beiden Positionen \vec{R}' und \vec{R} in die Simulation eingeht. Die Schrittweite $\Delta\tau$ ist in dieser Arbeit stets so klein gewählt, daß die Symmetrisierung keinen nennenswerten Effekt aufweist, zumal sich der Driftanteil G_D nicht symmetrisieren läßt.

Die Gleichung (2.22) für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ändert sich zu:

$$P_{\text{accept}}(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ 1, \frac{|\Psi_G(\vec{R}')|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau)}{|\Psi_G(\vec{R})|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau)} \right\}. \quad (2.55)$$

Dies bedeutet nun, daß das eigentliche physikalische Problem, die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein atomares System, durch zwei gleichzeitig angewandte Simulationen erfolgen kann: Hierzu wird ein sog. Walker in den $3N$ -dimensionalen

Raum am Ort \vec{R} positioniert. Für den Walker wird eine neue Position \vec{R}' mit Hilfe von Zufallszahlen ermittelt. Ferner unterliegt die neue Position dem Einfluß der Quantenkraft. Ob die neue Position zu akzeptieren ist, wird mit Hilfe des Metropolis-Algorithmus entschieden. Je nach Größe der Verzweigungsrate wird der Walker anschließend vervielfacht, erhalten oder gelöscht. Das Mittel über die lokale Energie eines Ensembles von Walkern ergibt bei jedem Schritt des zurückzulegenden Weges die Grundzustandsenergie. Abgesehen vom statistischen Fehler, liegt diesem Lösungsweg nur die Näherung bezüglich der kleinen Zeitschritte zu Grunde. Die Führungswellenfunktion besteht aus einer Superposition vieler Wellenfunktionen. Einerseits muß genügend Zeit vergangen sein, bis die höheren Anteile abgeklungen sind, andererseits dürfen wegen der Kurzzeitznäherung nur kleine Zeitschritte getätigt werden. Die Simulation besteht daher aus sehr vielen kleinen imaginären Zeitschritten.

2.3.3. Das Verfahren im äußeren Magnetfeld

Bei Problemstellungen ohne äußeres Magnetfeld kann stets eine reellwertige Führungswellenfunktion Ψ_G gefunden werden. Dabei ist zu beachten, daß das Produkt aus Führungswellenfunktion Ψ_G und Grundzustandswellenfunktion Ψ wegen der Betrachtungsweise als Dichteverteilung $f(\vec{R}, \tau) = \Psi(\vec{R}, \tau)\Psi_G(\vec{R})$ das Vorzeichen nicht ändern darf. Da die Knoten (Nullstellen) der Grundzustandswellenfunktion unbekannt sind, wird angenommen, sie fielen mit den Knoten der Führungswellenfunktion zusammen. Damit ändern beide Funktionen gleichzeitig das Vorzeichen und die Dichteverteilung behält ihr Vorzeichen bei. Walker, die bei einem Schritt zu einer Veränderung des Vorzeichens der Dichteverteilung führen würden, werden zurückgewiesen. Diese Vorgehensweise wird als „fixed-node“-Näherung bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird von „released-node“-Näherung in der Literatur gesprochen, wenn die Walker sehr wohl die Knoten überqueren dürfen. Dazu wird die Führungswellenfunktion entsprechend konstruiert bzw. es werden zusätzliche Gewichte eingeführt, die sicherstellen, daß sich das Vorzeichen beim Überqueren des Knotens effektiv nicht ändert [7].

Bei Hinzunahme eines äußeren Magnetfeldes wird die Grundzustandswellenfunktion im allgemeinen komplex. Das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren ist auf diese Situation anzupassen. Relativ leicht umsetzen läßt sich die Umstellung der Variablen, die jetzt komplexwertig sind. Anders verhält es sich für die Größen, die direkt auf die Simulation einwirken, wie die Quantenkraft und die lokale Energie, da die Simulation der Walker weiterhin im Reellen stattfindet. Zunächst wird die sog. „fixed-phase“-Näherung besprochen [1], eine Verallgemeinerung der „fixed-node“-Näherung. Die Wellenfunktionen lassen sich in Betrag und Phase zerlegen:

$$\Psi_G(\vec{R}) = |\Psi_G(\vec{R})|e^{i\Phi_G(\vec{R})} \quad (2.56)$$

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = |\Psi(\vec{R}, \tau)|e^{i\Phi(\vec{R})} . \quad (2.57)$$

Die Bedingung für die Dichteverteilung $f(\vec{R}, \tau) \geq 0$

$$f(\vec{R}, \tau) = \Psi^*(\vec{R}, \tau) \Psi_G(\vec{R}) \quad (2.58)$$

$$= |\Psi(\vec{R}, \tau)| |\Psi_G(\vec{R})| e^{i(\Phi_G(\vec{R}) - \Phi(\vec{R}))} \quad (2.59)$$

kann gewährleistet werden, falls angenommen wird, daß die Phase der Führungswellenfunktion der Phase der Grundzustandswellenfunktion $\Phi_G(\vec{R}) = \Phi(\vec{R})$ entspricht, denn dann ist

$$f(\vec{R}, \tau) = |\Psi(\vec{R}, \tau)| |\Psi_G(\vec{R})| \geq 0 . \quad (2.60)$$

Dem Grunde nach handelt es sich — wie bei „fixed-node“ — um eine Näherung. Durch die Einführung von „fixed-phase“ ergibt sich für die Quantenkraft:

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla} |\Psi_G(\vec{R})|}{|\Psi_G(\vec{R})|} + i \vec{\nabla} \Phi_G . \quad (2.61)$$

Da sie an den neuen Walkerpositionen beteiligt ist und die Simulation ausschließlich im reellen stattfindet, wird der zusätzliche imaginäre Term aus Gleichung (2.61) vernachlässigt und wird als Teil der „fixed-phase“-Näherung betrachtet. Die Quantenkraft wird neudefiniert als:

$$\tilde{\vec{F}}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla} |\Psi_G(\vec{R})|}{|\Psi_G(\vec{R})|} , \quad (2.62)$$

wobei auf die Tilde gleich wieder verzichtet wird. Im Anhang D wird gezeigt, daß die unhandliche Berechnung der Quantenkraft wesentlich einfacher über die Betragsbildung mit Differentiation durch Realteilbildung des Quotienten erfolgen kann:

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla} |\Psi_G(\vec{R})|}{|\Psi_G(\vec{R})|} = \text{Re} \left(\frac{\vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} \right) . \quad (2.63)$$

Diese Beziehung veranschaulicht die „fixed-phase“-Näherung. Die lokale Energie E_L ist gegeben durch:

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H} \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} . \quad (2.64)$$

Sie ist jetzt ebenfalls eine komplexwertige Größe $E_L = \text{Re } E_L + i \text{Im } E_L$ und findet Eingang in Gleichung (2.53) für die Verzweigungswahrscheinlichkeit \tilde{G}_B .

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = e^{-\Delta\tau [E_L^*(\vec{R}') - E_T]} \quad (2.65)$$

$$= e^{-\Delta\tau [\text{Re } E_L(\vec{R}') - i \text{Im } E_L - E_T]} \quad (2.66)$$

$$= e^{-\Delta\tau [\text{Re } E_L(\vec{R}') - E_T]} \cdot e^{i \Delta\tau \text{Im } E_L(\vec{R}')} \quad (2.67)$$

$$= e^{-\Delta\tau [\text{Re } E_L(\vec{R}') - E_T]} \cdot \varphi(\vec{R}', \Delta\tau) . \quad (2.68)$$

Mit der Abspaltung der Phaseninformation $\varphi(\vec{R}', \Delta\tau) = e^{i\Delta\tau \text{Im } E_L(\vec{R}')}$ kann die Simulation weiterhin im Reellen durchgeführt werden. Der Phasenfaktor wird an die lokale Energie zur Berechnung des statistischen Mittelwertes in Form eines komplexen Gewichtungsfaktors Υ

$$\Upsilon(s) = \prod_{i=1}^s \varphi(i) \quad (2.69)$$

herangezogen (siehe Abschnitt 2.3.4). Dabei sammelt der Walker entlang des Zufallswegs, mit den Schritten $s = 1 \dots s_{\max}$ die Phaseninformation auf. Dieses Verfahren wird „released-phase“-Methode [10] genannt. Ohne es im folgenden stets anzugeben, sind alle Endergebnisse dieser Arbeit beim DQMC-Verfahren mit dem „released-phase“-Methode (RPDQMC) ermittelt worden.

2.3.4. Der Computeralgorithmus

Zum besseren Verständnis, wird die Implementierung des Algorithmus an dieser Stelle ausführlich besprochen. Statt nur einen Walker zu betrachten, wird wegen der Verbesserung der Statistik ein Ensemble von N_C Walkern vorgegeben, deren Aufgabe einzig und allein darin besteht, einen geführten Zufallsweg im $3N$ -dimensionalen Raum zurückzulegen. Die Walker unterliegen dabei keiner gegenseitigen Wechselwirkung.

1. Am Anfang steht die Initialisierung. Die Walker werden gemäß der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Führungswellenfunktion Ψ_G gesetzt. In aller Regel werden die Walker-Positionen und der Energieoffset dem vorgeschalteten VQMC-Verfahren ($\Psi_G \stackrel{!}{=} \Psi_T$, $E_T = E_{\text{VQMC}}$) entnommen. Wenn keine weiteren Informationen vorliegen, ist dies die bestmögliche Ausgangsposition.
2. Jeder Walker ($j = 1 \dots N_C$) repräsentiert **alle** Elektronen ($i = 1 \dots N$) eines Atoms. Das Bewegen des Walkers bedeutet daher, daß für alle Elektronen gemäß

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i + \Delta\tau \vec{F}(\vec{r}_i) + \vec{\eta} \quad (2.70)$$

eine neue Position vorgeschlagen werden muß. \vec{F} ist dabei die Quantenkraft und $\vec{\eta}$ ein gaußverteilter Zufallsvektor⁴, mit Erwartungswert $\mu = 0$ und einer Standardabweichung $\sigma = \Delta\tau$. Der Walker legt den durch die Schritte $s = 1 \dots s_{\max}$ gegebenen Weg zurück.

3. Zur Sicherstellung des „detaillierten Gleichgewichts“ wird der Gewichtungsfaktor

⁴Das Zufallselement ist nicht konstant hinsichtlich der verschiedenen Elektronen und Koordinaten.

der Bewegung

$$\begin{aligned} W(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) &= \frac{|\Psi_G(\vec{R}')|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau)}{|\Psi_G(\vec{R})|^2 \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau)} \\ &= \frac{|\Psi_G(\vec{R}')|^2}{|\Psi_G(\vec{R})|^2} e^{[\bar{F}(\vec{R}) + \bar{F}(\vec{R}')] \{(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{2} \Delta\tau (\bar{F}(\vec{R}) - \bar{F}(\vec{R}'))\}} \end{aligned} \quad (2.71)$$

und gemäß dem Metropolis-Algorithmus die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{\text{accept}}(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau) = \min(1, W(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau)) \quad (2.72)$$

berechnet. Die Bewegung wird letztlich ausgeführt, wenn für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit gilt:

$$P_{\text{accept}} > X, \quad \text{mit } X \in [0 \dots 1], \quad (2.73)$$

wobei X eine gleichverteilte Zufallszahl ist.

4. Nachdem nun für alle Elektronen eine neue Position – welche auch der alten entsprechen kann – ermittelt wurde, ist in der Simulation die imaginäre Zeit $\Delta\tau$ verstrichen und der Walker hat einen Schritt getätigt.
5. Es folgt die Berechnung der lokalen Energie E_L , der Verzweigungswahrscheinlichkeit P_B

$$P_B = e^{-\Delta\tau(\text{Re } E_L(\vec{R}') - E_T)} \quad (2.74)$$

und die Ermittlung der Anzahl der Vervielfältigungen

$$\bar{P}_B = \text{int}(P_B + \zeta), \quad (2.75)$$

wobei $\zeta \in [0 \dots 1]$ eine gleichverteilte Zufallszahl ist. Ist $\bar{P}_B = 0$ wird der Walker gelöscht, bei $\bar{P}_B = 1$ bleibt der Walker erhalten, und $\bar{P}_B > 1$ bedeutet, es werden $\bar{P}_B - 1$ zusätzliche Walker angelegt. Zur Stabilisierung hat es sich zum einen als zweckmäßig erwiesen, die Zahl der Kopien auf z.B. zwei weitere zu beschränken und zum anderen den Wert für P_B auf einen Wert kleiner als Eins zu setzen, falls die neue Position nicht akzeptiert wird. Die Erfahrung zeigt, daß es in seltenen Fällen Walker gibt, die eine Position im Konfigurationsraum einnehmen, von der sie auf Grund einer äußerst geringe Akzeptanzwahrscheinlichkeit nicht mehr wegkommen. Mit dem Setzen von $P_B = 0.9$ wird die Möglichkeit eingeräumt, diesen Walker zu löschen aber auch zu behalten. Die Zeit bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts, darf in keinem Fall zur Statistik zählen. Die aktuelle Anzahl der Konfigurationen ist j_{max} .

6. Anschließend folgt die Berechnung der Phaseninformation φ und des Gewichtungsfaktors Υ

$$\varphi = \varphi(s) = e^{i\Delta\tau \text{Im } E_L(\vec{R}')} \quad (2.76)$$

$$\Upsilon(s) = \prod_s \varphi(s). \quad (2.77)$$

Dieser Wert wird kontinuierlich weitergeschrieben. Gelangt ein Walker an einen Verzweigungspunkt mit $\bar{P}_B > 1$, so wird dieser Parameter dem/n neuen Walker(n) vererbt.

7. Die Schritte 2 bis 6 sind für jeden Walker j durchzuführen. Die Statistik bezieht sich jedoch auf die Gesamtzahl. Die neuen Positionen der Walker werden für die Berechnung der lokalen Energie für diesen Schritt s herangezogen

$$E_L(s) = \frac{\sum_{j=1}^{j_{\max}} E_L^j(\vec{R}^j) \cdot \Upsilon^j(s)}{\sum_{j=1}^{j_{\max}} \Upsilon^j(s)} . \quad (2.78)$$

8. Die Schritte 2 bis 7 werden nun für eine bestimmte Anzahl von Schritten s_{\max} wiederholt. Ein typischer Wert für s_{\max} ist 200. Am Ende ist damit ein „Block“ ($b = 1 \dots b_s \dots b_{\max}$) vollendet. b_s gibt dabei den Block an, ab dem die Blockmittelwerte zur Statistik zählen. Das arithmetische Mittel der lokalen Energie ergibt den Blockmittelwert E_B :

$$E_B(b) = \frac{1}{s_{\max}} \sum_{s=1}^{s_{\max}} E_L(s) . \quad (2.79)$$

Der gleitende Blockmittelwert wird zur Aktualisierung des Energieoffsets E_T herangezogen:

$$E_T = \frac{1}{2} \left(E_T + \frac{1}{b} \sum_b E_B(b) \right) . \quad (2.80)$$

Außerdem wird die Zahl der Walker auf N_C renormiert: Es werden zufällig $|N_C - j_{\max}|$ Walker ausgewählt. Für $j_{\max} > N_C$ werden die ausgewählten Walker gelöscht, für $j_{\max} < N_C$ werden diese Walker als „Kopiervorlage“ verwendet. Danach liegen wieder N_C Walker vor.

9. Die Schritte 2 bis 8 werden für alle Blöcke wiederholt, schließlich ergibt sich die Grundzustandsenergie E_0 als Mittelwert der Blockenergie:

$$E_0 = \frac{1}{b_{\max} - b_s + 1} \sum_{b=b_s}^{b_{\max}} E_B(b) . \quad (2.81)$$

Bleibt noch anzumerken, daß die Statistik nur „gefahren“ werden darf, wenn sich das System bereits im Gleichgewicht befindet. Dem Diffusions- ist daher das VQMC-Verfahren vorzuschalten und die Simulation ist bereits einige Zeit im DQMC-Modus zu betreiben, bevor mit der Summation der Statistikdaten begonnen wird. Das Nassi-Shneiderman-Diagramm, gezeigt in Abbildung 2.2 veranschaulicht die Erkenntnisse dieses Abschnittes.

2. Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

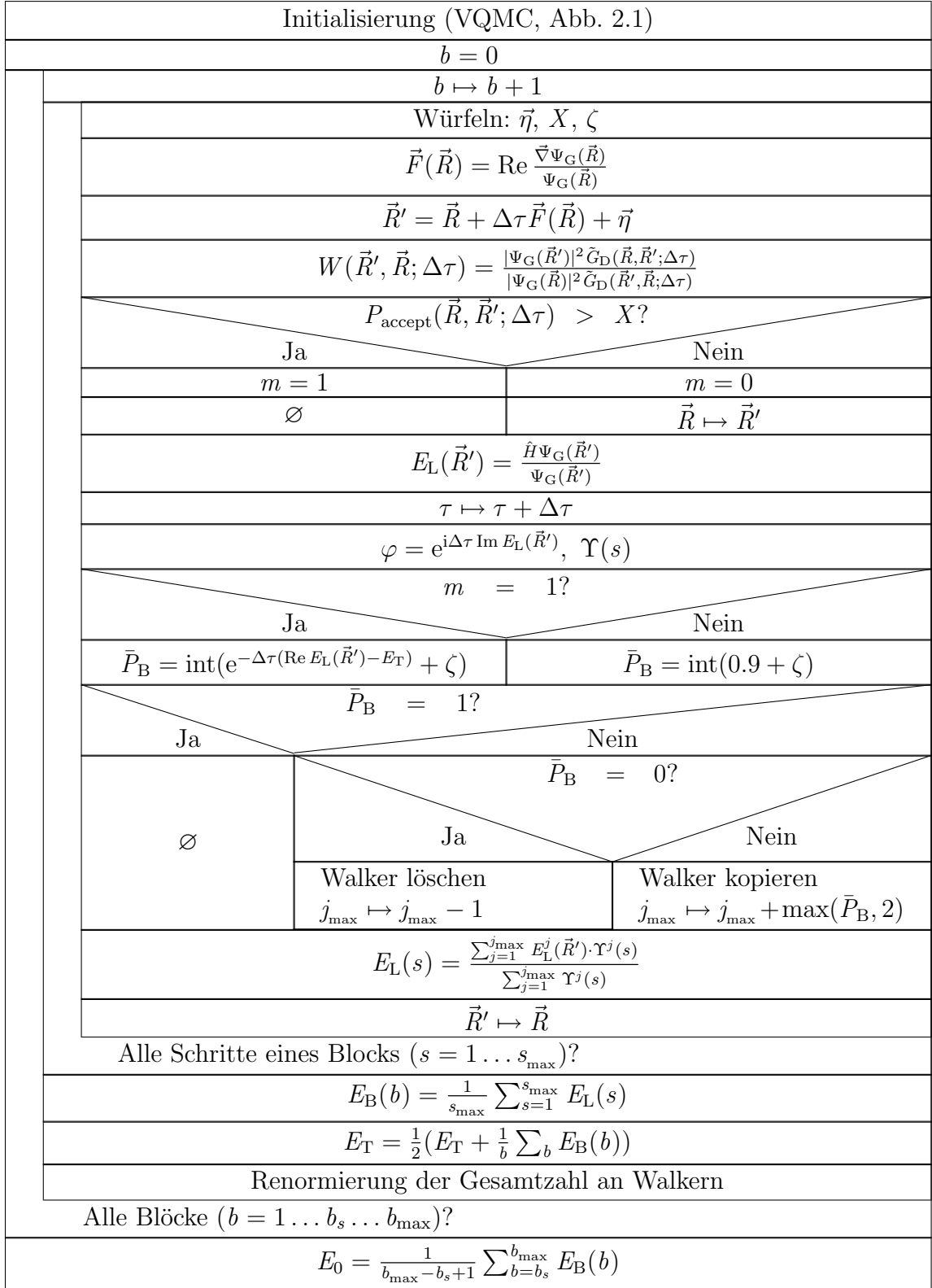


Abb. 2.2.: Nassi-Shneiderman-Diagramm des DQMC-Verfahrens. Zur Erklärung der Symbole siehe Abb. 2.1.

3. Führungswellenfunktion

Der in diesem Kapitel beschriebene Ansatz für eine Führungswellenfunktion entspricht in keiner Weise einem Ansatz, wie er in der einschlägigen Literatur zum Thema Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren zu finden ist. Ganz bewußt wurde die im folgenden beschriebene Art und Weise für den Aufbau der Führungswellenfunktion gewählt, da sich mit dieser Methode erstmalig mittelschwere Atome (hier bis $Z \leq 26$) in extrem starken Magnetfeldern behandeln lassen. Am Ende des Kapitels wird klar werden, daß gerade dieser Aufbau der Führungswellenfunktion im Hinblick auf die lokale Energie und Quantenkraft erhebliche Vorteile in ihrer Berechnung aufweist.

Dieses Kapitel ist derart aufgebaut, daß zuerst die Hartree-Fock-Gleichungen, anschließend die Lösung dieser Gleichungen mit der Finite-Elemente-Methode unter Zuhilfenahme der B-Spline-Interpolation und die Anwendung auf das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren besprochen werden. Abschließend wird der Jastrow-Faktor erläutert.

3.1. Hartree-Fock-Gleichungen für Atome in sehr starken Magnetfeldern

Bei Vielelektronensystemen mit äußerem Magnetfeld läßt sich die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

nicht exakt analytisch lösen. Die Anwendung eines Näherungsverfahrens ist damit unumgänglich. Die hier verwendeten Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich aus einem Variationsprinzip ableiten:

$$\delta \left(\underbrace{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}_E - \epsilon \underbrace{\int \Psi^* \Psi d\tau}_{\text{Normierung}} \right) = 0 . \tag{3.2}$$

Generell gilt, daß wenn bei einer Variation der exakten Wellenfunktion Ψ die Energie E ein Minimum annimmt, E ein Eigenwert der Schrödinger-Gleichung ist. Sollte Ψ keine exakte Lösung sein, so entspricht dieses Energieminimum dem bestmöglichen Näherungswert. Der zweite Ausdruck stellt die Normierung von Ψ während der Variation sicher (Ankopplung über Lagrange-Parameter). Die Durchführung der Variation führt von einer Mehrteilchen-Schrödinger-Gleichung zu einem System aus gekoppelten

3. Führungswellenfunktion

Einteilchen-Integro-Differentialgleichungen, den sog. Hartree-Fock-Gleichungen, die numerisch gelöst werden können. Darüber hinaus besteht grundsätzlich die Möglichkeit, sich Ψ in parametrisierter Form vorzugeben und durch Variation der Parameter ein Minimum von E aufzufinden. Mit dieser Methode kann allerdings nur ein Minimum erreicht werden, das der Parameterbereich zuläßt. Die Doktorarbeit von M. Klews [14], die auf die Doktorarbeit von P. Pröschel [26] aufbaut, verfolgt den Ansatz der adiabatischen Näherung und liefert als Ergebnis u.a. die Wellenfunktionen der Grundzustände, die wiederum als Führungswellenfunktionen in dieser Arbeit verwendet werden können. Die Hartree-Fock-Gleichungen für eine beliebige Anzahl von Elektronen N werden aus dem Hamilton-Operator in atomaren Einheiten für Atome im Magnetfeld parallel der z -Achse ($\vec{B} = B\vec{e}_z$, $\beta = B/B_0$ mit $B_0 = \frac{2\alpha^2 m_e^2 c^2}{eh} \cong 4.7 \cdot 10^5 \text{ T}$ und $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$) in kartesischen Koordinaten (x, y, z)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - i\beta \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \frac{\beta^2(x_i^2 + y_i^2)}{2} + \beta\hat{\sigma}_{z_i} - \frac{Z}{|\vec{r}_i|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

bzw. in Zylinderkoordinaten (z, ρ, φ)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \frac{\beta^2 \rho_i^2}{2} + \beta\hat{\sigma}_{z_i} - \frac{Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

abgeleitet. Die Gleichung (3.4) läßt sich auch darstellen als eine Summe bestehend aus Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij} , \quad (3.5)$$

mit

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \frac{\beta^2 \rho^2}{2} - \beta\hat{\sigma}_{z_i} - \frac{Z}{\sqrt{\rho_i^2 + z_i^2}} \quad (3.6)$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \quad (3.7)$$

Ein Lösungsansatz bei vernachlässigbarem Zweiteilchen-Operator ist gegeben durch die **adiabatische Näherung**. Sie ist bei Magnetfeldern der Größenordnung 10^8 T anwendbar: Für die Einteilchenwellenfunktion ψ_i wird ein Produktansatz aus einer z -abhängigen, noch nicht bekannten Wellenfunktion $P_{\nu m}(z)$ der longitudinalen Coulomb-Anregung entlang der z -Achse (ν gibt die Knotenzahl an), einen von ρ und φ abhängigen Landau-Zustand $\Phi_{nm}(\rho, \varphi)$ mit den Energie-Niveaus $E_n = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$, wobei $n = 0, 1, 2, \dots$ ist, mit der Projektion des Bahndrehimpulses m ($m = 0, -1, -2, \dots$) auf die z -Achse, und einem Spinorzustand $\chi(\bar{s})$ eingeführt:

$$\psi_i(\vec{r}, \bar{s}) = \psi_{\nu nm}(z, \rho, \varphi, \bar{s}) = P_{\nu m}(z) \cdot \Phi_{nm}(\rho, \varphi) \cdot \chi(\bar{s}) . \quad (3.8)$$

Aufgrund der riesigen Magnetfelder $B \sim 10^8$ T wird die Landau-Anregungsenergie von der Größenordnung ~ 10 keV. Für die atomaren Grundzustände genügt es daher, sich auf das niedrigste Landau-Niveau $n = 0$ zu beschränken, bei dem alle Spins antiparallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind. Für die Spinfunktion gilt deshalb $\chi(\bar{s}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, was zu einer Energieabsenkung E_S (vgl. Gleichung (3.39)) führt. Im folgenden wird daher die Spinfunktion nicht weiter betrachtet. Die Gesamtwellenfunktion Ψ ist dann gegeben durch eine Slater-Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.9)$$

welche die Einteilchenwellenfunktionen ψ_i enthält. Dieser Ansatz sichert die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion unter Teilchenaustausch (Pauli-Prinzip). Die Landau-Zustände $\Phi_{nm}(\rho, \varphi)$ sind analytisch [15] gegeben

$$\Phi_{nm}(\rho, \varphi) = \sqrt{\frac{\beta^{|m|+1} n!}{\pi(n + |m|)!}} e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\beta}{2}\rho^2} L_n^{|m|}(\rho^2 \beta), \quad (3.10)$$

wobei $L_n^{|m|}$ die assoziierten Laguerre-Polynome des Grades n

$$L_n^k(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+k}) \quad (3.11)$$

sind. Die Landau-Zustände sind normiert und orthogonal:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \rho d\rho \Phi_{n_i m_i}^* \Phi_{n_j m_j} = \delta_{n_i n_j} \delta_{m_i m_j} . \quad (3.12)$$

3. Führungswellenfunktion

Im folgenden wird nur das niedrigste Landau-Niveau ($n = 0$) betrachtet und unter Beachtung von $L_0^k(x) = 1$ ergibt sich

$$\begin{aligned}\Phi_{0m}(\rho, \varphi) &= \sqrt{\frac{\beta^{|m|+1}}{\pi|m|!}} e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\beta}{2}\rho^2} \\ &= \mathcal{N} e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\beta}{2}\rho^2} .\end{aligned}\quad (3.13)$$

Aufgrund der nicht vernachlässigbaren Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander ist eine Separation in reine Einteilchengleichungen jedoch so nicht möglich. Bei dem hier verwendeten Hartree-Fock-Verfahren bleibt das vereinfachte Einteilchenbild erhalten, und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch die Einführung effektiver selbstkonsistenter Potentiale berücksichtigt. Dabei ist zu beachten, daß jedes Elektron eine unterschiedliche effektive Ladung spürt; äußere Elektronen unterliegen wegen der Abschirmung der Ladung des Atomkerns durch die inneren Elektronen einer deutlich kleineren elektrischen Feldstärke, andererseits unterliegen die inneren Elektronen noch fast dem Feld der kompletten Kernladung. Die Ableitung der Hartree-Fock-Gleichungen [26] für die Einteilchenorbitale aus Gleichung (3.13) wird an dieser Stelle kurz skizziert:

- Es wird der Gesamtenergiedruck gebildet, indem

$$\begin{aligned}E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* h_i \psi_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \left[\iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. - \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right] \quad (3.14)\end{aligned}$$

berechnet wird. Dies führt auf

- Einteilchenintegrale und
- Zweiteilchenintegrale, die berechnet werden. Schließlich folgt die
- Durchführung der Variationen.

Letztlich liefert dieses Vorgehen die Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung:

$$\begin{aligned}\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V_i^{\text{EF}}(z) - \epsilon_i + \sum_{j \neq i} \int P_j(z') P_j(z') W_{ij}^{\text{DI}}(z, z') dz' \right] P_i(z) \\ = \sum_{j \neq i} P_j(z) \int P_j(z') P_i(z') W_{ij}^{\text{EX}}(z, z') dz' , \quad (3.15)\end{aligned}$$

mit den drei Funktionen $V_i^{\text{EF}}(z)$, $W_{ij}^{\text{DI}}(z, z')$ und $W_{ij}^{\text{EX}}(z, z')$ für das effektive Kernpotential, das direkte Elektron-Elektron-Potential und das Elektron-Elektron-Austauschpotential:

$$V_i^{\text{EF}}(z) = -Z \int \frac{\phi_{0m_i}^*(\rho, \varphi)\phi_{0m_i}(\rho, \varphi)}{|\vec{r}'|} dr_{\perp}, \quad (3.16)$$

$$W_{ij}^{\text{DI}}(z, z') = \iint \frac{\phi_{0m_i}^*(\rho, \varphi)\phi_{0m_i}(\rho, \varphi)\phi_{0m_j}^*(\rho', \varphi')\phi_{0m_j}(\rho', \varphi')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr_{\perp} dr'_{\perp}, \quad (3.17)$$

$$W_{ij}^{\text{EX}}(z, z') = \iint \frac{\phi_{0m_i}^*(\rho, \varphi)\phi_{0m_i}(\rho', \varphi')\phi_{0m_j}^*(\rho', \varphi')\phi_{0m_j}(\rho, \varphi)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr_{\perp} dr'_{\perp}. \quad (3.18)$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (3.15) geschieht iterativ: Zur Initialisierung werden zunächst Näherungen für die Wellenfunktionen $P_i(z)$, z.B. aus den Einteilchenwellenfunktionen der wasserstoffähnlichen Atome, und für die Lagrange-Parameter ϵ_i beschafft. Diese werden zur Berechnung der Ein- und Zweiteilchenwechselwirkungsintegrale herangezogen, und es werden die Hartree-Fock-Gleichungen für jedes Elektronenorbital gelöst. Damit können nun neue Wellenfunktionen $P_i(z)$ und die Gesamtenergie berechnet werden. Die verbesserten Wellenfunktionen dienen der Verbesserung der Wechselwirkungsintegrale. Sobald sich Konvergenz mit der gewünschten Genauigkeit in Bezug auf die Gesamtenergie eingestellt hat, wird das Verfahren beendet (siehe Abbildung 3.1). Die Lösungen der Einteilchenwellenfunktionen und die Potentiale (siehe Gleichungen (3.16) bis (3.18)) sind dann selbstkonsistent.

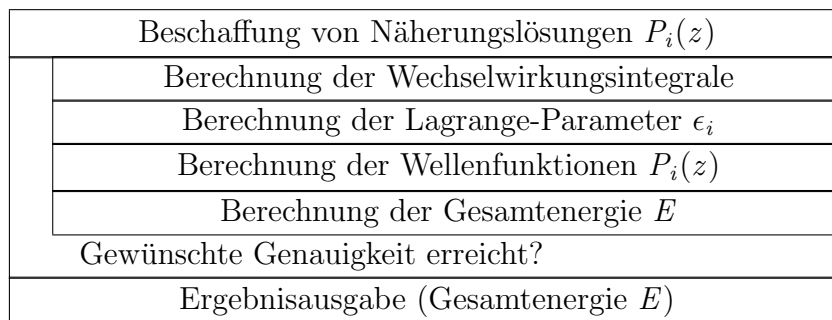


Abb. 3.1.: Nassi-Shneiderman-Diagramm des Hartree-Fock-Verfahrens.

3.2. Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen

3.2.1. Formulierung als äquivalentes Variationsproblem

Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen geschieht mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode und der B-Spline-Interpolation. Die Grundlagen zur Finite-Elemente-Methode

sind in [36] zu finden. Unter dem Begriff der finiten Elemente ist eine Diskretisierung der Art zu verstehen, daß der Definitionsbereich einer Differentialgleichung in eine Anzahl von n Teilstücken zerlegt wird und die Differentialgleichung innerhalb der Teilstücke unter den Randbedingungen der Stetig- und Differenzierbarkeit zu den anderen Teilstücken bzw. dem globalen Rand gelöst wird. In der Regel ergibt sich ein mehr oder weniger großes Differentialgleichungssystem, welches sich mit Standardmethoden, z.B. dem Gaußschen Eliminationsverfahren lösen läßt. Die Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung besitzen bereits die notwendige Form zur Anwendung der Finite-Elemente-Methode:

$$\hat{A}P_i(z) + b(z) = 0 \quad (3.19)$$

mit

$$\hat{A} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} - V_i^{\text{EF}}(z) + \epsilon_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j^2(z') W_{ij}^{\text{DI}}(z, z') \quad (3.20)$$

und

$$b(z) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N P_j(z) \int_{-\infty}^{\infty} dz' P_j(z') P_i(z') W_{ij}^{\text{EX}}(z, z') . \quad (3.21)$$

Diese Gleichungen sind die Euler-Lagrange-Gleichungen zu dem Extremalprinzip

$$\Pi = \int_{-\infty}^{\infty} (P_i(z) \hat{A}P_i(z) + 2P_i(z)b(z)) dz \stackrel{!}{=} \text{extremal} . \quad (3.22)$$

Als konkreter Ansatz für die Wahl der finiten Elemente, werden die B-Splines benutzt. Bereits in [14] wurde gezeigt, daß dieser Ansatz der Hermite- und Lagrange-Interpolation in Bezug auf die Konvergenzgeschwindigkeit und damit die Rechenzeit überlegen ist.

3.2.2. B-Spline-Interpolation

Die Grundidee der Spline-Interpolation geht auf I. Schoenberg zurück und wurde von ihm 1946 vorgestellt [30]. Unter einem Spline k -ter Ordnung wird eine Funktion verstanden, die aus Polynomen maximalen Grades $k - 1$ besteht, so als ob mittels eines Kurvenlineals eine Kurve gezeichnet wird, die durch alle Knoten verlief. Je nach Ordnung wird unterschieden zwischen linear ($k = 2$), quadratisch ($k = 3$), kubisch ($k = 4$) usw. Die praktische Umsetzung stammt von Carl de Boor [5]. Splines, die in einer Basis dargestellt werden, werden B-Splines genannt. Insbesondere für die Berechnung der lokalen Energie beim Quanten-Monte-Carlo-Verfahren wird die zweite Ableitung benötigt. Deshalb muß die Interpolation so erfolgen, daß an den vorgegebenen Knoten die Funktion wenigstens zweimal stetig differenzierbar ist. Der große Vorteil der B-Spline-Interpolation im Rahmen der Finite-Elemente-Methode liegt in der globalen Definition

der B-Splines. Die Entwicklung einer Wellenfunktion nach B-Splines lautet:

$$\Psi(z) = \sum_{i=1}^N \alpha_i B_i(z) . \quad (3.23)$$

Die Knotensequenz $\{z_i\}$ sei gegeben ($z_{i+1} \geq z_i$), dann sind die B-Splines über eine Rekursionsformel definiert als:

$$B_{i,k}(z) = \frac{z - z_i}{z_{i+k-1} - z_i} B_{i,k-1}(z) + \frac{z_{i+k} - z}{z_{i+k} - z_{i+1}} B_{i+1,k-1}(z) \quad (3.24)$$

$$B_{i,1}(z) = \begin{cases} 1, & z_i < z < z_{i+1} \\ 0, & \text{sonst} . \end{cases} \quad (3.25)$$

Es ist also in Gleichung (3.23)

$$B_i(z) = B_{i,k}(z) \quad (3.26)$$

zu setzen. Dem Grunde nach handelt es sich dabei um die Zerlegung der Eins. Die n finiten Elemente werden so gewählt, daß die Elementgrenzen mit den Knoten zusammenfallen. Somit ist die stetige Differenzierbarkeit der Funktion innerhalb jedes finiten Elements gesichert. Damit die Zerlegung der Eins gelingt, befinden sich beginnend an den beiden Rändern k weitere Knoten. Die so entstandene Knotensequenz n_{seq} ergibt sich zu

$$n_{\text{seq}} = n - 1 + 2k . \quad (3.27)$$

Die Abbildung 3.2 zeigt zwei Beispiele für das B-Spline-Basissystem zur Interpolation von Funktionen im Intervall $[0, 5]$, also bei $n = 5$ finiten Elementen. Die Knotensequenz wurde gemäß Gleichung (3.27) ergänzt, so daß Teilbild (a) die B-Spline-Interpolation bis zur Ordnung ($k = 2$, $n_{\text{seq}} = 8$) und Teilbild (b) bis zur Ordnung ($k = 3$, $n_{\text{seq}} = 10$) bei einem äquidistanten Abstand der Elemente der Knoten zeigt. Jede zur Ordinate parallel gezogene Linie ergibt bei Summation der Werte der Ordinate an den Schnittpunkten mit den B-Splines gerade Eins. Die Knotensequenz läßt sich frei wählen, so daß die außerhalb liegenden Knoten auch auf den Rand gesetzt werden können, womit die Knotensequenz diese Knoten mehrfach enthält:

$$z_{-2}, z_{-1} \rightarrow z_0 \quad \text{und} \quad z_6, z_7 \rightarrow z_5 . \quad (3.28)$$

Zu den n finiten Elementen gehören innerhalb des Intervalls $n - 1$ einfache Knoten und k -fache Knoten am Rand des Intervalls. Damit ist die k -fache Differenzierbarkeit der Funktion im gesamten Definitionsbereich garantiert. Im Teilbild (a) von Abbildung 3.3 ist die Zusammenlegung der Knoten außerhalb des Intervalls auf den Rand gezeigt. Hier ist wie im Teilbild (b) von Abbildung 3.2 dasselbe Intervall und dieselbe Ordnung $k = 3$ aufgetragen, wobei jetzt die Äquidistanz der Knotenfolge nur noch innerhalb des Intervalls vorliegt. Im Teilbild (b) von Abbildung 3.3 ist die Knotensequenz quadratisch

3. Führungswellenfunktion

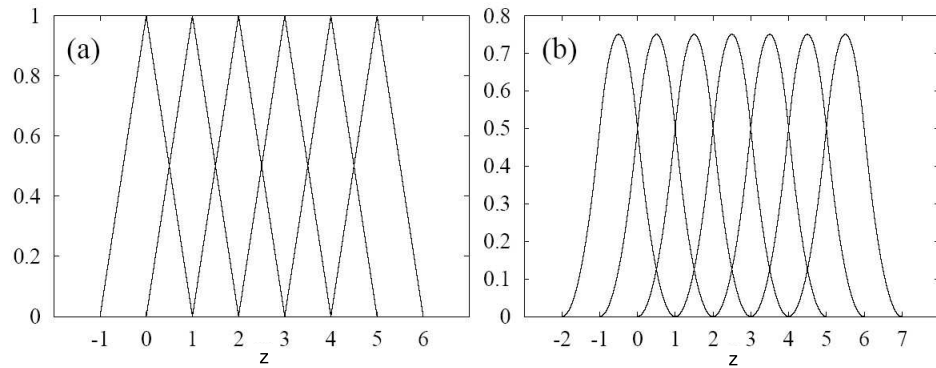


Abb. 3.2.: Vollständige B-Spline-Basissätze zur Interpolation im Intervall $[0, 5]$. Im Teilbild (a) für die Ordnung $k = 2$ und in Teilbild (b) für die Ordnung $k = 3$.

aufgeweitet, dies bedeutet, daß die Elementgrenzen und damit die Knoten z_i wie folgt definiert sind:

$$z_i = \frac{(i-1)^2}{n^2} z_{\max}, \quad i = 1, \dots, n+1. \quad (3.29)$$

Die Größe z_{\max} steht für den maximalen Integrationsradius. Diese Art der Aufweitung erweist sich der Physik der Atome, bei denen die Wellenfunktion in Kernnähe strukturreicher ist, als sehr gut angepaßt. Dabei wächst die Größe der finiten Elemente linear an:

$$\Delta z_i = z_{i+1} - z_i = \frac{2i-1}{n^2} z_{\max}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.30)$$

Die B-Spline-Interpolation mit quadratischer Aufweitung wurde der in dieser Arbeit verwendeten Führungswellenfunktion zugrunde gelegt. Freundlicherweise wurde ein umfangreiches Softwarepaket [4] von Carl de Boor zur Verfügung gestellt. In diesem Softwarepaket befinden sich zwei für diese Zwecke nützliche Unterprogramme. Zum einen BSPLVN, welches alle positiven, nicht den Wert Null habende B-Splines am Ort z berechnet und zum anderen BSPLVD, welches die benötigten Ableitungen, in beim Quanten-Monte-Carlo-Verfahren benötigt werden, berechnet. Damit liegen die Basiszustände zu Gleichung (3.23) vor. Es fehlen nun noch die Entwicklungskoeffizienten α_i .

3.2.3. Lösen des Variationsproblems

Durch die Aufteilung des Raums in die j finiten Elemente geht das Integral aus Gleichung (3.22) in eine Summe von Integralen über die lokalen Koordinaten $z \in [0 \dots z_{\max}]$ der

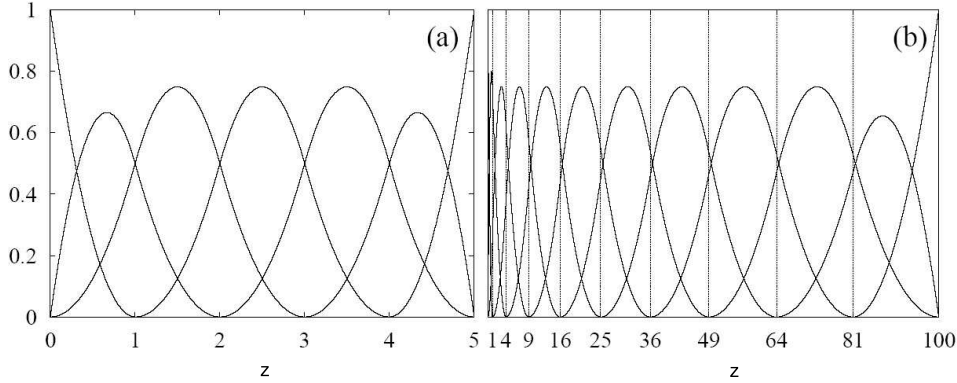


Abb. 3.3.: (a) Vollständige quadratische ($k = 3$) B-Spline-Basissätze zur Interpolation im Intervall $[0, 5]$ mit mehrfachen Knoten an den Intervallgrenzen bei äquidistantem Knotenabstand. (b) Vollständige quadratische ($k = 3$) B-Spline-Basissätze zur Interpolation im Intervall $[0, 100]$ mit mehrfachen Knoten an den Intervallgrenzen mit quadratischer Aufweitung der Knotenpositionen.

finiten Elemente über. Wird Gleichung (3.23) in (3.22) eingesetzt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Pi &= \sum_J \left[\int_0^{z_{\max}^j} dz^{(j)} \sum_{k,l} \alpha_k^{(i)} \alpha_l^{(j)} B_k(z^{(j)}) \hat{A} B_l(z^{(j)}) \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_0^{z_{\max}^j} dz^{(j)} \sum_k \alpha_k^{(i)} \alpha_l^{(j)} B_k(z^{(j)}) b(z^{(j)}) \right] \\ &= \sum_j \left(\sum_{k,l} \alpha_k^{(i)} \alpha_l^{(i)} A_{kl}^{(j)} + 2 \sum_k \alpha_k^{(i)} b_k^{(j)} \right), \end{aligned} \quad (3.31)$$

wobei die Matrizen und die Vektoren durch:

$$A_{kl}^{(j)} = \int_0^{z_{\max}^j} dz^{(j)} B_k(z^{(j)}) \hat{A} B_l(z^{(j)}) \quad (3.32)$$

$$b_k^{(j)} = \int_0^{z_{\max}^j} dz^{(j)} B_k(z^{(j)}) b(z^{(j)}) \quad (3.33)$$

gegeben sind. Der Index i an den Entwicklungskoeffizienten der B-Splines kennzeichnet die Entwicklung der Wellenfunktion des i -ten Elektrons hin. Die Anwendung des Variationsprinzips

$$\delta \Pi = \sum_m \frac{\partial \Pi}{\partial \alpha_m^{(i)}} \alpha_m^{(i)} = 0 \quad (3.34)$$

liefert ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $\alpha_k^{(i)}$:

$$\sum_j \left(\sum_l \alpha_l^{(i)} A_{ml}^{(i)} + b_m^{(j)} \right) = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \sum_{j,l} A_{ml}^{(j)} \alpha_l^{(j)} = - \sum_j b_m^{(j)}. \quad (3.35)$$

3.3. Eingabedaten

Die Eingabedaten wurden mit Hilfe der Ausgabe des Programms aus [14] gewonnen. Zur besseren Veranschaulichung der vorangegangenen Abschnitte und zu Dokumentationszwecken seien hier beispielhaft einige Ausgabewerte und -grafiken gezeigt.

