

Relativistische Theorie offenschaliger Atome

**Auf dem Wege zur Kombination der
Multikonfigurations Dirac–Fock Methode
mit der Vielteilchenstörungstheorie**

Stephan Fritzsche
Universität Kassel

Habilitationsschrift
Kassel, Oktober 1996

Fritzsche, Stephan

Relativistische Theorie offenschaliger Atome.

Auf dem Wege zur Kombination der Multikonfigurations Dirac-Fock Methode mit der Vielteilchenstörungstheorie.

Universität Gesamthochschule Kassel, Habilitation, 1996

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

ISBN 3-933146-02-X

© 1998, Kassel University Press GmbH, Kassel

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen der relativistischen Atomstruktur	11
2.1	Die Dirac–Gleichung	12
2.2	Näherungslösungen mit endlichen Basissätzen	16
2.3	Die Elektron–Elektron Wechselwirkung	20
2.4	Relativistischer Hamiltonoperator	25
2.5	Das „Standardmodell“ der Atomstruktur	34
2.6	Atomare Basissätze	37
2.7	Matrix Dirac–Fock Gleichungen	45
3	Die Multikonfigurations Dirac–Fock Methode	49
3.1	Einordnung der Methode	50
3.2	N–Elektronen Konfigurationsfunktionen	54
3.2.1	Konstruktion der CSF in jj –Kopplung	54
3.2.2	Matrixelemente sphärischer Tensoren	57
3.3	Das Strukturprogramm GRASP	59
3.4	Algebraische Formulierung der SCF Gleichungen	67
3.4.1	Energiefunktionale	70
3.4.2	Integrale der Elektron–Elektron Wechselwirkung	72
3.4.3	Winkelkoeffizienten	77
3.4.4	Orthonormale Basisspinoren	79
3.4.5	„Drehung“ der Orbitalbasis	81

3.4.6	Implementierung und erste Ergebnisse	85
3.4.7	Beispiele algebraischer SCF Lösungen. Konvergenzverhalten	90
3.4.8	Zusammenfassung und Urteil	95
3.5	Schwierigkeiten und Grenzen der MCDF Methode	100
4	Atomare Vielteilchenstörungstheorie	103
4.1	Überblick	104
4.2	Rayleigh–Schrödinger’sche Störungstheorie	108
4.2.1	Die verallgemeinerte Bloch–Gleichung	108
4.2.2	Zweite Quantisierung. Das Teilchen–Loch Bild	117
4.2.3	Feynman–Goldstone Diagramme	123
4.2.4	Das <i>Linked–Diagram</i> Theorem	126
4.3	Störungstheorie für offenschalige Atome	128
4.3.1	Erweiterte Modellräume	129
4.3.2	Feynman–Goldstone’sche Störungsreihen	131
4.3.3	Vakuumamplituden	134
4.3.4	Winkelreduktion	135
4.4	Herleitung atomarer Störungsreihen	140
4.4.1	Grundschritte	140
4.4.2	Computeralgebraische Lösungen	142
4.4.3	Energiekorrekturen für Atome mit abgeschlossener Schalenstruktur	147
4.4.4	Energiekorrekturen für offenschalige Atome	153
4.4.5	Andere atomare Eigenschaften	157
4.5	Konvergenz der Störungsreihen. Anmerkungen	162
5	Zur Kombination der MCDF und MBPT Methoden	171
5.1	Wege zur Verflechtung der Methoden	172
5.2	Ein Beispiel: Der Grundzustand von Beryllium	176
6	Zusammenfassung und Ausblick	181
	Literaturverzeichnis	185

1

Einführung

Die Elektronenstruktur freier Atome gilt nach Meinung vieler Physiker als praktisch vollständig verstanden. Diese Ansicht wird vor allem dadurch geprägt, daß die Wechselwirkung der Elektronen untereinander sehr gut erforscht ist und in der Quantenelektrodynamik ein solides theoretisches Fundament besitzt. Zudem liefern oftmals einfache Schalenmodelle bereits ein qualitativ richtiges Bild zu vielen Prozessen, die in der Atomhülle stattfinden. Auf den allerersten Blick hin läßt sich daher dem bekannten Wissen scheinbar nur wenig Neues hinzufügen.