3.3.1. Beispiel: Helium ($Z = 2$)

Das Listing 3.1 gibt die Koeffizienten-Datei des Heliumatoms **nach** Anwendung des Hartree-Fock-Verfahrens mit der Finite-Elemente-Methode und B-Spline-Interpolation wieder. Sie wird im Quanten-Monte-Carlo-Verfahren eingelesen und legt den z -Anteil der adiabatischen Führungswellenfunktion fest.

- In der ZEILE 1 stehen der Reihe nach die Anzahl der finiten Elemente $n = 15$, die Ordnung der B-Splines $k = 6$, die Elektronenanzahl $N = 2$, die Kernladungszahl $Z = 2$, der maximale Integrationsradius in z -Richtung $z_{\max} = 4$ sowie die Magnetfeldstärke $\beta = B/B_0 = 212.765957$ (entspricht $B = 10^8$ T).
- Es folgt in ZEILE 2 BIS 27 die Knotensequenz inklusive der mehrfachen Knoten im Intervall $[0 \dots 4]$. Der Bereich für $z < 0$ ergibt sich durch Ausnutzung der Paritätseigenschaften:

$$P_i(z) = (-1)^\nu P_i(z). \quad (3.36)$$

- Die ZEILE 28 deklariert das erste Elektron mit den Quantenzahlen $m = 0$ und $\nu = 0$.
- Die ZEILEN 29 BIS 48 beinhaltet die dem ersten Elektron zugehörigen Entwicklungskoeffizienten (vgl. Gleichung (3.35)) der B-Spline-Interpolation der Dimension $n - 1 + k = 20$. Dieser Block wiederholt sich für jedes Elektron, hier ab ZEILE 49 für das zweite Elektron mit den Quantenzahlen $-m = 1$ und $\nu = 0$.

Listing 3.1: Beispiel der Koeffizienten-Datei für $Z = 2$ und $B = 10^8$ T.

1	15	6	2	2	4.	212.765957
2	0.					
3	0.					
4	0.					


```
5 0.  
6 0.  
7 0.  
8 0.0177777778  
9 0.0711111111  
10 0.16  
11 0.2844444444  
12 0.4444444444  
13 0.64  
14 0.8711111111  
15 1.13777778  
16 1.44  
17 1.77777778  
18 2.15111111  
19 2.56  
20 3.00444444  
21 3.48444444  
22 4.  
23 4.  
24 4.  
25 4.  
26 4.  
27 4.  
28 0 0  
29 1.68737095  
30 1.68736526  
31 1.67976997  
32 1.60354054  
33 1.35476335  
34 0.95047489  
35 0.54691131  
36 0.261464872  
37 0.104397214  
38 0.0348397954  
39 0.00969808103  
40 0.00225955351  
41 0.000436732486  
42 7.25309607E-05  
43 8.79533699E-06  
44 1.87133881E-06  
45 -1.64349841E-07  
46 3.66598372E-07  
47 3.02326311E-08  
48 8.88517541E-08
```

```
49 1 0
50 1.42169182
51 1.42168771
52 1.4192227
53 1.39084006
54 1.26740281
55 1.0143535
56 0.705081303
57 0.428158148
58 0.227368855
59 0.105358583
60 0.0426442973
61 0.0150587378
62 0.00465861186
63 0.00125474588
64 0.000299846585
65 5.99660718E-05
66 2.43724022E-05
67 1.13635641E-05
68 9.32289165E-06
69 9.20167635E-06
```

Die Abbildung 3.4 zeigt die zu dieser Koeffizienten-Datei gehörigen Einteilchenwellenfunktionen (z -Komponente) der beiden Elektronen.

3.3.2. Beispiel: Eisen ($Z = 26$)

Die Besetzung der Energieniveaus erfolgt in der Reihenfolge, daß zuerst die „Tightly-Bound“-Zustände besetzt werden. Die tiefliegenden Tightly-Bound-Zustände sind Zustände mit der Quantenzahl $\nu = 0$. Die Energie dieser Zustände wächst mit abnehmender magnetischer Quantenzahl m . Gesucht werden muß dann die magnetische Quantenzahl m , bei der der zugehörige tightly-Grundzustand energetisch höher liegt als ein angeregter $\nu = 1$ Zustand mit $m = 0$. Es werden dann Niveaus mit $\nu = 1$ und $m = 0$, $m = -1$ usw. besetzt (siehe Abbildung 3.5). Prinzipiell können die Quantenzahlen durch Variation (m, ν) bestimmt werden. Das Minimum in der Energie weist auf die richtige Wahl hin. Die Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen für das Eisen-Atom die Einteilchenwellenfunktionen, so wie sie aus dem Hartree-Fock-Verfahren mit der Finite-Elemente-Methode und B-Spline-Interpolation in adiabatischer Näherung ermittelt wurden. Das erste Bild (Abbildung 3.6) enthält die Einteilchenwellenfunktionen für die 21 verschiedenen m -Zustände ($m = [0 \dots -20]$) mit $\nu = 0$ (Tightly-Bound-Zustände), während das zweite Bild (Abbildung 3.7) die fünf m -Zustände ($m = [0 \dots -4]$) mit $\nu = 1$ zeigt.

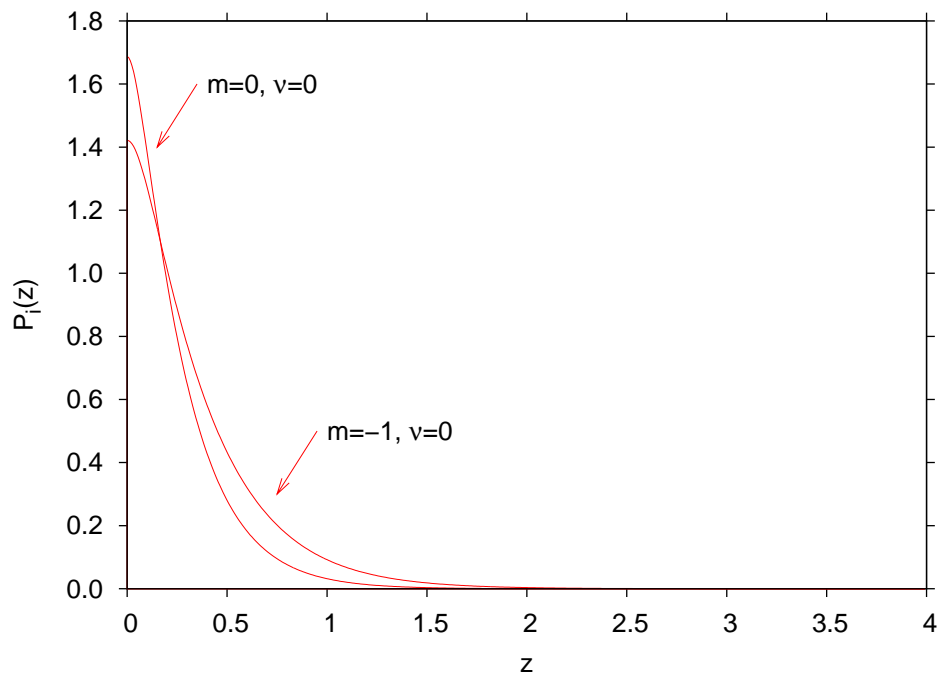


Abb. 3.4.: z -Komponente der Einteilchenwellenfunktionen des Grundzustandes von Helium ($Z = 2$) bei einer Magnetfeldstärke von ($B = 10^8$ T) in adiabatischer Näherung.

3. Führungswellenfunktion

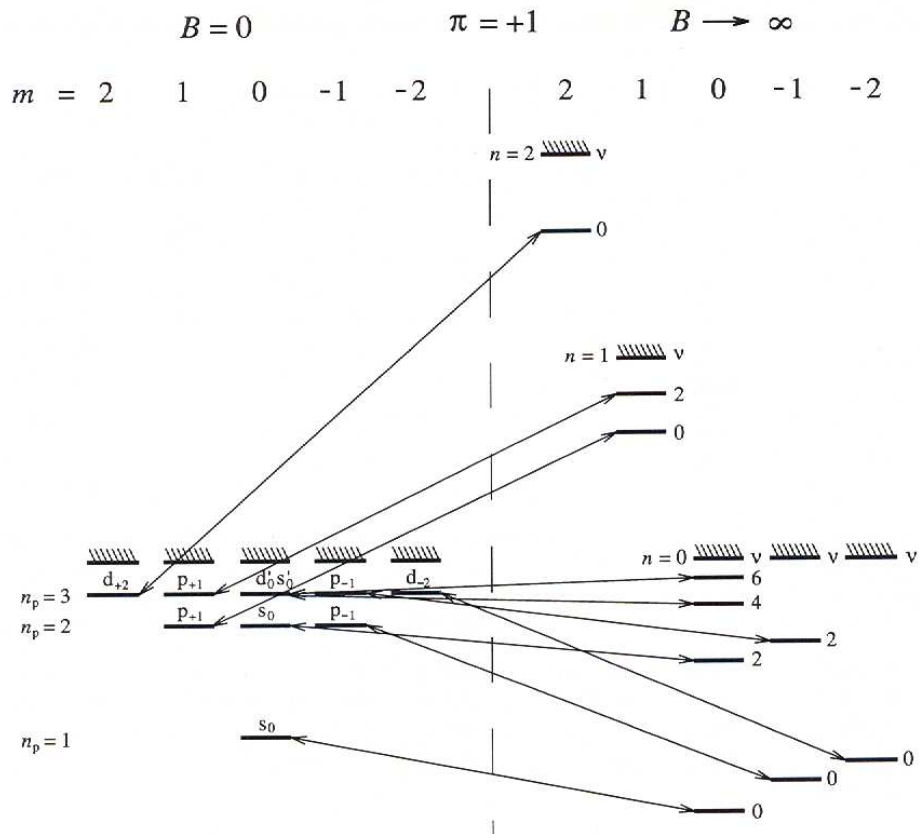


Abb. 3.5.: Die Lage der Energieniveaus mit positiver z -Parität links ohne Magnetfeld, rechts im starkem Magnetfeld. Pro Hauptquantenzahl n und magnetischer Quantenzahl m ergibt sich ein deutlich abgesenkter Energiezustand (Tightly-Bound-Zustände). Die Anzahl dieser Zustände hängt von der Magnetfeldstärke ab (entnommen aus: [28]).

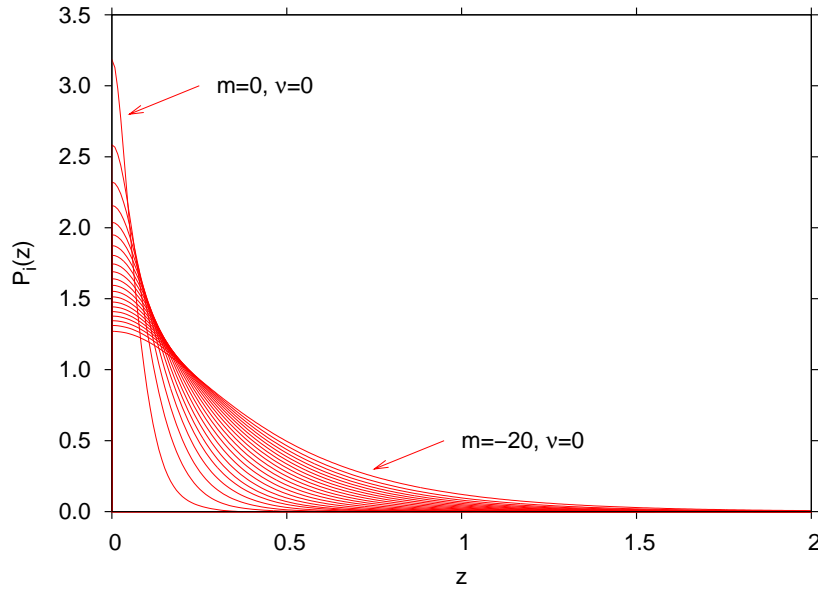


Abb. 3.6.: z -Komponente der 21 Einteilchenwellenfunktionen für die m -Zustände $[m=0 \dots -20]$ mit $\nu = 0$ des Grundzustandes von Eisen ($Z = 26$) bei einer Magnetfeldstärke von ($B = 10^8$ T) in adiabatischer Näherung.

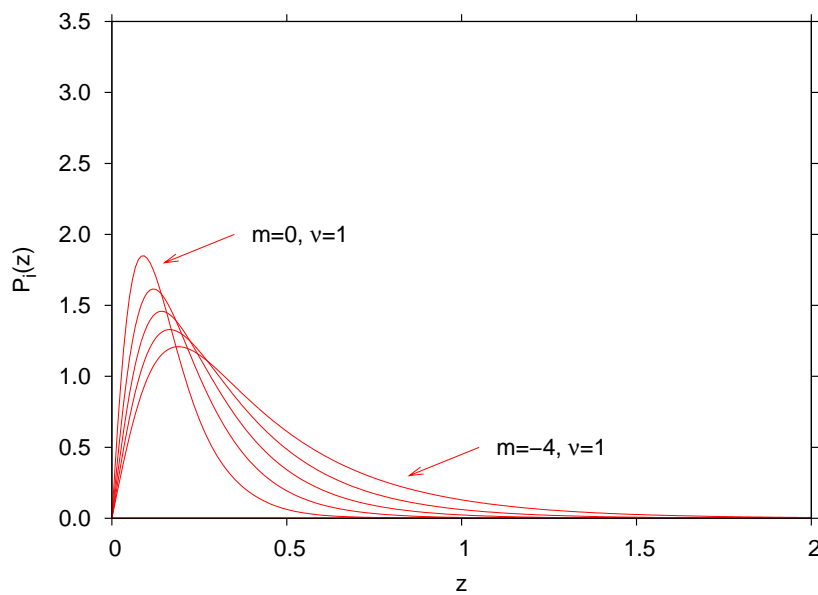


Abb. 3.7.: z -Komponente der fünf Einteilchenwellenfunktionen für die m -Zustände $[m=0 \dots -4]$ mit $\nu = 1$ des Grundzustandes von Eisen ($Z = 26$) bei einer Magnetfeldstärke von ($B = 10^8$ T) in adiabatischer Näherung.

3.4. Führungswellenfunktion beim Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren

Zuerst werden die Terme des in Zylinderkoordinaten dargestellten Hamilton-Operators aus Gleichung (3.4) neu sortiert:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}}_{\hat{T}_z} + \sum_{i=1}^N H_L^{(i)} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \beta \hat{\sigma}_{z_i}}_{E_S} - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.37)$$

mit dem Landau-Hamilton-Operator

$$H_L^{(i)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right) - i\beta \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \frac{\beta^2 \rho_i^2}{2}. \quad (3.38)$$

Der Index i steht dabei für das i -te Elektron. Da sich alle Elektronen im niedrigsten Landau-Niveau ($n = 0$) befinden, läßt sich der Energieanteil des Spins aller Elektronen (in atomaren Einheiten) leicht angeben:

$$E_S = \sum_{i=1}^N \beta \hat{\sigma}_{z_i} = -N\beta. \quad (3.39)$$

Ausgehend von Gleichung (3.9) wird die in adiabatischer Näherung gewonnene Führungswellenfunktion Ψ_G^{ad} wie folgt angesetzt:

$$\Psi_G^{\text{ad}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.40)$$

Für die Einteilchenwellenfunktionen wurde ein Produktansatz aus Orts- und Spinfunktion (siehe Gleichung (3.8)) gewählt, der Anteil der Spinfunktion wurde bereits bei der Berechnung von E_S (siehe Gleichung (3.39)) ausgewertet. Die Einteilchenwellenfunktionen haben dann für das niedrigste Landau-Niveau ($n = 0$) folgende Gestalt:

$$\psi_i(\vec{r}) = \psi_{\nu 0 m}(z, \rho, \varphi) = P_{\nu m}(z) \cdot \Phi_{0 m}(\rho, \varphi). \quad (3.41)$$

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, daß die $P_{\nu m}(z)$ numerisch in Form von B-Splines als Ergebnis der den Hartree-Fock-Rechnungen in adiabatischer Näherung und die $\Phi_{0 m}(\rho, \varphi)$ analytisch vorliegen.

3.4.1. Quantenkraft

Beim Quanten-Monte-Carlo-Verfahren wird zur Berechnung der Quantenkraft

$$\vec{F} = \frac{\vec{\nabla} \Psi_G}{\Psi_G} \quad (3.42)$$

die erste Ableitung benötigt. Für das i -te Elektron lautet die z -Komponente der Quantenkraft der adiabatischen Führungswellenfunktion:

$$\begin{aligned} F_{z_i}^{\text{ad}} &= \frac{1}{\Psi_G^{\text{ad}}} \frac{\partial}{\partial z_i} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_i) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_i) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_i) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\Psi_G^{\text{ad}}} \frac{\partial}{\partial z_i} \begin{vmatrix} P_1(z_1)\Phi_1(\rho_1, \varphi_1) & P_1(z_i)\Phi_1(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_1(z_N)\Phi_1(\rho_N, \varphi_N) \\ P_2(z_1)\Phi_2(\rho_1, \varphi_1) & P_2(z_i)\Phi_2(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_2(z_N)\Phi_2(\rho_N, \varphi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_N(z_1)\Phi_N(\rho_1, \varphi_1) & P_N(z_i)\Phi_N(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_N(z_N)\Phi_N(\rho_N, \varphi_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\Psi_G^{\text{ad}}} \begin{vmatrix} P_1(z_1)\Phi_1(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial}{\partial z_i} P_1(z_i)\Phi_1(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_1(z_N)\Phi_1(\rho_N, \varphi_N) \\ P_2(z_1)\Phi_2(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial}{\partial z_i} P_2(z_i)\Phi_2(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_2(z_N)\Phi_2(\rho_N, \varphi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_N(z_1)\Phi_N(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial}{\partial z_i} P_N(z_i)\Phi_N(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_N(z_N)\Phi_N(\rho_N, \varphi_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Die Simulation findet in kartesischen Koordinaten statt. Für die Quantenkraft in x - und y -Richtung ist der Zusammenhang der Koordinaten

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (3.45)$$

$$\rho e^{-i\varphi} = x - iy \quad (3.46)$$

zu beachten. Die Koordinatentransformation der Landau-Zustände von (ρ, φ) nach (x, y) ergibt:

$$\Phi_{0m}(x, y) = \mathcal{N}(x - iy)^{|m|} e^{-\frac{\beta}{2}(x^2 + y^2)}. \quad (3.47)$$

Wie bereits angemerkt treten für $n = 0$ nur negative Werte der Bahndrehimpulskomponente auf. Die Normierungskonstante \mathcal{N} ist in Gleichung (3.13) definiert. Weil sowohl die Quantenkraft \vec{F} als auch die lokale Energie E_L auf die Führungswellenfunktion Ψ_G normiert sind, spielt die Normierung der Führungswellenfunktion Ψ_G selbst keine Rolle. Die Komponenten der Quantenkraft für das i -te Elektron in x - bzw. y -Richtung ergeben

3. Führungswellenfunktion

sich aus der Ableitung der i -ten Spalte der Slater-Determinaten:

$$F_{x_i}^{\text{ad}} = \frac{1}{\Psi_{\text{G}}^{\text{ad}}} \begin{vmatrix} P_1(z_1)\Phi_1(x_1, y_1) & P_1(z_i)\frac{\partial}{\partial x_i}\Phi_1(x_i, y_i) & \cdots & P_1(z_N)\Phi_1(x_N, y_N) \\ P_2(z_1)\Phi_2(x_1, y_1) & P_2(z_i)\frac{\partial}{\partial x_i}\Phi_2(x_i, y_i) & \cdots & P_2(z_N)\Phi_2(x_N, y_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_N(z_1)\Phi_N(x_1, y_1) & P_N(z_i)\frac{\partial}{\partial x_i}\Phi_N(x_i, y_i) & \cdots & P_N(z_N)\Phi_N(x_N, y_N) \end{vmatrix} \quad (3.48)$$

bzw.

$$F_{y_i}^{\text{ad}} = \frac{1}{\Psi_{\text{G}}^{\text{ad}}} \begin{vmatrix} P_1(z_1)\Phi_1(x_1, y_1) & P_1(z_i)\frac{\partial}{\partial y_i}\Phi_1(x_i, y_i) & \cdots & P_1(z_N)\Phi_1(x_N, y_N) \\ P_2(z_1)\Phi_2(x_1, y_1) & P_2(z_i)\frac{\partial}{\partial y_i}\Phi_2(x_i, y_i) & \cdots & P_2(z_N)\Phi_2(x_N, y_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_N(z_1)\Phi_N(x_1, y_1) & P_N(z_i)\frac{\partial}{\partial y_i}\Phi_N(x_i, y_i) & \cdots & P_N(z_N)\Phi_N(x_N, y_N) \end{vmatrix} . \quad (3.49)$$

Die Φ_i 's bezeichnen Landau-Zustände. Die Ableitungen im einzelnen sind:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\Phi(x_i, y_i) = \left(\frac{|m|}{x_i - iy_i} - \beta x_i \right) \Phi(x_i, y_i) \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_i}\Phi(x_i, y_i) = \left(\frac{|m|}{y_i + ix_i} - \beta y_i \right) \Phi(x_i, y_i) . \quad (3.51)$$

3.4.2. Lokale Energie

Die lokale Energie ist definiert als

$$E_{\text{L}} = \frac{\hat{H}\Psi_{\text{G}}}{\Psi_{\text{G}}} . \quad (3.52)$$

Es gilt die folgende Eigenwertgleichung für die Landau-Zustände¹

$$\hat{H}_{\text{L}}\Phi_{nm}(\rho, \varphi) = \beta(2n + m + |m| + 1)\Phi_{nm}(\rho, \varphi) \quad (3.53)$$

$$\hat{H}_{\text{L}}\Phi_{0m}(\rho, \varphi) = \beta(m + |m| + 1)\Phi_{0m}(\rho, \varphi) . \quad (3.54)$$

Diese Gleichung läßt sich noch weiter vereinfachen: Unter der Annahme der negativen Werte des Bahndrehimpulses m , ergibt sich für das niedrigste Landau-Niveau:

$$\hat{H}_{\text{L}}\Phi_{0m} = \beta\Phi_{0m} . \quad (3.55)$$

Wird die Summe über alle N -Elektronen gebildet,

$$\sum_{i=1}^N \hat{H}_{\text{L}}\Phi_{0m} = \sum_{i=1}^N \beta\Phi_{0m} \quad (3.56)$$

$$= \underbrace{N\beta}_{-E_{\text{S}}}\Phi_{0m} , \quad (3.57)$$

¹Eine ausführliche Darstellung der Landau-Zustände in starken Magnetfeldern, wie sie bei astrophysikalischen Rechnungen benötigt werden, befindet sich in [2].

so heben sich gerade die Terme des Landau-Hamilton-Operators und die Energie E_S , die von den parallelen Spins (antiparallel zum äußeren Magnetfeld) herrührt, gegenseitig auf. Der Hamilton-Operator vereinfacht sich daher zu:

$$\hat{H} = \hat{T}_z - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.58)$$

und die lokale Energie der adiabatischen Führungswellenfunktion ist gegeben durch

$$E_L^{\text{ad}} = \frac{\hat{T}_z \Psi_G^{\text{ad}}}{\Psi_G^{\text{ad}}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.59)$$

Der kinetische Anteil der z -Richtung läßt sich mit der Slater-Determinante schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{T}_z \Psi_G^{\text{ad}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \Psi_G^{\text{ad}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \begin{vmatrix} P_1(z_1) \Phi_1(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} P_1(z_i) \Phi_1(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_1(z_N) \Phi_1(\rho_N, \varphi_N) \\ P_2(z_1) \Phi_2(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} P_2(z_i) \Phi_2(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_2(z_N) \Phi_2(\rho_N, \varphi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_N(z_1) \Phi_N(\rho_1, \varphi_1) & \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} P_N(z_i) \Phi_N(\rho_i, \varphi_i) & \cdots & P_N(z_N) \Phi_N(\rho_N, \varphi_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Die Berechnung der lokalen Energie in adiabatischer Näherung E_L^{ad} reduziert sich mit Hilfe der B-Spline-Interpolation auf die Berechnung obiger Slater-Determinanten der Dimension $N \times N$ und der potentiellen Energie der Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Insgesamt sind für jedes Elektron bei jedem Schritt des Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens pro Walker eine und beim Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren wegen der Quantenkraft drei weitere $N \times N$ -Determinanten zu berechnen. Dies ist trotz der heutigen schnellen Rechner auf Grund der Vielzahl der Schritte eine zeitaufwendige Angelegenheit. Ein Vergleich der Rechenzeiten für verschiedene Atome mit Kernladungszahl Z wird in Abschnitt 5.3 gegeben.

3.5. Jastrow-Faktor

Bei der aus Einteilchenwellenfunktionen der Hartree-Fock-Gleichungen in adiabatischer Näherung aufgebauten Führungswellenfunktion besteht die Möglichkeit, daß sich zum einen die Elektronen gegenseitig und zum anderen die Elektronen dem Kern beliebig nahe kommen können. Dies liegt daran, weil die Korrelationen beim Aufbau der Führungswellenfunktion bis jetzt unberücksichtigt sind. Der Jastrow-Faktor führt nun genau diese Korrelationsterme ein. Er hat die Form

$$\Psi^{\text{JF}} = e^{-u} \quad (3.61)$$

3. Führungswellenfunktion

und wird mit der in adiabatischer Näherung ermittelten Führungswellenfunktion Ψ_G^{ad} multipliziert. Es resultiert ein neuer Ansatz für die Führungswellenfunktion:

$$\Psi_G = \Psi^{\text{JF}} \Psi_G^{\text{ad}} = e^{-u} \Psi_G^{\text{ad}} . \quad (3.62)$$

Die potentielle Energie weist an den Atomkernen eine Singularität auf, also wenn der Elektron-Kern-Abstand r_i gegen Null geht. Ebenso liegt eine Singularität vor, wenn der Elektron-Elektron-Abstand r_{ij} gegen Null geht. Der Jastrow-Faktor sollte also so gestaltet sein, daß er die Abstände in der Art enthält, daß der Faktor gerade bei sehr kleinen Abständen einen Beitrag leistet, so daß die Wellenfunktion nicht verschwindet (Coulomb-Abstoßung). Andererseits sollte der Faktor in eine Konstante übergehen für entsprechend größere Abstände r . Für den Elektron-Elektron-Abstand wird für Atome in der Literatur folgender Ansatz für die Padé-Jastrow-Funktion u_{EE} gewählt [33]:

$$u_{\text{EE}} = \frac{a_{\text{EE}}^{\text{JF}} r_{ij}}{1 + b_{\text{EE}}^{\text{JF}} r_{ij}}, \quad \text{mit} \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| . \quad (3.63)$$

Aus der Tatsache, daß bei den hier sehr starken Magnetfeldern alle Spins antiparallel zum Magnetfeld ausgerichtet sind, ergibt die Cusp-Bedingung [13]

$$\left. \frac{\partial u_{\text{EE}}}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = -\frac{1}{4} , \quad (3.64)$$

so daß der Parameter $a_{\text{EE}}^{\text{JF}}$ zu

$$a_{\text{EE}}^{\text{JF}} = -\frac{1}{4} \quad (3.65)$$

bestimmt werden kann, während der Parameter $b_{\text{EE}}^{\text{JF}}$ ein freier Parameter der Dimension einer inversen Länge ist. Ein analoger Ansatz für den Elektron-Kern-Abstand [33] ist gegeben durch:

$$u_{\text{EK}} = \frac{a_{\text{EK}}^{\text{JF}} r_i}{1 + b_{\text{EK}}^{\text{JF}} r_i}, \quad \text{mit} \quad r_i = |\vec{r}_i| . \quad (3.66)$$

Die Cusp-Bedingung [13] liefert hier

$$\left. \frac{\partial u_{\text{EK}}}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = +Z , \quad (3.67)$$

so daß der Parameter $a_{\text{EK}}^{\text{JF}}$ gerade der Kernladungszahl Z entspricht

$$a_{\text{EK}}^{\text{JF}} = +Z . \quad (3.68)$$

Der Parameter $b_{\text{EK}}^{\text{JF}}$ bleibt wiederum ein freier Parameter, wobei $b^{\text{JF}} = b_{\text{EE}}^{\text{JF}} = b_{\text{EK}}^{\text{JF}}$ gewählt wurde. Durch den Vergleich des diamagnetischen Energieanteils (siehe Gleichung (3.38)) und der Energie des niedrigsten Landau-Niveaus (siehe Gleichung (3.55))

$$\frac{1}{2} \beta^2 \rho^2 = \beta \quad \Rightarrow \quad \rho = \sqrt{\frac{2}{\beta}} , \quad (3.69)$$

läßt sich für den Parameter b^{JF} eine Abschätzung

$$b^{\text{JF}} \gtrsim \frac{1}{\rho} = \sqrt{\frac{\beta}{2}} \quad (3.70)$$

ableiten. Beim VQMC-Verfahren ist mit einer Abhängigkeit der Grundzustandsenergie vom Parameter b^{JF} zu rechnen, was zu einer Energieabsenkung hin zur eigentlichen Grundzustandsenergie führen kann. Hingegen sollte beim DQMC-Verfahren keine Abhängigkeit bestehen. Jedoch führt der Jastrow-Faktor in diesem Fall zu einer Verringerung der Varianz der lokalen Energie und damit zu einer Effizienzsteigerung des Verfahrens. Der Jastrow-Faktor für **eine** Elektron-Elektron-Wechselwirkung und für **eine** Elektron-Kernwechselwirkung ist für verschiedene b^{JF} -Parameter in Abbildung 3.8 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Konstanz bei großen Abständen. Die Jastrow-Terme

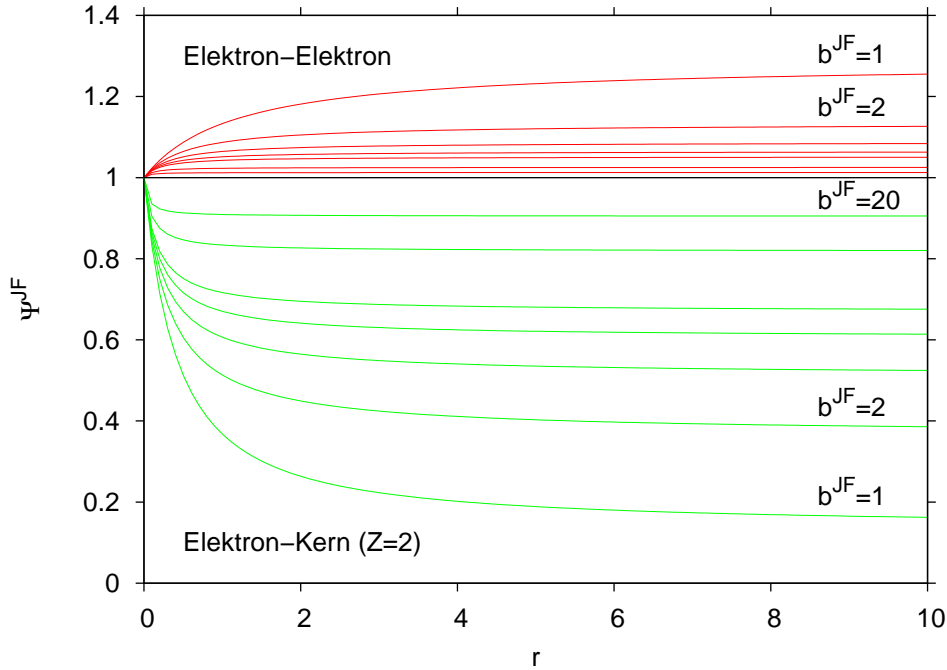


Abb. 3.8.: Der Jastrow-Faktor im oberen Teilbild für die Wechselwirkung eines Elektron-Elektron-Paars und im unteren Teilbild für die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Kern (exemplarisch für $Z = 2$). Die Werte für den Parameter sind $b^{\text{JF}} = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20$.

für ein Vielelektronensystem mit N Elektronen sind damit gegeben durch

$$u = -\frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{r_{ij}}{1 + b^{\text{JF}} r_{ij}} + Z \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{(1 + b^{\text{JF}} r_i)}. \quad (3.71)$$

3. Führungswellenfunktion

Unter Ausnutzung der Produktregel der Differentiation läßt sich die Quantenkraft des i -ten Elektrons berechnen zu:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_i &= \frac{\vec{\nabla}_i \Psi_G}{\Psi_G} = \underbrace{\frac{\vec{\nabla}_i \Psi_G^{\text{ad}}}{\Psi_G^{\text{ad}}}}_{\vec{F}_i^{\text{ad}}} + \underbrace{\frac{\vec{\nabla}_i \Psi^{\text{JF}}}{\Psi^{\text{JF}}}}_{\vec{F}_i^{\text{JF}}} = \vec{F}_i^{\text{ad}} + \vec{F}_i^{\text{JF}} \\
&= \vec{F}_i^{\text{ad}} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}(1 + b^{\text{JF}} r_{ij})^2} - Z \frac{\vec{r}_i}{r_i(1 + b^{\text{JF}} r_i)^2} \\
&= \vec{F}_i^{\text{ad}} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \left[c(j) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}(1 + b^{\text{JF}} r_{ij})^2} \right], \tag{3.72}
\end{aligned}$$

wobei die Koeffizienten $c(j)$ wie folgt definiert sind

$$c(j) = \begin{cases} -4Z & j = 0 \\ 1 & j \neq 0 \end{cases} \tag{3.73}$$

und $\vec{r}_0 = \vec{0}$ dem Nullvektor entspricht, d.h. der Atomkern befindet sich im Koordinatenursprung. Die Veränderung der Quantenkraft durch die Einführung des Jastrow-Faktors ist also gegeben durch:

$$\vec{F}_i^{\text{JF}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \left[c(j) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}(1 + b^{\text{JF}} r_{ij})^2} \right]. \tag{3.74}$$

Für die lokale Energie ergibt sich:

$$\begin{aligned}
E_L &= \frac{\hat{H} \Psi_G}{\Psi_G} \\
&= \underbrace{\frac{\hat{H} \Psi_G^{\text{ad}}}{\Psi_G^{\text{ad}}}}_{E_L^{\text{ad}}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\nabla}_i^2 \Psi^{\text{JF}}}{\Psi^{\text{JF}}} - \frac{i\beta}{\Psi^{\text{JF}}} \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(x_i \frac{\partial \Psi^{\text{JF}}}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial \Psi^{\text{JF}}}{\partial x_i} \right)}_{=0, \text{ wegen der Symmetrie}} - \sum_{i=1}^N \left(\underbrace{\frac{\vec{\nabla}_i \Psi_G^{\text{ad}}}{\Psi_G^{\text{ad}}}}_{\vec{F}_i^{\text{ad}}} \cdot \underbrace{\frac{\vec{\nabla}_i \Psi^{\text{JF}}}{\Psi^{\text{JF}}}}_{\vec{F}_i^{\text{JF}}} \right) \\
&= E_L^{\text{ad}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^N \left(\frac{c(j)(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{4r_{ij}(1 + b^{\text{JF}} r_{ij})^2} \cdot \frac{c(k)(\vec{r}_i - \vec{r}_k)}{4r_{ik}(1 + b^{\text{JF}} r_{ik})^2} \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \frac{c(j)}{4r_{ij}(1 + b^{\text{JF}} r_{ij})^3} - \sum_{i=1}^N \left(\vec{F}_i^{\text{ad}} \cdot \vec{F}_i^{\text{JF}} \right). \tag{3.75}
\end{aligned}$$

Eine weitere Möglichkeit der Gestaltung des Jastrow-Faktors besteht in der Berücksichtigung von Drei-Teilchen-Termen, den Elektron-Elektron-Kern-Termen u_{EEK} . Hinweise zur Umsetzung dazu befinden sich in den Arbeiten [29, 19, 16], wobei nicht übersehen werden darf, daß die Anzahl der zu berücksichtigenden Terme mit der Elektronenzahl stark zunimmt und sich damit auch negativ auf die Rechenzeit auswirken kann. Die im Listing 3.2 angegebene Unteroutine veranschaulicht die Programmumsetzung. Es ist zu beachten, daß dieses Unterprogramm lediglich die zusätzlichen Terme der Quantenkraft \vec{F} , der lokalen Energie E_L und der Führungswellenfunktion Ψ wegen der Multiplikation der adiabatischen Führungswellenfunktion mit dem Jastrow-Faktor berechnet. Der Parameter b^{JF} des Jastrow-Faktors ist `bjf`, die Koeffizienten aus Gleichung (3.73) werden mit der Variablen `c` bezeichnet. Der Programmaufruf beinhaltet noch die Variable `pa` zur Unterscheidung, ob das Unterprogramm innerhalb des Variations- oder Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren aufgerufen wird. Diese ist deshalb wichtig, weil beim Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren die Quantenkraft eigentlich nicht benötigt wird, aber bei der lokalen Energie durch die Einführung des Jastrow-Faktors Terme auftreten, die der Quantenkraft entsprechen.

Listing 3.2: Unterprogramm zum Jastrow-Faktor

```

1  subroutine jastrow ( r , F , E , Psi , bjf , c , pa )
2
3  implicit none
4
5  integer      i , j , k , di , eanz
6  parameter   ( EANZ=26 )
7  complex*16  E , t
8  real*8      F ( 3 , eanz ) , FJF ( 3 , eanz ) , r ( 3 , eanz ) , Psi , u
9  real*8      ra ( eanz , 0 : eanz ) , rd ( 3 , eanz , 0 : eanz ) , rs
10 real*8      bjf , c ( 0 : EANZ )
11 character*1 pa
12
13 C * Elektron ( i ) - Kern ( 0 ) - Abstand , Koordinatendifferenz
14
15 do i = 1 , eanz
16   ra ( i , 0 ) = dsqrt ( r ( 1 , i ) ** 2 + r ( 2 , i ) ** 2 + r ( 3 , i ) ** 2 )
17   do di = 1 , 3
18     rd ( di , i , 0 ) = r ( di , i )
19   enddo
20 enddo
21
22 C * Elektron ( i ) - Elektron ( j ) - Abstand , Koordinatendifferenz
23
24 do i = 2 , eanz
25   do j = 1 , i - 1
26     ra ( j , i ) = 0.0d0

```

3. Führungswellenfunktion

```
27         do di=1,3
28             rd(di,j,i)=r(di,j)-r(di,i)
29             rd(di,i,j)=-rd(di,j,i)
30             ra(j,i)=ra(j,i)+rd(di,i,j)**2
31         enddo
32         ra(j,i)=dsqrt(ra(j,i))
33         ra(i,j)=ra(j,i)
34     enddo
35 enddo
36
37 C * Berechnung der Quantenkraft
38
39 do i=1,eanz
40     do di=1,3
41         FJF(di,i)=0.0d0
42     enddo
43 enddo
44
45 do i=1,eanz
46     do j=0,eanz
47         do di=1,3
48             if (i.ne.j) FJF(di,i)=FJF(di,i)+
49 +                 0.25d0*c(j)*rd(di,i,j)/
50 +                 (ra(i,j)*(1.0d0+bjf*ra(i,j))**2)
51         enddo
52     enddo
53 enddo
54
55 C * Berechnung der lokalen Energie / setzen der Quantenkraft
56
57 do i=1,eanz
58     do di=1,3
59         E=E-F(di,i)*FJF(di,i)
60         if (pa.eq.'D') then
61             F(di,i)=F(di,i)+FJF(di,i)
62         else
63             F(di,i)=0.0d0
64         endif
65     enddo
66 enddo
67
68 do i=1,eanz
69     do j=0,eanz
70         do k=0,eanz
```

```

71         if (k.ne.i.and.j.ne.i) then
72             rs=0.0d0
73             do di=1,3
74                 rs=rs+rd(di,i,j)*rd(di,i,k)
75             enddo
76             E=E-0.03125d0*c(j)*c(k)*rs/(ra(i,j)*
77 +             (1.0d0+bjf*ra(i,j))**2*
78 +             ra(i,k)*(1.0d0+bjf*ra(i,k))**2)
79         endif
80     enddo
81     if (i.ne.j) then
82         E=E-0.25d0*c(j)/(ra(i,j)*(1.0d0+bjf*ra(i,j))**3)
83     endif
84 enddo
85 enddo
86
87 C * Berechnung des Exponenten und des Jastrow-Faktors
88
89 u=0.0d0
90 do i=1,eanz
91     do j=1,eanz
92         if (i.lt.j) u=u-0.25d0*c(j)*ra(i,j)/(1.0d0+bjf*ra(i,j))
93     enddo
94     u=u-0.25d0*c(0)*ra(i,0)/(1.0d0+bjf*ra(i,0))
95 enddo
96 Psi=Psi*dexp(-u)
97
98 end

```


4. Parallelisierung

Bei der Parallelisierung wird zumeist ein Rechencluster eingesetzt. Unter einem Rechencluster wird die Vernetzung mehrerer Einzelrechner zu einem Gesamtsystem verstanden. Die einzelnen Rechner sind über die Variable `Rang` gekennzeichnet. Ein Rechner, meist der mit `Rang 0` übernimmt neben den üblichen Rechenoperationen die Führung bzw. Koordination, d.h. die Verteilung und Zusammenführung der Daten der „Rechenknechte“. Dabei kommt diese Struktur gerade den Programmen zu Gute, die über Teilprogramme verfügen, die unabhängig voneinander gerechnet werden können, so wie dem in Kapitel 2 vorgestellten Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Außerdem können nun statt z.B. 500 Walker auf einem Rechner zu simulieren, genauso gut je 25 Walker auf 20 vernetzten Rechnern simuliert werden. Bei der Durchführung der Parallelisierung des DQMC-Verfahrens gibt es einige Punkte zu beachten, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

4.1. Anforderungen an die Programmierung

Auf den Plattformen der Cluster sind verschiedene Implementierungen installiert, die die Kommunikation zwischen den einzelnen Rechnern standardisieren und damit vereinfachen. Die Routinen des MPI Forums (<http://www.mpi-forum.org>), genauer der MPI Standard („Message-Passing Interface Standard“) wurden in dieser Arbeit verwendet. Alle Routinen beginnen mit `MPI_`, enthalten den Kommunikator `MPI_Comm_World` und in Fortran eine Fehlerrückmeldevariable `ierror`.

4.1.1. Initialisierung

Bei der Initialisierung werden nicht nur sämtliche Variablen gesetzt, sondern es muß sichergestellt sein, daß das Programm, welches auf allen Rechnern gleichzeitig ausgeführt wird, zwar das Gleiche, aber nicht dasselbe rechnet. Beim Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bedeutet dies, daß der Zufallszahlengenerator für jeden Rechner unterschiedlich initialisiert werden muß. Dies wird erreicht, indem die Initialisierung des Zufallszahlengenerators durch die Variable `IR` den dem Prozessor über das Batchsystem zugewiesenen `Rang` enthält, z.B.

$$IR = -(1 + Rang). \quad (4.1)$$

Im nächsten Schritt gilt es die Walker ($N_c = 500$) zu setzen. Wegen der Singularität des Coulomb-Potentials wäre es ungeschickt den/die Walker in den Koordinatenursprung zu

setzen. Andererseits ist es schwierig die Walker gemäß der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Führungswellenfunktion zu setzen. Die Walker werden deshalb gemäß einer gaußverteilten Zufallsfunktion¹ (`gasdev`) mit einer geringen Breite mit 0,02 wie im Listing 4.1 ersichtlich initialisiert.

Listing 4.1: Setzen der Walker

```

1 do j , Nc
2   do d=1,3*N
3     r(d,j)=0.02*gasdev
4   enddo
5 enddo

```

Die Walker, d.h. die Koordinaten werden gleichmäßig auf alle Rechner verteilt. Die Zahl der Rechner sei R . Dazu dient die MPI-Funktion

```
MPI_Scatter(r,Nc/R,walker,r1,Nc/R,walker,0,MPI_Comm_World,ierror).
```

Anschließend werden die Walker gemäß des Metropolis-Algorithmus bewegt, so daß sich eine Grundverteilung² ergibt. Damit ist die Initialisierung abgeschlossen.

4.1.2. Hauptprogramm

Das parallelisierte DQMC-Verfahren erfordert auch den Austausch an Informationen zwischen den Prozessoren. Dazu gehört der Energieoffset E_T , der am Ende jedes Blockes aktualisiert werden muß. Dies geschieht in zwei Schritten. Zuerst wird eine Summe über die Blockenergie E_B jedes Rechners

```
MPI_Reduce(EB,REB,1,MPI_Double_Complex,MPI_Sum,0,MPI_Comm_World,ierror)
```

und der Walker

```
MPI_Reduce(jz,rjz,1,MPI_Integer,MPI_Sum,0,MPI_Comm_World,ierror)
```

gebildet. Die Summe der Blockenergie ($REB = \sum_R E_B$) sowie die Summe der Walker ($rjz = \sum_R jz$), die sich wegen der Verzweigungswahrscheinlichkeit geändert haben könnte, ist nur dem Rechner mit `Rang` 0 bekannt. Im zweiten Schritt wird die neue Trialenergie

$$E_T \rightarrow \frac{1}{2} \left(E_T + \frac{\sum_R E_B}{\sum_R jz} \right) \quad (4.2)$$

an alle Rechner verteilt

```
MPI_Bcast(ET,1,MPI_Double_Complex,0,MPI_Comm_World,ierror).
```

¹Bei der praktischen Umsetzung kamen die Routinen `ran2` und `gasdev` aus [24] zum Einsatz.

²Alternativ kann auch beim VQMC-Verfahren ein statistikfreier Vorlauf durchgeführt werden.

Der Aufruf von `MPI_Reduce` und `MPI_Bcast` stellt dabei jeweils einen Synchronisationspunkt dar. Auf Grund der Verzweigungswahrscheinlichkeit bleibt die Anzahl der Walker nicht konstant. Damit die einzelnen Rechner gleichmäßig ausgelastet bleiben und es bei der notwendigen Synchronisation nicht zu unerwünschten Wartezeiten kommt, werden nach jedem Schritt die Walker so umverteilt, daß sich die Anzahl der Walker pro Rechner maximal um einen Walker unterscheidet. Dazu dient das im folgenden Listing 4.2 dargestellte Unterprogramm.

Listing 4.2: Umverteilung der Walker

```

1  subroutine redist (jz , r , F , Psi , WF , E , Rank , size )
2
3  IMPLICIT NONE
4
5  include "mpif.h"
6
7  INTEGER          EANZ , DMAX , JMAX
8  include 'parameter.h'
9  PARAMETER      (DMAX=3*EANZ , JMAX=2000)
10 INTEGER         i , jz , jzv ( 0 : 399 )
11 DOUBLE PRECISION r ( DMAX , JMAX ) , F ( DMAX , JMAX ) , Psi ( JMAX )
12 DOUBLE COMPLEX  E ( JMAX ) , WF ( JMAX )
13 DOUBLE PRECISION transfer ( 2 * DMAX + 5 )
14 INTEGER         Rank , size , ierror , status ( MPI_Status_Size )
15 INTEGER         imin , imax , ir
16
17   call MPI_AllGather ( jz , 1 , MPLINTEGER , jzv ( 0 ) , 1 , MPI_Integer ,
18 &   MPLComm_World , ierror )
19 5000 continue
20   imin=0
21   imax=0
22   do ir=1 , size - 1
23     if ( jzv ( ir ) . lt . jzv ( imin ) ) imin=ir
24     if ( jzv ( ir ) . gt . jzv ( imax ) ) imax=ir
25   enddo
26   if ( jzv ( imax ) - jzv ( imin ) . le . 1 ) goto 5100
27   if ( Rank . eq . imax ) then
28     do i=1 , DMAX
29       transfer ( i ) = r ( i , jzv ( imax ) )
30       transfer ( i + dmax ) = F ( i , jzv ( imax ) )
31     enddo
32     transfer ( 2 * dmax + 1 ) = Psi ( jzv ( imax ) )
33     transfer ( 2 * dmax + 2 ) = dreal ( WF ( jzv ( imax ) ) )
34     transfer ( 2 * dmax + 3 ) = dimag ( WF ( jzv ( imax ) ) )
35     transfer ( 2 * dmax + 4 ) = dreal ( E ( jzv ( imax ) ) )

```

```

36      transfer(2*dmax+5)=dimag(E(jzv(imax)))
37      call MPI_Send(transfer,2*DMAX+5,MPI_Double_Precision,
38 &      imin,42,MPI_Comm_world,ierror)
39      elseif(Rank.eq.imin) then
40      call MPI_Recv(transfer,2*DMAX+5,MPI_Double_Precision,
41 &      imax,42,MPI_Comm_World,status,ierror)
42      do i=1,DMAX
43      r(i,jzv(imin)+1)=transfer(i)
44      F(i,jzv(imin)+1)=transfer(i+dmax)
45      enddo
46      Psi(jzv(imin)+1)=transfer(2*dmax+1)
47      WF(jzv(imin)+1)=dcmplx(transfer(2*dmax+2),
48 &      transfer(2*dmax+3))
49      E(jzv(imin)+1)=dcmplx(transfer(2*dmax+4),
50 &      transfer(2*dmax+5))
51      endif
52      jzv(imin)=jzv(imin)+1
53      jzv(imax)=jzv(imax)-1
54      goto 5000
55 5100 continue
56      jz=jzv(Rank)
57      END

```

Die Funktionsweise ist dabei wie folgt: die MPI-Funktion `MPI_AllGather` vereint alle Walker im Vektor `jzv`. Wenn an einem Prozessor ein relativer Überhang und an einem der anderen Prozessoren ein relatives Defizit an Walkern besteht, so wird der überzählige Walker verschoben. Der Prozessor mit dem Überhang schaltet dazu in den Sendemodus (`MPI_Send`), der mit dem Defizit in den Empfangsmodus (`MPI_Recv`). Es müssen alle Daten des Walkers verschoben werden. Dazu gehören alle zur aktuellen Position gespeicherten Informationen wie die Position selbst (`r`), die Quantenkraft (`F`), der Wert der Wellenfunktion (`Psi`), der Gewichtungsfaktor (`WF`) und die lokale Energie (`E`). Die für diesen Fall von MPI zur Verfügung gestellten sog. „derived datatypes“ erwiesen sich als nicht praktikabel, weshalb künstlich eine entsprechende Gemeinschaftsvariable (`transfer`) geschaffen wurde.

4.1.3. Programmende

Die Statistikdaten werden am Ende des Blockes, also während des Programmablaufs ständig zum Hauptprozeß (`Rang 0`) geschickt und separat verarbeitet, so daß am Ende des Programms nur noch die Ausgabe der Ergebnisse steht (siehe Listing 4.3). Nach der Angabe der Kernladungszahl, der Elektronenzahl N und der Magnetfeldstärke ($\beta, \beta_Z = \beta/Z^2$), folgen die Anzahl der Konfigurationen (Walker) und die Anzahl der parallel verwendeten Rechner, sowie die gesamte Rechenzeit in Sekunden. Anschließend folgt

die Ausgabe für die unterschiedlichen Simulationsverfahren: das Variations-, das „fixed-phase“ Diffusions- und das „released-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Jeder dieser Abschnitte enthält das $\Delta\tau$, den Parameter b des Jastrow-Faktors und die Anzahl der Blöcke. In Klammern steht die Anzahl der Blöcke, die **nicht** zur Statistik zählten. Es folgen die Anzahl der Schritte pro Block. In der Zeile **Total** steht die Akzeptanzwahrscheinlichkeit (akzeptierte Schrittzahl / vorgeschlagene Schrittzahl), auch in Prozent. Bei der Zeitangabe steht der erste Wert für die imaginäre Zeit pro Block, der Wert in Klammern steht für die verstrichene Zeit während des Statistiklaufs. Die Kontrollparameter überwachen, ob und wie oft die Zahl der Walker vor bzw. beim Statistiklauf unter- bzw. überschritten wurde. Die Energie ist die komplexe mittlere Blockenergie E_B (\pm die Standardabweichung):

$$\sigma_{\text{Blockenergie}} = \pm \sqrt{\frac{1}{b} \sum_b (E_B^2) - \frac{1}{b^2} \left(\sum_b E_B \right)^2}. \quad (4.3)$$

Die Standardabweichung der lokalen Energie E_L (siehe Abschnitt 5.2) ist durch **sigma** gegeben

$$\sigma_{\text{lokale Energie}} = \pm \sqrt{\frac{1}{s} \sum_s (E_L^2) - \frac{1}{s^2} \left(\sum_s E_L \right)^2}. \quad (4.4)$$

Der Abschnitt schließt mit der Angabe des Energieoffsets E_T und der Rechenzeit in Sekunden für diesen Programmteil.

Listing 4.3: Beispiel der Ergebnisausgabe-Datei für $Z = 10$ und $B = 10^8$ T.

```

1  Z u s a m m e n f a s s u n g :
2  =====
3
4
5  Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Simulation
6  Modus      : mit Branching
7  Ansatz der Führungswellenfunktion: Lösungen der
8  Hartree-Fock-Gleichung in adiabatischer Näherung
9  Kernladung:          10
10 Elektronen:          10
11 Beta       :          212.765957000000
12 Beta_Z    :          2.12765957000000
13 Zahl Konf.:          500
14
15 *** Parallelisierung ***
16 Rechner    :           50
17 Rechenzeit:          52162.9
18

```

4. Parallelisierung

```
19 *** Variations-QMC ***
20
21 Delta Tau : 0.0001000000000000
22 JF-Par. b : 14.5864991344736
23 Blöcke : 100 ( 21)
24 Schritte : 200
25 -> Total : 6443262 / 10000000 ( 64.43%)
26 Zeit : 0.0200000000 ( 0.42000)
27 Kontr.Par.: 0 0 (Min 125) 0 0 (Max 2000)
28 Energie : -10630.130693958619304 0.949046955443345
29 +/- 22.125422848598937 -0.576120864840946
30 Sigma (EL): 1849.096063752580449 -0.078078183063989
31 ET : -10630.130693958619304 0.949046955443345
32 Rechenzeit: 6071.2
33
34 *** fixed-phase Diffusions-QMC ***
35
36 Delta Tau : 0.0001000000000000
37 JF-Par. b : 14.5864991344736
38 Blöcke : 300 ( 101)
39 Schritte : 200
40 -> Total : 27708037 / 28315426 ( 97.85%)
41 Zeit : 0.0200000000 ( 2.02000)
42 Kontr.Par.: 0 0 (Min 125) 0 0 (Max 2000)
43 Energie : -10752.669765426260710 1.171416549421411
44 +/- 21.108530164158214 0.403596048068692
45 Sigma (EL): 1325.410580758960577 0.114054633375184
46 ET : -10753.967578807543759 0.913895315448184
47 Rechenzeit: 22644.2
48
49 *** released-phase Diffusions-QMC ***
50
51 Delta Tau : 0.0001000000000000
52 JF-Par. b : 14.5864991344736
53 Blöcke : 300 ( 101)
54 Schritte : 200
55 -> Total : 27574300 / 28178610 ( 97.86%)
56 Zeit : 0.0200000000 ( 2.02000)
57 Kontr.Par.: 0 0 (Min 125) 0 0 (Max 2000)
58 Energie : -10766.385207708972302 -0.507873022702775
59 +/- 10.415182710226206 3.673472205475531
60 Sigma (EL): 1240.650212946362899 -10.493922606338950
61 ET : -10766.260696258486860 -0.282537363135081
62 Rechenzeit: 22808.0
```

4.2. Benutzerhinweise zum cacau-Rechencluster (HLRS)

Das in Fortran geschriebene Programm `dqmc_par.f` wird auf dem cacau-Rechencluster des HLRS (siehe Anhang E) in Anlehnung an die sonst übliche Methodik mittels

```
mpif90 dqmc_par.f -o dqmc_par
```

übersetzt. Da das Programm `dqmc_par` nicht direkt auf den einzelnen Maschinen gestartet werden kann, bedarf es einer Startdatei `dqmc_par.mpi`, die es in die Warteschlange einreicht. Die Verteilung erfolgt dann automatisch. Die Startdatei gliedert sich in zwei Teile. Zum einen enthält sie die notwendigen Parameter für das Stapelverarbeitungssystem PBS (**P**ortable **B**atch **S**ystem), so die Knotenzahl (`nodes=25`), die benötigte Rechenzeit (`walltime=00:30:00`), die hier systembedingt maximal 12 Stunden betragen darf und das Schreiben der Bildschirmausgabe (`o`) und Fehlermeldungen (`e`) in je eine Datei im Heimatverzeichnis. Zum anderen enthält sie auch die „normalen“ Anweisungen zur Programmausführung, wie die Angabe des Arbeitsverzeichnisses (`WORKDIR=$HOME/dqmc/`). Durch eine Besonderheit des cacau-Rechenclusters, nämlich die von zwei Prozessoren pro Knoten, sind die zu verwendenden Knoten zweifach in die Maschinenliste (`machines`) aufzunehmen. Dies wird mittels eines Verdopplungstricks

```
cat $PBS_NODEFILE $PBS_NODEFILE|sort > machines
```

erreicht. Letztlich folgt die eigentliche Programmausführung mit `mpirun_ssh`. Die Option `np` gibt die Knotenzahl an. Durch den Verdopplungstrick steht hier, im Gegensatz zur Angabe im PBS-Teil der zweifache Wert! Die Option `-hostfile machines` teilt die zu verwendenden Knoten dem System mit. Es folgt ein Beispiel für eine Startdatei `dqmc_par.mpi` (siehe Listing 4.4):

Listing 4.4: Startdatei zur Benutzung auf dem cacau-Rechencluster (HLRS)

```

1 #!/bin/sh
2 #
3 #PBS -l nodes=25
4 #PBS -l walltime=00:30:00
5 #PBS -k eo
6
7 WORKDIR=$HOME/dqmc/
8 cd $WORKDIR
9 cat $PBS_NODEFILE $PBS_NODEFILE|sort > machines
10 mpirun_ssh -np 50 -hostfile machines $WORKDIR/dqmc_par

```

Die Startdatei wird mittels `qsub` dem Stapelverarbeitungssystem übergeben:

```
qsub dqmc_par.mpi
```

4. Parallelisierung

Mit den Befehlen `qstat` oder `showq` kann der Programmausführungsstatus abgefragt werden. Die Ausgabe erfolgt in die Datei `dqmc_par.mpi.o#####` und etwaige Statusinformationen und Fehlermeldungen in `dqmc_par.mpi.e#####` (`#####` = Prozessnummer).

5. Ergebnisse

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

Die mit dem Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren gewonnenen Ergebnisse, wurden in Form von Tabellen und Diagrammen aufgearbeitet. Bei konstanter Magnetfeldstärke wurde für ansteigende Kernladungszahl Z die Grundzustandsenergie E_0 ermittelt. Es gilt die folgende Zuordnung der Tabellen und Abbildungen in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke B :

- $B = 10^7$ T: Tabelle 5.1 (Seite 68), Abbildungen 5.1 bis 5.9 (Seite 71 bis 75)
- $B = 5 \cdot 10^7$ T: Tabelle 5.2 (Seite 68), Abbildungen 5.10 bis 5.22 (Seite 75 bis 81)
- $B = 10^8$ T: Tabelle 5.3 (Seite 69), Abbildungen 5.23 bis 5.47 (Seite 82 bis 94)
- $B = 5 \cdot 10^8$ T: Tabelle 5.4 (Seite 70), Abbildungen 5.48 bis 5.72 (Seite 94 bis 106)

Der besseren Übersichtlichkeit wegen enthält die jeweils letzte Spalte der Tabellen die zugehörige Abbildungsnummer. In den Tabellen wie auch den Abbildungen wurden Vergleichswerte aus der Literatur eingearbeitet, die mit den folgenden Verfahren berechnet wurden:

- **Hartree-Fock** in adiabatischer Näherung mit der **Finiten-Elemente-Methode** und **B-Spline-Interpolation** (HFFEM [14])
- **2-Dimensionales Hartree-Fock** (2DHF [8])
- **Multi-Configurational-Perturbative-Hybrid Hartree-Hartree-Fock** (MCPH³ [21])
- **Dichte-Funktional-Rechnungen** (DF [11]).

Die Abbildungen 5.1 bis 5.72 zeigen jeweils den Verlauf des Energieoffsets E_T , der Blockenergie E_B und den Mittelwert der Blockenergie $\langle E_B \rangle$ aufgetragen über dem Block. Die Variable Block wurde allein für die Darstellung der folgenden Abbildungen durchnummeriert, obgleich jede Teilsimulation intern mit $b = 1$ beginnt und mit $b = b_{\max}$ endet. Die Abbildungen sind deshalb in drei Bereiche, markiert durch eine vertikal durchgezogenen Linie, aufgeteilt. Diese Linie steht an der Stelle des letzten Blocks der vorangegangenen

Teilsimulation. Diese drei Teilbereiche sind wiederum in zwei Abschnitte getrennt, gekennzeichnet durch eine vertikal gestrichelte Linie, die den letzten Block zeigt, der innerhalb der Teilsimulation nicht zur Statistik beitrug ($b = b_s - 1$), sondern für das Erreichen des dynamischen Gleichgewichts reserviert ist. Die ersten 100 Blöcke beziehen sich auf das **Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren** (VQMC), die Blöcke 101 bis 400 beziehen sich auf das „fixed-phase“ **Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren** (FPDQMC) und die Blöcke 401 bis 700 geben den Energieverlauf für das „released-phase“ **Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren** (RPDQMC) wieder. Jeder Block besteht selbst aus 200 Schritten. Die HFFEM-Rechnungen liefern als Ergebnis neben der Grundzustandsenergie die adiabatische Führungswellenfunktion Ψ_G^{ad} , welche nach der Multiplikation mit dem Jastrow-Faktor als Eingabe in das DQMC-Verfahren einfließt. Für den noch freien Parameter b^{JF} des Jastrow-Faktors wurde in Übereinstimmung mit der Abschätzung gemäß Gleichung (3.70) und der Abbildung 5.76 aus dem Abschnitt 5.2.2

$$b^{\text{JF}} = \sqrt{\beta} = \sqrt{\frac{B}{B_0}} \quad (5.1)$$

gewählt. Damit ist sichergestellt, daß der Energiewert der Variationsrechnung nicht in den kritischen Bereich für einen zu kleinen Wert für b^{JF} fällt; ganz im Gegenteil, durch diese Wahl ist das Minimum in der VQMC-Energie erreichbar. Ohne den Jastrow-Faktor wäre das Ergebnis des VQMC-Verfahrens innerhalb des statistischen Fehlers identisch mit den HFFEM-Werten. Bei den anderen Verfahren (2DHF, MCPH³, DF) sind die Ergebnisse mit den DQMC-Werten zu vergleichen. Beim 2DHF-Verfahren liegen Vergleichswerte jeweils bis $Z = 10$ vor. Das MCPH³-Verfahren liefert Vergleichswerte für $B = 10^7$ T bis $Z = 6$, $B = 5 \cdot 10^7$ T bis $Z = 14$, $B = 10^8$ T bis $Z = 20$ und $B = 5 \cdot 10^8$ T bis $Z = 26$. Darüber hinaus beinhaltet die betreffende Publikation [21] auch Werte für andere Kernladungszahlen, die nicht mit einem „Multikonfigurations“-Ansatz berechnet wurden. Diese Werte sind hier **nicht** eingetragen. Beim DF-Verfahren liegen nur exemplarische Werte für die hier betrachteten Magnetfeldstärken B vor. Sofern ein Wert eines Vergleichsverfahrens vorliegt, wird dieser in der jeweiligen Abbildung als durchgezogene Linie dargestellt. Der in den Bildunterschriften angegebene Energiewert ist der RPDQMC-Energiewert, der Fehler ergibt sich aus der Schwankung der Blockenergie E_B gemäß Gleichung (4.3).

Ohne auf jede Abbildung im Einzelnen einzugehen, sei folgendes angemerkt:

- Insgesamt sind die Fluktuationen relativ gering. Die mittlere Blockenergie E_B , die zu Beginn jeder Teilsimulation (vertikal durchgezogene Linie) neu initialisiert wird, pendelt zügig auf den Energieendwert ein, d.h. sie ist nahezu konstant.
- Im Bereich des Variationsverfahrens konnte eine große Energieabsenkung durch Hinzunahme des Jastrow-Faktors erreicht werden, gegenüber der sonst reinen Verwendung der adiabatischen Führungswellenfunktion Ψ_G^{ad} . Damit konnten bereits die Energiewerte des HFFEM-Verfahrens [14] verbessert werden.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

- Bereits die „fixed-phase“-Energiewerte liegen alle knapp unter den Werten, die mit dem 2DHF-Verfahren [8] berechnet wurden. Die „released-phase“-Energiewerte liegen zumeist noch um ca. 0.1% niedriger. Bei kleiner Kernladungszahl Z ist Unterschied nicht sehr groß, so daß hier u.U. die Statistik dominiert. Die relativ kleine Differenz zwischen dem RPDQMC- und dem FPDQMC-Energiewert läßt darauf schließen, daß die Phase der adiabatischen Führungswellenfunktion bereits sehr gut mit der Grundzustandswellenfunktion übereinstimmt (der Jastrow-Faktor ist reell und trägt nicht zur Phase bei).
- Der Vergleich zum MCPH³-Verfahren [21] zeigt, daß bei kleiner Kernladungszahl Z die hier ermittelten Energiewerte meist tiefer und erst bei größerer Kernladungszahl höher liegen.
- Beim DF-Verfahren [11] liegt am ehesten noch eine Übereinstimmung größeren Kernladungszahlen vor. Eine Einschränkung bei diesem Verfahren ist, daß für die Austauschwechselwirkung ein Ansatz gewählt werden muß und es sich daher um ein Verfahren handelt, welches prinzipiell keine untere Energiegrenze liefern muß.

Die jeweilige Zahl in eckigen Klammern bei den Verfahren HFFEM und MCPH³ gibt an, wieviele Elektronen sich im Zustand mit der Quantenzahl $\nu = 1$ befinden. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren läßt hier keine Aussage über die Konfiguration nach der Simulation zu, so daß in den Tabellen hierzu auch keine Angaben gemacht werden. Dieser Information kann allerdings die Ausgangskonfiguration der Elektronen für die Simulation entnommen werden. Als Beispiel sei aus der Tabelle 5.1 für $Z = 8$ die Elektronenkonfiguration angegeben:

$$(-m \nu)_{Z=8} = \{(0 0), (1 0), (2 0), (3 0), (4 0), (5 0), (6 0), (0 1)\}. \quad (5.2)$$

Beim Diffusion-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren spielt die Elektronenkonfiguration und damit der Aufbau der Führungswellenfunktion insofern eine Rolle, als sichergestellt sein muß, daß die Grundzustandswellenfunktion in der Entwicklung (siehe Gleichung (2.34)) enthalten ist. Die Simulation liefert sonst einen angeregten Energiezustand, der Grundzustand innerhalb eines Symmetrieunterraums ist.

5. Ergebnisse

Z	RPDQMC	FPDQMC	VQMC	HFFEM	2DHF	MCPH ³	Abb.
2	-0.2649	-0.2649	-0.2617	-0.2556	-0.26387	-0.2613	5.1
3	-0.5421	-0.5422	-0.5329	-0.5167	-0.54042	-0.5337	5.2
4	-0.9029	-0.9020	-0.8845	-0.8474	-0.89833	-0.8897	5.3
5	-1.338	-1.338	-1.305	-1.239	-1.33229	-1.327	5.4
6	-1.847	-1.849	-1.792	-1.687	-1.83895	-1.854	5.5
7	-2.432	-2.429	-2.349	-2.184	-2.41607		5.6
8	-3.100	-3.093	-2.980	-2.752[1]	-3.08253[1]		5.7
9	-3.846	-3.841	-3.686	-3.373[1]	-3.82966[1]		5.8
10	-4.675	-4.668	-4.455	-4.041[1]	-4.65087[1]		5.9

Tab. 5.1.: Grundzustandsenergie in keV der Elemente mit Kernladungszahlen $Z=2 \dots 10$ ($B = 10^7$ T). Die Zahl in eckigen Klammern gibt an, wieviele Elektronen sich in den Orbitalen mit der Quantenzahl $\nu = 1$ statt $\nu = 0$ befinden. Simulationsparameter: 500 Walker, $\Delta\tau = 10^{-4}$ a.u.

Z	RPDQMC	FPDQMC	VQMC	HFFEM	2DHF	MCPH ³	Abb.
2	-0.4626	-0.4629	-0.4592	-0.4551	-0.46063	-0.4567	5.10
3	-0.9661	-0.9653	-0.9575	-0.9459	-0.96180	-0.9526	5.11
4	-1.622	-1.621	-1.606	-1.582	-1.61624	-1.600	5.12
5	-2.421	-2.418	-2.393	-2.349	-2.41101	-2.390	5.13
6	-3.349	-3.345	-3.306	-3.236	-3.33639	-3.308	5.14
7	-4.402	-4.398	-4.344	-4.234	-4.38483	-4.353	5.15
8	-5.573	-5.564	-5.491	-5.336	-5.55032	-5.517	5.16
9	-6.857	-6.849	-6.749	-6.535	-6.82794	-6.803	5.17
10	-8.250	-8.242	-8.100	-7.826	-8.21365	-8.198	5.18
11	-9.752	-9.740	-9.572	-9.205		-9.718	5.19
12	-11.400	-11.392	-11.116	-10.729 [1]		-11.410 [1]	5.20
13	-13.163	-13.148	-12.877	-12.331 [1]		-13.251 [1]	5.21
14	-15.031	-15.013	-14.672	-14.020 [2]		-15.246 [2]	5.22

Tab. 5.2.: Grundzustandsenergie in keV der Elemente mit Kernladungszahlen $Z=2 \dots 14$ ($B = 5 \cdot 10^7$ T). Die Zahl in eckigen Klammern gibt an, wieviele Elektronen sich in den Orbitalen mit der Quantenzahl $\nu = 1$ statt $\nu = 0$ befinden. Simulationsparameter: 500 Walker, $\Delta\tau = 10^{-4}$ a.u.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

Z	RPDQMC	FPDQMC	VQMC	HFFEM	2DHF	MCPH ³	DF	Abb.
2	-0.5827	-0.5827	-0.5791	-0.5754	-0.57999	-0.5766		5.23
3	-1.230	-1.229	-1.220	-1.211	-1.22443	-1.214		5.24
4	-2.081	-2.080	-2.065	-2.044	-2.07309	-2.056		5.25
5	-3.122	-3.119	-3.095	-3.057	-3.10924	-3.085		5.26
6	-4.338	-4.331	-4.294	-4.236	-4.31991	-4.288		5.27
7	-5.716	-5.712	-5.660	-5.568	-5.69465	-5.657		5.28
8	-7.252	-7.246	-7.173	-7.045	-7.22492	-7.176		5.29
9	-8.938	-8.930	-8.834	-8.658	-8.90360	-8.845		5.30
10	-10.766	-10.753	-10.630	-10.400	-10.72452	-10.664	-10.70	5.31
11	-12.725	-12.716	-12.569	-12.266		-12.625		5.32
12	-14.827	-14.817	-14.618	-14.249		-14.745		5.33
13	-17.061	-17.043	-16.813	-16.352 [1]		-16.973 [1]		5.34
14	-19.480	-19.461	-19.185	-18.619 [1]		-19.408 [1]	-19.09	5.35
15	-22.022	-22.009	-21.665	-21.002 [1]		-21.987 [1]		5.36
16	-24.700	-24.668	-24.275	-23.482 [2]		-24.718 [2]		5.37
17	-27.541	-27.523	-27.044	-26.130 [2]		-27.618 [2]		5.38
18	-30.529	-30.509	-29.950	-28.890 [2]		-30.766 [2]		5.39
19	-33.650	-33.605	-32.999	-31.756 [2]		-34.036 [2]		5.40
20	-36.891	-36.881	-36.145	-34.750 [3]		-37.500 [3]	-35.48	5.41
21	-40.296	-40.274	-39.458	-37.865 [3]				5.42
22	-43.867	-43.821	-42.900	-41.083 [3]				5.43
23	-47.526	-47.490	-46.458	-44.426 [4]				5.44
24	-51.360	-51.271	-50.102	-47.877 [4]				5.45
25	-55.279	-55.224	-53.915	-51.430 [5]				5.46
26	-59.366	-59.311	-57.913	-55.108 [5]			-56.01	5.47

Tab. 5.3.: Grundzustandsenergie in keV der Elemente mit Kernladungszahlen $Z = 2 \dots 26$ ($B = 10^8$ T). Die Zahl in eckigen Klammern gibt an, wieviele Elektronen sich in den Orbitalen mit der Quantenzahl $\nu = 1$ statt $\nu = 0$ befinden. Simulationsparameter: 500 Walker, $\Delta\tau(Z = 2 \dots 10) = 10^{-4}$ a.u., $\Delta\tau(Z = 11 \dots 19) = 5 \cdot 10^{-5}$ a.u., $\Delta\tau(Z = 20 \dots 26) = 2 \cdot 10^{-5}$ a.u.

Z	RPDQMC	FPDQMC	VQMC	HFEM	2DHF	MCPH ³	DF	Abb.
2	-0.9664	-0.9672	-0.9620	0.9589	-0.96191	-0.9574	-1.04	5.48
3	-2.103	-2.101	-2.088	-2.080	-2.08931	-2.078		5.49
4	-3.630	-3.626	-3.607	-3.591	-3.61033	-3.586		5.50
5	-5.525	-5.524	-5.491	-5.465	-5.49950	-5.476		5.51
6	-7.766	-7.764	-7.727	-7.679	-7.73528	-7.695	-8.03	5.52
7	-10.343	-10.336	-10.279	-10.214	-10.29919	-10.231		5.53
8	-13.224	-13.221	-13.144	-13.055	-13.17543	-13.099		5.54
9	-16.412	-16.407	-16.314	-16.185	-16.34997	-16.264		5.55
10	-19.881	-19.873	-19.738	-19.594	-19.81072	-19.702	-20.24	5.56
11	-23.635	-23.614	-23.489	-23.268		-23.406		5.57
12	-27.655	-27.629	-27.446	-27.199		-27.436		5.58
13	-31.931	-31.888	-31.696	-31.376		-31.675		5.59
14	-36.442	-36.421	-36.192	-35.793		-36.154	-36.76	5.60
15	-41.203	-41.179	-40.898	-40.438		-40.915		5.61
16	-46.214	-46.173	-45.852	-45.308		-45.881		5.62
17	-51.445	-51.407	-51.030	-50.395		-51.067		5.63
18	-56.894	-56.856	-56.425	-55.693		-56.530		5.64
19	-62.584	-62.532	-62.044	-61.196		-62.181		5.65
20	-68.447	-68.414	-67.934	-66.901		-68.031	-68.37	5.66
21	-74.669	-74.605	-73.989	-72.899 [1]		-74.184 [1]		5.67
22	-81.071	-81.039	-80.358	-79.112 [1]		-80.602 [1]		5.68
23	-87.633	-87.652	-86.876	-85.530 [1]		-87.263 [1]		5.69
24	-94.561	-94.494	-93.667	-92.148 [1]		-94.259 [1]		5.70
25	-101.615	-101.549	-100.590	-98.964 [1]		-101.25 [1]		5.71
26	-109.079	-108.966	-107.913	-106.134 [2]		-108.64 [2]	-108.18	5.72

Tab. 5.4.: Grundzustandsenergie in keV der Elemente mit Kernladungszahlen $Z = 2 \dots 26$ ($B = 5 \cdot 10^8$ T). Die Zahl in eckigen Klammern gibt an, wieviele Elektronen sich in den Orbitalen mit der Quantenzahl $\nu = 1$ statt $\nu = 0$ befinden. Simulationsparameter: 500 Walker, $\Delta\tau(Z = 2 \dots 22) = 10^{-5}$ a.u., $\Delta\tau(Z = 23 \dots 26) = 5 \cdot 10^{-6}$ a.u.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

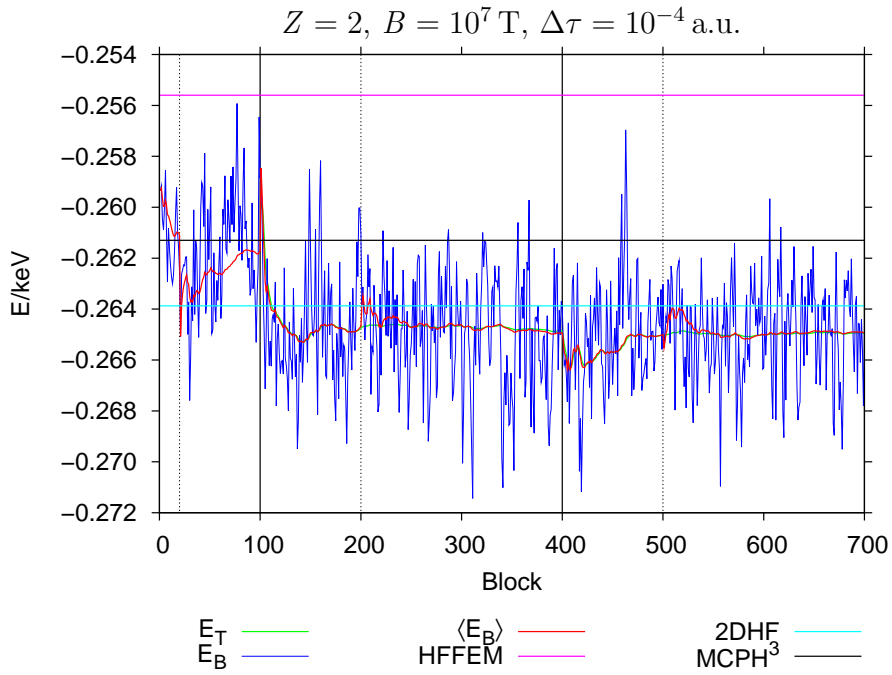


Abb. 5.1.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.2649 \pm 0.0015 \text{ keV}$.

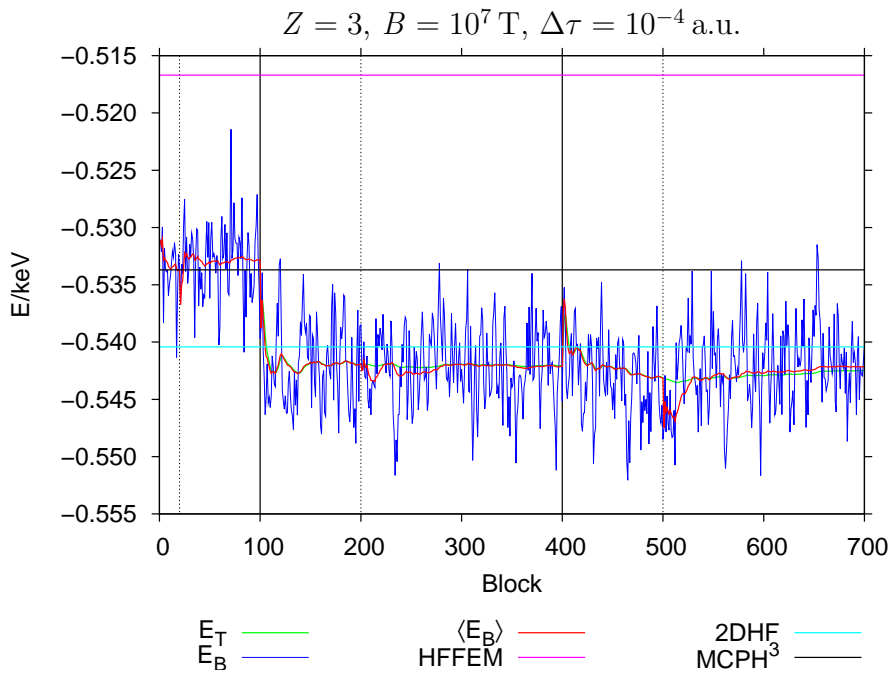


Abb. 5.2.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.5422 \pm 0.0030 \text{ keV}$.

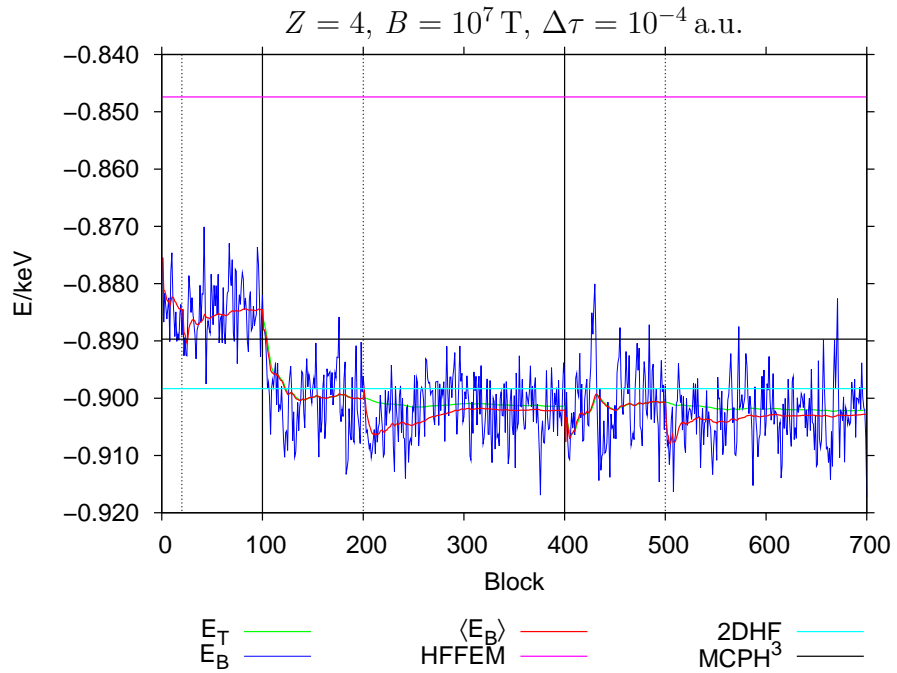


Abb. 5.3.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.9029 \pm 0.0043 \text{ keV}$.

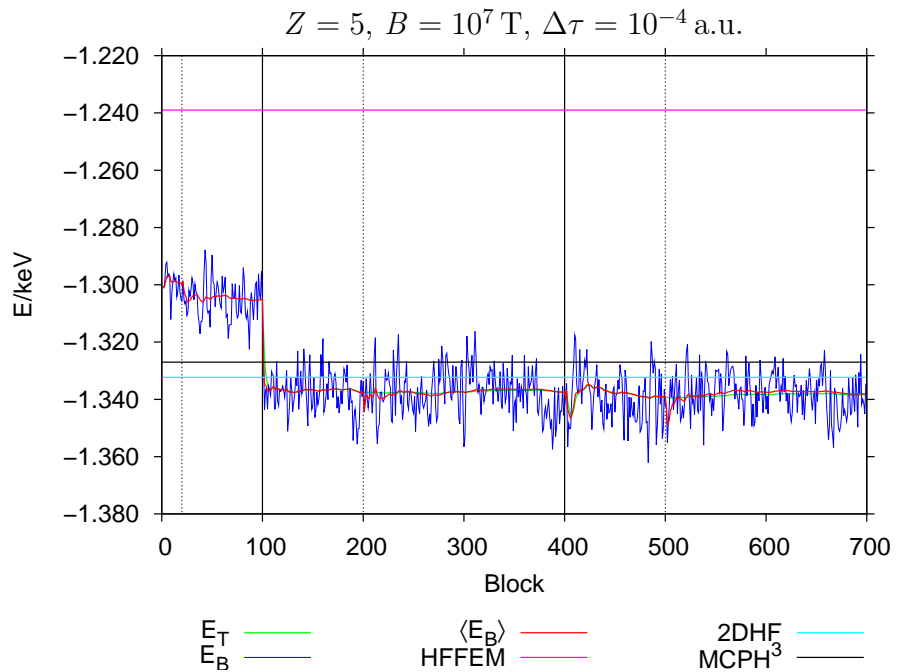


Abb. 5.4.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -1.338 \pm 0.005 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

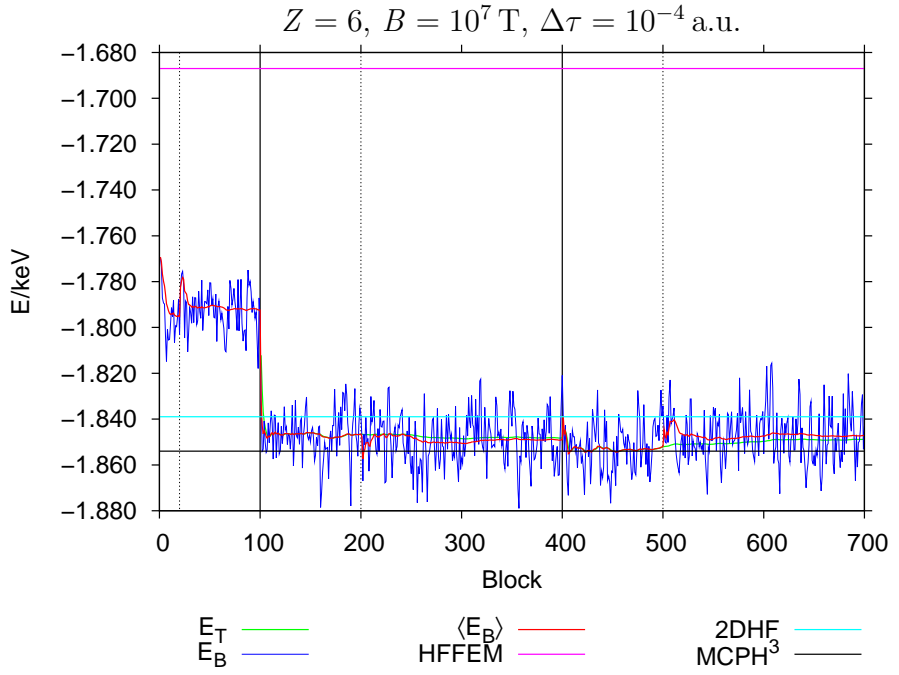


Abb. 5.5.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -1.847 \pm 0.009 \text{ keV}$.

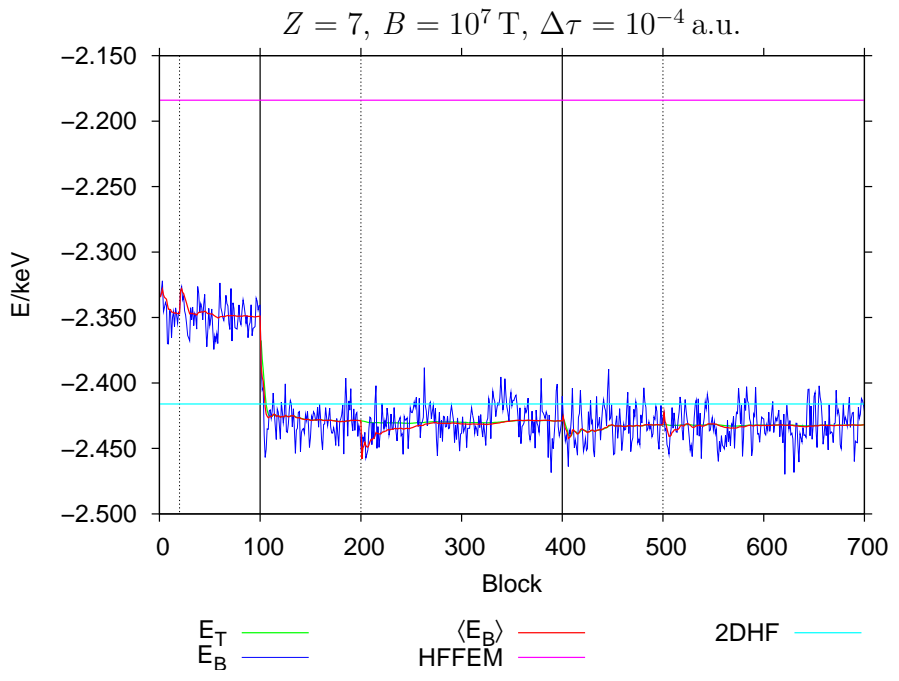


Abb. 5.6.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -2.432 \pm 0.011 \text{ keV}$.

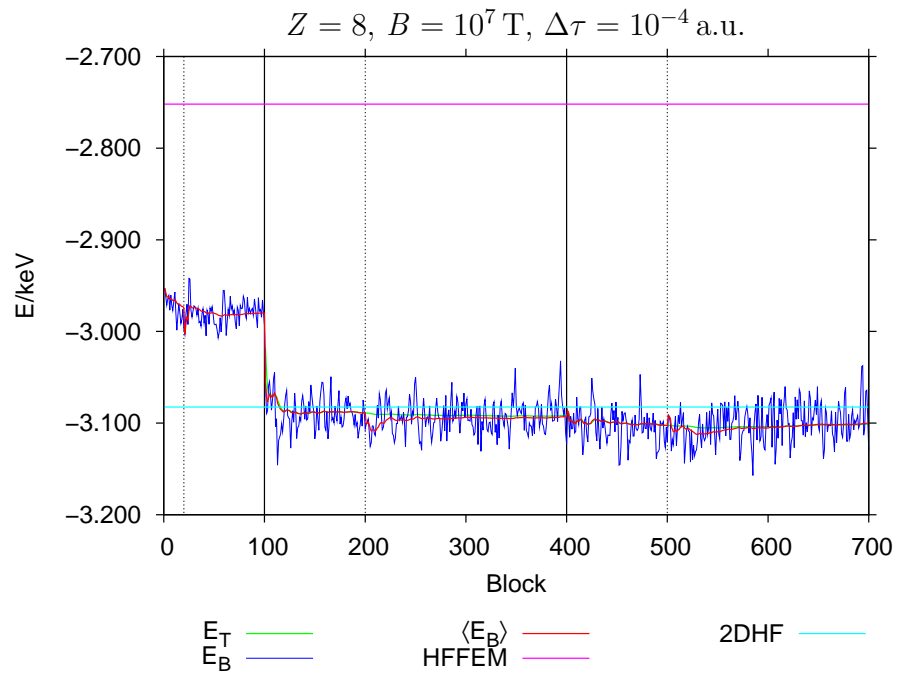


Abb. 5.7.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -3.100 \pm 0.015 \text{ keV}$.