Diese häufig geäußerte Ansicht ist leider viel zu optimistisch und wird unserem tatsächlichen Verständnis der atomaren und molekularen Elektronenstruktur keineswegs gerecht. Die Untersuchung freier Atome wirft auch heute noch viele Fragen auf, die sich mit den gegenwärtig verfügbaren theoretischen Methoden und Werkzeugen nicht oder nur äußerst unzureichend beantworten lassen. Viele (wenn auch keineswegs alle) dieser Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und deren theoretischer Vorhersage lassen sich dabei auf Einflüsse zurückführen, die durch die „relativistische Bewegung“ der Elektronen verursacht werden. Dies führte in den vergangenen Jahren dazu, daß verstärkt relativistische Methoden bei der *ab-initio* Beschreibung von Atomen (und eingeschränkter auch von Molekülen) untersucht und weiterentwickelt wurden. — Wir wollen in dieser Arbeit die wichtigsten dieser relativistischen Methoden, die sich in einem breiteren Rahmen auch praktisch anwenden lassen, darstellen und jüngere Beiträge auf diesem interessanten Gebiet kritisch beurteilen und zusammenfassen.

Tatsächlich sind freie Atome die einfachsten (quantenmechanischen) Vielteilchensysteme, die in der Natur vorkommen und in denen dennoch die Zahl

der „Teilchen“, d.h. die Anzahl der Elektronen, jedem Atom eine charakteristische Signatur verleiht. Diese beiden Charakteristika haben den Atomen stets einen besonderen Platz beim Studium komplexerer Systeme eingeräumt. Sie sind deshalb auch heute noch ein wichtiges *Testfeld* bei der Untersuchung von Vielteilcheneffekten und der Entwicklung theoretischer Methoden. Die im Vergleich mit Molekülen oder komplexeren Vielteilchensystemen relative Einfachheit der Atome ermöglicht es zum Beispiel, deren *ab-initio* Beschreibung relativistische oder teilweise sogar strenge feldtheoretische Methoden zugrunde zu legen.

Ein wesentliches Anliegen der *ab-initio* Theorie ist es, die Eigenschaften der Atome präzise vorherzusagen, ohne daß dafür weitere experimentelle Ergebnisse (mit Ausnahme weniger gemessener Naturkonstanten) in die Theorie einfließen. Dabei sind zuverlässige Vorhersagen offensichtlich umso wünschenswerter, je schwieriger sich diese Eigenschaften experimentell bestimmen oder aus anderen bekannten Größen der Atome herleiten lassen. Allerdings läßt sich dieses Anliegen bisher meist nur für Wasserstoff-ähnliche Ionen tatsächlich verwirklichen. Dagegen können Vorhersagen für Vielelektronenatomen nur in wenigen Ausnahmefällen mit einer spektroskopisch relevanten Genauigkeit getroffen werden. Dies liegt vor allem daran, daß eine systematischere Berechnung freier Atome zum Einen erst in den allerletzten Jahren möglich wurde und andererseits auch gegenwärtig noch auf recht einfache Schalenstrukturen beschränkt ist.

Der letztere Grund gilt insbesondere für alle Methoden, die sich — mit den heute verfügbaren Rechnern — auch praktisch auf Mehrelektronenatome anwenden lassen. Zum Beispiel können bereits für so einfache Atome wie Aluminium, Silizium oder die in vieler Hinsicht wichtigen Elemente der Eisengruppe bisher keine präzisen *ab-initio* Rechnungen durchgeführt werden. Eine ganz ähnliche Beschränkung trifft auch auf die Berechnung nahezu aller angeregten Atomzustände zu. Ein Ziel der gegenwärtigen Forschung ist es darum, einen Ausweg aus dieser Situation zu finden. Bevor wir uns jedoch der Darstellung einer relativistischen „Atomstrukturtheorie“ zuwenden, wollen wir bereits an dieser Stelle die grundlegenden Methoden, die in dieser Arbeit ausführlicher dargestellt werden, kurz charakterisieren.