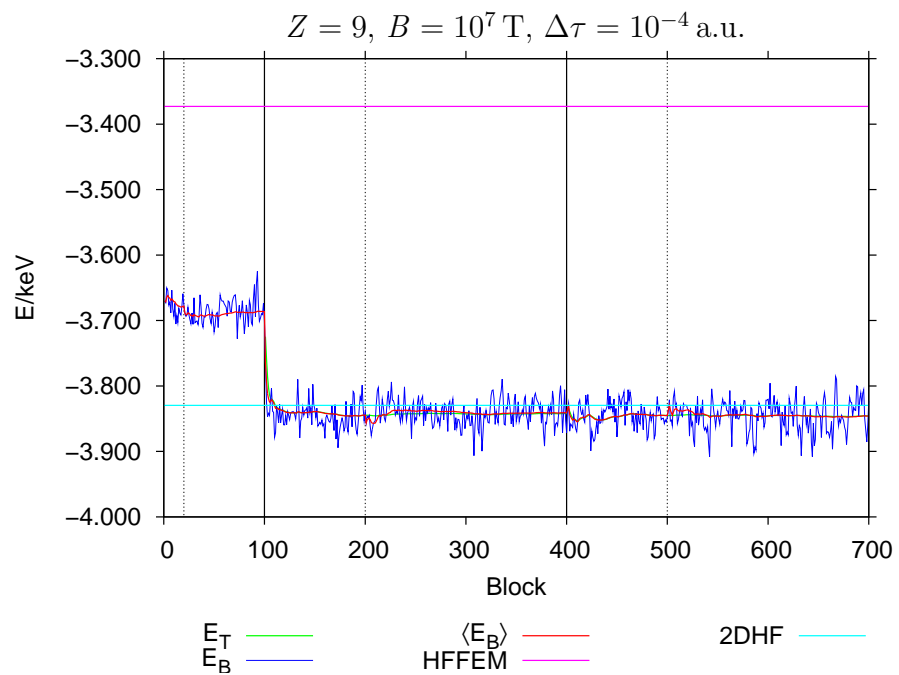


Abb. 5.8.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -3.846 \pm 0.014 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

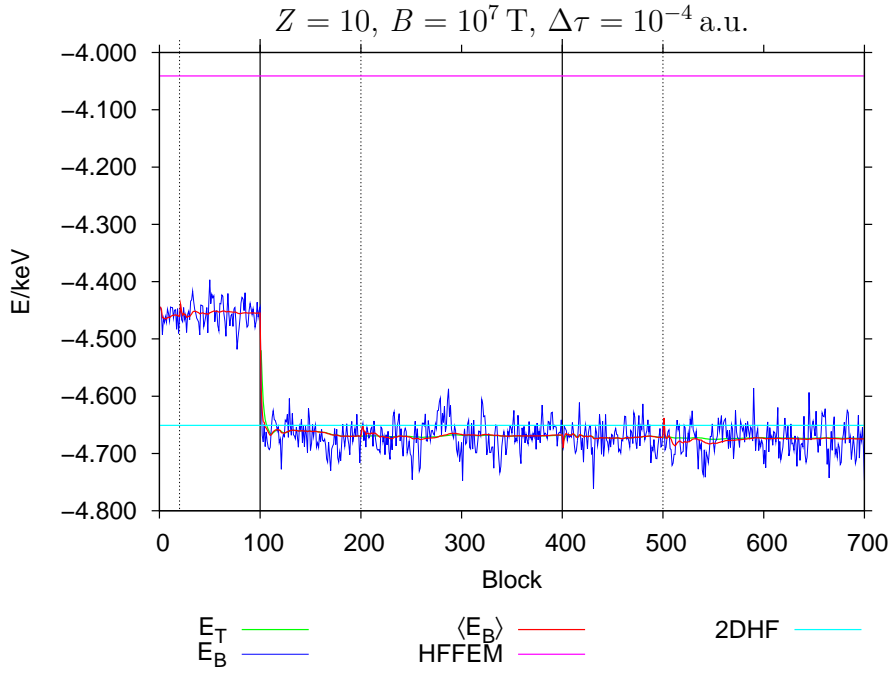


Abb. 5.9.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -4.675 \pm 0.024 \text{ keV}$.

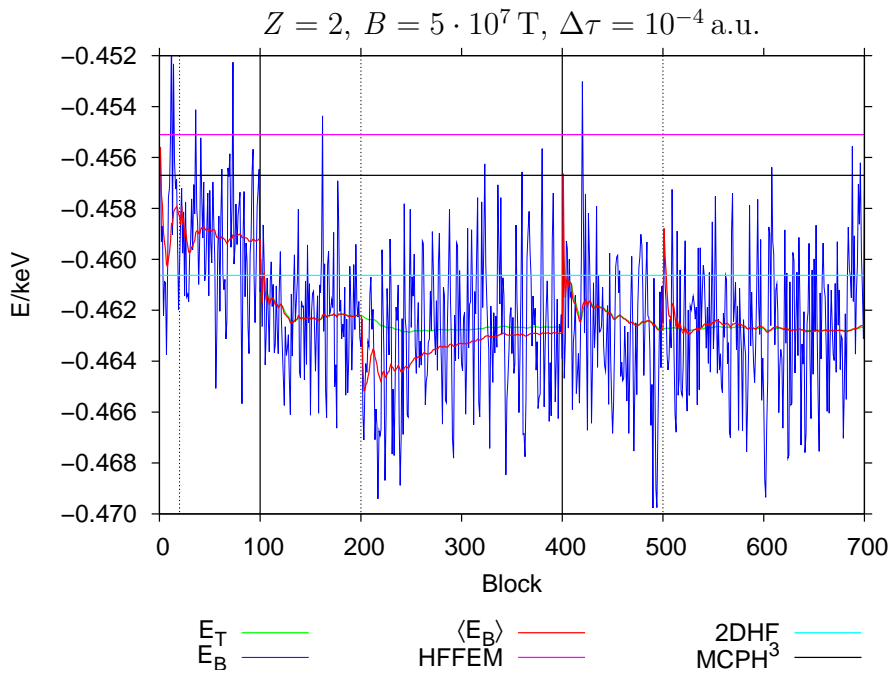


Abb. 5.10.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.4626 \pm 0.0022 \text{ keV}$.

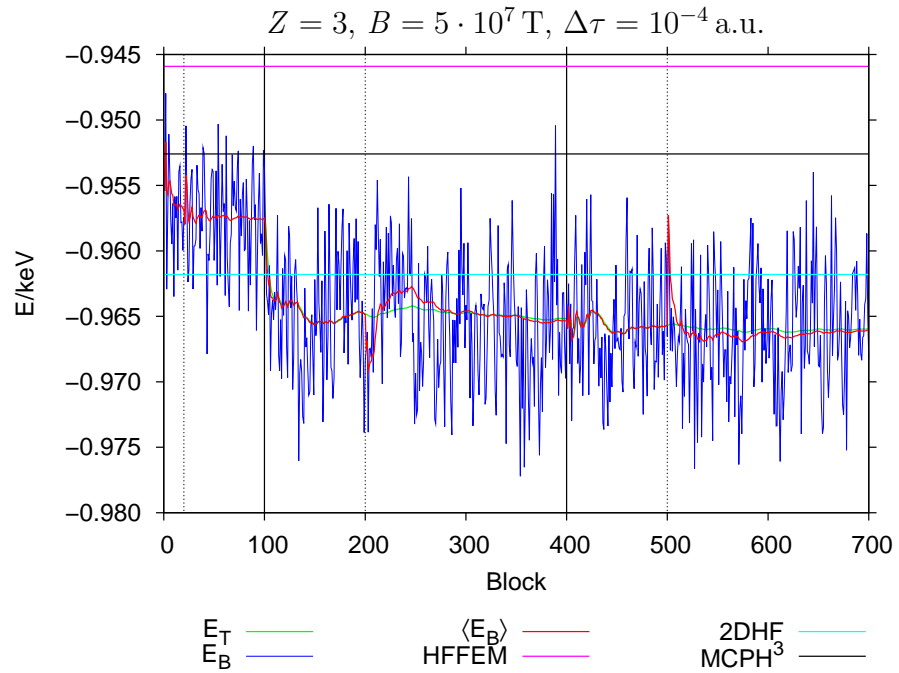


Abb. 5.11.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.9661 \pm 0.0031 \text{ keV}$.

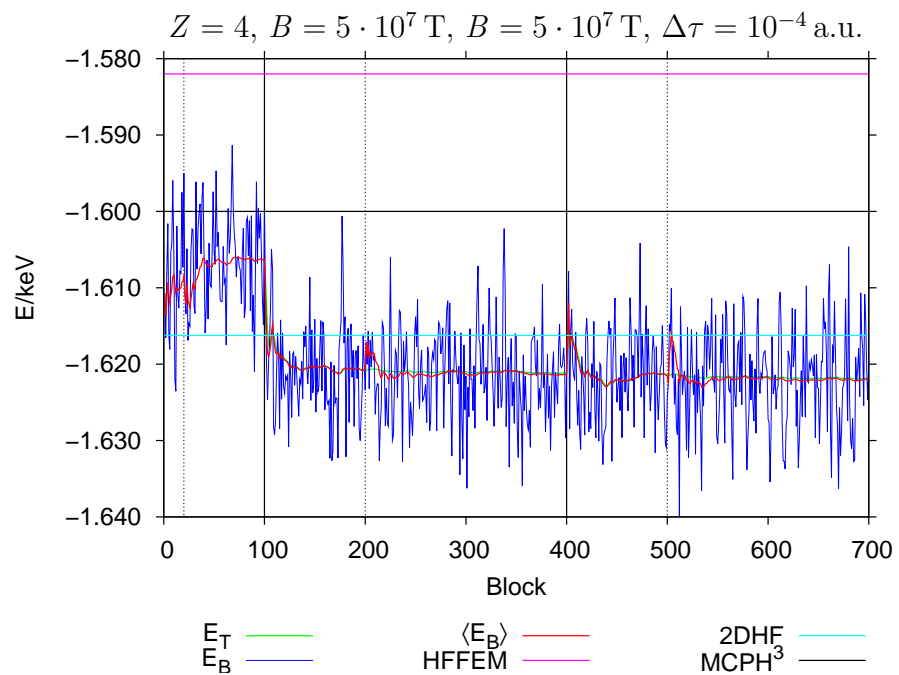


Abb. 5.12.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -1.622 \pm 0.005 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

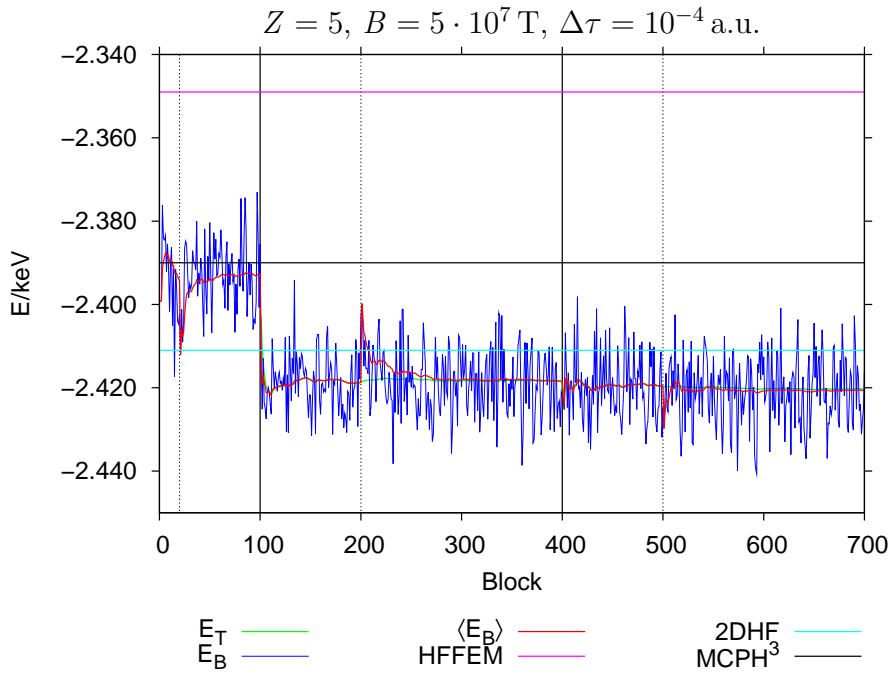


Abb. 5.13.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -2.421 \pm 0.006 \text{ keV}$.

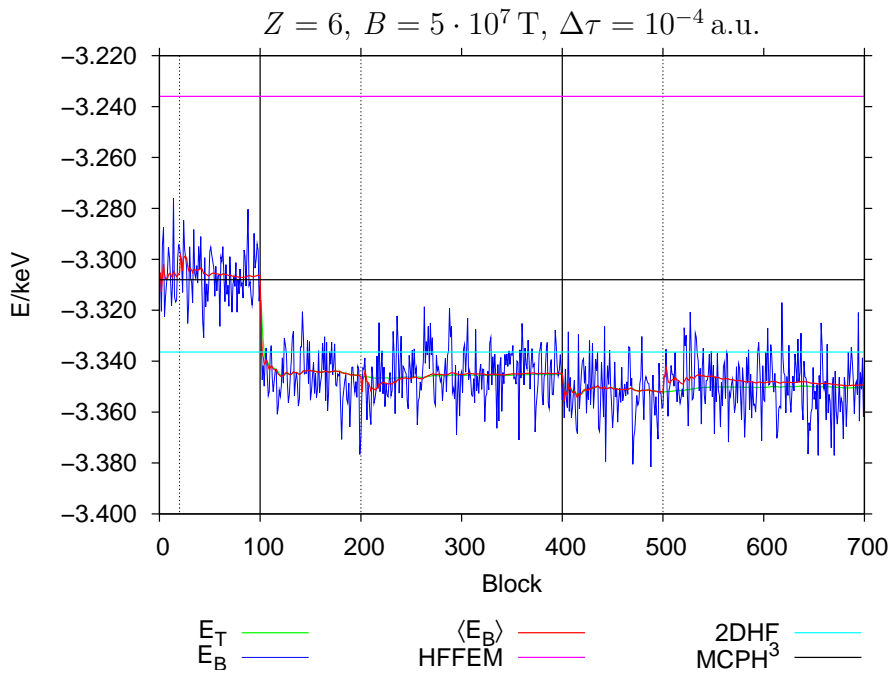


Abb. 5.14.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -3.349 \pm 0.007 \text{ keV}$.

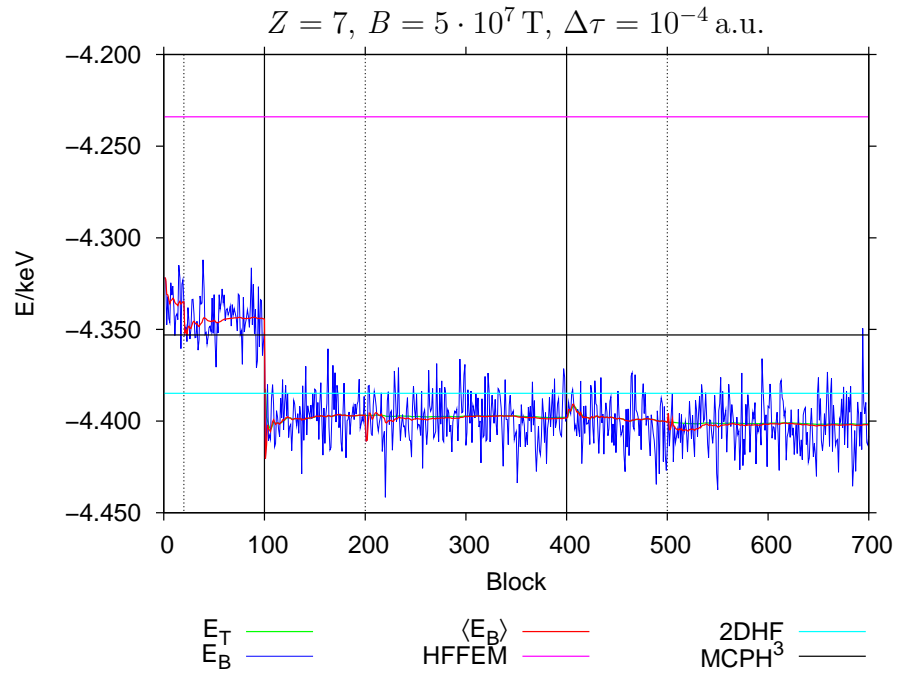


Abb. 5.15.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -4.402 \pm 0.009 \text{ keV}$.

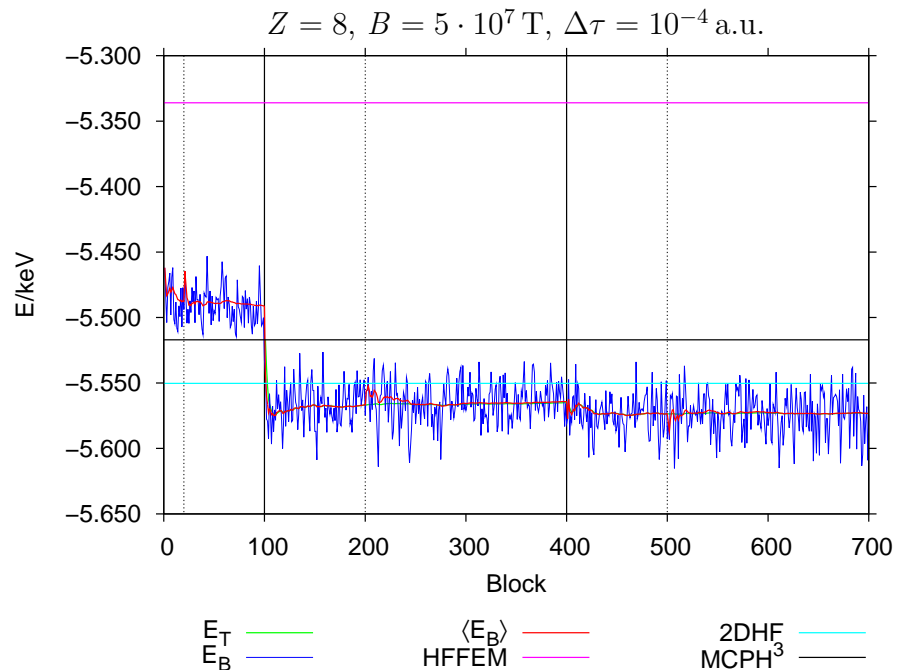


Abb. 5.16.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -5.573 \pm 0.012 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

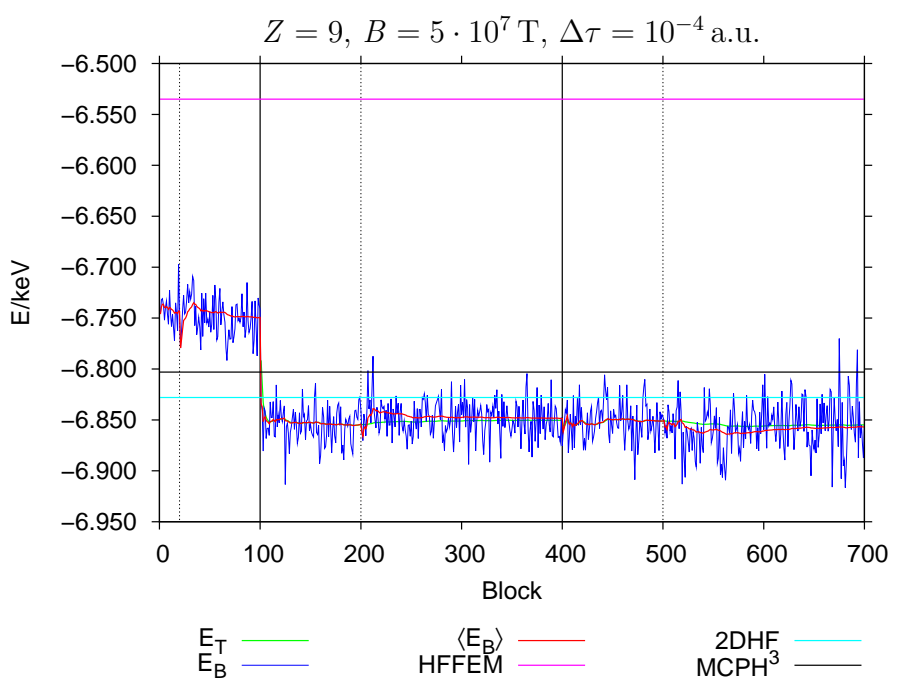


Abb. 5.17.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -6.857 \pm 0.017 \text{ keV}$.

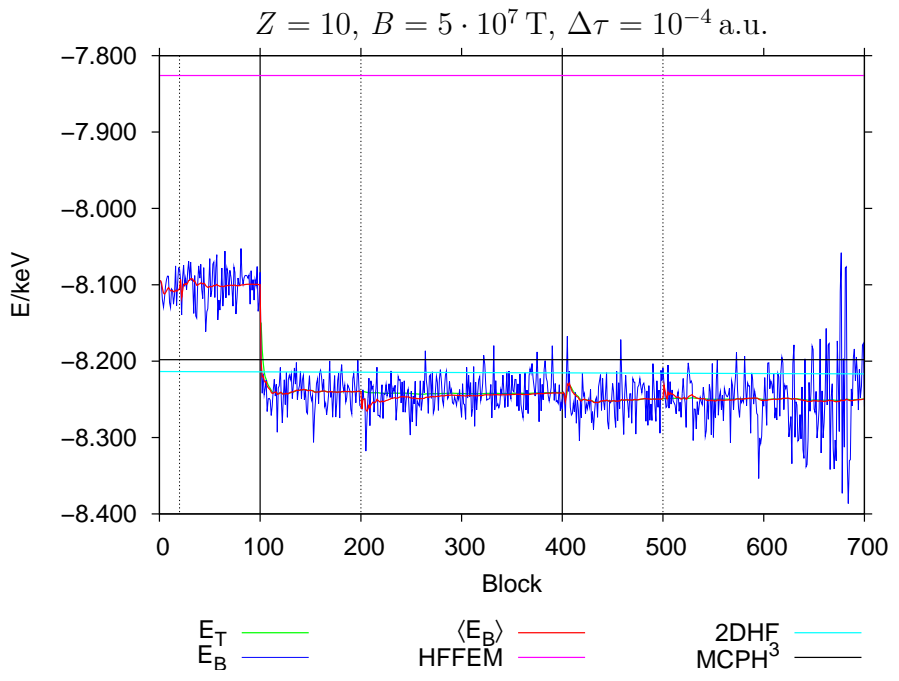


Abb. 5.18.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -8.250 \pm 0.025 \text{ keV}$.

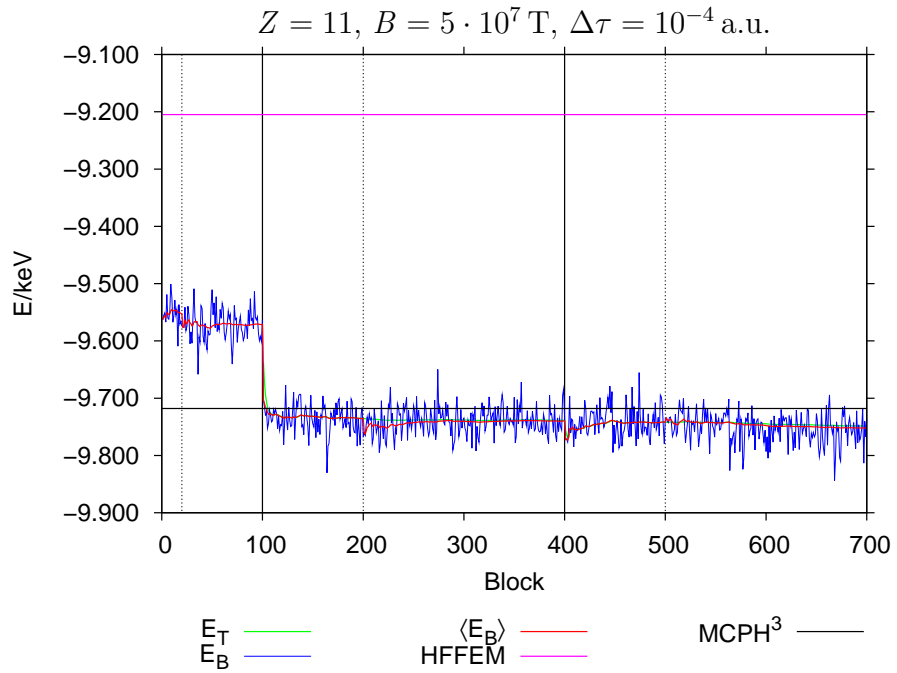


Abb. 5.19.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -9.752 \pm 0.017 \text{ keV}$.

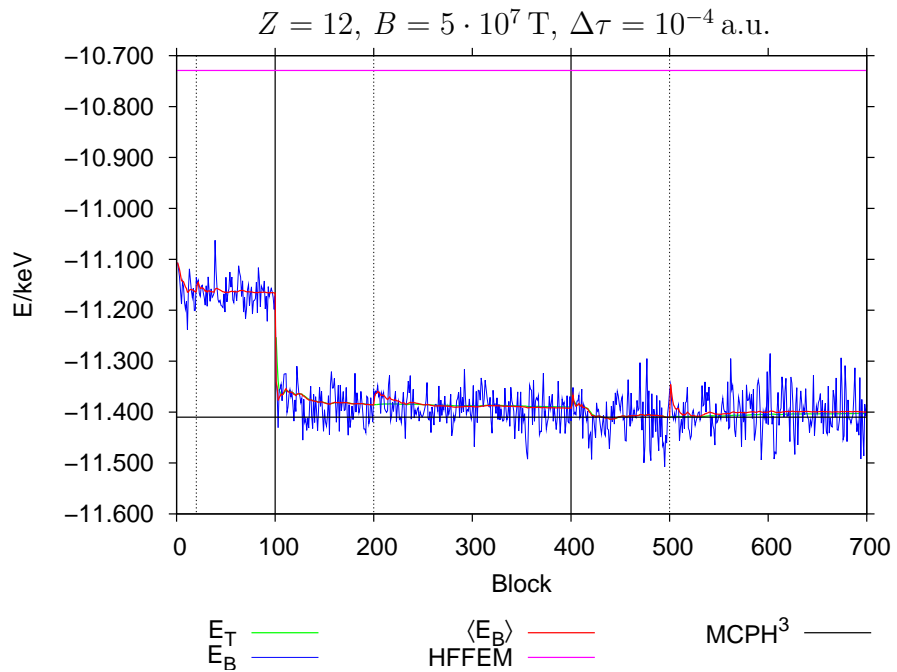


Abb. 5.20.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -11.400 \pm 0.027 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

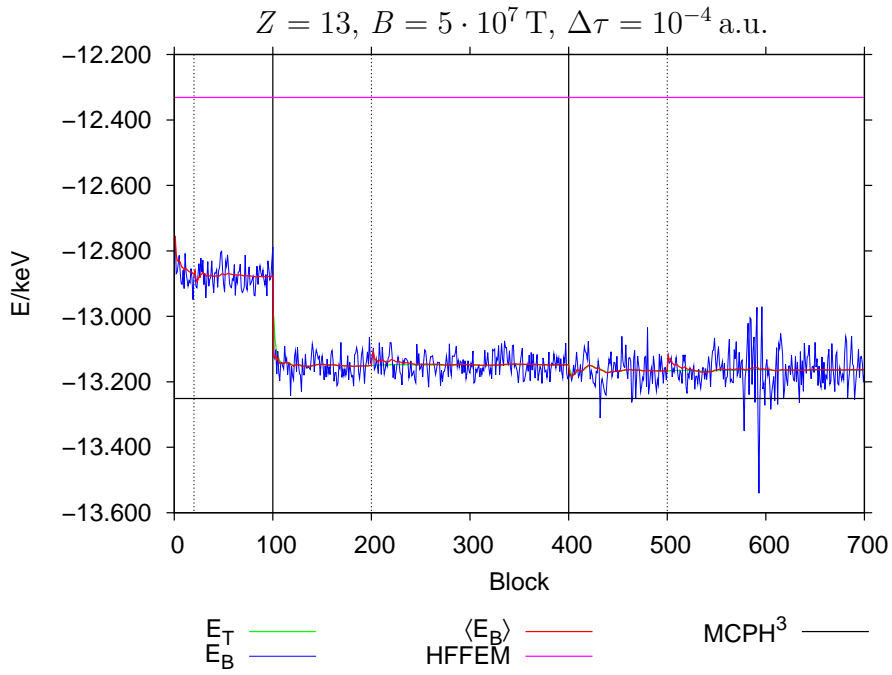


Abb. 5.21.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -13.163 \pm 0.012 \text{ keV}$.

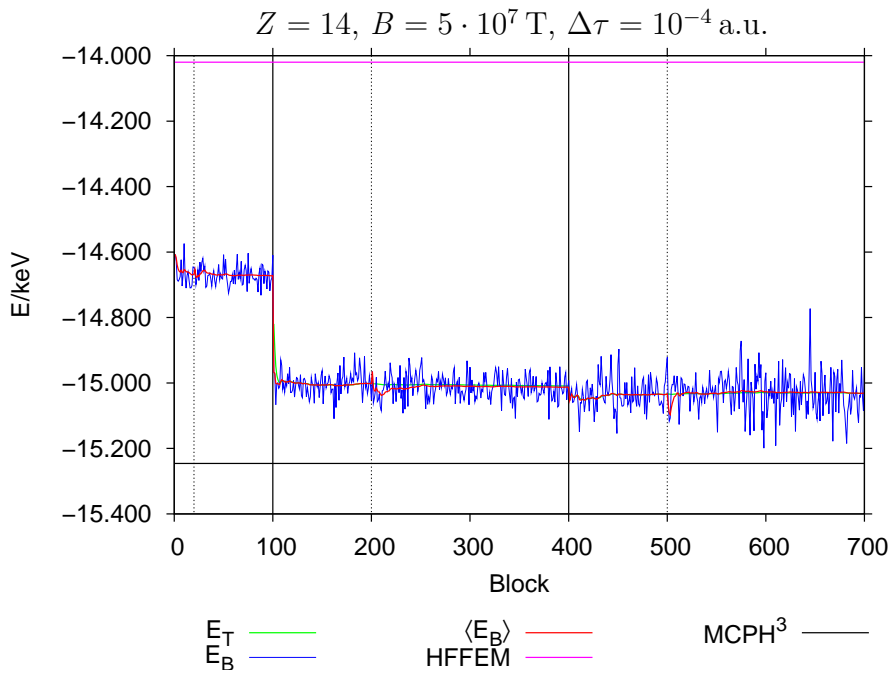


Abb. 5.22.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -15.031 \pm 0.034 \text{ keV}$.

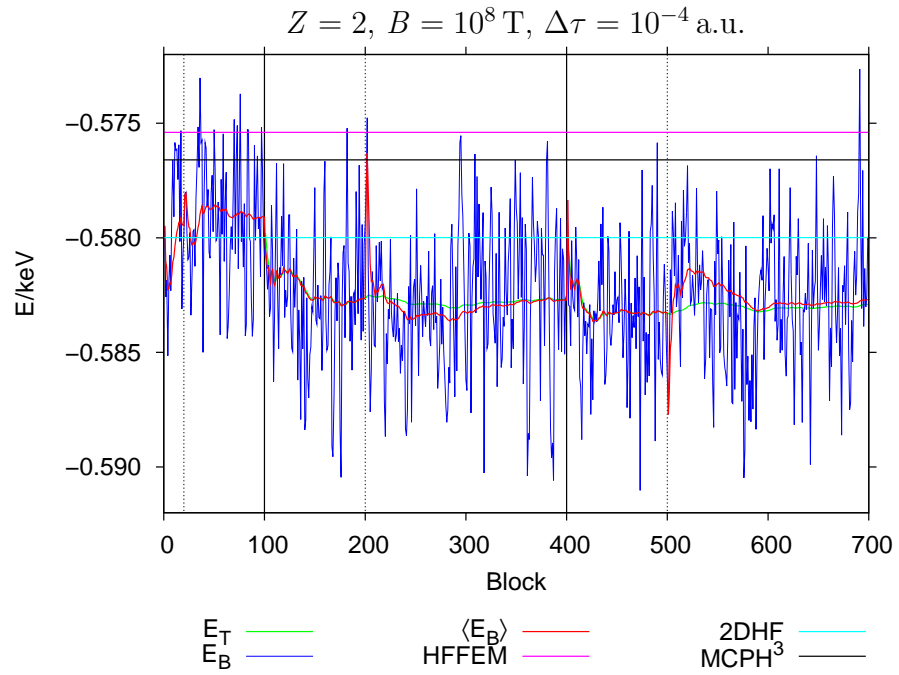


Abb. 5.23.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.5827 \pm 0.0025 \text{ keV}$.

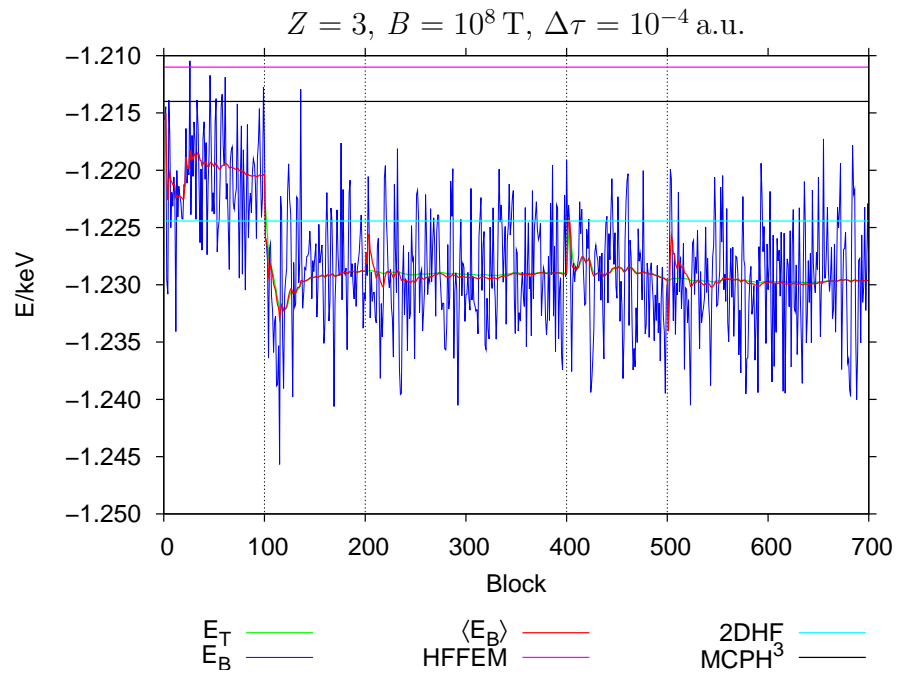


Abb. 5.24.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -1.230 \pm 0.003 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

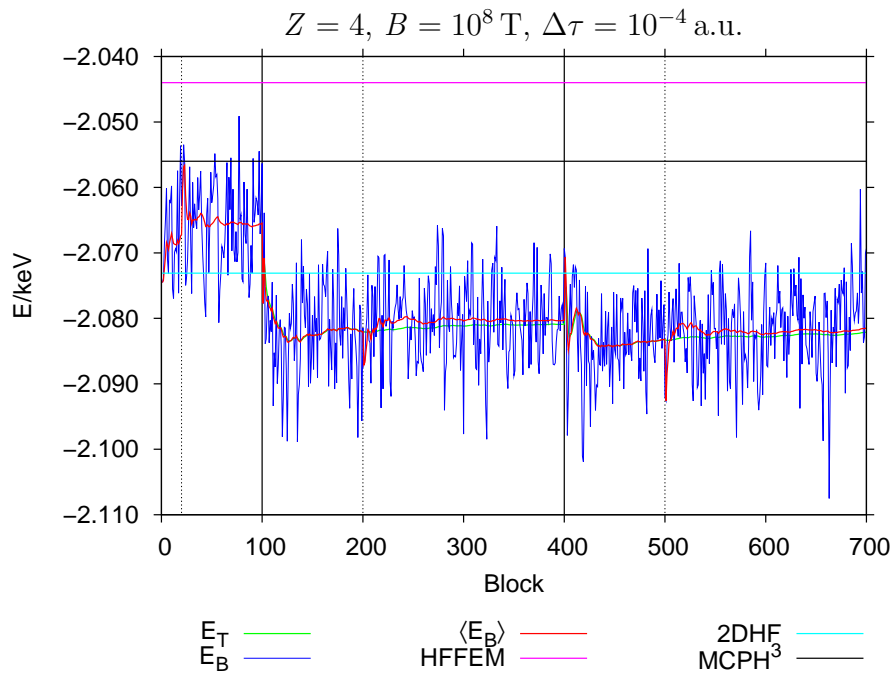


Abb. 5.25.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -2.081 \pm 0.005 \text{ keV}$.

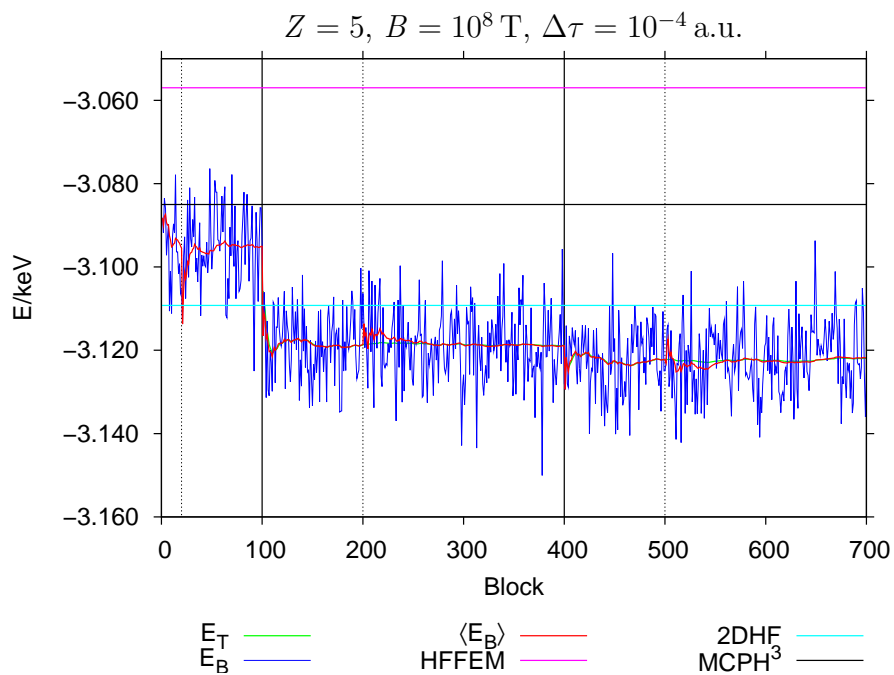


Abb. 5.26.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -3.122 \pm 0.005 \text{ keV}$.

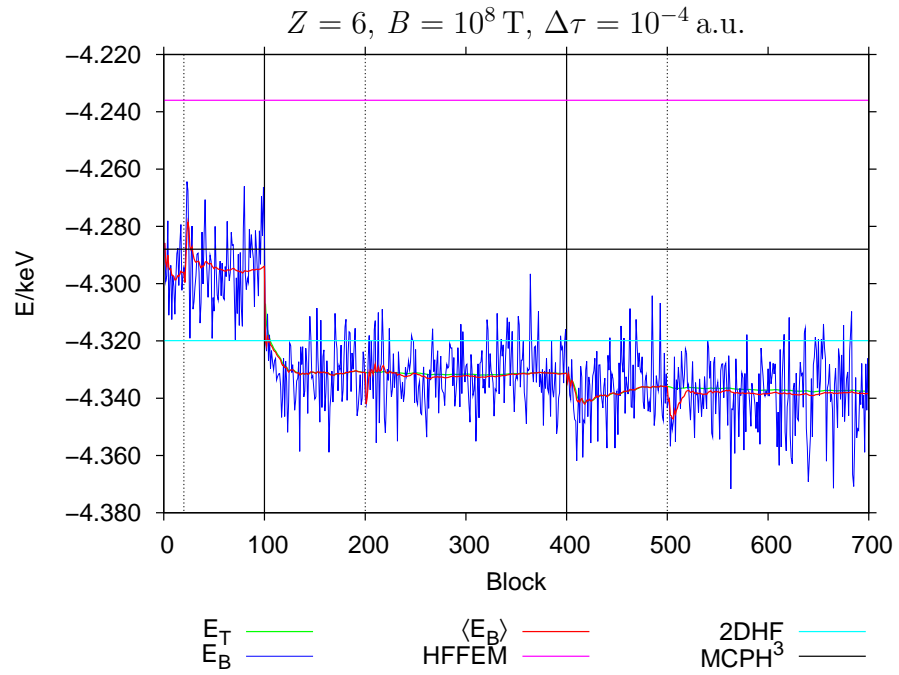


Abb. 5.27.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -4.338 \pm 0.007 \text{ keV}$.

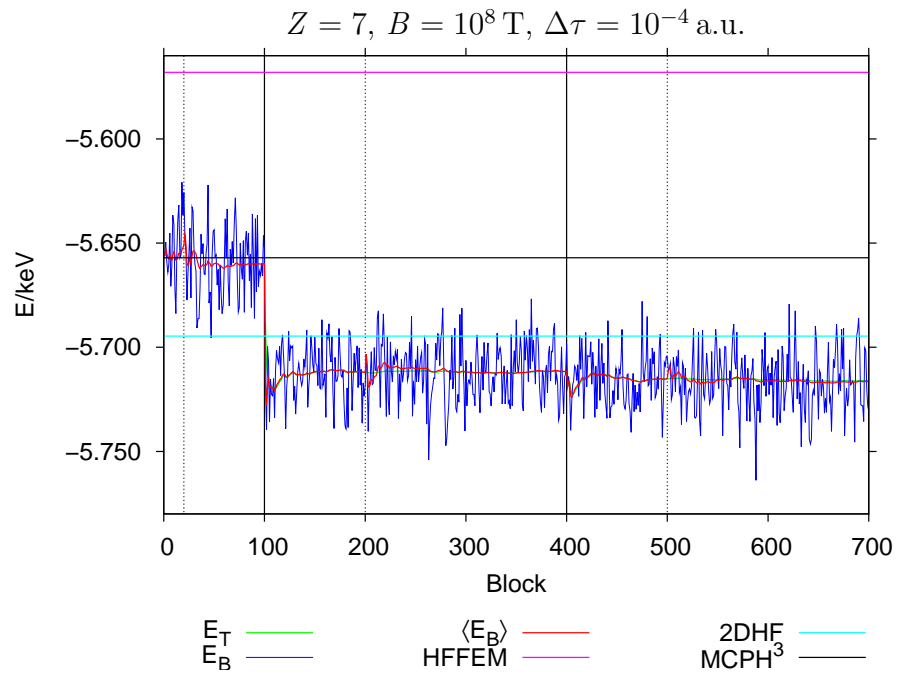


Abb. 5.28.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -5.717 \pm 0.010 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

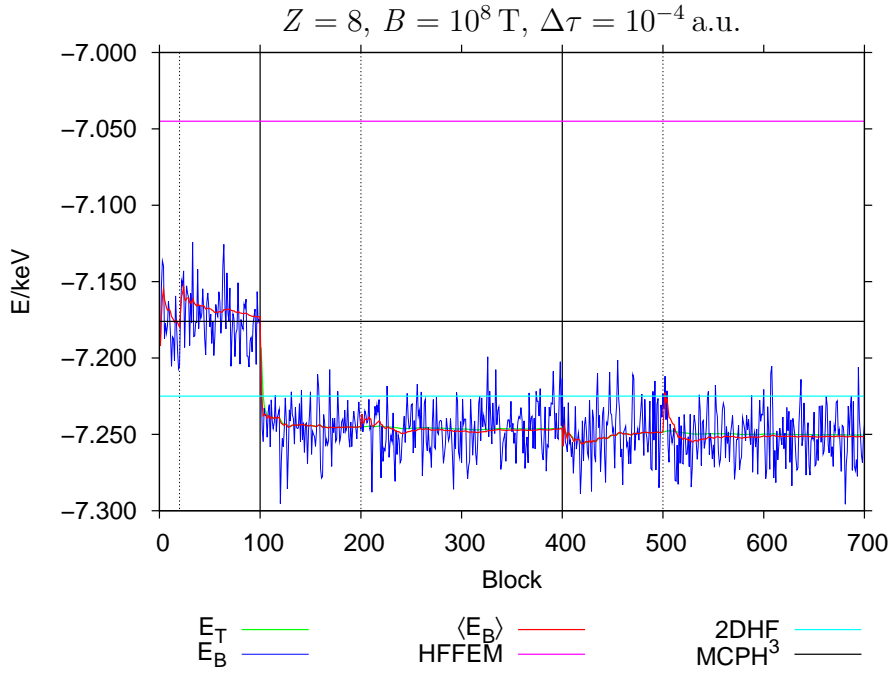


Abb. 5.29.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -7.252 \pm 0.011 \text{ keV}$.

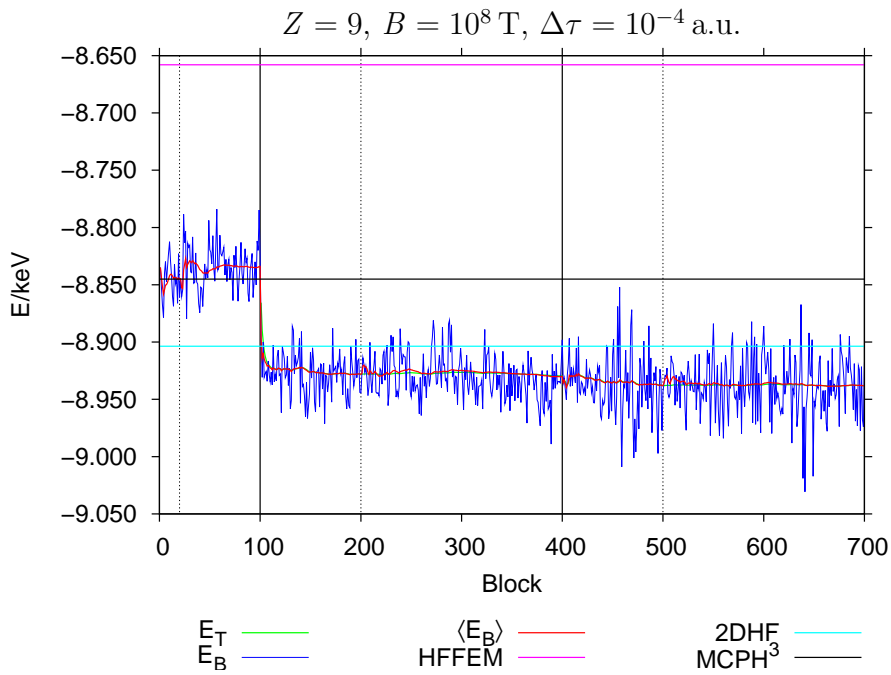


Abb. 5.30.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -8.938 \pm 0.017 \text{ keV}$.

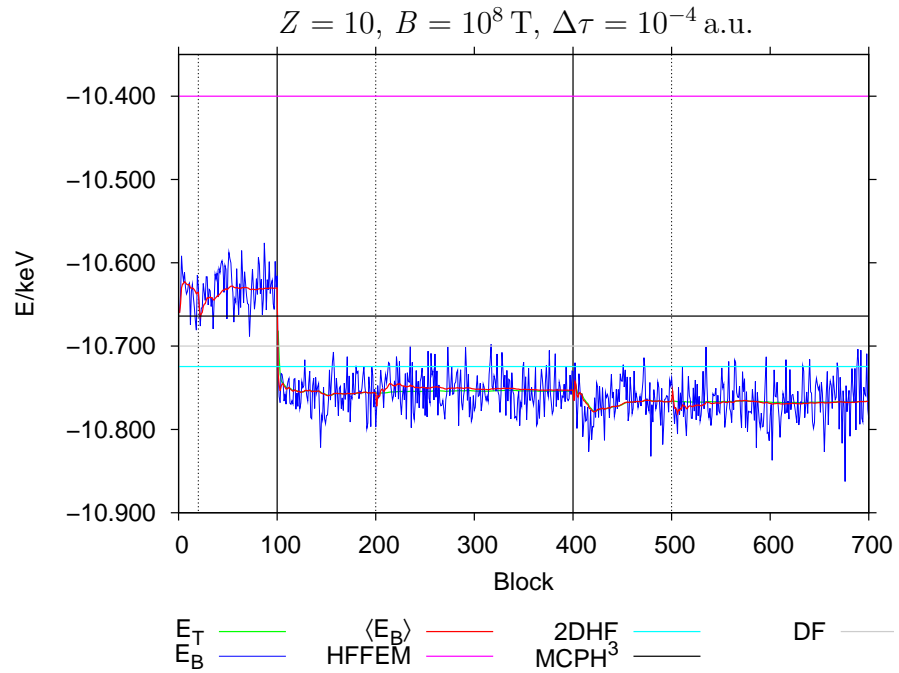


Abb. 5.31.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -10.766 \pm 0.010 \text{ keV}$.

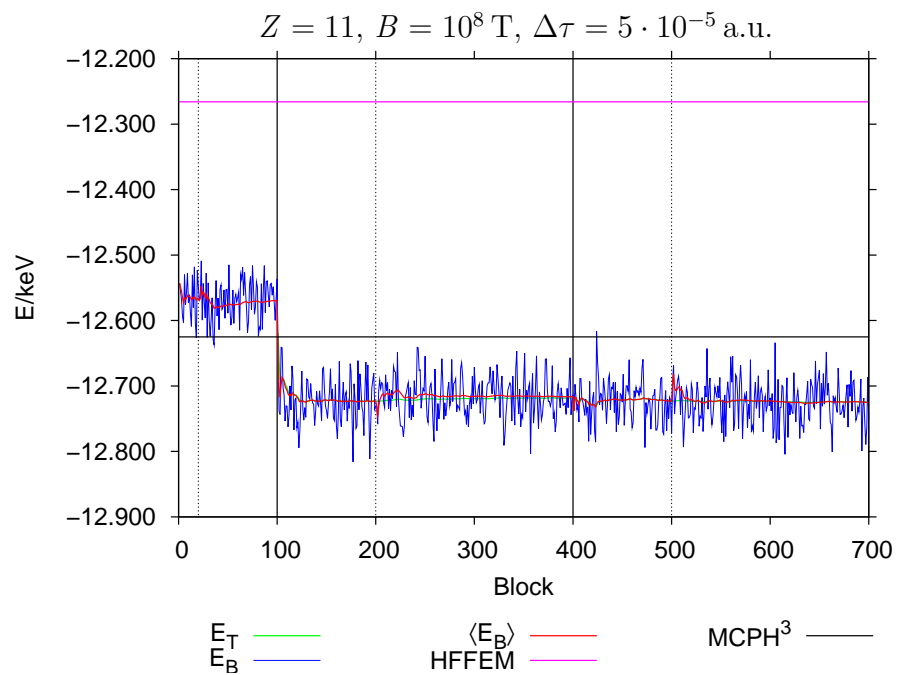


Abb. 5.32.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -12.725 \pm 0.023 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

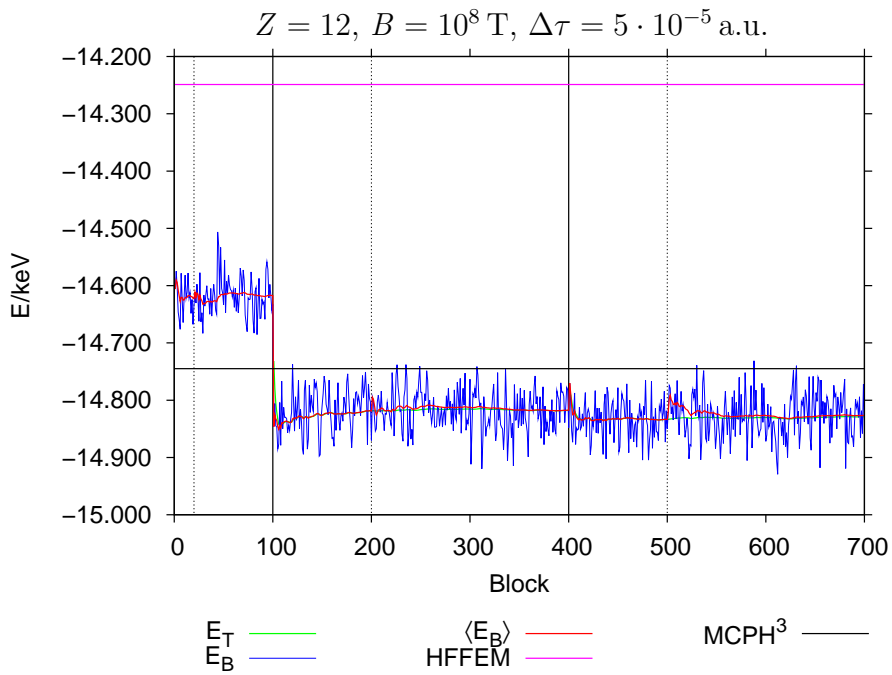


Abb. 5.33.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -14.827 \pm 0.024 \text{ keV}$.

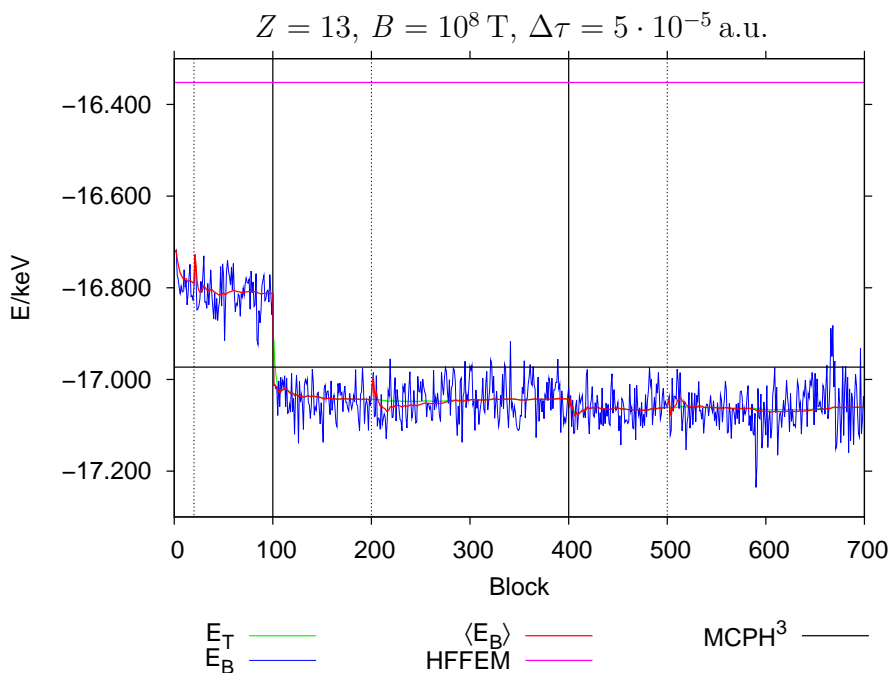


Abb. 5.34.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -17.061 \pm 0.006 \text{ keV}$.

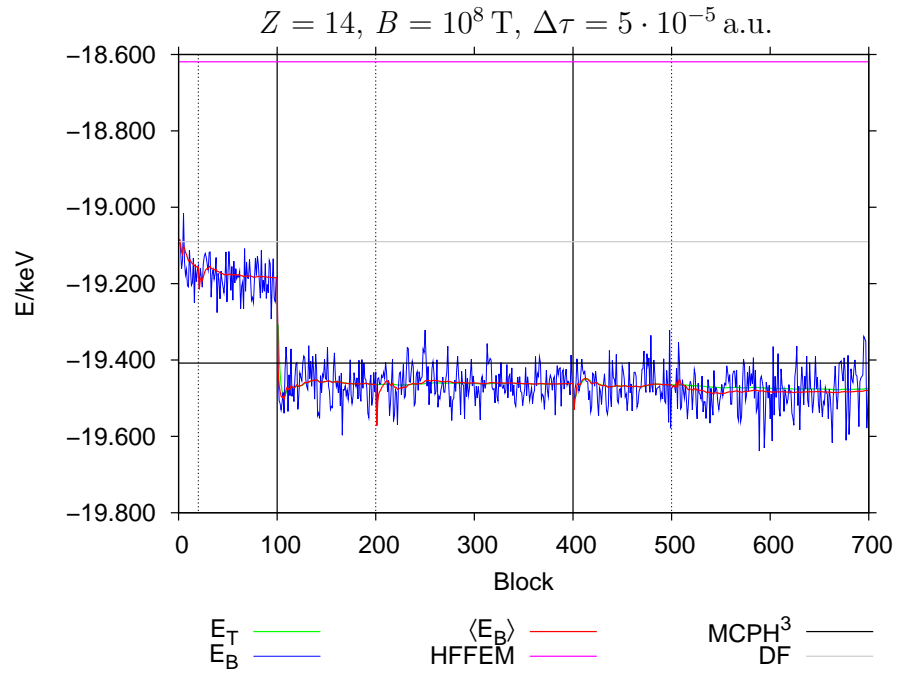


Abb. 5.35.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -19.480 \pm 0.044 \text{ keV}$.

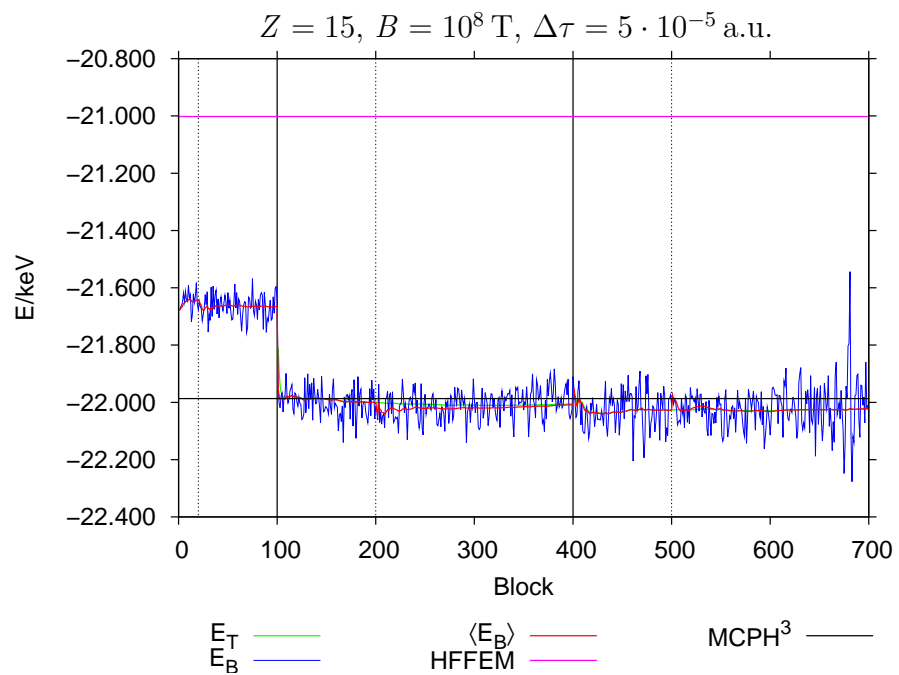


Abb. 5.36.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -22.022 \pm 0.040 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

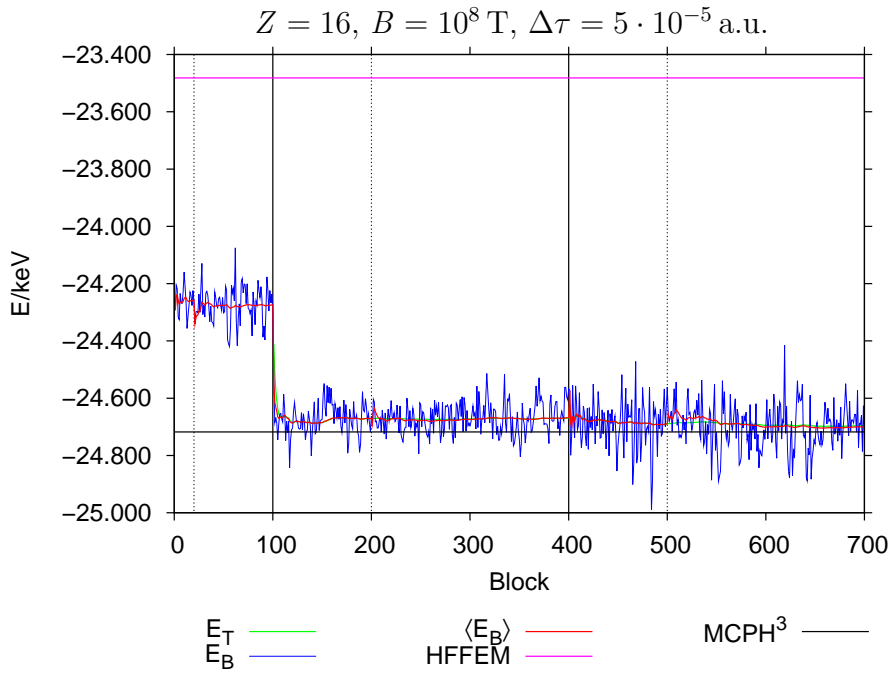


Abb. 5.37.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -24.700 \pm 0.060 \text{ keV}$.

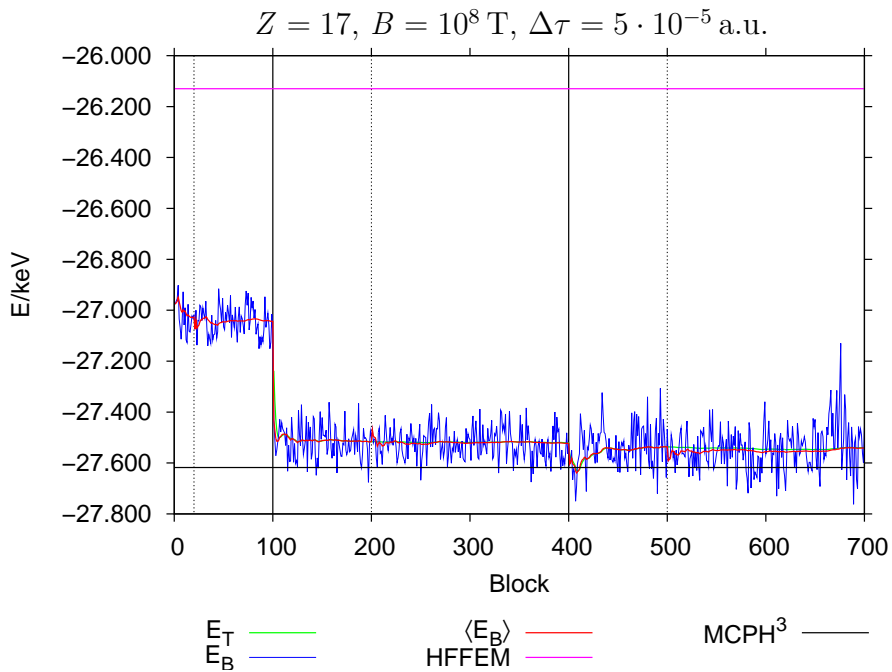


Abb. 5.38.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -27.541 \pm 0.039 \text{ keV}$.

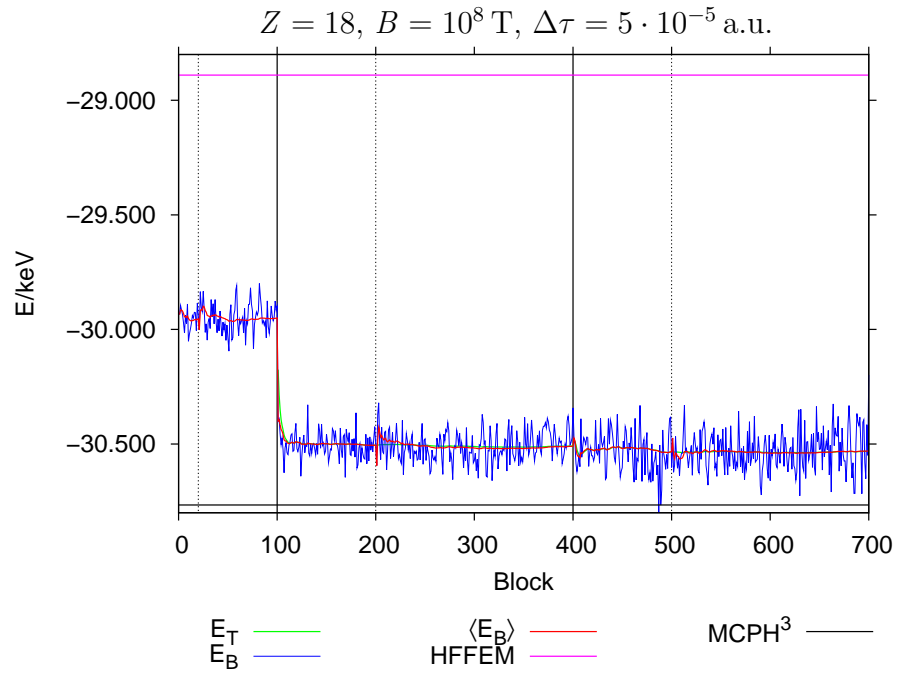


Abb. 5.39.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -30.529 \pm 0.024 \text{ keV}$.

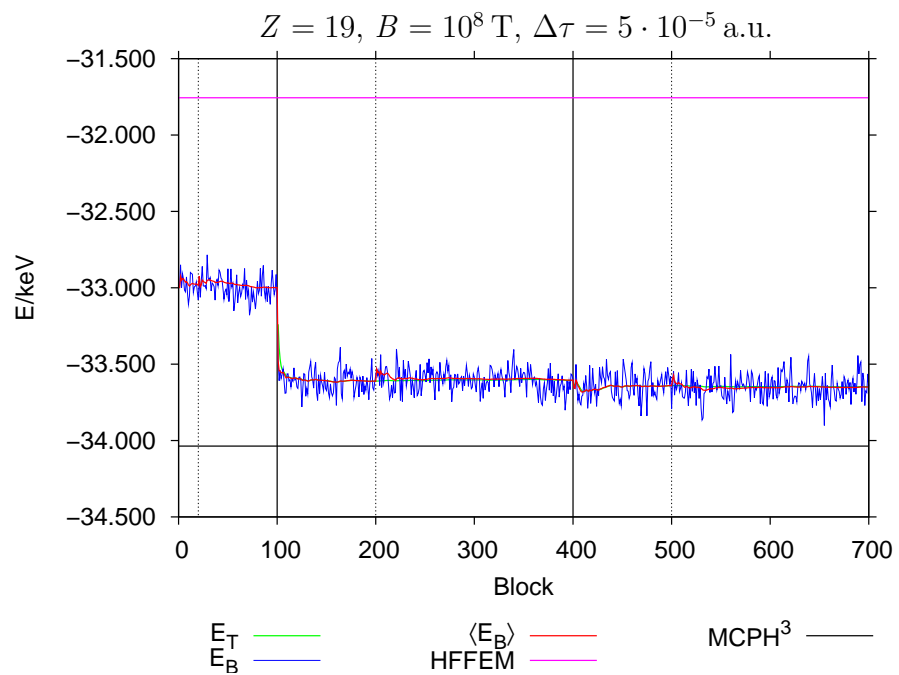


Abb. 5.40.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -33.650 \pm 0.048 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

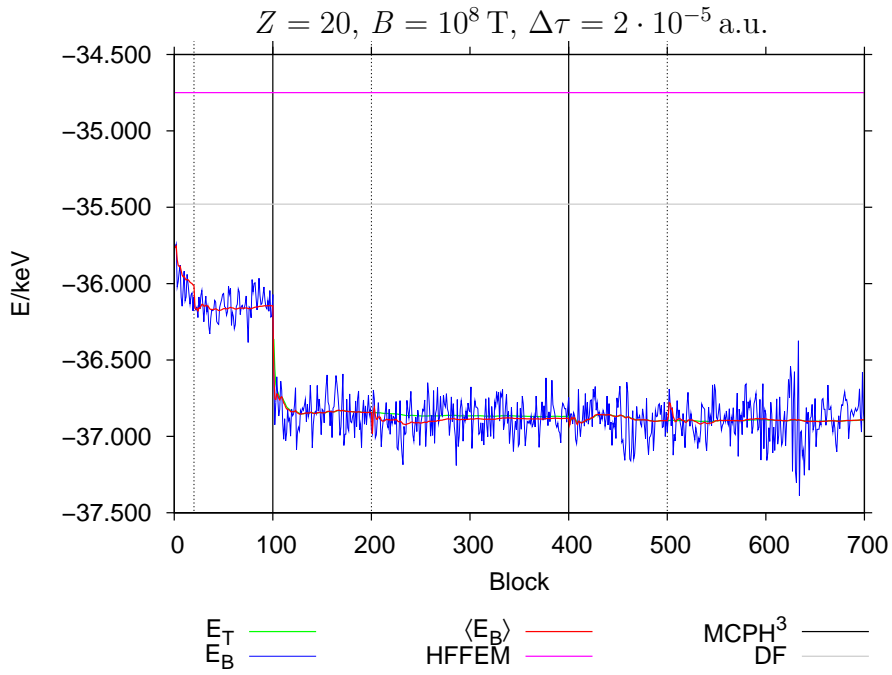


Abb. 5.41.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -36.891 \pm 0.064 \text{ keV}$.

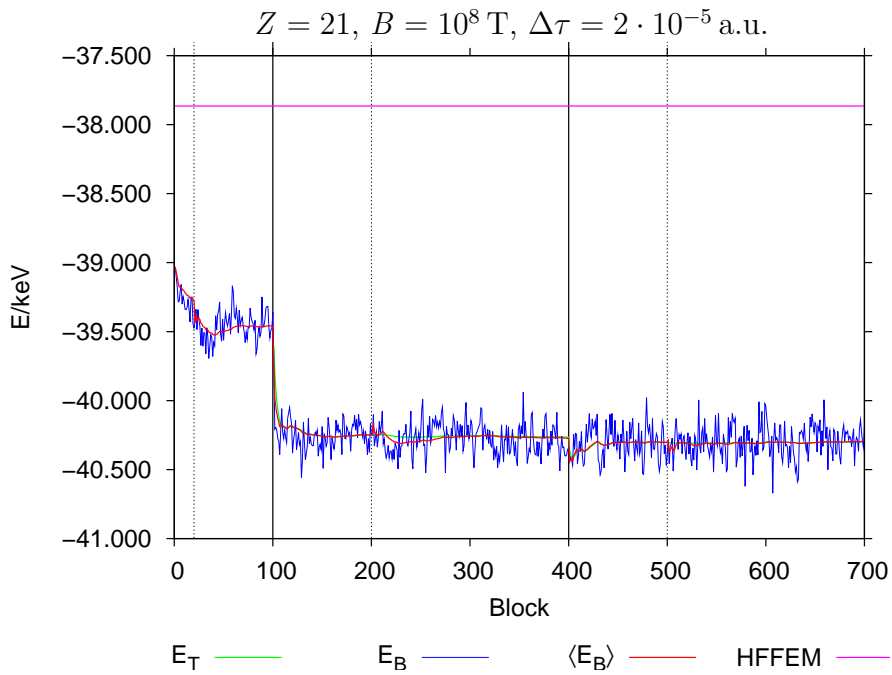


Abb. 5.42.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -40.296 \pm 0.107 \text{ keV}$.

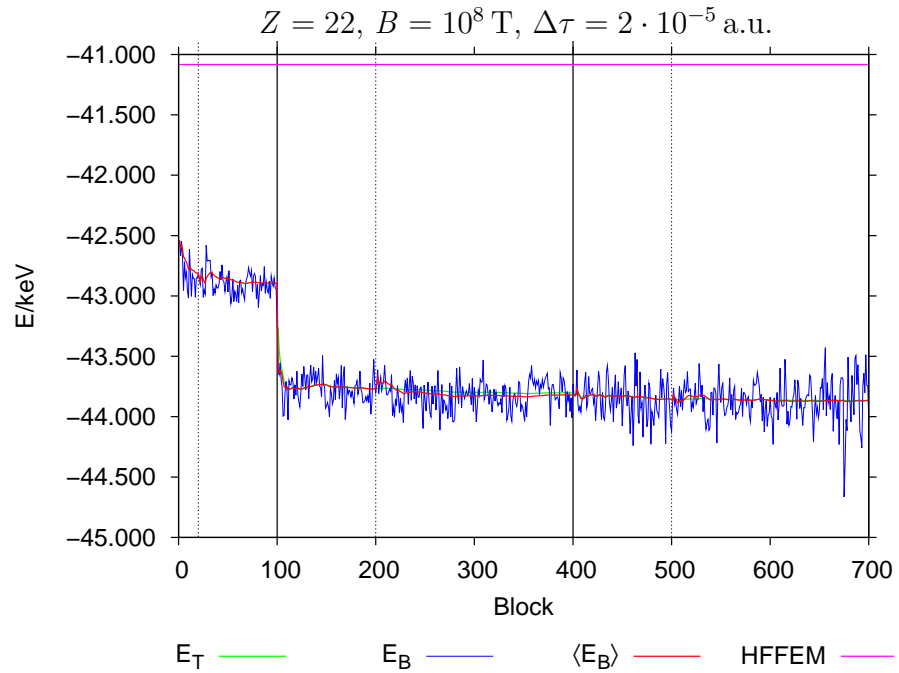


Abb. 5.43.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -43.821 \pm 0.111 \text{ keV}$.

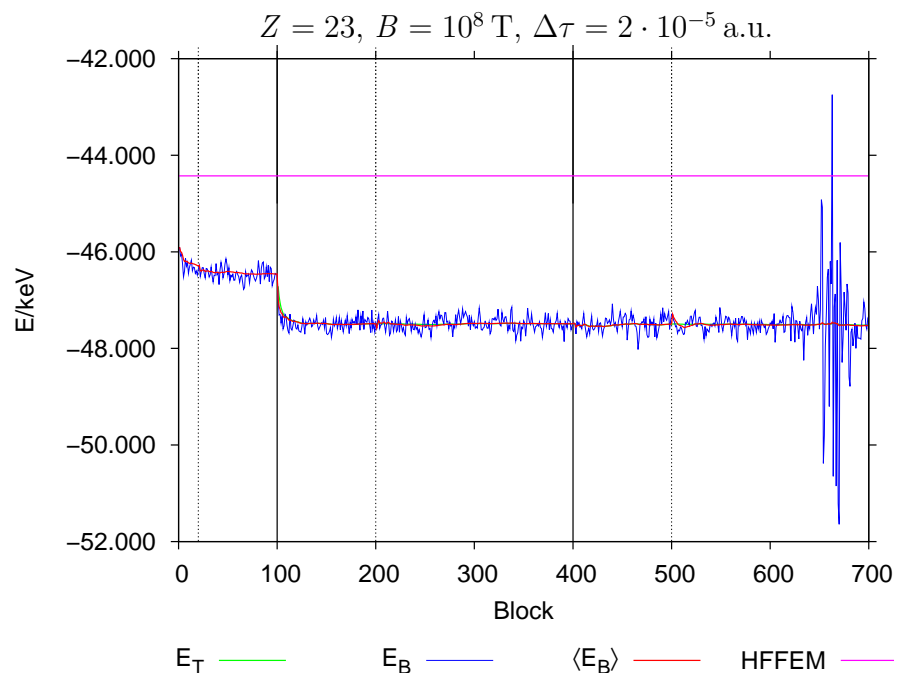


Abb. 5.44.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -47.526 \pm 0.361 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

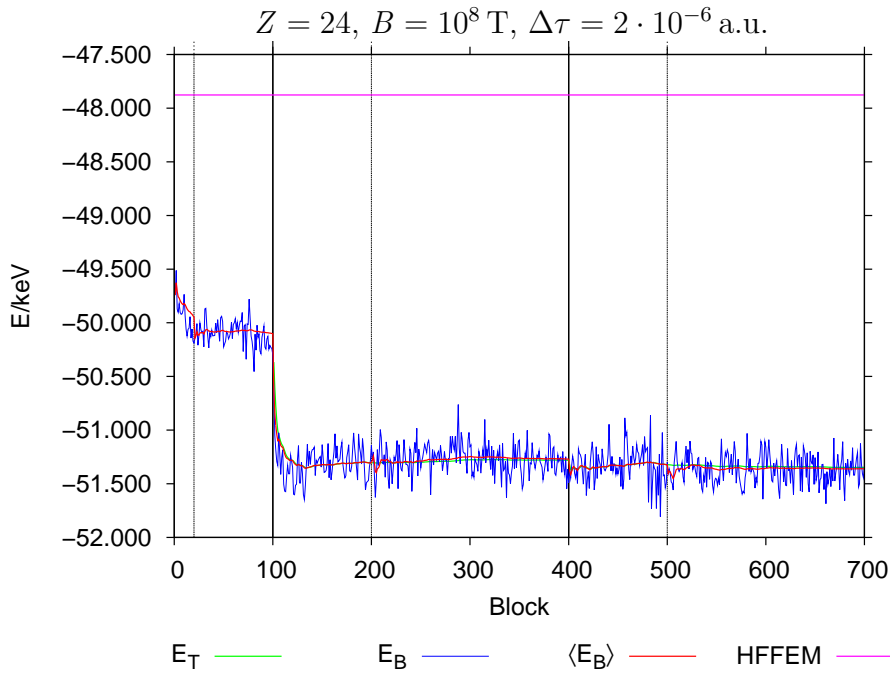


Abb. 5.45.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -51.348 \pm 0.071 \text{ keV}$.

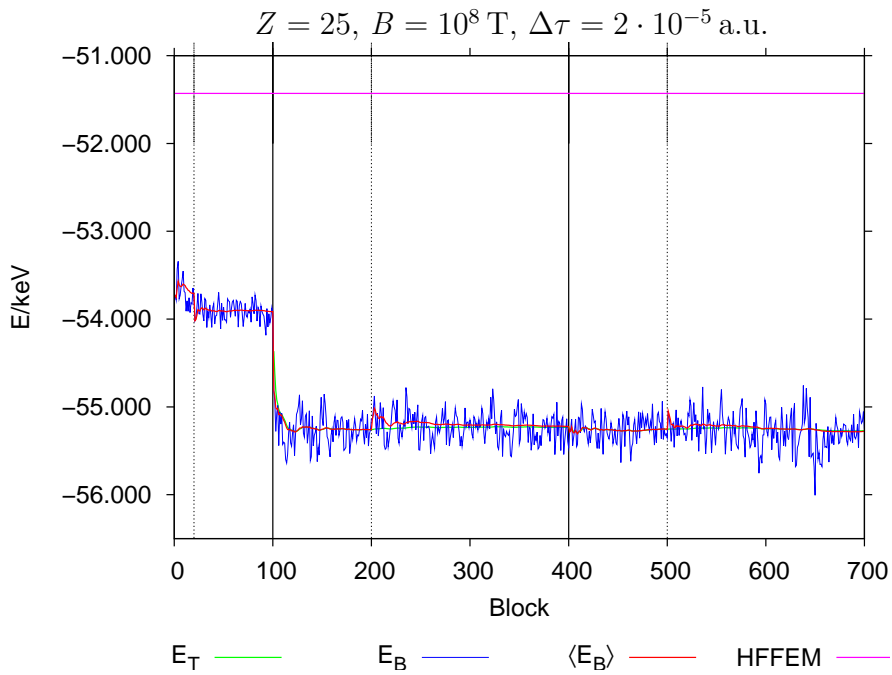


Abb. 5.46.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -55.279 \pm 0.166 \text{ keV}$.

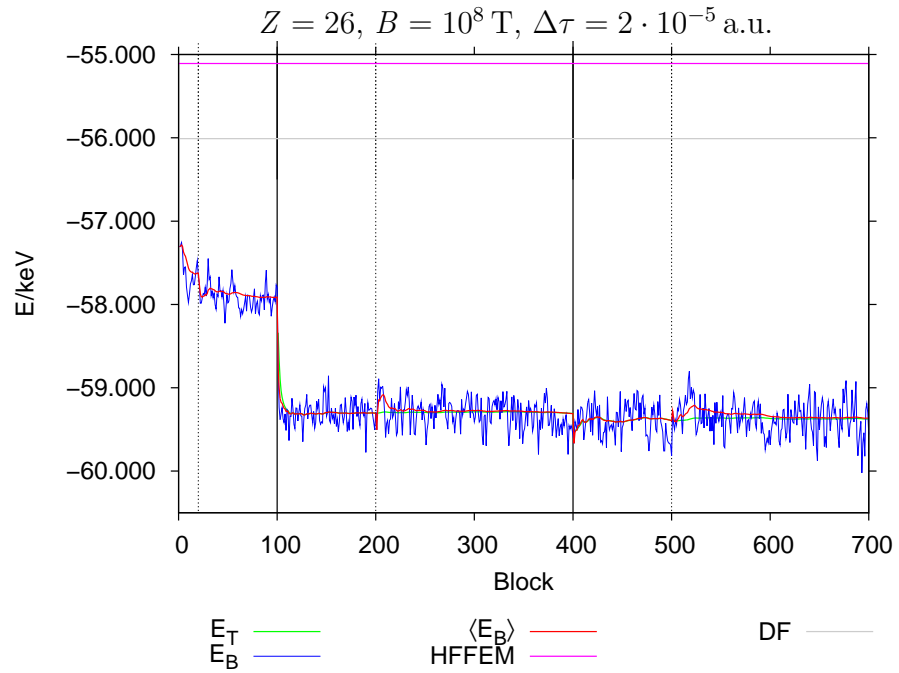


Abb. 5.47.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -59.366 \pm 0.132 \text{ keV}$.

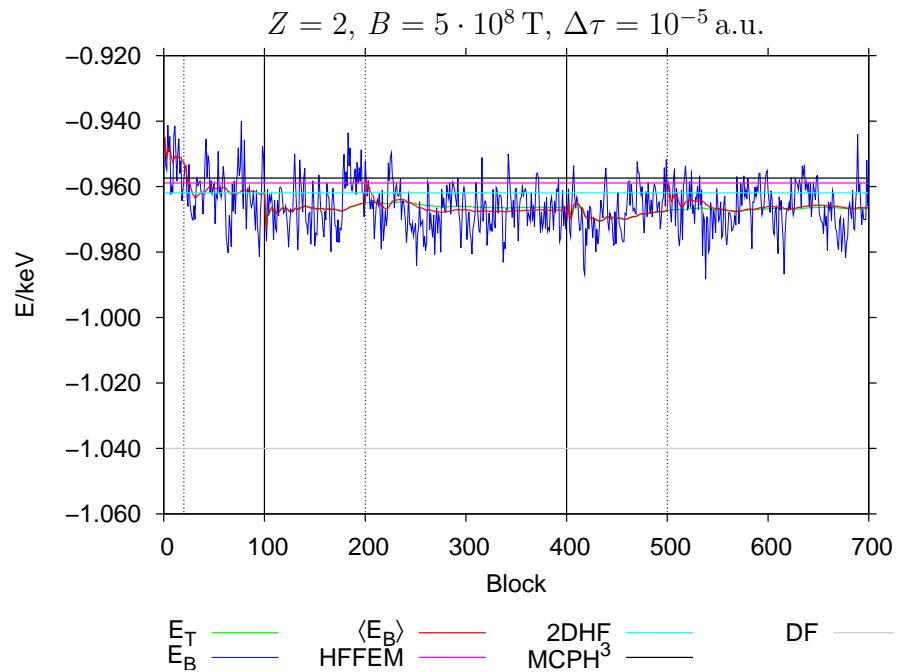


Abb. 5.48.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -0.9664 \pm 0.0060 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

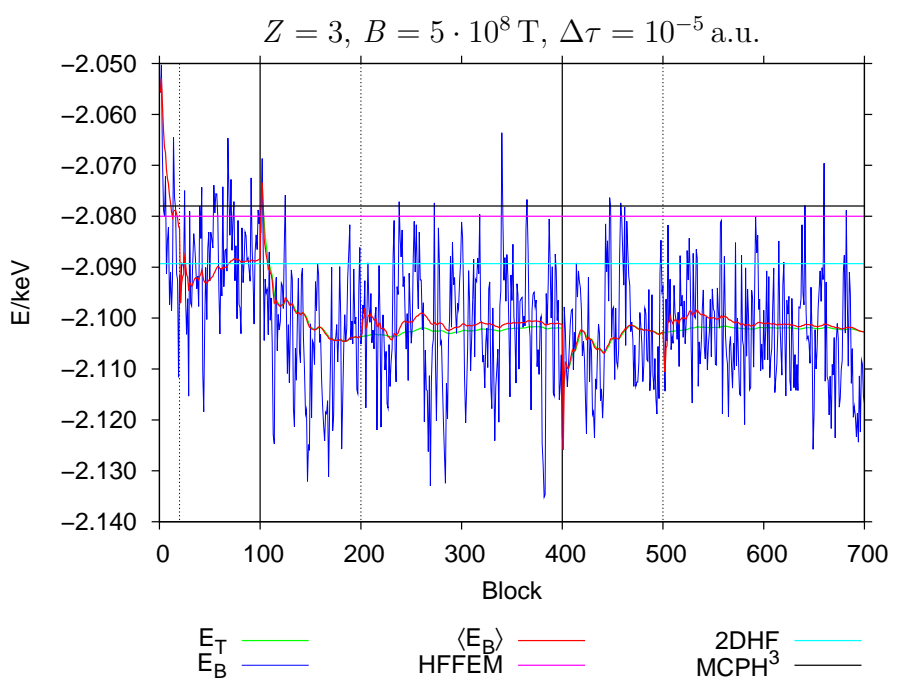


Abb. 5.49.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -2.103 \pm 0.008 \text{ keV}$.

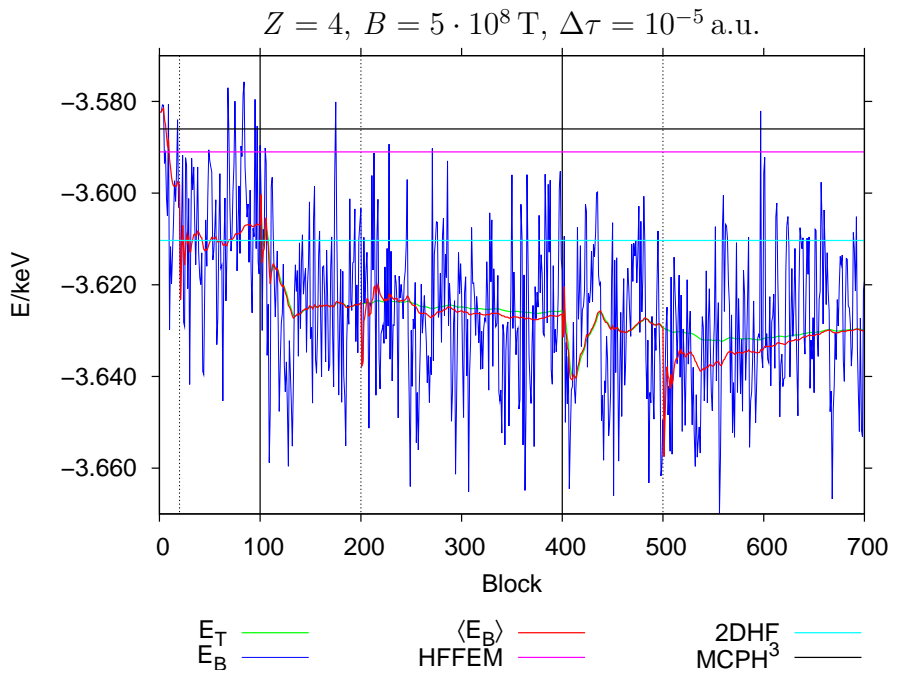


Abb. 5.50.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -3.630 \pm 0.012 \text{ keV}$.