Hauptpfeiler der *ab-initio* Atomstruktur ...

Die Erfolge der relativistischen *ab-initio* Atomstruktur ruhen heute auf zwei Pfeilern, die in den vergangenen 30 Jahren weitgehend unabhängig voneinander errichtet wurden. Den einen Pfeiler bilden verschiedene Variationsverfahren zur totalen Energie, wobei die Variation in der Multikonfigurations Dirac-Fock (MCDF) Methode am konsequentesten ausgeführt wird. Diesem Ansatz zur Lösung der atomaren Schrödinger-Gleichung ($H\Psi = E\Psi$) stehen die Me-

thoden der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT — MANY-BODY PERTURBATION THEORY) als zweiter wichtiger Grundpfeiler gegenüber. Auf beiden Gebieten sind inzwischen vielfältige Erfahrungen gesammelt worden. Dabei sind sowohl die MCDF Methode wie auch die Vielteilchenstörungstheorie jeweils *in dem Sinne vollständig*, daß formal mit ihnen (nahezu) alle Wechselwirkungen der Elektronen, die in offenschaligen Atomen und Ionen von Interesse sind, systematisch erfaßt werden können. Beide Näherungsverfahren sind in ihrem Limit (in einem später noch zu erklärenden Sinne) äquivalent zur FCI Lösung (FULL CONFIGURATION INTERACTION), die innerhalb einer (vorgegebenen) Basis bestimmt werden kann. In den meisten Fällen jedoch ist eine FCI Lösung mit einer physikalisch angemessenen Einelektronenbasis natürlich nicht erreichbar. — Dies unterstreicht bereits an diesem Punkt die grundlegende Bedeutung, geeignete Näherungsmethoden zu erarbeiten.

Wir betrachten zunächst kurz die MCDF Methode. Diese ist das am einfachsten und häufigsten verwendete Verfahren beim Studium offener Schalenstrukturen. In ihrer Grundidee folgt sie der aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Hartree–Fock Methode. In den vergangenen Jahren wurden MCDF Wellenfunktionen häufig zur Interpretation atomarer („optischer“) Spektren¹ sowie zur Berechnung atomarer Anregungs– und Zerfallseigenschaften eingesetzt. Dabei liegt der Erfolg dieser Methode vor allem in der frühen Entwicklung leistungsfähiger Programme begründet. Die bekanntesten Programmpakete sind das Atomstrukturprogramm GRASP (Grant *et al* 1980, Parpia *et al* 1996) und eine weiterentwickelte Version des Desclaux–Programmes (Desclaux 1975, Indelicato 1995). Allerdings verwenden beide Strukturprogramme finite–Differenzen Methoden zur Lösung der gekoppelten, radialen Einteilchengleichungen. Dies führt zu nennenswerten Schwierigkeiten, wenn die MCDF Methode in andere Lösungsverfahren eingebunden werden soll.

Den zweiten Pfeiler bei der Beschreibung von Mehrelektronenatomen bildet die Vielteilchenstörungstheorie. Sie wurde in ihrer ursprünglichen Form in den 50er Jahre zur Berechnung von Kernstrukturen (siehe z.B. De–Shalit und Talmi 1963) entwickelt und zu Beginn der sechziger von Kelly (1963, 1964) erstmals auf Atome übertragen. Seitdem sind mit den Methoden der MBPT für eine Vielzahl verschiedener Eigenschaften präzise theoretische Vorhersagen getroffen und vom Experiment bestätigt worden. Wir wollen eine Aufzählung der mit diesen Methoden bislang untersuchten atomaren Eigenschaften auf später (Kapitel 4) verschieben und zunächst nur kurz das Herangehen dieser Theorie umreißen. Deren Ziel ist es, eine gesuchte physikalische Größe (gewöhnlich) als Störungsreihe darzustellen, zu deren Berechnung schließlich allein die Lösungen einer *effektiven* Einteilchengleichung ausreichen. Diese Reihe soll natürlich schnell genug konvergieren, so daß in praktischen Rechnungen nur