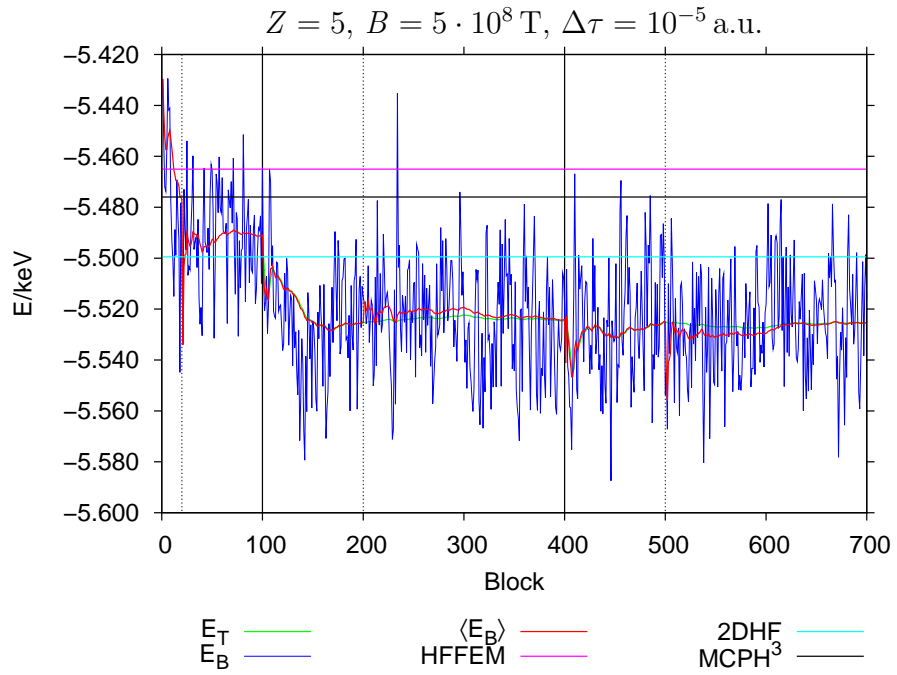


Abb. 5.51.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -5.525 \pm 0.016 \text{ keV}$.

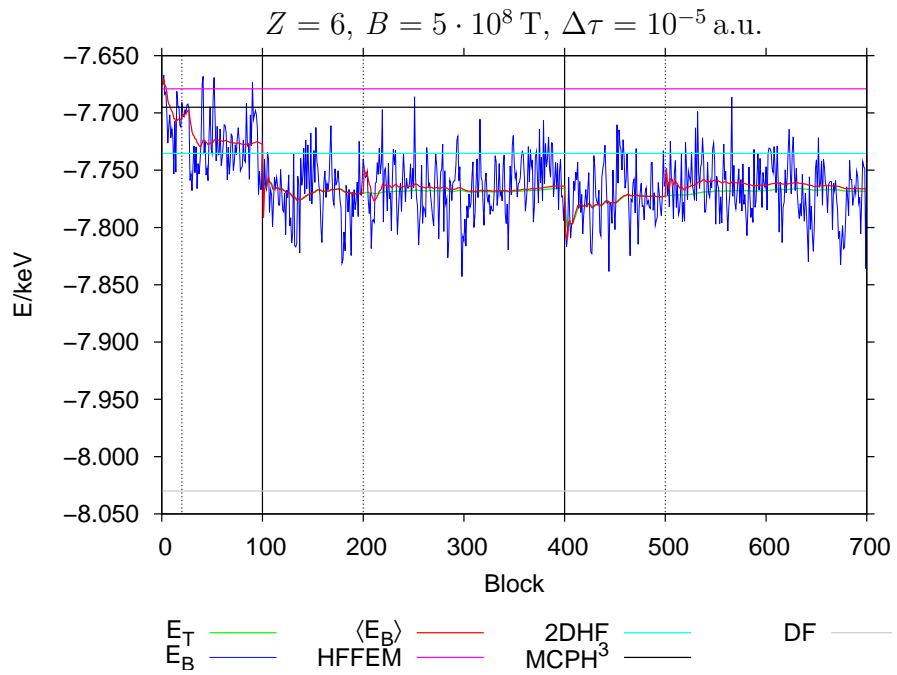


Abb. 5.52.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -7.766 \pm 0.019 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

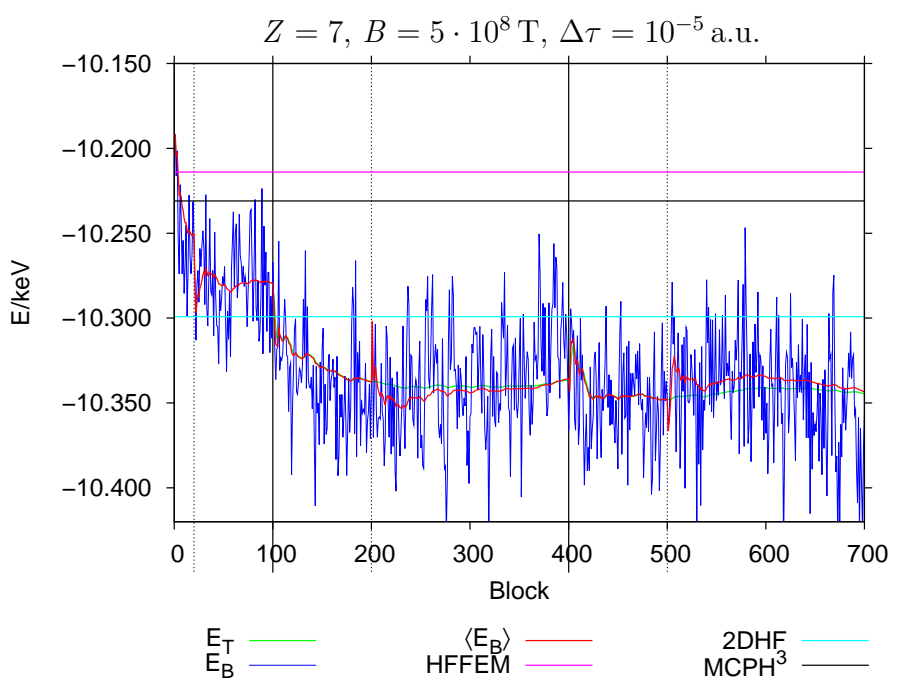


Abb. 5.53.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -10.343 \pm 0.025 \text{ keV}$.

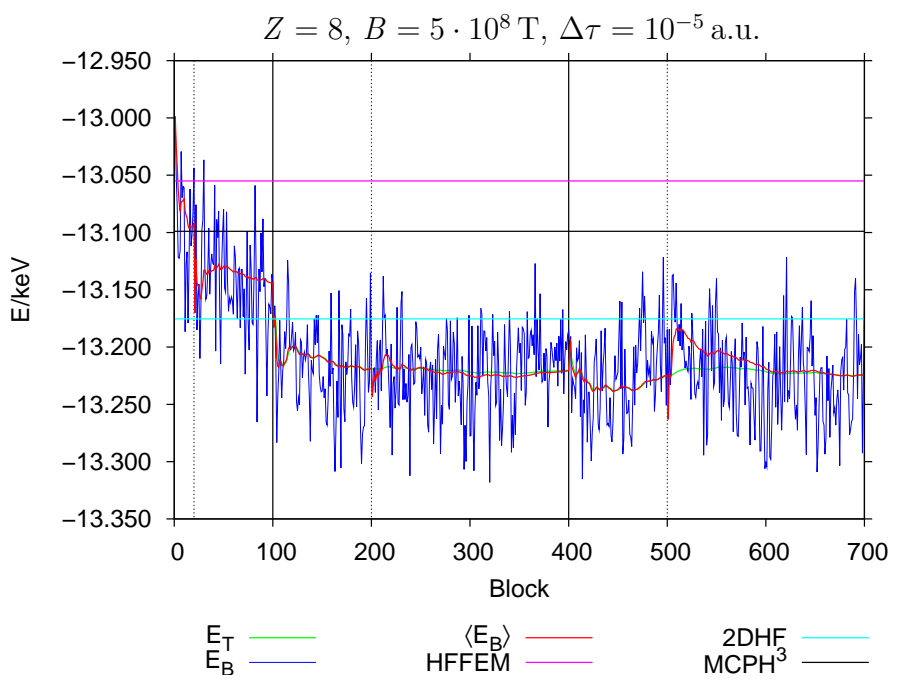


Abb. 5.54.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -13.224 \pm 0.034 \text{ keV}$.

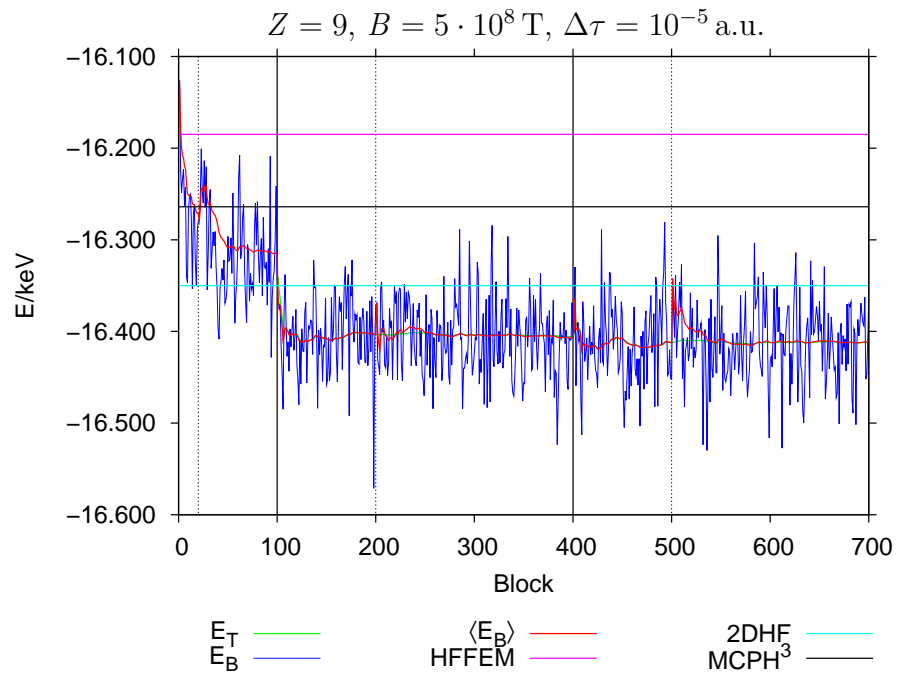


Abb. 5.55.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -16.412 \pm 0.032 \text{ keV}$.

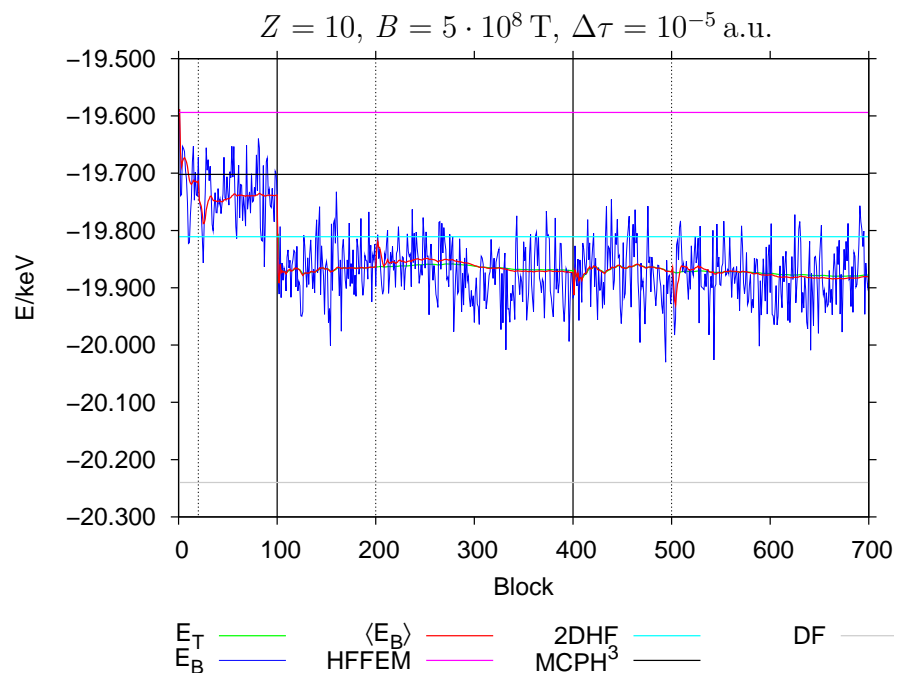


Abb. 5.56.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -19.881 \pm 0.042 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

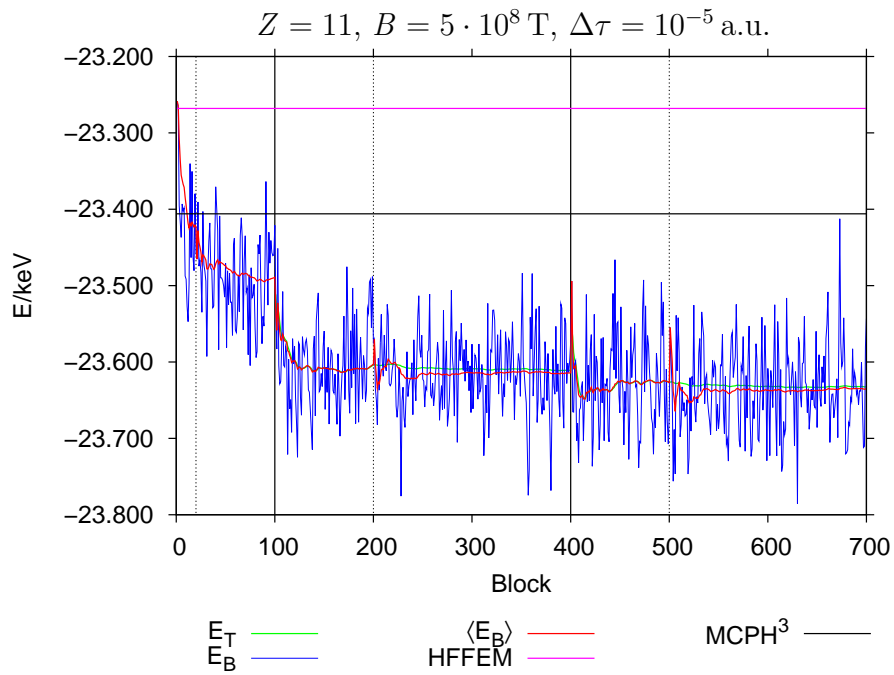


Abb. 5.57.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -23.635 \pm 0.044 \text{ keV}$.

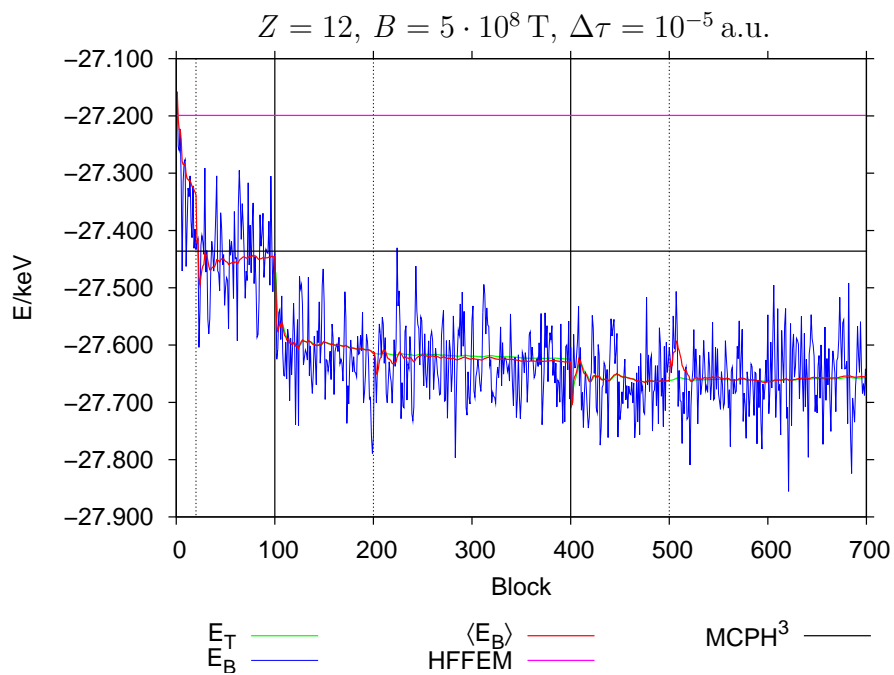


Abb. 5.58.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -27.655 \pm 0.045 \text{ keV}$.

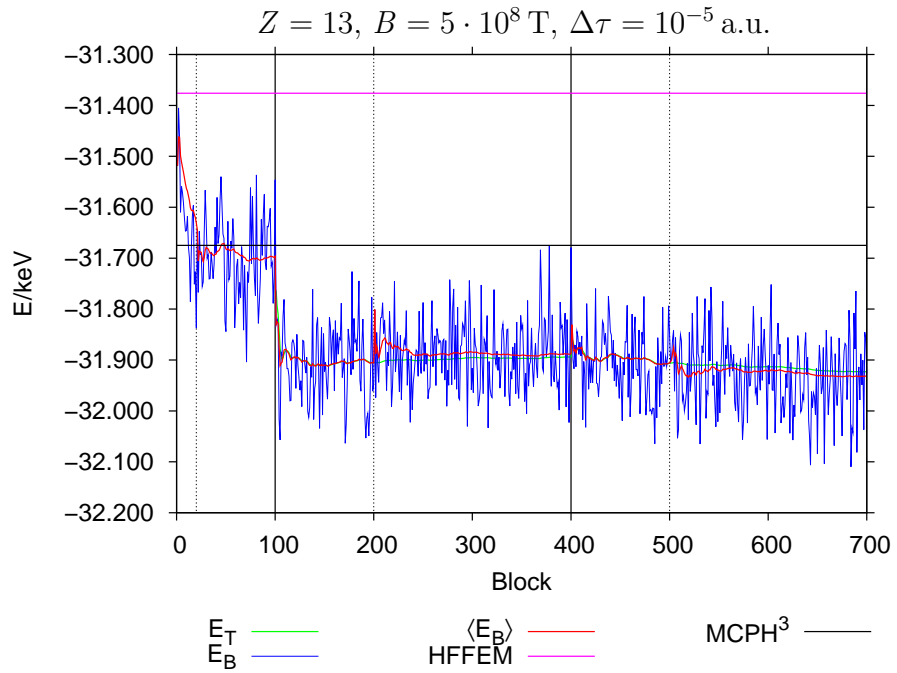


Abb. 5.59.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -31.932 \pm 0.047 \text{ keV}$.

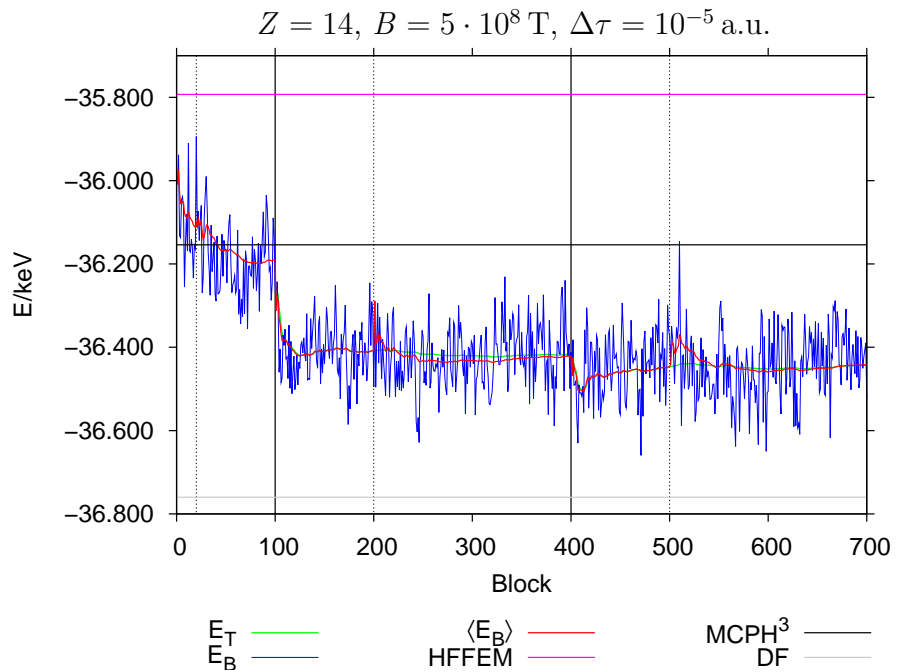


Abb. 5.60.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -36.442 \pm 0.060 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

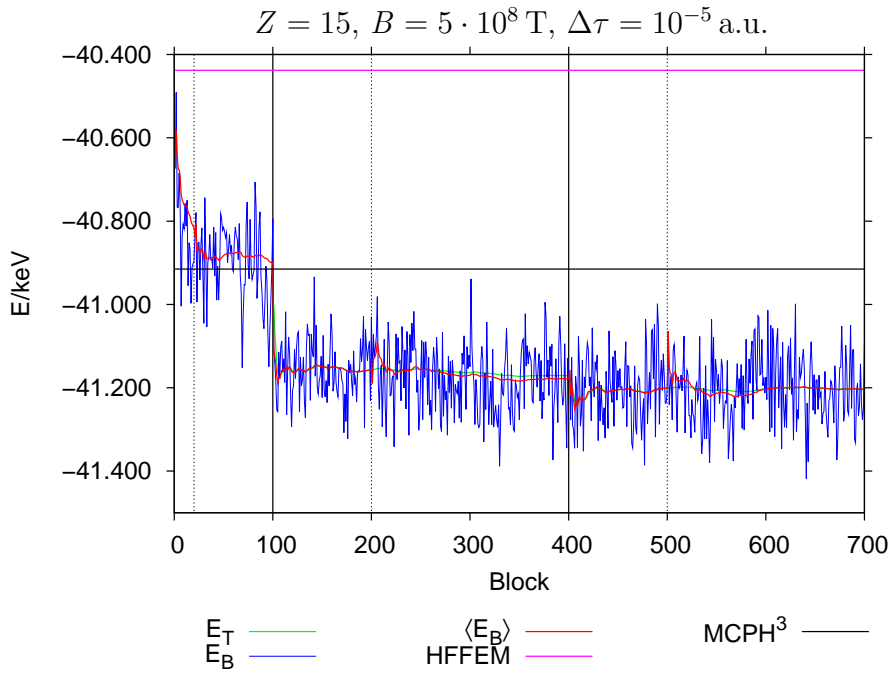


Abb. 5.61.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -41.203 \pm 0.058 \text{ keV}$.

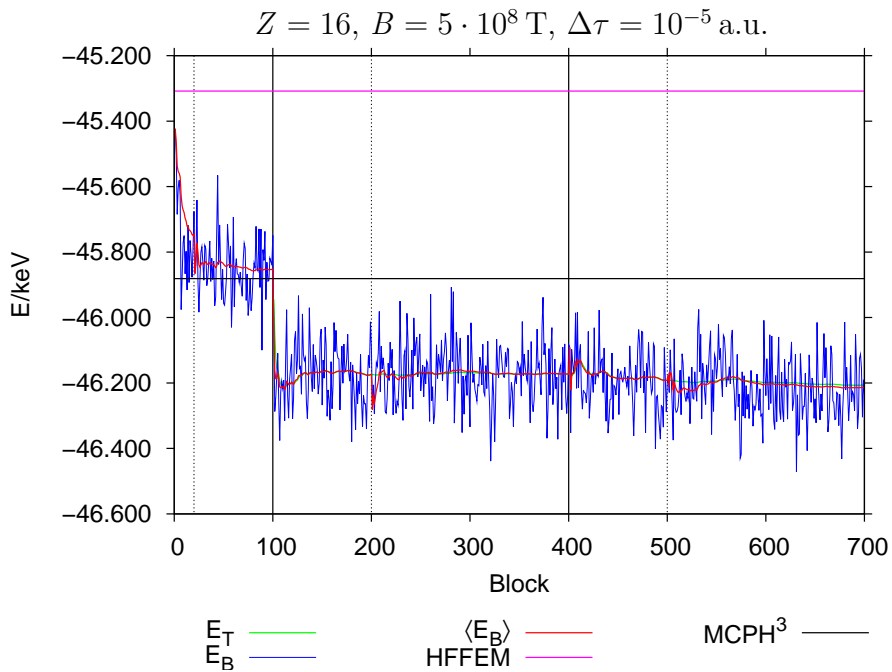


Abb. 5.62.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -46.214 \pm 0.066 \text{ keV}$.

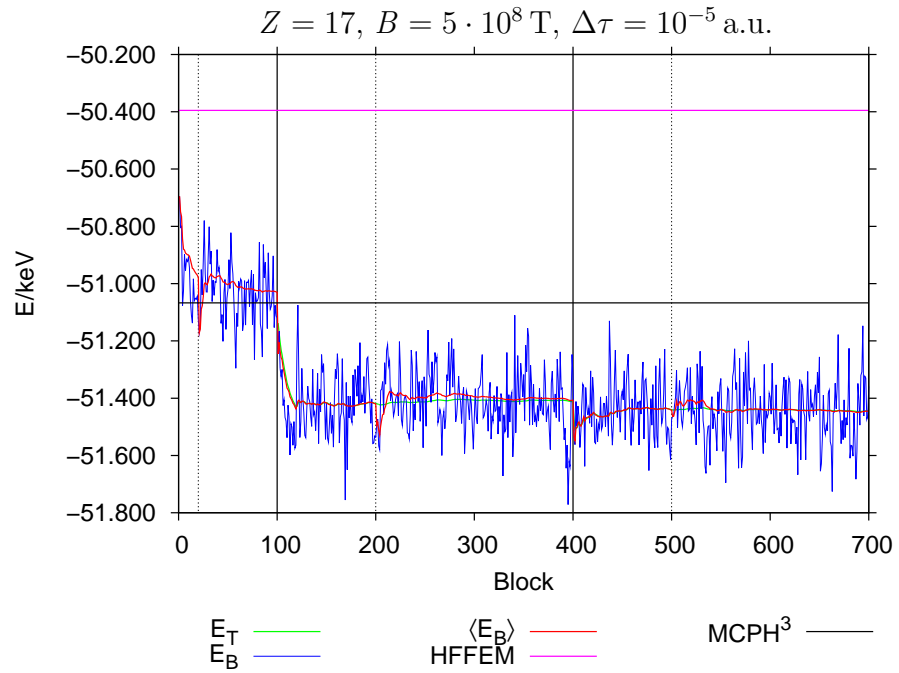


Abb. 5.63.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -51.445 \pm 0.081 \text{ keV}$.

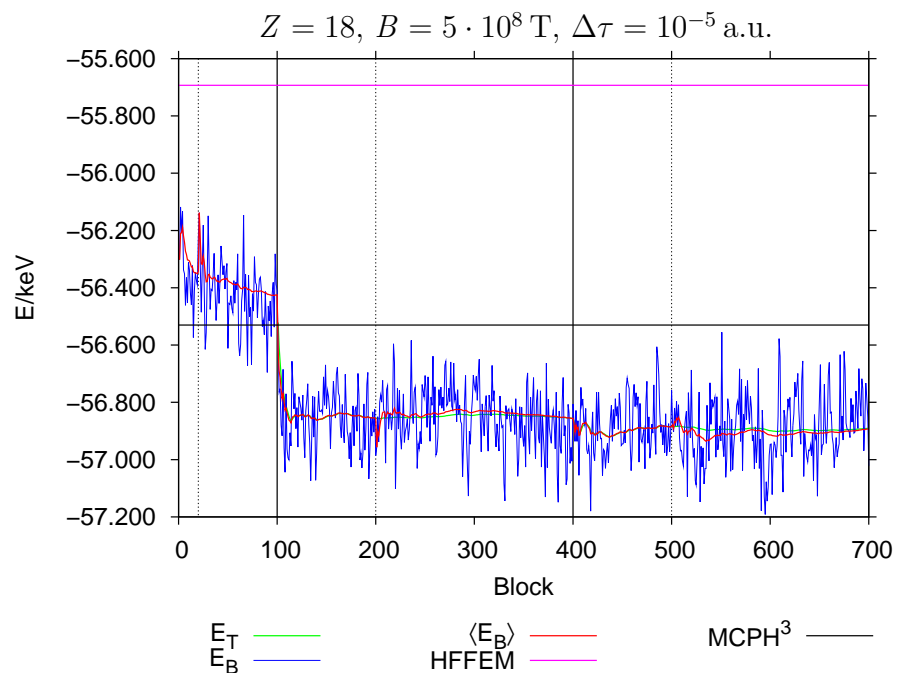


Abb. 5.64.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -56.894 \pm 0.075 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

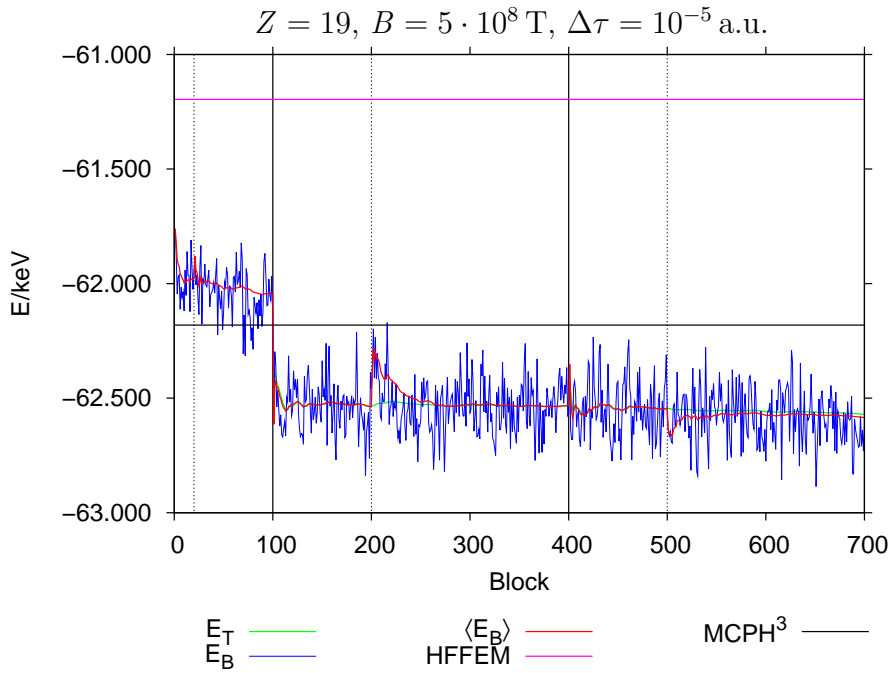


Abb. 5.65.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -62.584 \pm 0.075 \text{ keV}$.

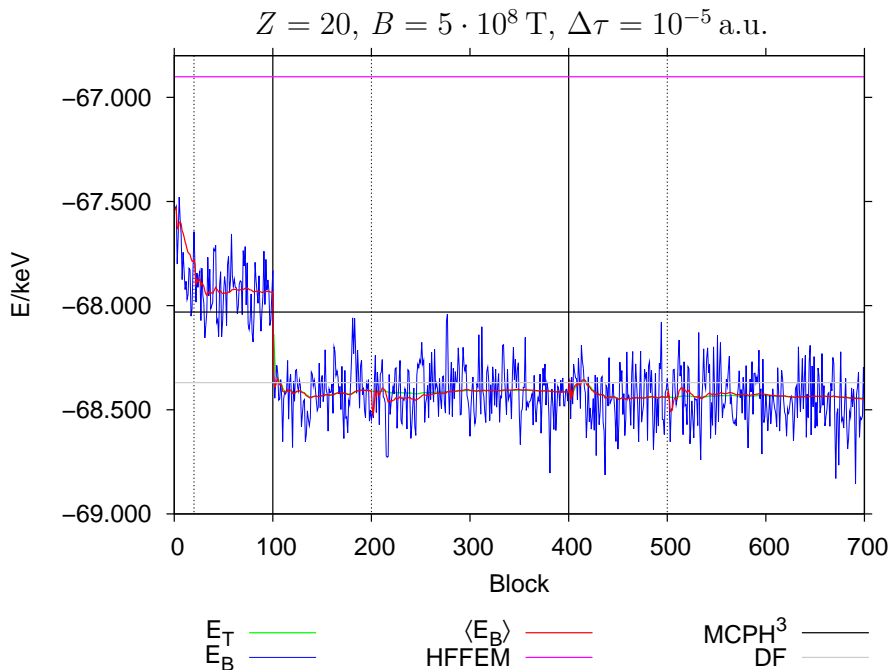


Abb. 5.66.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -68.447 \pm 0.094 \text{ keV}$.

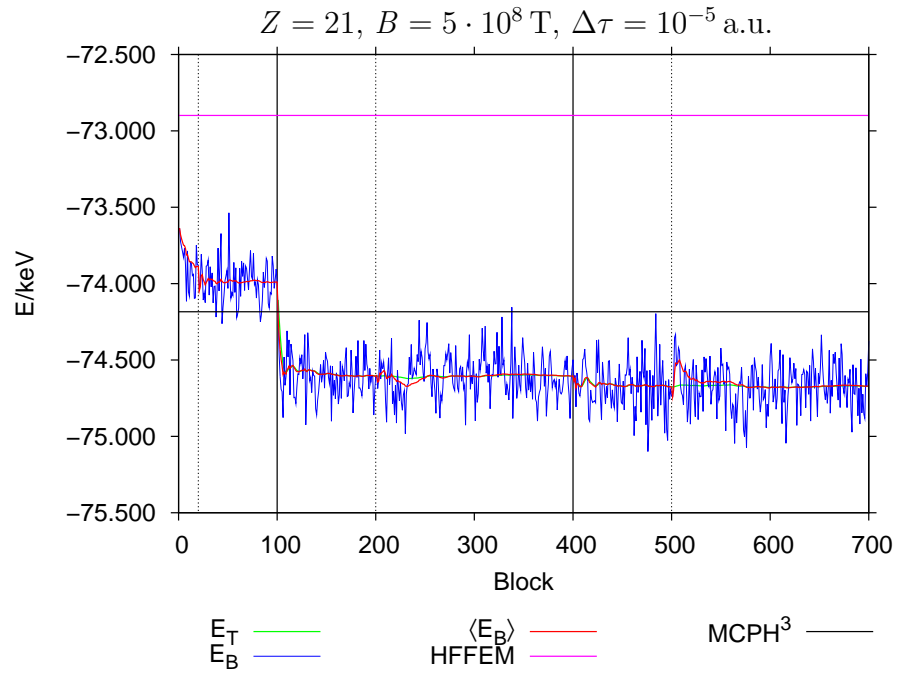


Abb. 5.67.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -74.669 \pm 0.076 \text{ keV}$.

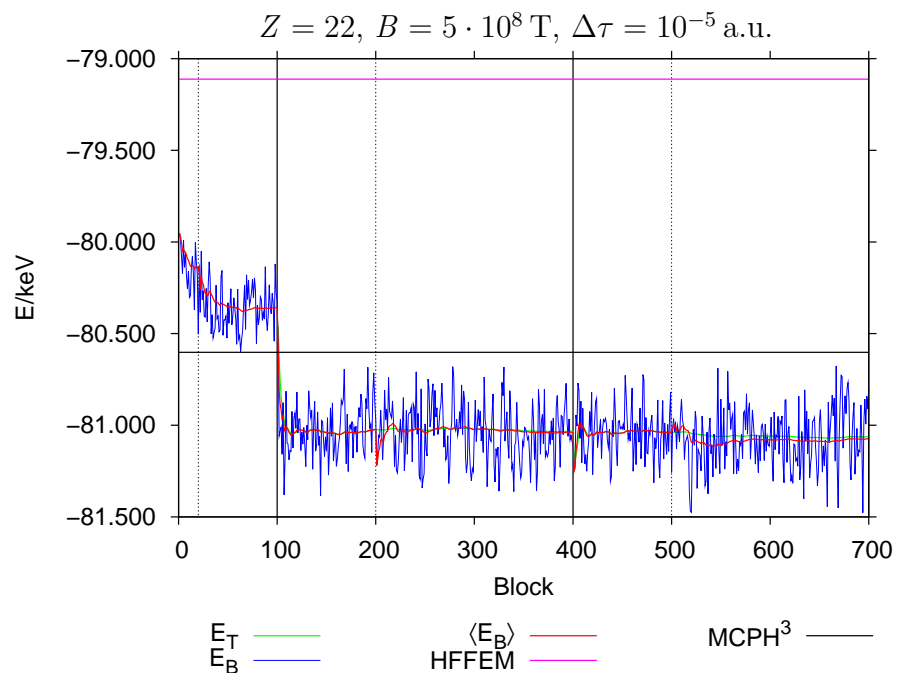


Abb. 5.68.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -81.072 \pm 0.112 \text{ keV}$.

5.1. Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren im Vergleich zu anderen Verfahren

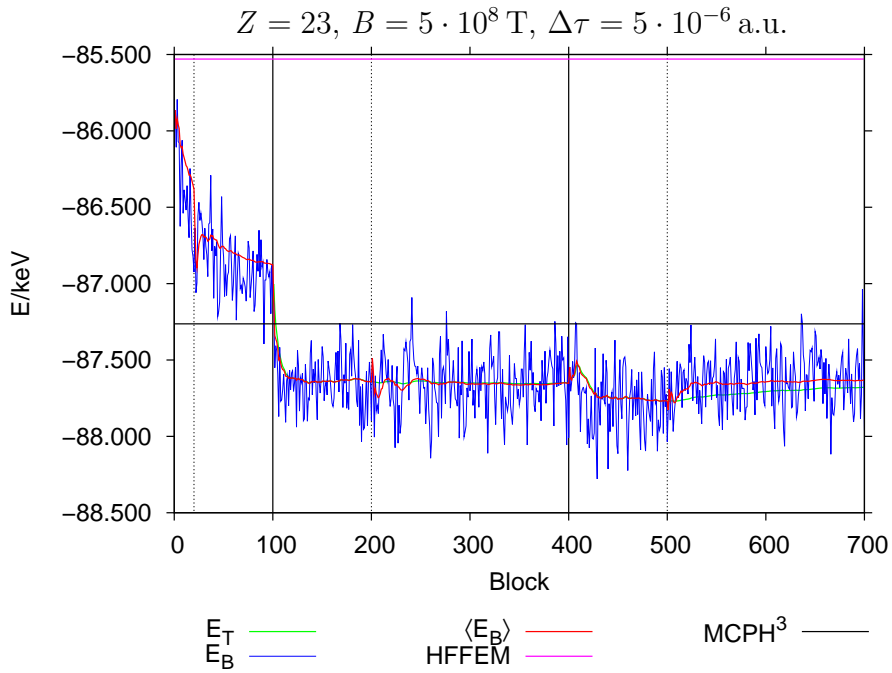


Abb. 5.69.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -87.633 \pm 0.117 \text{ keV}$.

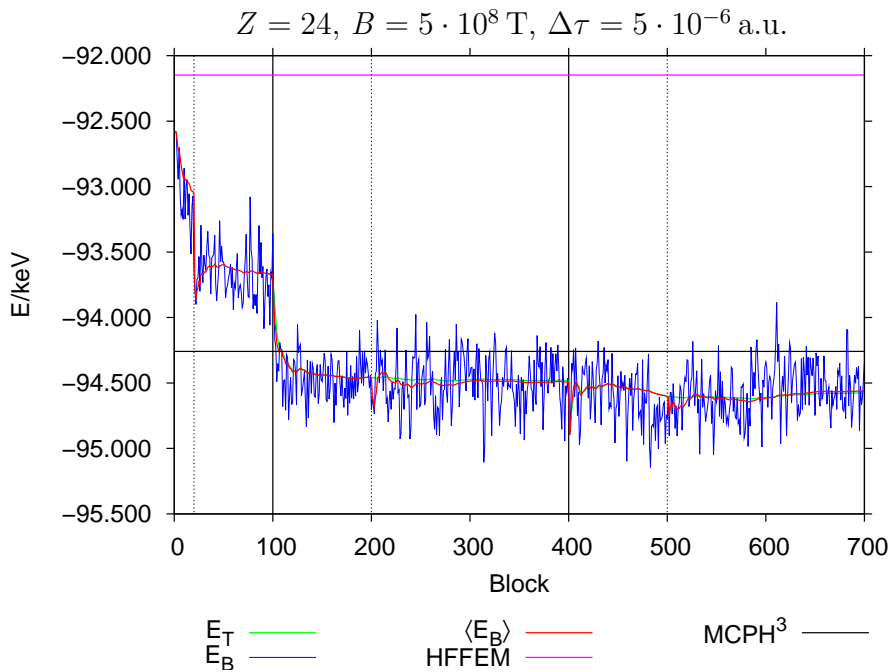


Abb. 5.70.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -94.562 \pm 0.137 \text{ keV}$.

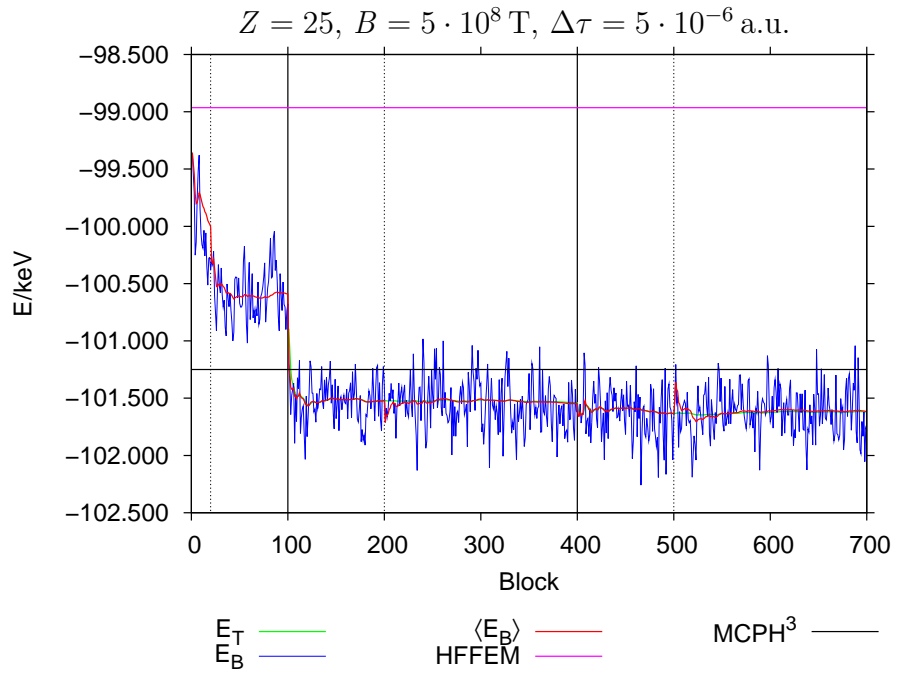


Abb. 5.71.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -101.615 \pm 0.154 \text{ keV}$.

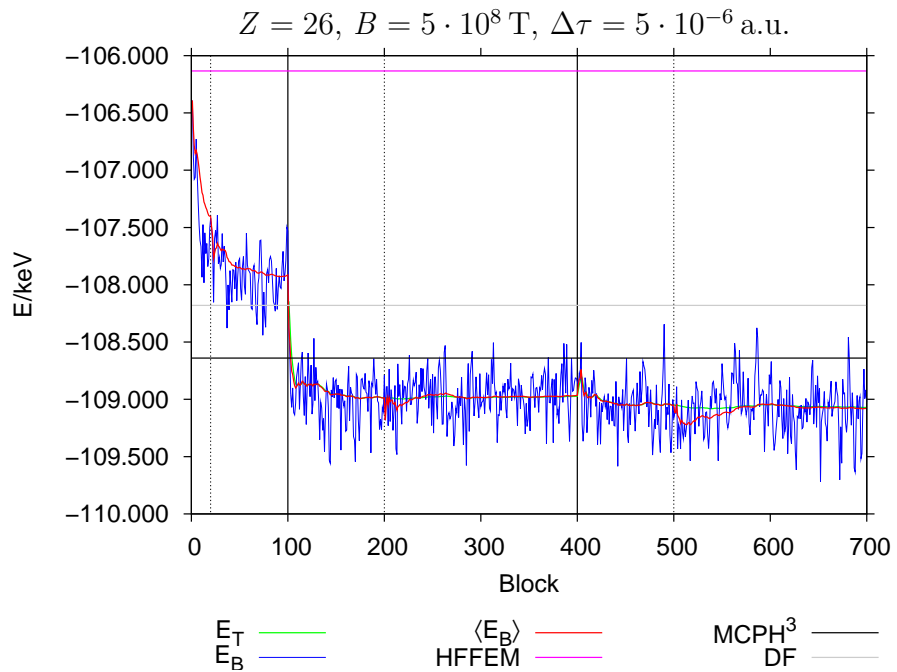


Abb. 5.72.: Grundzustandsenergie am Ende der Simulation $E_0 = -109.079 \pm 0.186 \text{ keV}$.