¹Der Begriff des „optischen“ Spektrums wird hier sehr weitläufig verwendet und umfaßt Wellenlängen, die vom infraroten bis hinein in den Röntgenbereich gehören.

sehr wenige Glieder berücksichtigt werden müssen. — Neben der traditionellen Störungstheorie, die die Korrekturen zu einer untersuchten Größe schrittweise in einzelnen Ordnungen bestimmt (bisher allerdings kaum über die 3. Ordnung hinaus), wurde in den letzten Jahren auch die Coupled-Cluster Näherung (CCA — COUPLED-CLUSTER APPROXIMATION) erfolgreich auf Atome angewandt. In dieser Näherung werden die stärkeren Wechselwirkungen der Elektronen in Form von ein-, zwei-, . . . , n -Teilchen Anregungen iterativ *in allen Ordnungen* berücksichtigt. Die gegenwärtig am häufigsten genutzte Näherung (CCSD, deren physikalischen Inhalt wir später diskutieren) schließt in diesen Ansatz alle Single- und Doubleanregungen ein und vernachlässigt die darüberhinausgehenden Mehrelektronenanregungen.

Nahezu alle bisherigen Anwendungen der Vielteilchenstörungstheorie betreffen allerdings Atomzustände mit einer sehr einfachen Schalenstruktur. Der entscheidende Grund dafür ist, daß die Störungsreihen mit jedem Elektron bzw. Loch, die die Schalenstruktur der Atome weiter „öffnen“, deutlich komplizierter werden. Deshalb fehlen bislang auch genauere Rechnungen für atomare Zustände mit

- mehr als zwei offenen Schalen,
- mehr als zwei Elektronen *und/oder* Löchern und schließlich,
- falls die untersuchten Eigenschaften neben den dominanten Coulomb-Korrelationen von mehr als einer weiteren (kleinen) Störung $V = V_1 + V_2 + \dots$ abhängen.

Die letztere Einschränkung tritt dabei oftmals bereits auf, falls die relativistischen Korrekturen zur Elektron-Elektron Wechselwirkung störungstheoretisch mit einbezogen werden sollen. Darüberhinaus bereiten in der Atom- und Molekülstruktur insbesondere die relativ geringe Aufspaltung der Feinstrukturniveaus nennenswerte Probleme. Eine solche (Quasi-)Entartung der atomaren (Vielelektronen-)Zustände kann es bei der theoretischen Beschreibung erfordern, von Beginn an von mehrdimensionalen Modellräumen auszugehen.

Diese beiden Säulen der modernen Atomstruktur, die MCDF Methode und die Vielteilchenstörungstheorie, stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Wir werden sie später beide ausführlich darstellen und diskutieren. Zunächst wollen wir hier nur einige wichtige Charakteristika miteinander vergleichen. Betrachten wir beispielsweise den *Aufwand*, der in diesen beiden Methoden für genauere Strukturrechnungen erforderlich ist, so bleiben die meisten Anwendungen der MCDF Methode aufgrund des *Umfanges der Hamilton-Matrix* und der Wellenfunktionen beschränkt. Dagegen bildet auf Seiten der MBPT der *Umfang der Störungsreihen* das wesentliche Hindernis, um diese Methoden auf eine höhere Ordnung bzw. auf offenschalige Atome zu übertragen. — Aber auch die *Vorteile* dieser beiden Säulen unterscheiden sich deutlich; sie sind besonders prägnant bei Morrison und Froese Fischer (1987) zusammengefaßt:

Although accurate calculations can be performed with either scheme, these methods are clearly at their best under quite different circumstances. The MCHF [MCDF] method is most effective in capturing the dominant correlation effects; however, one often encounters difficulties within the method in dealing with a series of weakly interacting states.