5.2. Fehlerbetrachtung

5.2.1. Abhängigkeit vom imaginären Zeitschritt $\Delta\tau$

Als Kriterium für eine „gelungene“ Simulation wird in [35] für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit mindestens 99.9% angegeben. Bei den hier vorliegenden hohen Magnetfeldstärken und den damit verbundenen nadelförmigen Atomen kann bei einer in alle Raumrichtungen symmetrischen Simulation nicht generell eine solch hohe Akzeptanzwahrscheinlichkeit erreicht werden. Die Tabelle 5.5 und die Abbildung 5.73 gibt die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der einzelnen Simulationen an. Es kann festgestellt werden, daß bei konstantem Zeitabschnitt $\Delta\tau$ und wachsender Kernladungszahl Z die Akzeptanzwahrscheinlichkeit A kontinuierlich, fast linear, sinkt. Dennoch ist das in den Simulationen verwendete $\Delta\tau = [10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-6}]$ um mehrere Größenordnungen kleiner als sonst in der Literatur [27, 9] üblich, so daß die Kurzzeitnäherung (siehe Abschnitt 2.3.2) weiterhin gerechtfertigt ist. Die praktische Umsetzung zeigte, daß das $\Delta\tau$ nicht beliebig klein gewählt werden darf. Dies liegt daran, daß $\Delta\tau$ wesentlich in die neue Position eingeht: Zum einen direkt im Produkt mit der Quantenkraft, zum anderen indirekt als Standardabweichung der Zufallszahlen (vgl. Gleichung (2.70) in Abschnitt 2.3.4). Ein zu kleines $\Delta\tau$ bedeutet eine Verringerung der Dynamik des Systems, die nur durch eine Steigerung der Zahl der Schritte wettgemacht werden kann. Während $\Delta\tau$ keinen direkten Einfluß auf die Rechenzeit hat, ist die Schrittzahl unmittelbar mit der Rechenzeit verknüpft. Eine Größenordnung in $\Delta\tau$ bedeutet eine Verzehnfachung der Schritte bei gleicher fortgeschrittener imaginärer Zeit.

Die Abbildungen 5.74 und 5.75 sollen exemplarisch für alle Berechnungen stehen. In den Abbildungen wurde im jeweiligen oberen Teilbild die Grundzustandsenergie E_0 für verschiedene $\Delta\tau$ aufgetragen (linke Skala). Erkennbar ist ein leichter Anstieg der Grundzustandsenergie zu kleinerem $\Delta\tau$, während gleichzeitig der statistische Fehler der Grundzustandsenergie, d.h. der Blockenergie zunimmt. Im gleichen Teilbild befindet sich die Standardabweichung σ der lokalen Energie E_L (siehe Gleichung (4.4)), die einen exponentiellen Verlauf zu kleinerem $\Delta\tau$ aufweist (rechte Skala). Das jeweilige untere Teilbild entspricht dem oberen, wobei die Standardabweichung σ durch die Akzeptanzwahrscheinlichkeit A ausgetauscht wurde. Größere Werte für $\Delta\tau$ waren wegen der dann sehr starken Verzweigungswahrscheinlichkeit und damit der verbundenen Instabilitäten nicht möglich. Das Ergebnis dieser beiden Abbildungen ist, daß eine hohe Akzeptanzwahrscheinlichkeit zu großen Standardabweichungen in der Blockenergie und der lokalen Energie führen. Andererseits führen kleine Akzeptanzwahrscheinlichkeiten zu Instabilitäten. Wenn eine exakte Führungswellenfunktion vorliegen würde, dann würde jeder Walker an jedem Punkt zu jeder Zeit als lokale Energie E_L die Grundzustandsenergie E_0 liefern. Die Varianz bzw. die Standardabweichung der lokalen Energie wäre dann Null. Es ist also auch das Ziel, die Standardabweichung zu minimieren. Daher muß ein Kompromiß in Bezug auf die Wahl von $\Delta\tau$ eingegangen werden. Für eine gute Dynamik einerseits und Stabilität des Algorithmus andererseits wurde deshalb $\Delta\tau$ so gewählt,

daß die Akzeptanzwahrscheinlichkeit nicht unter ca. 98% abfiel. Das $\Delta\tau$ wurde daher sukzessive angepaßt, was auch an den Sprüngen der Akzeptanzwahrscheinlichkeit A zu erkennen ist.

5.2.2. Abhängigkeit vom freien Parameter des Jastrow-Faktors b^{JF}

In diesem Abschnitt soll die Abhängigkeit des Parameters b^{JF} des Jastrow-Faktors untersucht werden. Weil sich der der Jastrow-Faktor nur beim Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren auf den Absolutwert der gemittelten Blockenergie auswirkt, beschränkt sich die Darstellung hier auf diesen Teil des Simulationsverfahrens. Beim Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren wirkt sich der Jastrow-Faktor in einer Verringerung der Varianz aus, die Lage des Energieniveaus ist hiervon unbeeinflußt. Beide Teilbilder der Abbildung 5.76 sind gleich aufgebaut. Beim oberen Teilbild wird für das Atom mit $Z = 2$ bei einer Magnetfeldstärke $B = 10^7$ T, im unteren Teilbild für das Atom $Z = 10$ bei einer Magnetfeldstärke $B = 10^8$ T die Abhängigkeit der Blockenergie E_{VQMC} vom Parameter b^{JF} des Jastrow-Faktors veranschaulicht. Neben der Standardabweichung der Blockenergie wurde auch die Standardabweichung σ der lokalen Energie E_{L} eingetragen (rechte Skala). Außerdem wurde der mit dem „released-phase“-Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren ermittelte Wert als horizontale Linie eingezeichnet. Die andere horizontale Linie entspricht dem Energiewert ohne Jastrow-Faktor, also für $b^{\text{JF}} \rightarrow \infty$. Die vertikale Linie stellt den in den vorangegangenen Rechnungen verwendeten Wert des Parameters $b^{\text{JF}} = \sqrt{\beta}$ dar. Zum einen zeigen die Graphiken, daß die Abschätzung für den minimalen Wert des Parameters $b^{\text{JF}} = \sqrt{\frac{\beta}{2}}$ (siehe Gleichung (3.70)) sehr gut ist – kleiner dürfte der Parameter keinesfalls gewählt werden, da sonst sehr schnell der Wert der VQMC-Energie ohne Jastrow-Faktor überschritten wird und die Fehlerbalken zunehmen. Dies wäre dann keine Verbesserung mehr. Zum anderen zeigen die Teilbilder auch, daß der Jastrow-Faktor zu einer erheblichen Energieabsenkung hin zur „wahren“ Grundzustandsenergie führt. Theoretisch wird die Grundzustandsenergie beim DQMC-Verfahren bei jeder noch so schlechten Führungswellenfunktion erreicht. Jedoch sind dann die statistischen Fluktuation sehr groß. Zumindest für den VQMC-Teil ist auch ersichtlich, daß die Fluktuationen im Bereich des Minimums der Energie minimal sind. Erwähnt werden sollte auch, daß das Minimum der Energie und das Minimum der Standardabweichung σ der lokalen Energie offensichtlich nicht zusammenfallen, was die Wahl des Parameters an dieser Stelle nicht vereinfacht. Für die Ermittlung der vorangegangenen Energiewerte wurde für den Parameter $b^{\text{JF}} = \sqrt{\beta}$ gewählt. Gemäß der Abbildungen 5.76 befindet sich dort das Minimum der gemittelten Blockenergie und die Simulation liefert somit den bestmöglichen VQMC-Energiewert.

Z	$B = 10^7 \text{ T}$			$B = 5 \cdot 10^7 \text{ T}$			$B = 10^8 \text{ T}$			$B = 5 \cdot 10^8 \text{ T}$		
	DQMC	VQMC	$\Delta\tau$	DQMC	VQMC	$\Delta\tau$	DQMC	VQMC	$\Delta\tau$	DQMC	VQMC	$\Delta\tau$
2	99.99	94.75	10^{-4}	99.86	88.95	10^{-4}	99.64	84.70	10^{-4}	99.87	89.30	10^{-5}
3	99.97	93.39	10^{-4}	99.77	86.20	10^{-4}	99.39	80.94	10^{-4}	99.78	86.69	10^{-5}
4	99.96	92.20	10^{-4}	99.67	83.86	10^{-4}	99.15	77.79	10^{-4}	99.69	84.47	10^{-5}
5	99.95	91.16	10^{-4}	99.58	81.78	10^{-4}	98.92	74.99	10^{-4}	99.60	82.51	10^{-5}
6	99.94	90.18	10^{-4}	99.49	79.90	10^{-4}	98.70	72.53	10^{-4}	99.52	80.77	10^{-5}
7	99.92	89.27	10^{-4}	99.41	78.20	10^{-4}	98.48	70.26	10^{-4}	99.44	79.16	10^{-5}
8	99.88	88.36	10^{-4}	99.32	76.63	10^{-4}	98.27	68.21	10^{-4}	99.35	77.66	10^{-5}
9	99.86	87.48	10^{-4}	99.23	75.11	10^{-4}	98.06	66.22	10^{-4}	99.27	76.27	10^{-5}
10	99.84	86.66	10^{-4}	99.15	73.73	10^{-4}	97.86	64.43	10^{-4}	99.20	74.97	10^{-5}
11				99.06	72.43	10^{-4}	99.10	72.98	$5 \cdot 10^{-5}$	99.12	73.69	10^{-5}
12				98.80	71.12	10^{-4}	99.02	71.74	$5 \cdot 10^{-5}$	99.05	72.51	10^{-5}
13				98.70	69.91	10^{-4}	98.81	70.59	$5 \cdot 10^{-5}$	98.97	71.41	10^{-5}
14				98.43	68.74	10^{-4}	98.73	69.44	$5 \cdot 10^{-5}$	98.90	70.32	10^{-5}
15							98.64	68.34	$5 \cdot 10^{-5}$	98.83	69.29	10^{-5}
16							98.40	67.33	$5 \cdot 10^{-5}$	98.76	68.27	10^{-5}
17							98.30	66.33	$5 \cdot 10^{-5}$	98.69	67.34	10^{-5}
18							98.21	65.31	$5 \cdot 10^{-5}$	98.62	66.39	10^{-5}
19							98.12	64.33	$5 \cdot 10^{-5}$	98.56	65.50	10^{-5}
20							99.40	76.20	$2 \cdot 10^{-5}$	98.48	64.63	10^{-5}
21							99.38	75.58	$2 \cdot 10^{-5}$	98.34	63.83	10^{-5}
22							99.35	74.95	$2 \cdot 10^{-5}$	98.27	62.95	10^{-5}
23							99.28	74.37	$2 \cdot 10^{-5}$	99.31	72.61	$5 \cdot 10^{-6}$
24							99.26	73.77	$2 \cdot 10^{-5}$	99.28	72.02	$5 \cdot 10^{-6}$
25							99.19	73.21	$2 \cdot 10^{-5}$	99.26	71.43	$5 \cdot 10^{-6}$
26							99.16	72.63	$2 \cdot 10^{-5}$	99.18	70.90	$5 \cdot 10^{-6}$

Tab. 5.5.: Akzeptanzwahrscheinlichkeit in Prozent für verschiedene Kernladungszahlen Z bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken B beim DQMC- und VQMC-Verfahren. Angeben ist das jeweilige $\Delta\tau$ in a.u.

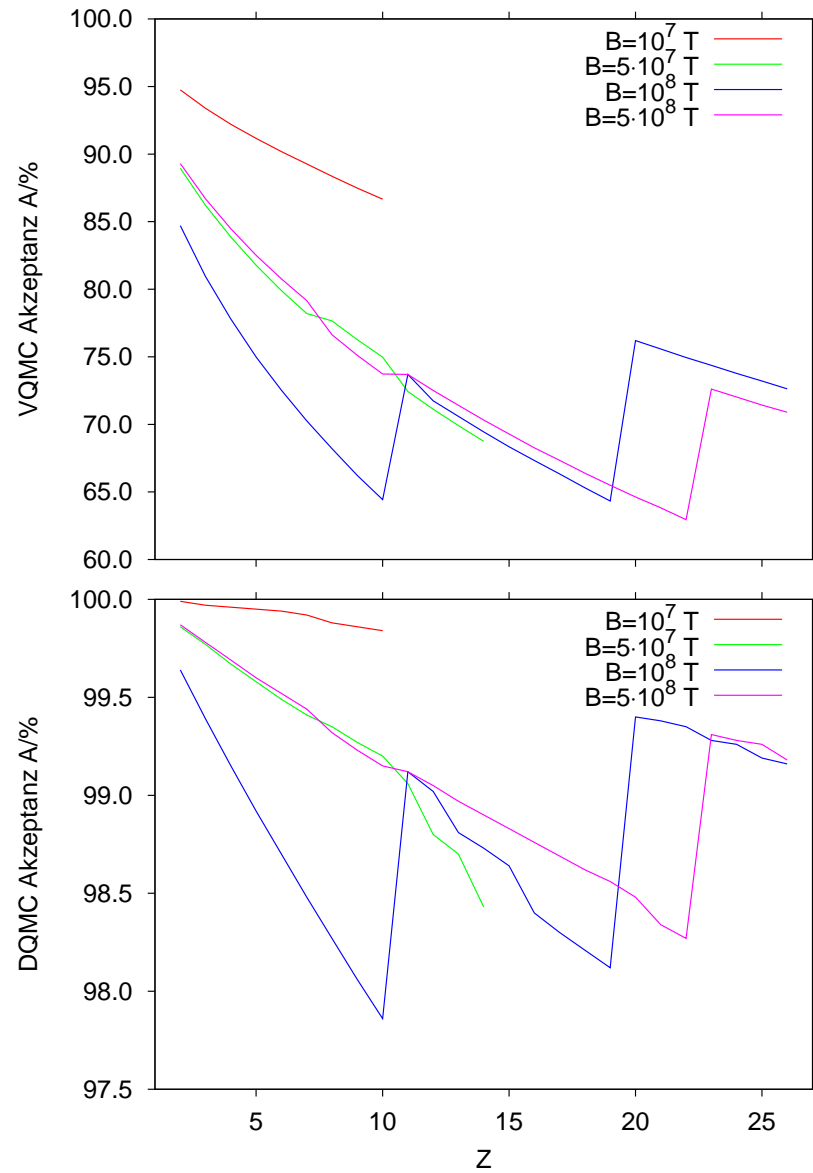


Abb. 5.73.: Akzeptanzwahrscheinlichkeit über der Kerlandungszahl Z bei verschiedenen Magnetfeldstärken B für das Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (oben) und das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (unten).

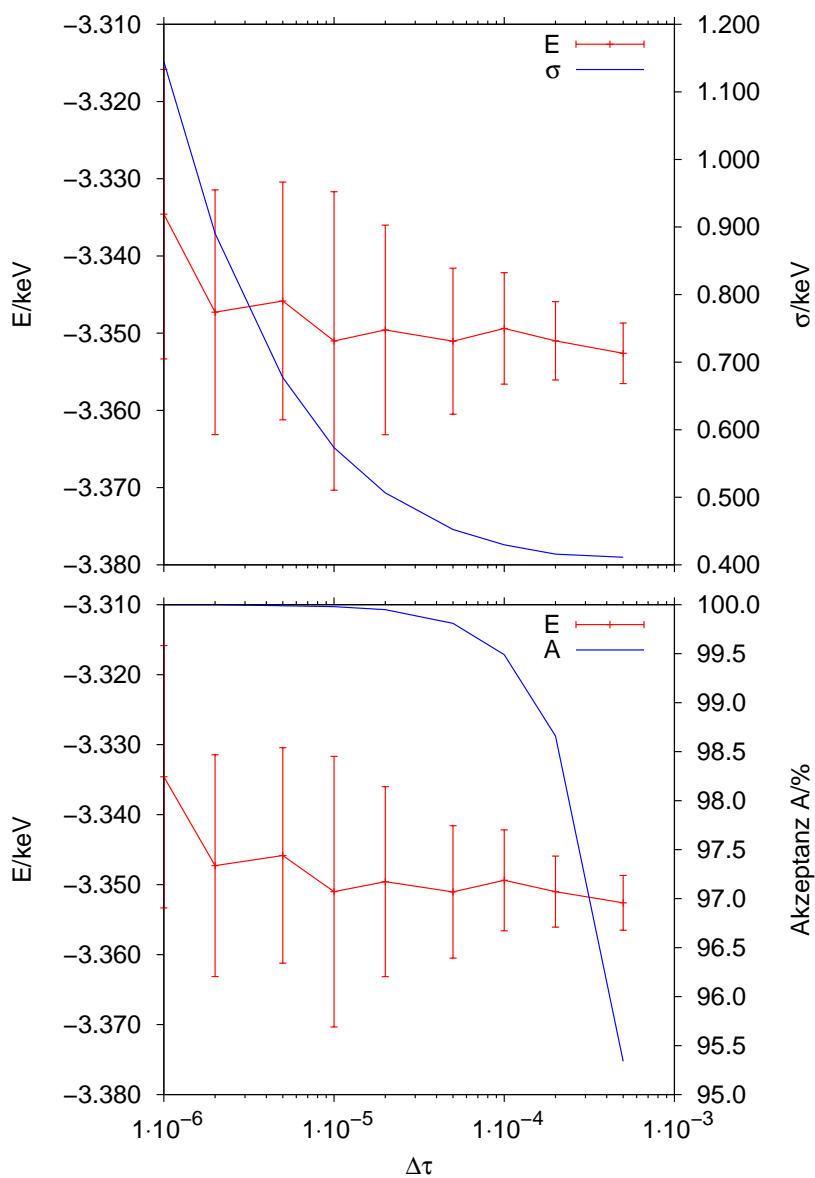


Abb. 5.74.: $\Delta\tau$ -Abhängigkeit der gemittelten Blockenergie E_0 für $Z = 6$ und $B = 5 \cdot 10^7$ T im Vergleich zur Standardabweichung σ (oben) und zur Akzeptanzwahrscheinlichkeit A (unten).

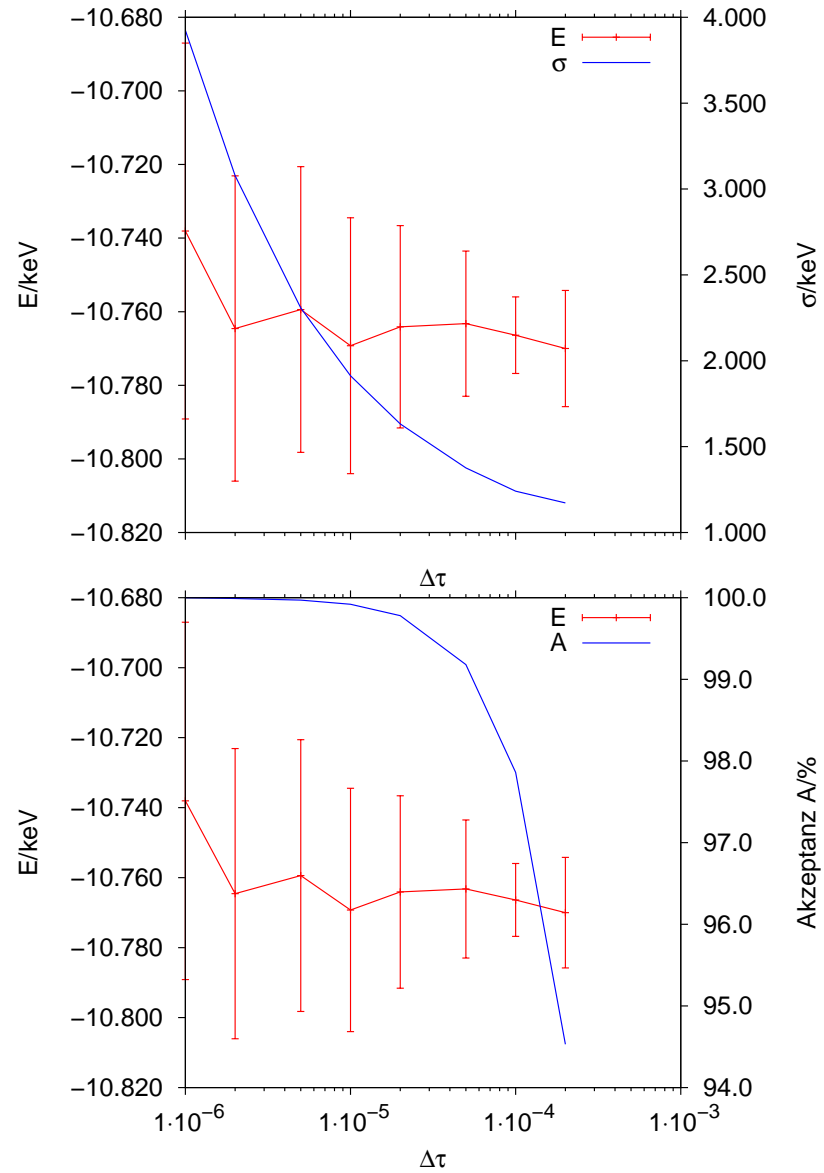


Abb. 5.75.: $\Delta\tau$ -Abhängigkeit der gemittelten Blockenergie E_0 für $Z = 10$ und $B = 10^8$ T im Vergleich zur Standardabweichung σ (oben) und zur Akzeptanzwahrscheinlichkeit A (unten).

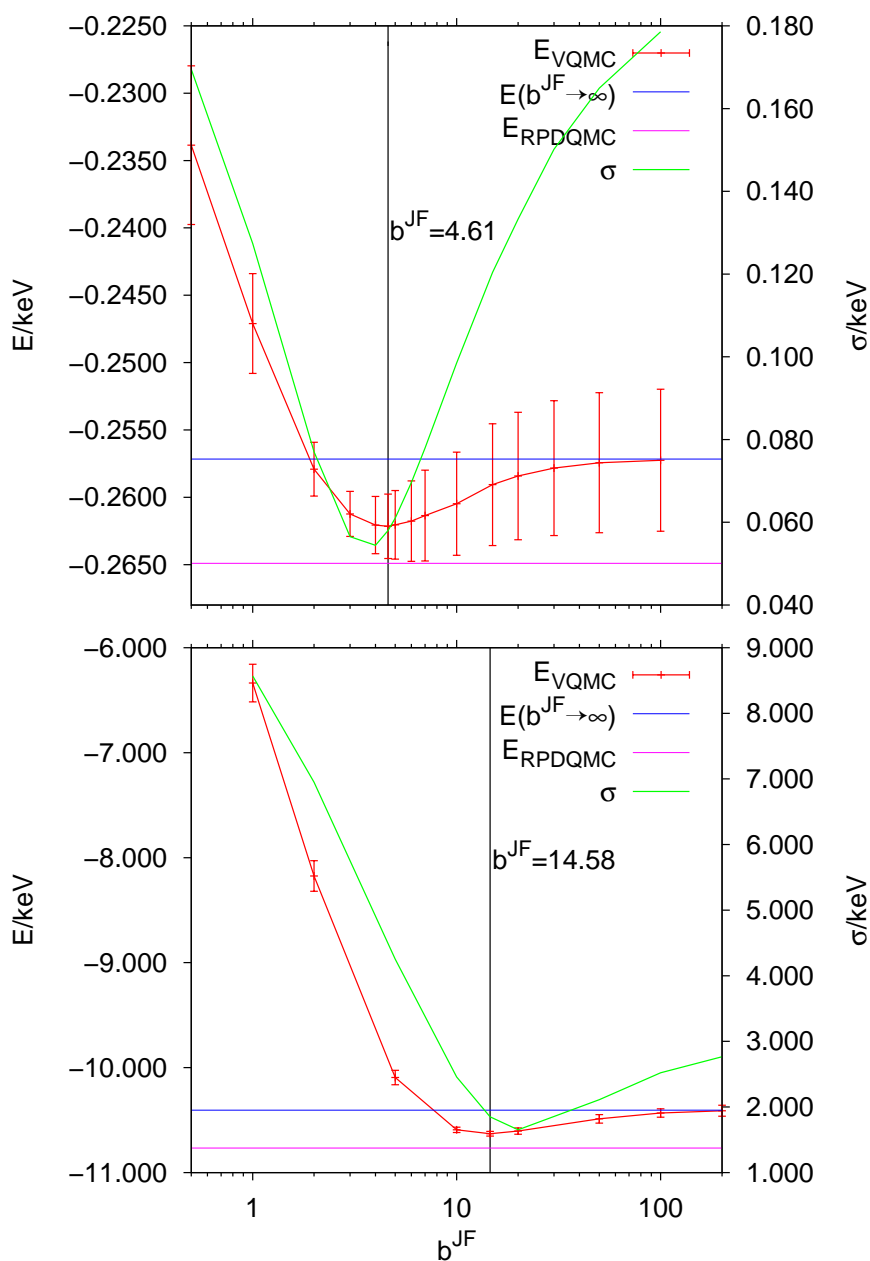


Abb. 5.76.: Grundzustandsenergie (E_{VQMC}) und die Schwankung σ der lokalen Energie beim Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren in Abhängigkeit vom Parameter b^{JF} . Oben für Helium ($Z = 2$) und einer Magnetfeldstärke von ($B = 10^7$ T), unten für Neon ($Z = 10$) und einer Magnetfeldstärke von ($B = 10^8$ T). Zum Vergleich wurde jeweils als durchgezogene Linie zum einen die Energie eingezeichnet, die sich ohne Parameter ($b^{JF} \rightarrow \infty$) ergibt (adiabatische Näherung) und zum anderen der Wert für das „released-phase“-Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Als vertikale Linie wurde der Wert für $b^{JF} = \sqrt{\beta}$ eingezeichnet.

5.3. Rechenzeit

Tabelle 5.6 gibt die benötigte Rechenzeit des Programms zur Berechnung der Ergebnisse in Sekunden des Clusters (siehe Anhang E) für die Simulation mit 500 Walkern, bestehend aus der Initialisierung (10 Blöcke je 200 Schritte), dem Variationsverfahren (100 Blöcke je 200 Schritte), dem „fixed-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (300 Blöcke je 200 Schritte) und dem „released-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (300 Blöcke je 200 Schritte) wieder. In den Spalten befinden sich die Werte für verschiedene Feldstärken. Der angegebene Wert für die Rechenzeit in Sekunden wurde mit 25 Knoten mit je zwei Prozessoren insgesamt benötigt. Damit entspricht die angegebene Rechenzeit der Zeit, die ein serieller Rechner vergleichbarer Ausstattung benötigt hätte.

Die benötigte Rechenzeit pro Atom mit der Kernladungszahl Z , die in dieser Arbeit der Elektronenzahl N entspricht, veranschaulichen die Abbildungen 5.77 bis 5.80. Da die Rechenzeit maßgeblich von der Elektronenzahl N abhängt, während die Kernladungszahl Z „nur“ multiplikativ im Coulomb-Potential eingeht, wird in diesem Abschnitt die Elektronenzahl verwendet. Damit können auch Aussagen über die Rechenzeit für entsprechende Ionen getroffen werden. Jede der Abbildungen enthält eine dem Linienverlauf angepaßte Kurve gemäß $t = pN^q$, mit den Parameter p und q . Es zeigt sich, daß sich der Linienverlauf sehr gut durch eine Potenzkurve mit der Elektronenzahl als Basis darstellen läßt. Der Exponent liegt dabei zwischen 2.5 und 3.2 und hängt von der Magnetfeldstärke ab. Im Großen und Ganzen steigt die Rechenzeit in etwa kubisch mit der Elektronenzahl N . Dies liegt im wesentlichen an der zeitaufwendigen Berechnung der Determinanten (siehe z.B. Gleichung (3.60)), deren Anzahl mit der Elektronenzahl stark zunimmt. Die Rechenzeit liegt umgerechnet zwischen einer halben Stunde für $N = 2$ bei $B = 10^7$ T und 223 Stunden für $N = 26$ bei $B = 10^8$ T.

N	$B = 10^7$ T	$B = 5 \cdot 10^7$ T	$B = 10^8$ T	$B = 5 \cdot 10^8$ T
2	2427.1	2439.5	2389.8	2361.4
3	4510.5	4249.0	4527.3	4161.3
4	9419.7	6914.7	8888.2	6284.1
5	11983.2	12922.7	11142.2	13553.5
6	18071.4	17744.5	14748.1	18230.5
7	29292.5	26598.8	21298.0	28972.5
8	30269.1	35864.5	26961.2	34982.2
9	43384.4	51520.5	39120.6	43150.8
10	69777.6	69386.4	52162.9	53821.5
11		86000.5	69851.4	66801.3
12		108802.9	96187.0	88892.5
13		122579.3	108242.1	118030.5
14		162472.5	145746.4	146309.9
15			166517.8	160217.2
16			205651.8	215186.4
17			231213.7	242485.5
18			309842.9	292252.5
19			343826.0	324740.6
20			416223.9	388365.3
21			467672.7	439742.2
22			549604.4	515361.6
23			611333.5	608759.5
24			729815.8	646225.6
25			840223.3	790371.5
26			973622.4	802349.7

Tab. 5.6.: Rechenzeit in Sekunden des Simulationsverfahrens. An der Simulation waren jeweils 25 Knoten mit zwei Prozessoren beteiligt (siehe Kapitel 4).

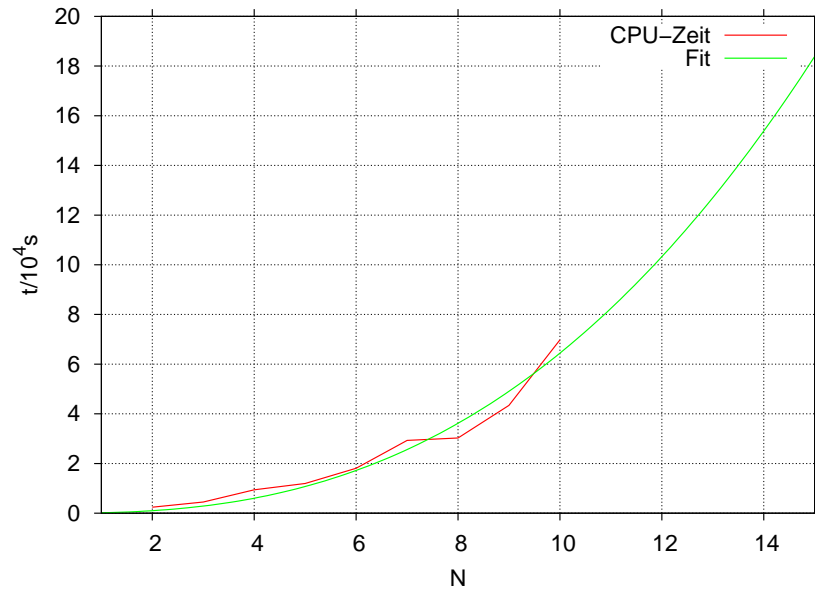


Abb. 5.77.: Rechenzeit über der Elektronenzahl N ($B = 10^7$ T). Die an den Linienverlauf angepaßte Kurve $t = pN^q$ hat die Parameter $p = 167.215$ a.u. und $q = 2.58587$.

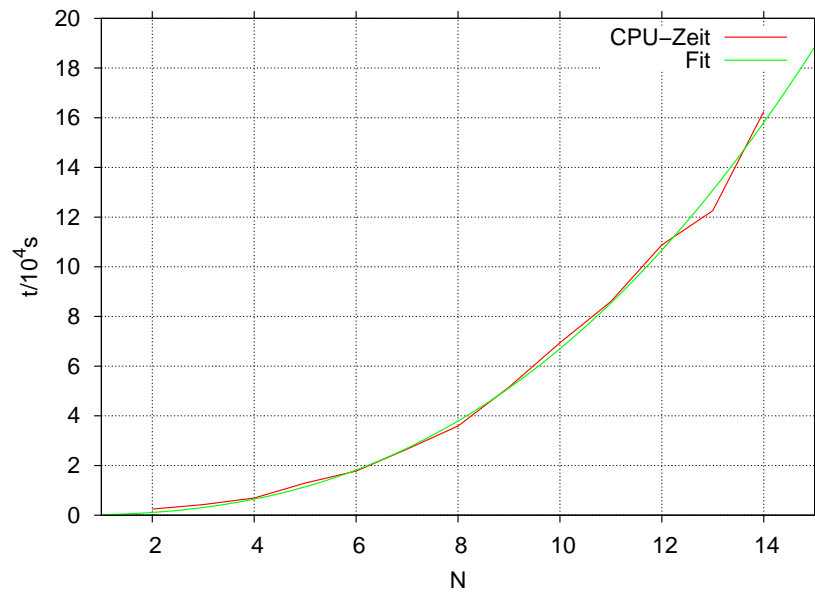


Abb. 5.78.: Rechenzeit über der Elektronenzahl N ($B = 5 \cdot 10^7$ T). Die an den Linienverlauf angepaßte Kurve $t = pN^q$ hat die Parameter $p = 188.329$ a.u. und $q = 2.55111$.

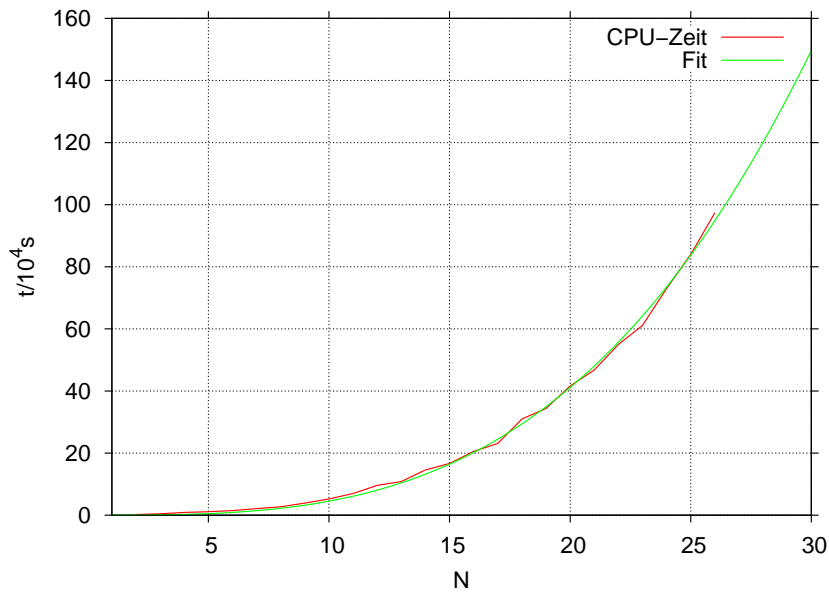


Abb. 5.79.: Rechenzeit über der Elektronenzahl N ($B = 10^8$ T). Die an den Linienverlauf angepaßte Kurve $t = pN^q$ hat die Parameter $p = 29.3782$ a.u. und $q = 3.18669$.

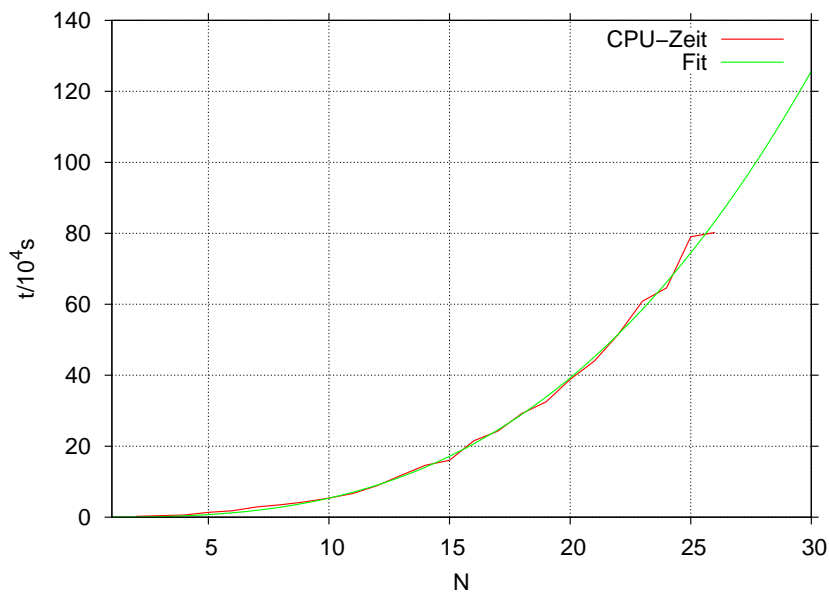


Abb. 5.80.: Rechenzeit über der Elektronenzahl N ($B = 5 \cdot 10^8$ T). Die an den Linienverlauf angepaßte Kurve $t = pN^q$ hat die Parameter $p = 72.0477$ a.u. und $q = 2.87162$.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Diese Arbeit liefert die für die Analyse elektromagnetischer Spektren von massereichen Sternen notwendigen Grundzustandsenergien. Es konnte gezeigt werden, daß sich mit dem Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren auch Problemstellungen mit größerer Kernladungszahl $Z > 2$ bei Vorliegen eines sehr starken Magnetfeldes behandeln lassen. In den Bereichen, in denen Vergleichswerte eines Verfahrens mit oberer Schranke [8, 14] bereits vorlagen, konnten diese verbessert werden. Selbstverständlich können nach diesem Verfahren weitere Werte für andere Magnetfeldstärken berechnet werden. Die Abbildung 6.1 soll das Arbeitsschema darstellen: Ausgangspunkt waren Hartree-Fock-Rechnungen in adiabatischer Näherung, die mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode und B-Spline-Interpolation gelöst wurden. Die daraus resultierende Grundzustandswellenfunktion wurde als adiabatische Führungswellenfunktion mit dem Jastrow-Faktor multipliziert und dem Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren zugeführt. Damit konnten erstmals Grundzustandsenergien in einem breiten Spektrum von unterschiedlichen Magnetfeldstärken berechnet werden. Als Näherung liegt dem Verfahren lediglich die Kurzzeitnäherung zu Grunde, deren Einfluß wegen der sehr kleinen Schrittweite als vernachlässigbar betrachtet werden darf. Zweckmäßigerweise wurden die Simulationen auf einem Rechencluster des Höchstleistungsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt.

Die Tabelle 6.1 gibt eine Gesamtübersicht der „released-phase“ DQMC-Werte und faßt damit die Ergebnisse der Tabellen 5.1 bis 5.4 der Atome $Z = N = 2 \dots 26$ für die verschiedenen Magnetfeldstärken $B = 10^7$ T bis $B = 5 \cdot 10^8$ T zusammen. Deutlich erkennbar ist die stetige, starke Absenkung der Grundzustandsenergie E_0 bei steigender Kernladungszahl Z und Magnetfeldstärke B . Der jeweilige in Klammern angegebene Wert entspricht dem statistischen Fehler der gemittelten Blockenergie. Diese Werte stellen die umfassendsten und genauesten Ergebnisse für die Grundzustandsenergie von mittelschweren Atomen bis Eisen in Neutronensternmagnetfeldern in der Literatur dar.

6.2. Ausblick

Zwangsläufig stellt sich die Frage, wie sich die gewonnenen Ergebnisse weiter verbessern lassen. Bei einem statistisch geprägten Verfahren ist eine Reduktion der statistischen Fluktuationen sicher wünschenswert. Dies könnte zum einen durch die bereits erwähnten Jastrow-Faktoren noch weiter verbessert werden. Sie berücksichtigen bis jetzt nur

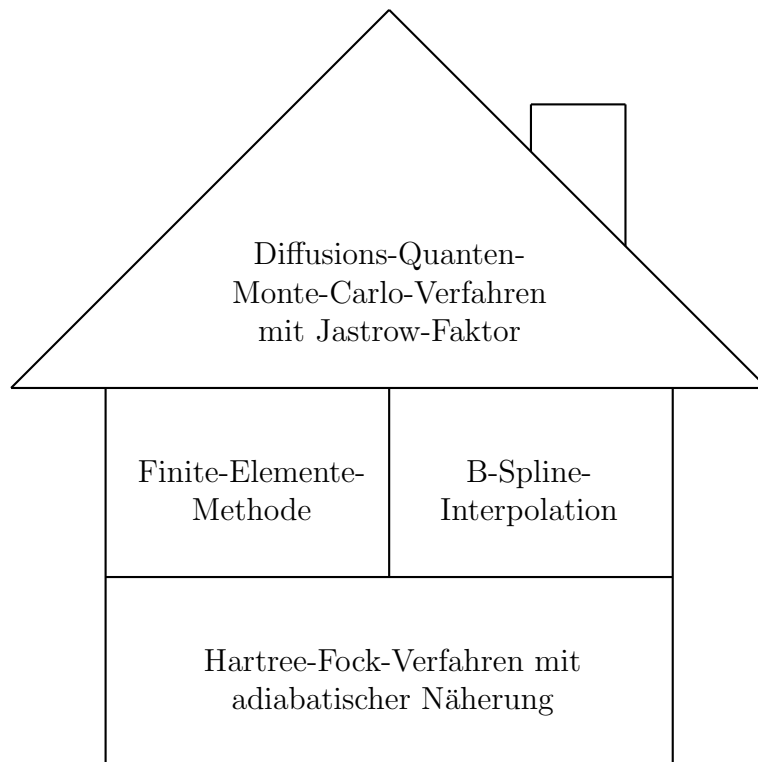


Abb. 6.1.: Prinzipieller Aufbau: Das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren baut auf das Hartree-Fock-Verfahren mit der Finite-Elemente-Methode und B-Spline-Interpolation auf. Das Hartree-Fock-Verfahren liefert die adiabatische Führungswellenfunktion, die mit dem Jastrow-Faktor multipliziert wird und als Führungswellenfunktion Eingang in das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren findet.

Z	$B = 10^7 \text{ T}$	$B = 5 \cdot 10^7 \text{ T}$	$B = 10^8 \text{ T}$	$B = 5 \cdot 10^8 \text{ T}$
2	-0.2649 (15)	-0.4626 (22)	-0.5827 (25)	-0.9664 (60)
3	-0.5421 (30)	-0.9661 (31)	-1.230 (3)	-2.103 (8)
4	-0.9029 (43)	-1.622 (5)	-2.081 (5)	-3.630 (12)
5	-1.338 (5)	-2.421 (6)	-3.122 (5)	-5.525 (16)
6	-1.847 (9)	-3.349 (7)	-4.338 (10)	-7.766 (19)
7	-2.432 (11)	-4.402 (9)	-5.714 (10)	-10.343 (25)
8	-3.100 (15)	-5.573 (12)	-7.252 (11)	-13.224 (34)
9	-3.846 (14)	-6.857 (17)	-8.938 (17)	-16.412 (32)
10	-4.675 (24)	-8.250 (25)	-10.766 (10)	-19.881 (42)
11		-9.752 (17)	-12.725 (23)	-23.635 (44)
12		-11.400 (27)	-14.827 (24)	-27.655 (45)
13		-13.163 (12)	-17.061 (6)	-31.932 (47)
14		-15.031 (34)	-19.480 (44)	-36.442 (60)
15			-22.022 (40)	-41.203 (58)
16			-24.700 (60)	-46.214 (66)
17			-27.521 (39)	-51.445 (81)
18			-30.529 (24)	-56.894 (75)
19			-33.650 (48)	-62.584 (75)
20			-36.891 (64)	-68.447 (94)
21			-40.296 (107)	-74.669 (76)
22			-43.821 (11)	-81.072 (112)
23			-47.526 (361)	-87.633 (117)
24			-51.348 (71)	-94.562 (137)
25			-55.279 (166)	-101.615 (154)
26			-59.366 (132)	-109.079 (186)

Tab. 6.1.: Grundzustandsenergie E_0 in keV in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke für verschiedene Elemente. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe des „released-phase“ Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens ermittelt. Der Wert in Klammer gibt den statistischen Fehler an.

die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Elektron-Kern-Wechselwirkung. Damit sind nur Zweiteilchenwechselwirkung berücksichtigt. Eine Erweiterung wären die Dreiteilchenwechselwirkungen, genauer die Elektron-Elektron-Kern-Wechselwirkung. Andererseits könnte die parallel zu dieser Arbeit entstehende Dissertation [6], die sich mit einer Erweiterung der longitudinalen Hartree-Fock-Rechnungen durch Berücksichtigung höherer Landau-Niveaus (Hartree-Fock-Roothaan-Methode) beschäftigt, zu einer Verbesserung der Führungswellenfunktion in Bezug auf den transversalen Freiheitsgrad führen. Auch die Berechnung von Ionen ist mit diesem Programm möglich, sofern die hierfür notwendige adiabatische Führungswellenfunktion vorliegt [25] (ein Beispiel zeigt Abbildung 6.2).

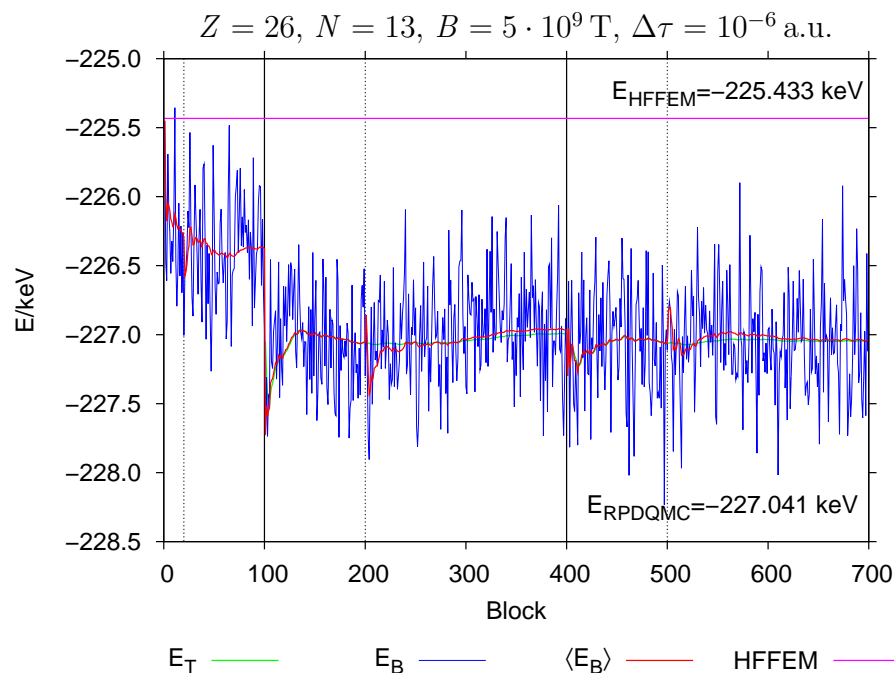


Abb. 6.2.: Beispiel für die Grundzustandsenergie eines Fe^{13+} -Ions, ermittelt mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren.