Perturbation theory, on the other hand, has exactly the opposite characteristics — large correlation effects are difficult to incorporate but a large number of small effects can readily be included.

Diese verschiedene Merkmale der MCDF und MBPT Methoden haben in den vergangenen Jahren öfter zu dem Vorschlag geführt, die beiden Säulen enger zu kombinieren. Allerdings sind zu einer solchen Kombination wichtige Voraussetzungen zu erfüllen, die bislang kaum in Angriff genommen wurden. Dies liegt sowohl an den auftretenden Schwierigkeiten als auch an der Tatsache, daß die Entwicklung dieser Methoden in recht verschiedenen „Schulen“ verlief. So fanden allgemeingültigere Konzepte zu einer Kombination dieser Methoden letztlich auch nur wenig Aufmerksamkeit. Wir wollen in dieser Arbeit einige Neuentwicklungen vorstellen, die diese Kombination zukünftig zum Ziele haben und die dafür notwendigen Voraussetzungen schaffen.

... und die Voraussetzungen zu ihrer Verknüpfung

Die wesentlichen Schwierigkeiten bei der Verknüpfung der MCDF Methode mit der Vielteilchenstörungstheorie sind:

- Es gibt bislang keine gemeinsame mathematische Sprache. Während die Variationsmethoden der Atomstruktur geradezu traditionell finite-Differenzen Verfahren zur Lösung der *effektiven* Einteilchengleichungen verwenden, setzt die Störungstheorie praktisch immer die Kenntnis eines vollständigen und angepaßten Eielektronenspektrums voraus. Dieses können die bekannten relativistischen Strukturprogramme nicht bereitstellen.
- Bei allen Variationsansätzen wird der Modelloperator, zu dem die Elektronenorbitale selbstkonsistente Lösungen sind, erst im Verlaufe des SCF Prozesses festgelegt. Dies erschwert oftmals die Partitionierung des Hamiltonoperators, die einer Störungsrechnung normalerweise vorausgeht.
- Für offenschalige Atome und die dabei auftretenden, erweiterten Modellräume sind die Störungsreihen der MBPT allgemein sehr aufwendig und wurden aus diesen Grunde bislang kaum untersucht.

Diese drei Schwierigkeiten sind bisher keineswegs umfassend gelöst. Allerdings wurden in den letzten Jahren wichtige Entwicklungen durchgeführt, die bei der Überwindung dieser Schwierigkeiten helfen. Für eine *gemeinsame Sprache* der MCDF und MBPT Methoden sind zum Beispiel atomare Basissätze recht gut geeignet. Sie führen bei einem Variationsansatz mit einer

einzelnen Determinante zu einer Matrixdarstellung der Dirac–Fock Gleichungen. Solche Matrix–Dirac–Fock Rechnungen wurden bereits von Kim (1967) durchgeführt. Allerdings boten diese Matrixrechnungen anfangs keine echte Alternative zur Verwendung der schon damals etablierten finiten–Differenzen Verfahren. Oftmals waren die (algebraischen) Lösungen keine oberen Schranken zu den gesuchten Energien und traten teilweise sogar völlig *spurious* auf. Dieser sogenannte „Variationskollaps“ wurde später in den 80er Jahren sehr ausführlich untersucht, wobei die Schwierigkeiten schließlich durch eine strengere mathematische Diskussion der Randbedingungen, die an die radialen Einteilchenfunktionen zu stellen sind (Sucher 1980, Grant 1986), ausgeräumt werden konnten. Seitdem sind eine Vielzahl algebraischer Singlekonfigurationsrechnungen durchgeführt worden, deren Lösungen in ihrer Genauigkeit mit denen aus finiten–Differenzen Verfahren vollkommen vergleichbar sind. Matrix–Dirac–Fock Programme für Atome mit abgeschlossenen Schalen wurden u.a. von Quiney *et al* (1987a,b; 1989) und Parpia *et al* (1992) erarbeitet und auch zur Berechnung *konfigurationsgemittelter* Gesamtenergien für offenschalige Atome eingesetzt.

Atomare Basissätze können auch einem Multikonfigurationsansatz zugrunde gelegt werden. Allerdings ist bis heute kein algebraisches MCDF Programm verfügbar, das für offenschalige Atome verwendet werden kann. — Multikonfigurationsgleichungen wurden in der Vergangenheit von Leclercq (1970) und Kagawa (1980) hergeleitet, jedoch nur für sehr wenige Spezialfälle auch praktisch angewendet. Beide Arbeiten nutzen (in enger Analogie zu den finiten–Differenzen Verfahren) explizite Lagrange–Multiplikatoren, um die Orthogonalität der Einteilchenfunktionen im Multikonfigurationsansatz zu gewährleisten. Die aus diesem Vorgehen erhaltenen Gleichungen lassen sich allerdings nur schwer umsetzen. Ein alternatives Verfahren, das wir hier vorstellen werden, beruht dagegen auf einer „Drehung“ der Einteilchenbasis und ist besonders in der Quantenchemie seit längerem bekannt.

Atomare Basissätze haben dabei für die relativistische Atomstruktur drei ganz entscheidende Vorteile:

(i) Die Breitwechselwirkungen, d.h. die relativistischen Korrekturen zur elektrostatischen Elektron–Elektron Abstoßung, können damit vglw. einfach auch in das selbstkonsistente Feld einbezogen werden; in den traditionellen MCDF Programmen ist dies nachweislich zu aufwendig.

Der Vorteil einer iterativen Berücksichtigung der Breitwechselwirkung ist, daß dadurch alle relativistischen Effekte $\sim (\alpha Z)^2$ bereits im atomaren SCF Potential berücksichtigt werden.

(ii) Die Lösung der Matrixgleichungen führt praktisch automatisch zu einer diskretisierten Darstellung eines vollständigen Einteilchenspektrums.

(iii) Und wie wir schließlich bereits hervorhoben, nutzt die algebraische Darstellung eine mathematische Sprache, die die Kombination des Variationsan-

.....

satzes im MCDF Modell mit der Vielteilchenstörungstheorie erleichtert. Insbesondere können die Lösungen des MCDF Modells dazu verwendet werden, um später in der Störungstheorie einen angepaßten Modelloperator H_o zu konstruieren.

Die letzte der eingangs genannten Schwierigkeiten betrifft die Erweiterung der Störungstheorie auf offenschalige Atome. Eine solche Erweiterung ist sowohl im Rahmen der *traditionellen* Formulierung, in der die Lösungen nach einzelnen Ordnungen klassifiziert werden, als auch für die Coupled-Cluster Näherung von großem Interesse. Die Feynman-Goldstone Diagramme, die in der traditionellen Form der Störungstheorie in den einzelnen Ordnungen hergeleitet werden, sind dabei sehr ähnlich zu den Feynman-Graphen der QED. Davon weicht die Coupled-Cluster Näherung durch ihre Einteilung der Störung in Ein-, Zwei- und Mehrteilchenanregungen bereits von Beginn etwas ab. In allen MBPT Methoden führen offene Schalen jedoch grundsätzlich zu deutlich komplizierteren Störungsreihen, so daß selbst graphische Methoden vielfach zu aufwendig werden. Einen Ausweg bieten hier computeralgebraische Werkzeuge, die von uns entwickelt wurden und deren Leistungsfähigkeit wir in Kapitel 4 demonstrieren.