Eine Erweiterung des Verfahrens in Bezug auf die Berechnung angeregter Energiezustände wurde von Jones et al. [10] vorgeschlagen. Dabei sind explizit nicht die angeregten Energiezustände gemeint, die zugleich Grundzustand innerhalb eines Symmetrieunterraums sind. Für Helium ($Z = 2$) konnten mit diesem Ansatz bei deutlich geringeren Magnetfeldstärken bereits angeregte Zustände berechnet werden. Die Grundidee baut auf der Bildung eines Systems aus Basisfunktionen auf, die zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem führen. Es lassen sich Matrizen in Abhängigkeit der Projektionszeit angeben, deren Diagonalisierung, d.h. die Berechnung der Eigenwerte, den Grundzustand und die angeregten Energiezustände ergeben. Das Basisfunktionensystem könnte

mit Hilfe der Lösungen der adiabatischen Hartree-Fock-Gleichungen mit unterschiedlichen Quantenzahlen realisiert werden, d.h. mit mehreren Koeffizienten-Dateien. Die Projektionszeit ist die imaginäre Zeit, die zwischen zwei zu betrachtenden Verteilungen der Walker vergangen ist. Die Verteilungen können dabei mehre Schritte auseinander liegen.

Der Einbau der Jastrow-Faktoren und vor allem die Ermittlung angeregter Energiezustände durch Aufbau von Matrizen in Abhängigkeit der Projektionszeit sind Ansätze und zugleich eine Herausforderung, die sich lohnen, weiter verfolgt zu werden.

Summary

The topic of this thesis is 'Diffusion Quantum Monte Carlo simulations for many-electron atoms in neutron star magnetic fields'.

Introduction: Since the discovery of large magnetic fields ($B \approx 10^5 - 10^9$ T) in neutron stars in the late seventies [28] atoms in strong magnetic fields have become a hot topic of research [28]. Neutron stars are stellar remnants of supernovae explosions. In principle the quantitative analysis of their electromagnetic spectrum permits the determination of its parameters, e.g. surface temperature, mass, radius and magnetic field strength. From these data the internal structure and the physics of the cosmic object can be deduced. The spectroscopic investigation of these faint objects became only possible by means of large telescopes of the 10m-class (VLT, Keck) and space-based X-ray observatories (XMM, Chandra).

Hydrogen and helium in very strong magnetic fields were already examined extensively in the past [28]. By contrast reliable data for the higher elements are still missing. It is assumed that the atmosphere of neutron stars consists of atoms and ions created during the lifetime of the star. In this regard all elements up to a nuclear charge number of $Z = 26$ are of interest. The computation of synthetic spectra is done at the University of Tübingen in the group of K. Werner [34]. This thesis presents for the first time the possibility of treating medium- Z atoms in selected magnetic fields using the application of the Diffusion Quantum Monte Carlo method which yields the correct ground state energy.

In this thesis Schrödinger's equation is solved for many-electron atoms in very strong magnetic fields by a simulation method. On the one hand the Variational, and on the other hand the Diffusion, Quantum Monte Carlo method is used. The general idea of these two methods is described in chapter 2. The guiding wavefunction which must be carefully chosen to obtain good results is of crucial importance. Not even an educated guess leads to the goal. Chapter 3 describes how the guiding wavefunction is constructed for the unsolved problem of treating atoms up to $Z = 26$ in strong magnetic fields. The computing time increases rapidly with the number of electrons. Therefore the simulation was implemented on a computing cluster. Important information which has to be considered for parallelism is given in chapter 4. In chapter 5 the results are compared with other methods by means of tables and diagrams. This chapter considers, additionally, the error estimate and the computing time. Chapter 6 follows which gives a summary of this thesis and an outlook. Further thoughts on the solution of the questions pointed out in the outlook are given. The appendix contains general information about

conventions and detailed transformations of several equations. Utmost importance is attached to practical implementation. The complete printout of the source code of the used program would not be helpful. However, detailed flowcharts (Nassi-Shneiderman diagrams [22]) and listings are shown at different places to provide the reader with a deeper understanding of the simulation method.

This thesis is a part of the project A15 “Numerical Methods for Many-Electron Atoms in Neutron Star Magnetic Fields” in the context of the “Sonderforschungsbereich” 382 “Procedures and Algorithms for the Simulation of Physical Processes on High-Performance Computers” - a joint project of the Universities of Tübingen and Stuttgart.

Quantum Monte Carlo Method: The aim was to obtain as accurately as possible the ground state energy E_0 of the many body Schrödinger equation with the Hamiltonian:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2}_{\text{kinetic energy}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Coulomb interaction}} - \underbrace{Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|}}_{\text{Coulomb potential}}. \quad (1)$$

A statistical approach is given by Quantum Monte Carlo simulations. The technique is based on walkers moving in $3N$ -dimensional space. N stands for the number of electrons of the atom considered and for the neutral atoms treated here is equal to the atomic number Z . The chapter starts with basics of the Quantum Monte Carlo method including

- the **Variational Principle** [23], providing an upper bound (see equation (2.5)) for the energy expectation value E_T of a trial function Ψ_T ,
- the **Monte Carlo Integration** [18], perfectly suitable for the high dimensional integrals used here,
- the **Importance Sampling**, increasing efficiency of the Monte Carlo integration and
- the **Metropolis Algorithm** [17], making a statement about the acceptance probability (see equation (2.22)).

The above points lead directly to the **Variational Quantum Monte Carlo method** (VQMC, see figure 2.1). This is one of the two simulation techniques used in this thesis. It yields an upper bound of the ground state energy

$$E_T = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\vec{R}) \quad (2)$$

through averaging over the so-called local energy $E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})}$. This energy is the corresponding energy for the trial function $\Psi_T(\vec{R})$ (note that from here on N stands for the number of walkers). The more important simulation technique is the **Diffusion Quantum Monte Carlo method (DQMC)**. It can in principle provide the exact ground state energy instead of only an upper bound as the variational one does. It introduces the imaginary time $\tau = it$. The general solution of the time-dependent Schrödinger equation has now an exponentially decaying behaviour (see equation (2.32)). With the progress of imaginary time the true ground state wavefunction is the one which is least damped (see equation (2.34)). By introducing an applicable energy offset E_T , it is also possible to reach a stationary behaviour. Importance sampling is introduced by multiplying the unknown ground state wavefunction by a guiding wavefunction $\Psi_G(\vec{R})$. This is done to prevent singularities caused by the Coulomb potential in the simulation and leads to a new function $f(\vec{R}, \tau) = \Psi_G(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$ and the most important equation of the DQMC method:

$$\underbrace{-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau)}_{\text{diffusion term}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot [\vec{F}(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)]}_{\text{drift term}} - \underbrace{S(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)}_{\text{source term}} = -\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau}. \quad (3)$$

In equation (3) $\vec{F}(\vec{R})$ is the quantum force:

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}. \quad (4)$$

The term $S(\vec{R})$ is a source term, given by

$$S(\vec{R}) = E_T - E_L(\vec{R}). \quad (5)$$

The energy E_L therein contained is the local energy already mentioned:

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}. \quad (6)$$

Since this equation looks like a diffusion equation, the technique is called DQMC. This equation can also be written in integral form (see equation (2.45)) and is solved using a Green's function (see equation (2.49)) in short-time approximation. The Green's function factorises for short imaginary time steps in a branching \tilde{G}_B and a diffusion-/drift part \tilde{G}_D

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = e^{-\Delta\tau[E_L(\vec{R}') - E_T]} \quad (7)$$

$$\tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = \frac{1}{(2\pi\Delta\tau)^{3N/2}} e^{-(\vec{R}' - \vec{R} - \Delta\tau\vec{F}(\vec{R}))^2/2\Delta\tau}. \quad (8)$$

The acceptance probability is given by equation (2.55). Due to the presence of an external magnetic field, the ground state wavefunction will be complex-valued, just as the local energy. To overcome the fixed-phase approximation [1] and also to ensure that the simulation takes place in real space, the phase factor can be considered as a further weight of the branching term (see equation (2.68)). The phase factor $\varphi(\vec{R}', \Delta\tau) = e^{i\Delta\tau \text{Im } E_L(\vec{R}'')}$ is a complex weight factor Υ (see equation (2.69)) and is multiplied by the local energy to calculate the statistical average. This technique is called released-phase DQMC [10]. The ground state energy is given by:

$$E_0 = \frac{1}{b_{\max} - b_s + 1} \sum_{b=b_s}^{b_{\max}} \frac{1}{s_{\max}} \sum_{s=1}^{s_{\max}} \frac{\sum_{j=1}^{j_{\max}} E_L^j(\vec{R}') \cdot \Upsilon^j(s)}{\sum_{j=1}^{j_{\max}} \Upsilon^j(s)}. \quad (9)$$

The realisation of the computer algorithm is displayed in a Nassi-Shneiderman diagram in figure 1.

Guiding Wavefunction: The Hamiltonian of a many-electron atom in an external magnetic field reads:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - i\beta \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \frac{\beta^2(x_i^2 + y_i^2)}{2} + \beta \hat{\sigma}_{z_i} - \frac{Z}{|\vec{r}_i|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (10)$$

with $\vec{B} = B\vec{e}_z$, $\beta = B/B_0$ and $B_0 = \frac{2\alpha^2 m_e^2 c^2}{e\hbar} \cong 4.7 \cdot 10^5 \text{ T}$, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$. It is employed an ansatz for the guiding wavefunction Ψ_G as a product of a guiding wavefunction Ψ^{ad} determined by adiabatic approximation and the Jastrow factor Ψ^{JF} . The adiabatic guiding wavefunction Ψ^{ad} itself is based on an approach with a Slater determinant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (11)$$

composed of single-particle wavefunctions ψ_i . Those single-particle wavefunctions are assumed as products of a z -dependent, not yet known wavefunction $P_{\nu m}(z)$ of the longitudinal Coulomb excitation along the z axis (ν stands for the number of nodes), a ρ and φ dependent Landau state $\Phi_{nm}(\rho, \varphi)$ with the energy levels $E_n = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$, with $n = 0, 1, 2, \dots$ and projection of the angular momentum m ($m = 0, -1, -2, \dots$) on the z axis, and a spinor state $\chi(\bar{s})$:

$$\psi_i(\vec{r}, \bar{s}) = \psi_{\nu nm}(z, \rho, \varphi, \bar{s}) = P_{\nu m}(z) \cdot \Phi_{nm}(\rho, \varphi) \cdot \chi(\bar{s}). \quad (12)$$

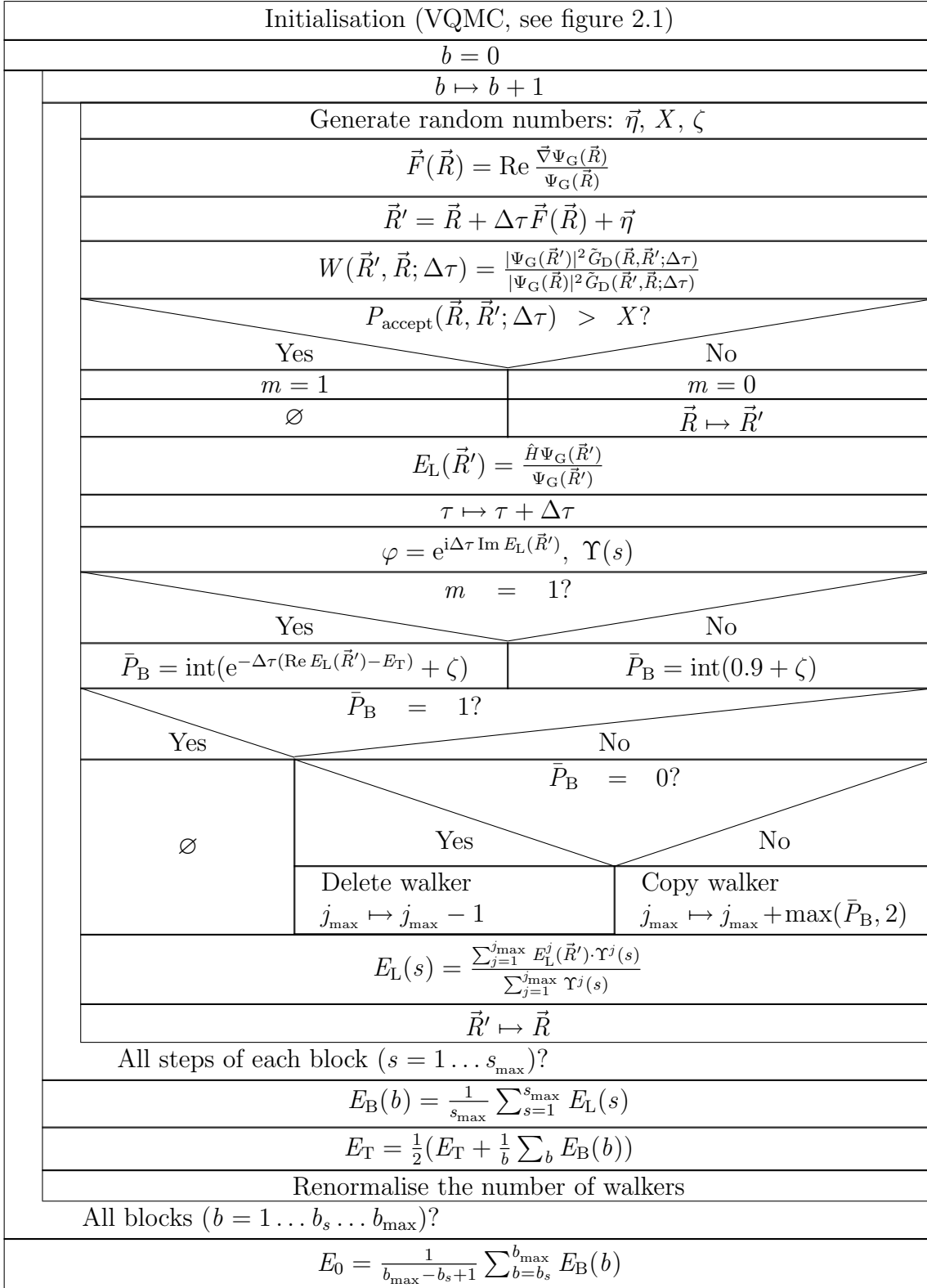


Figure 1.: Nassi-Shneiderman diagram of the DQMC method.

Because of the huge magnetic fields $B \sim 10^8$ T, the Landau excitation energy is of the magnitude ~ 10 keV. For the atomic ground state it is therefore adequate to restrict the wavefunction only to the lowest Landau level $n = 0$. At this level all spins are aligned anti-parallel to the external magnetic field. The single-particle wavefunctions $P_{\nu m}(z)$ are the results of solving the Hartree-Fock equations in adiabatic approximation (see equation (3.15)), formulated as an equivalent variational problem (see equation (3.22)) [26]. In doing so B-spline interpolation [30] and the finite element method [14] is used. In listing 3.1 an example for an input file for calculating the wavefunction $P_{\nu m}(z)$ is given. Figure 3.4 shows the single-particle wavefunctions in adiabatic approximation for helium, and figures 3.6 and 3.7 those for iron. Finally it is not only possible to calculate the wavefunction $P_{\nu m}(z)$ at any position, but it is also possible to calculate their derivatives which are required for the quantum force (see equation (3.44), (3.48) and (3.49)) and the local energy (see equation (3.59) and (3.60)). The Landau states

$$\Phi_{0m}(\rho, \varphi) = \mathcal{N} e^{im\varphi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\beta}{2}\rho^2} \quad (13)$$

are given analytically. The evaluation of the spin function is simple because of the alignment of all spins leading to a lowering in energy $E_S = \sum_{i=1}^N \beta \hat{\sigma}_{z_i} = -N\beta$. This thesis considers both the electron-electron as well as the electron-core interaction within a Jastrow factor ($\Psi^{\text{JF}} = e^{-u}$, with the Padé-Jastrow function [33] u). The cusp condition [13] configures the parameter a^{JF} , an estimate (see equation (3.69) and (3.70)) for the parameter b^{JF} is given by the comparison of the diamagnetic energy part (see equation (3.38)) and the energy of the lowest Landau level (see equation (3.55)). The Padé-Jastrow function for a many-electron system is given by

$$u = -\frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{r_{ij}}{1 + b^{\text{JF}} r_{ij}} + Z \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{(1 + b^{\text{JF}} r_i)}. \quad (14)$$

By using the product rule the additional terms of the local energy and quantum force are given by equation (3.74) and (3.75). Therefore there is no practical limitation in the application of the guiding wavefunction to medium or heavy atoms.

Parallelisation: Parallelisation is done on a computer cluster. If the program contains parts which can run independently, the usage is more efficient. Chapter 2 presents the Quantum Monte Carlo method as being predestined for parallelisation. Instead of sampling, e.g., 500 walkers on one machine, it is also possible to sample 25 walkers on 20 networked machines. Because of the implementation of parallelisation, the program running on all machines is always the same but processes different data. This means that the random number generator has to be initialised on each machine differently (see equation (4.1)). This chapter explains some used MPI (Message Passing Interface) routines. It also includes a listing 4.2 for redistribution the walkers inside the cluster's

machines for an equal load. Because of branching the number of walkers varies. The example output of the program is described and given in listing 4.3. The chapter ends with some special hints as to the capacity of the used cluster of the HLRS (appendix E).

Comparison with other Methods: The results of the Variational and Diffusion Quantum Monte Carlo simulation are compared by means of tables and diagrams. The ground state energy E_0 was determined for a constant external magnetic field, and decreases with nuclear charge number Z . There is a correlation between tables and diagrams which are arranged in order of the magnetic field strength B :

- $B = 10^7$ T: Table 5.1 (page 68), figures 5.1 up to 5.9 (page 71 up to 75)
- $B = 5 \cdot 10^7$ T: Table 5.2 (page 68), figures 5.10 up to 5.22 (page 75 up to 81)
- $B = 10^8$ T: Table 5.3 (page 69), figures 5.23 up to 5.47 (page 82 up to 94)
- $B = 5 \cdot 10^8$ T: Table 5.4 (page 70), figures 5.48 up to 5.72 (page 94 up to 106)

For clarity, the last column of each table contains the appropriate figure number. Both tables and diagrams include values of other methods for a direct comparison:

- **Hartree-Fock** in adiabatic approximation with **Finite Elements Method** and **B-spline interpolation** (HFFEM [14])
- **2 Dimensional Hartree-Fock** (2DHF [8])
- **Multi Configurational Perturbative Hybrid Hartree Hartree-Fock** (MCPH³ [21])
- **Density Functional** calculations (DF [11]).

The figures 5.1 up to 5.72 show the evolution of the trial energy E_T , the block energy E_B and the average of the block energy $\langle E_B \rangle$ plotted as a function of the number of the block. The variable `block` is counted from 1 to 700 only for these figures, although each part simulation starts internally with $b = 1$ and ends with $b = b_{\max}$. The figures are therefore partitioned in three areas marked by a vertical solid line. This line represents the last block of the previous simulation. Each of these three areas is further separated in two parts marked by a vertical dashed line dividing the part which does not count to statistics ($b = b_s - 1$) but is retained for achieving the dynamic equilibration. The first 100 blocks refer to **Variational Quantum Monte Carlo** simulation (VQMC), the blocks 101 up to 400 refer to **fixed-phase Diffusion Quantum Monte Carlo** simulation (FPDQMC) and the blocks 401 up to 700 refer to **released-phase Diffusion Quantum Monte Carlo** simulation (RPDQMC). Each block contains 200 steps. The HFFEM calculations not only provide the ground state energy but also the adiabatic guiding wavefunction Ψ_G^{ad} , which is afterwards multiplied by the Jastrow factor to obtain the input guiding wavefunction of the DQMC simulation. The free parameter b^{JF} of the

Jastrow factor was chosen in accordance with the estimate corresponding to equation (3.70) and figure 5.76 in section 5.2.2. A horizontal solid line is printed in the figure if other methods provide a comparable value. The quoted energy value in the caption of each figure is the RPDQMC ground state energy value; the error gives the variation of the block energy E_B according to equation (4.3). This chapter also states the dependence of $\Delta\tau$ (see figures 5.74 and 5.75) and b^{JF} (see figure 5.76). It is observable that ground state energy increases slightly for smaller $\Delta\tau$ but the statistical error increases too. The implementation shows that $\Delta\tau$ may not be chosen arbitrarily small. Regarding the acceptance probability it can be said that a great acceptance probability leads to a large standard deviation, and a small one to instabilities. Therefore $\Delta\tau$ is chosen in such a way that the acceptance probability does not sink below 98% . The figures for the Jastrow parameter b^{JF} show a very good agreement with equation (3.70); it is not advisable to choose a smaller b^{JF} . Therefore the DQMC method $b^{JF} = \sqrt{\beta}$ is set. The chapter closes with a view on computing time (see figures 5.77 up to 5.80) increasing on the whole with the cube of the number of electrons N .

Conclusion and outlook: It is obvious that the Diffusion Quantum Monte Carlo method can also treat problems with greater atomic number than $Z = 2$ in the presence of an external magnetic field. In regions where values for comparison are available for an upper bound [8, 14] these values can be improved. Of course this method can also calculate ground state energies for other magnetic fields and for *ions*. This is done in an ongoing diploma thesis [25]; as a foretaste, for Fe^{13+} results are given in figure 6.2. Figure 6.1 shows the scheme of this program. Only the short-time approximation is applied but the influence can be neglected because of the tiny steps in $\Delta\tau$. Table 6.1 gives an overview of the released-phase DQMC values. These values are the most comprehensive and accurate ground state energies of medium- Z atoms up to iron ($Z = 26$) in neutron star magnetic fields presented in literature.

An extension of the Quantum Monte Carlo method to calculate excited states was proposed by Jones et al. [10]. Note that it is always possible to extract one excited state by choosing a guiding wavefunction perpendicular to the true ground state. This is the ground state within a sub-space. But in this context they are not to be understood as the excited states. In the past excited states for helium ($Z = 2$) could be calculated in low magnetic fields by means of this approach. The idea of the method is to create a basis set of functions and to formulate a generalised eigenvalue problem. The diagonalisation of these matrices as a function of projection time leads to the ground state and some excited states simultaneously. The numbers of excited states are given by the number of basis functions minus one. These basis functions can be realised by several input files for the HFFEM calculations by using different quantum numbers. This idea offers the opportunity of obtaining highly accurately calculated excited states of heavy atoms or ions in strong magnetic fields.

A. Atomare Einheiten

Atomare Einheiten [20] (atomic units: a.u.) werden in der Atomphysik benutzt. Dabei werden folgende Größen

Masse	Ruhemasse des Elektrons m_e	$m_e = 9.1093826(16) \cdot 10^{-31}$ kg
Ladung	Elementarladung e	$e = 1.60217653(14) \cdot 10^{-19}$ C
Drehimpuls	Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$\hbar = 1.05457168(18) \cdot 10^{-34}$ Js

formal auf Eins ($e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$) gesetzt. Dies hat zur Folge, daß die Ergebnisse, berechnet in atomaren Einheiten

Länge	Bohrscher Radius $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$a_0 = 0.5291772108(18) \cdot 10^{-10}$ m
Energie	Hartree-Energie $1 \text{ H} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$E_{\text{H}} = 27,211384523$ eV
magn. Flußdichte	$B_0 = 2 \frac{\hbar}{ea_0}$	$B_0 = 4.70 \cdot 10^5$ T

entsprechend mit ihrer Grundeinheit multipliziert werden müssen, um sie in SI-Einheiten (Standard International: SI) zu erhalten. Beispiel für die Energie:

$$E_{\text{SI}} = E_{\text{a.u.}} \cdot E_{\text{H}} . \quad (\text{A.1})$$

Die Gleichungen der Atomphysik lassen sich einfach in atomare Einheiten umschreiben, in dem $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ gesetzt wird.

Beispiel Hamilton-Operator \hat{H} eines Atom mit Kernladung Z :

In SI-Einheiten:

$$\hat{H}_{\text{SI}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|} . \quad (\text{A.2})$$

In atomaren Einheiten:

$$\hat{H}_{\text{a.u.}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i|} . \quad (\text{A.3})$$

B. Herleitung der Diffusionsgleichung

Ausgangspunkt ist die Gleichung (2.37):

$$\frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \Psi(\vec{R}, \tau) + [E_T - V(\vec{R})] \Psi(\vec{R}, \tau) = \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} . \quad (\text{B.1})$$

Mit der Einführung von „Importance Sampling“ $f(\vec{R}, \tau) = \Psi_G(\vec{R}) \Psi(\vec{R}, \tau)$ ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \left(\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\Psi_G(\vec{R})} \right) + [E_T + V(\vec{R})] \frac{f(\vec{R}, \tau)}{\Psi_G(\vec{R})} = \frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} \frac{1}{\Psi_G(\vec{R})} . \quad (\text{B.2})$$

Multiplikation von links mit Ψ_G :

$$\frac{1}{2} \Psi_G(\vec{R}) \vec{\nabla}^2 \left(\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\Psi_G(\vec{R})} \right) + [E_T + V(\vec{R})] f(\vec{R}, \tau) = \frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} . \quad (\text{B.3})$$

Unter Ausnutzung der Beziehung

$$v \vec{\nabla}^2 \left(\frac{u}{v} \right) = \vec{\nabla}^2 u - \frac{u}{v} \vec{\nabla}^2 v + \frac{2}{v} \left(\frac{u}{v} \vec{\nabla} v - \vec{\nabla} u \right) \cdot \vec{\nabla} v \quad (\text{B.4})$$

folgt

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau) - \frac{1}{2} \frac{\vec{\nabla}^2 \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} f(\vec{R}, \tau) \\ & + \underbrace{\frac{1}{\Psi_G(\vec{R})} \left(\frac{f(\vec{R}, \tau)}{\Psi_G(\vec{R})} \vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R}) - \vec{\nabla} f(\vec{R}, \tau) \right) \cdot \vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R})}_{\frac{1}{\Psi_G(\vec{R})} (\vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R})) f(\vec{R}, \tau) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} f(\vec{R}, \tau) \right)} \\ & + [E_T - V(\vec{R})] f(\vec{R}, \tau) = \frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} . \quad (\text{B.5}) \end{aligned}$$

B. Herleitung der Diffusionsgleichung

Einführung der lokalen Energie $E_L(\vec{R})$ und Quantenkraft $\vec{F}(\vec{R})$

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau) + \underbrace{\left[\frac{1}{2} \frac{\vec{\nabla}^2 \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} - V(\vec{R}) \right]}_{-\frac{\hbar \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} = -E_L(\vec{R})} f(\vec{R}, \tau) + E_T f(\vec{R}, \tau) - \vec{\nabla} \cdot \left(\underbrace{\frac{\vec{\nabla} \Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}}_{\vec{F}(\vec{R})} f(\vec{R}, \tau) \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} f(\vec{R}, \tau) \quad (\text{B.6})$$

ergibt schließlich mit $S(\vec{R}) = E_T - E_L(\vec{R})$

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau) + \vec{\nabla} \cdot [\vec{F}(\vec{R}) f(\vec{R}, \tau)] - S(\vec{R}) f(\vec{R}, \tau) = -\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} . \quad (\text{B.7})$$

C. Lösung der Diffusionsgleichung mittels Greenscher Funktion

Ausgangspunkt ist die Gleichung (2.41):

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 f(\vec{R}, \tau) + \vec{\nabla}_{\vec{R}} \cdot [\vec{F}(\vec{R})f(\vec{R}, \tau)] - S(\vec{R})f(\vec{R}, \tau) = -\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau}, \quad (\text{C.1})$$

mit

$$S(\vec{R}) = E_T - E_L(\vec{R}) \quad (\text{C.2})$$

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})} \quad (\text{C.3})$$

$$\vec{F}(\vec{R}) = \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Psi_G(\vec{R})}{\Psi_G(\vec{R})}. \quad (\text{C.4})$$

Zur Lösung wird folgende Annahme getätigt:

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}} \cdot \vec{F}(\vec{R}) = 0, \quad (\text{C.5})$$

d.h. die Quantenkraft ist konstant in einer lokalen Umgebung von \vec{R} .
Integrale Darstellung von Gleichung (C.1)

$$f(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = \int d\vec{R} \tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) f(\vec{R}, \tau), \quad (\text{C.6})$$

mit der Lösung in Kurzzeitnäherung:

$$\tilde{G}(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) \stackrel{\Delta\tau \text{ klein}}{\approx} e^{[E_T - E_L(\vec{R}')] \Delta\tau} \cdot \langle \vec{R}' | e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \Delta\tau \vec{F}(\vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{R}}} | \vec{R} \rangle \quad (\text{C.7})$$

$$= \tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) \cdot \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau). \quad (\text{C.8})$$

Die Greensche Funktion faktorisiert in einen Verzweigungsanteil

$$\tilde{G}_B(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) = e^{[E_T - E_L(\vec{R}')] \Delta\tau} \quad (\text{C.9})$$

C. Lösung der Diffusionsgleichung mittels Greenscher Funktion

und einen Diffusionsanteil $\tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau)$:

$$\begin{aligned}
 \tilde{G}_D(\vec{R}', \vec{R}; \Delta\tau) &= \langle \vec{R}' | e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \Delta\tau \vec{F}(\vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{R}}} | \vec{R} \rangle \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int d^{3N} \vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \vec{k}^2 - i\Delta\tau \vec{F}(\vec{R}) \vec{k}} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int d^{3N} \vec{k} e^{-\frac{\Delta\tau}{2} [\vec{k} + \frac{i}{\Delta\tau} (\vec{R} - \vec{R}' + \Delta\tau \vec{F}(\vec{R}))]^2 - \frac{1}{2\Delta\tau} (\vec{R} - \vec{R}' + \Delta\tau \vec{F}(\vec{R}))^2} \\
 &= \frac{1}{(2\pi\Delta\tau)^{3N/2}} e^{-\frac{1}{2\Delta\tau} (\vec{R}' - \vec{R} - \Delta\tau \vec{F}(\vec{R}))^2} .
 \end{aligned} \tag{C.10}$$

D. Quantenkraft bei komplexer Führungswellenfunktion

Es soll an dieser Stelle die Relation von Gleichung (2.63) gezeigt werden:

$$\vec{F} = \operatorname{Re} \left(\frac{\vec{\nabla} \Psi}{\Psi} \right) = \frac{\vec{\nabla} |\Psi|}{|\Psi|}, \quad (\text{D.1})$$

wobei $\Psi = \Psi_R + i\Psi_I$ ist.

$$\vec{F} = \operatorname{Re} \left(\frac{\vec{\nabla} \Psi}{\Psi} \right) = \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{\nabla} \Psi}{\Psi} + \frac{\vec{\nabla} \Psi^*}{\Psi^*} \right] \quad (\text{D.2})$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{\Psi^* \vec{\nabla} \Psi + \Psi \vec{\nabla} \Psi^*}{\Psi \Psi^*} \right] \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{(\Psi_R - i\Psi_I) \vec{\nabla} (\Psi_R + i\Psi_I) + (\Psi_R + i\Psi_I) \vec{\nabla} (\Psi_R - i\Psi_I)}{|\Psi|^2} \right] \quad (\text{D.4})$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{2\Psi_R \vec{\nabla} \Psi_R + 2\Psi_I \vec{\nabla} \Psi_I}{|\Psi|} \right] \cdot \frac{1}{|\Psi|} \quad (\text{D.5})$$

$$= \vec{\nabla} \sqrt{\Psi_R^2 + \Psi_I^2} \cdot \frac{1}{|\Psi|} \quad (\text{D.6})$$

$$= \frac{\vec{\nabla} |\Psi|}{|\Psi|}. \quad (\text{D.7})$$

Der Vorteil bei der Programmierung ist offensichtlich: Statt der aufwendigen Betragsbildung mit anschließender Differentiation reicht die Realteilbildung des Quotienten aus.

E. Rechencluster

Alle Berechnungen bzw. Simulationen wurden auf dem im Jahre 2005 installierten cacau-Cluster (<http://www.hlrs.de/hw-access/platforms/cacau/>), zu sehen in Abbildung E.1 des Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS, <http://www.hlrs.de/>) durchgeführt.



Abb. E.1.: cacau-Rechencluster (Foto: Bernd Krischok, HLRS)

Zur Vergleichbarkeit der Rechenzeit sollen an dieser Stelle die Eckdaten dieses Clusters angegeben werden:

- Zugangsrechner: 2fach NEC Express5800/120Rg-2 Server mit 6 GByte Hauptspeicher.
- Anzahl der Knoten: 204.
- Prozessoren pro Knoten: 2 Intel Xeon EMT64T 3.2 GHz.
- Speicher pro Knoten: 1 oder 2 GByte.

E. Rechencluster

- Festplatte: 1.2 TByte verteilter Festplattenarbeitspeicher (204·58 GByte), 1 TByte gemeinsames Heimat-Verzeichnis.
- Spitzenleistung: 2.6 TFlop/s.
- Einfache Geschwindigkeit zwischen den Knoten: 10 GBit/s Infiniband.
- Betriebssystem: Tao Linux release 1 (Mooch Update 2).
- NEC HPC Linux Softwarepaket.
- Intel Kompiler.
- Voltaire MPI.

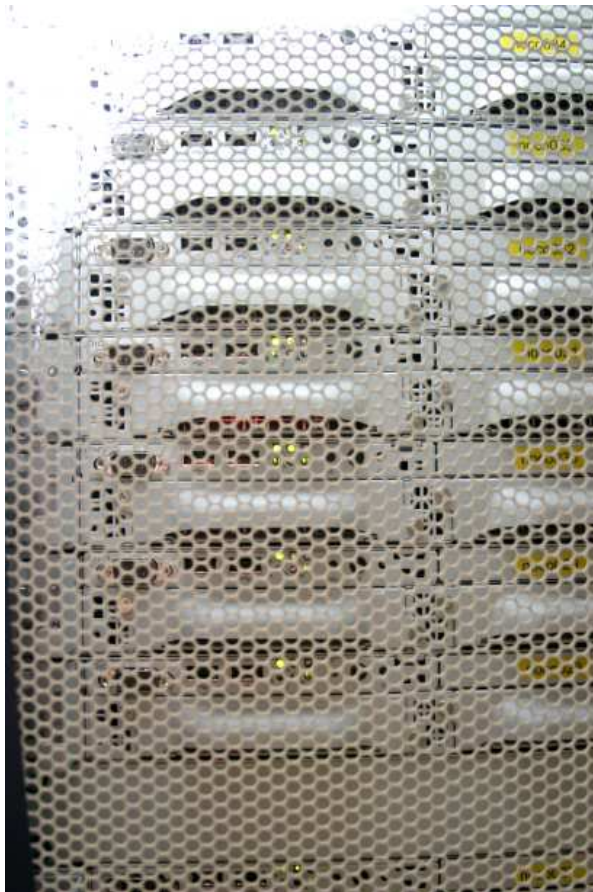


Abb. E.2.: Detailausschnitt cacau-Rechencluster (Foto: Bernd Krischok, HLRS)

Im Detailausschnitt des cacau-Rechenclusters in Abbildung E.2 sind hinter dem Lochblech (Abdeckung) die einzelnen Knoten zu erkennen.

Literaturverzeichnis

- [1] BOLTON, F.: Fixed-phase quantum Monte Carlo method applied to interacting electrons in a quantum dot. In: *Phys. Rev. B* 54 (1995)
- [2] CANUTO, V. ; VENTURA, J.: Quantizing Magnetic Fields in Astrophysics. In: *Fundamentals of Cosmic Physics* 2 (1977)
- [3] CEPERLEY, D. M. ; BERNAU, B.: The calculation of excited state properties with quantum Monte Carlo. In: *J. Chem. Phys.* 89 (1988)
- [4] DE BOOR, C.: Package for Calculating with B-Splines. In: *SIAM J. Numer. Anal.* 14 (1977)
- [5] DE BOOR, C.: *A practical guide to splines*. Springer-Verlag, 1978
- [6] ENGEL, D.: *Numerische Methoden für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern*, Universität Stuttgart, Diss., 2007, in Bearbeitung
- [7] HAMMOND, B. L. ; LESTER, JR., W. A. ; REYNOLDS, P. J.: *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific, 1994
- [8] IVANOV, M. V. ; SCHMELCHER, P.: Ground states of H, He, ..., Ne, and their singly positive ions in strong magnetic fields: The high-field regime. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), S. 022505
- [9] JAMES, A. J.: *Solving the Many Electron Problem with Quantum Monte-Carlo Methods*, University of London, Diss., 1995
- [10] JONES, M. D. ; ORTIZ, Gerardo ; CEPERLEY, D. M.: Released-phase quantum Monte Carlo method. In: *Phys. Rev. E* 55 (1997)
- [11] JONES, P. B.: Density functional calculations of the ground-state energies of atoms and infinite linear molecules in very strong magnetic fields. In: *Mon. Not. R. astr. Soc.* 216 (1985), S. 503
- [12] KALOS, M. H. ; LEVESQUE, D. ; VERLET, L.: Helium at zero temperature with hard-sphere and other forces. In: *Phys. Rev. A* 9 (1974)
- [13] KATO, T.: On the eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics. In: *Comm. Pure Appl. Math* 10 (1957)

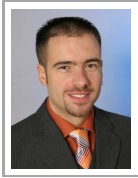
- [14] KLEWS, M.: *Diskretisierungsverfahren zur Untersuchung von Atomen in zeitabhängigen elektrischen Feldern und in extrem starken Magnetfeldern*, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, Diss., 2003
- [15] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Quantum mechanics*. Pergamon, 1958
- [16] MANTEN, S.: *Elektronenstrukturrechnungen mit dem Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2003
- [17] METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A. W. ; ROSENBLUTH, M. N. ; TELLER, A. H. ; TELLER, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953)
- [18] METROPOLIS, N. ; ULAM, S.: The Monte Carlo Method. In: *J. Am. Stat. Assoc.* 44 (1949)
- [19] MITAS, L. ; EDITED BY LANDAU, D. ; MON, K. ; SCHUTTLER, H.-B.: *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics V*. Springer-Verlag, 1993
- [20] MOHR, P. J. ; TAYLOR, B. N.: CODATA values of the fundamental constants 2002. In: *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005), Nr. 1. – <http://physics.nist.gov/cuu/>
- [21] MORI, K. ; HAILEY, J.: Atomic Calculation for the Atmospheres of Strongly Magnetized Neutron Stars. In: *APJ* 564 (2002), S. 914–929
- [22] NASSI, I. ; SHNEIDERMAN, B.: Flowchart techniques for structured programming. In: *SIGPLAN Notices* 8 (1973)
- [23] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5. Quantenmechanik Teil 2: Methoden und Anwendungen*. Verlag Zimmermann-Neufang, 1993
- [24] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in Fortran 77 Volume 1 of Numerical Recipes in Fortran*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992
- [25] PRSKALO, A.-P.: *Mittelschwere Atome in starken Magnetfeldern*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2007, in Bearbeitung
- [26] PRÖSCHEL, P.: *Hartree-Fock-Rechnungen an Atomen in extrem starken magnetischen Feldern*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1984
- [27] REYNOLDS, P. J. ; CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J. ; LESTER JR., W. A.: Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules. In: *J. Chem. Phys.* 77 (1982)
- [28] RUDER, H. ; WUNNER, G. ; HEROLD, H. ; GEYER, F.: *Atoms in Strong Magnetic Fields*. Springer-Verlag, 1994

- [29] SCHMIDT, K. E. ; MOSKOWITZ, J. W.: Correlated Monte Carlo wave functions for the atoms He through Ne. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990)
- [30] SCHOENBERG, I. J.: Contributions to the problem of approximation of equidistant data by analytic functions. In: *Quart. Appl. Math.* 4 (1946)
- [31] TROTTER, H. F.: On the Product of Semi-Groups of Operators. In: *Proc. Am. Math. Soc.* 10 (1959), S. 545
- [32] UMRIGAR, C. J. ; NIGHTINGALE, M. P. ; RUNGE, K. J.: A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993)
- [33] UMRIGAR, C. J. ; WILSON, K. G. ; WILKINS, J. W.: Optimized trial wave functions for quantum Monte Carlo calculations. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988)
- [34] WERNER, K. ; DREIZLER, S.: The classical stellar atmosphere problem. In: *J. Comp. Appl. Math.* 109 (1998)
- [35] WILLIAMSON, A. J.: *Quantum Monte Carlo Calculations of Electronic Excitations*, Robinson College Cambridge, Diss., 1996
- [36] ZIENKIEWICZ, O. C.: *Methode der Finiten Elemente*. Carl Hanser Verlag, 1984

Danksagung

Das Entstehen dieser Arbeit wäre ohne so manchen Wegbegleiter nicht möglich gewesen. Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei:

- Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Möglichkeit, an diesem interessanten Thema arbeiten zu können und für die weitreichende Freiheit beim Anfertigen dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Manfred Fähnle für die Übernahme des Mitberichts.
- Herrn apl. Prof. Dr. Jörg Main gilt ein besonderer Dank dafür, daß er sich trotz der vielen eigenen Aufgaben stets die Zeit nahm, mit mir über die Probleme zu diskutieren, für so manche Hilfestellung und für seine „ansteckende“ Begeisterung.
- Den Kollegen der Arbeitsgruppe: insbesondere Herrn Holger Cartarius für die Tips im Umgang mit \LaTeX und Gnuplot, Herrn Dirk Engel für die interessanten Gespräche und die 1A-Systempflege, Herrn Tomaz Fabčič, Herrn Alen-Pilip Prskalo für die Zusammenarbeit und die schönen Kaffeerunden. Allen Kollegen des 1. Instituts für Theoretische Physik für die angenehme Atmosphäre.
- Frau Petra Mayer für das Korrekturlesen der englischsprachigen Zusammenfassung.
- Den Mitarbeitern des Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart für die Betreuung und Pflege des cacau-Clusters.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch den Sonderforschungsbereich 382 gefördert hat.
- Meinen Eltern und Herrn Alexander Volker Petzold für die vielfältige Unterstützung.



steffenbücheler

geboren am 26.10.1972 in Stuttgart-Hedelfingen

Schulbildung

- 1979–1983 **Grundschule.**
- 1983–1989 **Realschule.**
- 1989 **Realschulabschluß.**

Berufsausbildung

- 1989–1992 **Kommunikationselektroniker Fachrichtung Informationstechnik (verkürzte Ausbildungszeit). Im Anschluß Weiterbeschäftigung im Geschäftsbereich PKW - Werkstätten Meßzentrum (Mercedes-Benz AG).**
- 1992 **Abschlußprüfung IHK.**

Zweiter Bildungsweg

- 1992–1994 **Technische Oberschule Stuttgart.**
- 1994 **Fachgebundene Hochschulreife.**

Studium

- 1994–2001 **Studium der Physik an der Universität Stuttgart.**
- 1996 **Diplomvorprüfung.**
- 2000 **Diplomarbeit, *Semiklassische Quantisierung chaotischer Billardsysteme mit C_{4v} - Symmetrie*, 1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart, unter Anleitung von Herrn apl. Prof. Dr. Jörg Main.**
- 2001 **Diplom in Physik.**

Wissenschaftliche Tätigkeiten

- 2000–2001 **Wissenschaftliche Hilfskraft, 1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart.**
- 2001–2006 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 382 - Teilprojekt A15, *Numerische Methoden für Vielelektronen-Atome in Neutronensternmagnetfeldern.***
- 2002 **66. Physikertagung, *Hyperbelbillard: Semiklassische Quantisierung mittels harmonischer Inversion*, Leipzig, 18. - 22. März 2002.**
Vortrag
- 2004 **68. Physikertagung, *Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methode für Atome in starken Magnetfeldern*, München, 22. - 26. März 2004.**
Posterpräsentation
- 2006 **70. Physikertagung, *Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methode für Atome in sehr starken Magnetfeldern*, Frankfurt, 13. - 17. März 2006.**
Vortrag
- 2007 **Wissenschaftliche Hilfskraft, 1. Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart.**

Sonstige Tätigkeiten

- 1994 **Ferienbeschäftigter im Bereich Kommunikationsservice (Mercedes-Benz AG).**
- 1996–1999 **Teilzeitbeschäftigung Stella AG.**

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre, daß ich diese Dissertation, abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln und den Ratschlägen von den jeweils namentlich aufgeführten Personen, selbständig verfaßt habe.

Stuttgart, 6. März 2007

Steffen Bücheler