Die erfolgreiche Verknüpfung der Variations- und störungstheoretischen Methoden setzt voraus, daß die dominanten Mehrelektronenanregungen (Drei-, Vier-, n -Elektronen Anregungen) bereits mit Hilfe eines Multikonfigurationsansatzes zum atomaren „mean-field“ erfaßt werden. Aufgrund ihres Mehrteilchencharakters sind diese Anregungen energetisch vorzugsweise auf tieferliegende Schalen beschränkt. Dies bestätigen Multikonfigurationsrechnungen mit den traditionellen Programmpaketen. Auf einem MCDF Ansatz aufbauend, sollte es daher künftig möglich sein, sowohl die traditionelle Vielteilchenstörungstheorie als auch die Coupled-Cluster Methode effizient für offenschalige Atome einzusetzen. Dies bedeutet jedoch nichts anderes als die Verknüpfung der eingangs von Morrison und Froese Fischer (1987) zitierten Vorteile: Die dominanten Korrelationen werden im Multikonfigurationsraum bereits durch die Variation erfaßt, während im dazu komplementären Raum dann nur noch die schwächeren Korrelationen störungstheoretisch zu berücksichtigen sind.

Anspruch und Ziele dieser Arbeit

Ein derartiges Konzept, die Vielteilchenstörungstheorie auf MCDF Wellenfunktionen aufzubauen, setzt umfangreiche Vorarbeiten voraus. Wir werden im folgenden daher vor allem die wesentlichen Schritte diskutieren, die uns an diese Zielsetzung heranführen. Ein erster Schritt ist die Formulierung und (spätere) Umsetzung der MCDF Methode mit endlichen, relativistischen Spinorbasen. Dabei stehen zur Diskretisierung des Dirac'schen Einteilchenspek-

trums verschiedene Spinorbasen zur Verfügung. Wir werden uns in dieser Arbeit hauptsächlich auf *global* definierte, sphärische Basissätze beschränken, die in den letzten Jahren von Grant und Mitarbeitern entwickelt und propagiert wurden. Ein solcher algebraischer Ansatz führt im MCDF Modell zu einer (quadratisch–integrierbaren) Einteilchenbasis, die schließlich auch zur Berechnung der Diagramme der Vielteilchenstörungstheorie verwendet werden kann. Endliche Spinorbasen vermeiden die Schwierigkeiten, die bei den finiten–Differenzen Methoden auftreten, da die Integration über das kontinuierliche Spektrum auf eine (weit einfachere) Summation über quadratisch–integrierbare „Wellenpakete“ zurückgeführt wird. Gleichzeitig läßt sich damit auch die *no–pair* Näherung, die der relativistischen Atomstruktur eine definierte Grundlage gibt, einfach realisieren: Allein das Abzählen der Einteilchenzustände ist bei der Integration über das Dirac’sche Spektrum dann nämlich ausreichend, um den in der Natur vollständig besetzten „Dirac–See“ korrekt zu berücksichtigen.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist auf die Herleitung der Störungsreihen offenschaliger Atome gerichtet. Bei dieser Herleitung wollen wir die Computeralgebra als neue und wertvolle Alternative den bisher verwendeten graphischen bzw. algebraischen Methoden gegenüberstellen. Computeralgebraische Hilfsmittel werden zukünftig — ähnlich zum heute geradezu alltäglichen Einsatz von Rechnern, ohne die keine erfolgreichen Strukturberechnungen mehr denkbar sind — eine ganz entscheidende Rolle spielen. Wir wollen diesen computeralgebraischen Methoden in dieser Arbeit einen breiteren Zugang zur Atom– und Molekülstruktur ebnen helfen. Dazu stellen wir in Kapitel 4 sowohl jüngere (Programm–)Entwicklungen zur Herleitung der Feynman–Goldstone’schen Störungsreihen als auch zur Racah–Algebra vor.

Diese Arbeit möchte schließlich auch den Aufbau einer neuen Arbeitsgruppe fördern. Wie wir bereits sahen, wurde das Gebiet der „relativistischen Atomstruktur“ vor allem im Verlaufe der letzten drei Jahrzehnte entwickelt und in einer Vielzahl von Veröffentlichungen dargestellt. Die Gesamtzahl der Veröffentlichungen über relativistische Strukturrechnungen ist inzwischen auf mehr als 8.500 angewachsen (Pykko 1986, 1993) und nimmt noch laufend zu. Das Gesamtgebiet läßt sich für Studenten daher nur schrittweise verstehen und übersehen. Unter der großen Zahl von Veröffentlichungen gibt es sehr gute Übersichtsartikel, ein zusammenfassendes Buch zu den Grundlagen und Methoden der relativistischen Atomstruktur ist bisher allerdings nicht erschienen. Die vorliegende Arbeit kann in ihrer bewußt selektiven Auswahl diese Lücke natürlich *nicht* schließen; sie soll Studenten jedoch helfen, dieses Gebiet von zwei wichtigen Seiten her kennenzulernen und sie an aktuelle Fragestellungen heranzuführen.

Wir werden die grundlegenden Methoden daher (zumindest teilweise) ausführlicher darstellen, als es allein für eine Zusammenfassung jüngerer Forschungs-

.....

ergebnisse notwendig ist. Dabei sollen die beiden Hauptsäulen, die unabhängig voneinander entwickelt wurden, als zwei verschiedene Seiten derselben Theorie dargestellt werden. Erst ein solcher Vergleich erlaubt es gewöhnlich, die Vorteile und Schwächen dieser Methoden besser beurteilen zu lernen. Viele Details und Verweise auf die jüngere Literatur sind in einer Reihe von Informationskästen zusammengefaßt, um das Herangehen der verschiedenen Methoden nicht zu sehr zu unterbrechen.

Im nächsten Kapitel stellen wir zunächst wichtige Grundlagen zusammen, die zur Formulierung einer relativistischen Theorie benötigt werden. Wir betrachten dazu die Bewegung eines einzelnen Elektrons in einem äußeren Zentralfeld und die Klassifizierung der darin erlaubten Zustände. Zur Darstellung der Wellenfunktionen verwenden wir dabei Spinorbasen, die sich später auch zur Beschreibung von Vielelektronenatome eignen. Im Gegensatz zur nichtrelativistischen Theorie jedoch wird ein „relativistisches Atom“ nur näherungsweise durch einen Hamiltonoperator charakterisiert. Den meisten Strukturrechnungen wird der *no-pair* Hamiltonoperator zugrundegelegt. Wir verzichten hier allerdings auf eine strengere Herleitung dieses Operators aus der QED und wollen stattdessen nur die in diesem Operator enthaltenen Wechselwirkungen etwas ausführlicher diskutieren.

Kapitel 3 beschreibt die Grundideen der MCDF Methode. Neben einer kurzen Zusammenfassung der gegenwärtig häufig eingesetzten Strukturprogramme, formulieren wir im Hauptteil dieses Kapitels diese Methode neu mit Hilfe atomarer Basissätze. Dies führt uns zu einem diskretisierten Einteilchenspektrum, wie es von der Störungstheorie in Kapitel 4 meist schon vorausgesetzt wird. Zur Herleitung der Störungsreihen diskutieren wir Methoden der zweiten Quantisierung und die Darstellung dieser Reihen mit Hilfe von Feynman–Goldstone Diagrammen. Zur Herleitung der Störungsreihen offenschaliger Atome verwenden wir jedoch computeralgebraische Werkzeuge, die wir an dieser Stelle vorstellen. Beide Kapitel, 3 und 4, formulieren die Voraussetzungen, die für eine engere Verknüpfung der beiden genannten Säulen zu erfüllen sind. Diese Voraussetzungen wurden bisher nicht vollständig umgesetzt. Zwei Wege, die zu einer engeren Verbindung der Multikonfigurations Dirac–Fock Methode mit der Vielteilchenstörungstheorie führen, werden anschließend in Kapitel 5 dargestellt. Eine erfolgreiche Implementierung dieser Konzepte für offenschalige Atome wird allerdings sicher noch einige weitere Jahre intensiver Forschungsarbeit erfordern. Die in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Entwicklungen sind notwendige Markierungssteine auf diesem Wege.

