

TEKST NR 216

1991

**Kvantemekanik
på
PC'eren**

Thomas Jessen

TEKSTER fra

IMFUFA

ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postbox 260, Roskilde.
KVANTEMEKANIK PÅ PC'EREN af Thomas Jessen

IMFUFA Tekst nr. 216/91, 143 sider, ISSN 0106-6242

Abstract:

Rapporten diskuterer implementering af den variationelle metode i vektorrum, og dens anvendelse til approksimation af løsninger til Schrödinger ligningen. Der udvikles konkrete køreklare computer programmer til behandling af den harmoniske oscillator, og beregning af oscillator styrker, transitionsrater og levetider for hydrogen atomet. Som særlig væsentligt problem behandles helium atomet, for hvilket der udvikles programmer til approksimation af exciterede energi niveauer med cirka 1/10 promilles nøjagtighed. Grundtilstanden behandles særskilt med en variant af Hylleraas' metode, og en langt mere præcis approksimation opnås.

Forord

Jeg har tidligere i forbindelse med min fysik uddannelse arbejdet med kvantemekanikkens erkendelsesteoretiske grundlag (*Tekster fra IMFUFA* 204), og har siden haft et ønske om at anvende kvantemekanikken i en mere teknisk betonet retning. Tillige har jeg følt en gryende interesse for computeren som numerisk og algoritmisk værktøj, og har fundet programmering både sjovt og udfordrende. Interesserne er søgt kombineret i denne rapport. Oprindeligt forestillede jeg mig arbejdet centreret omkring den specifikke opgave at approksimere helium atomets energi niveauer ved brug af computer. Mens jeg i starten opfattede det som en begrænset opgave, der ret direkte kunne angribes, måtte jeg senere sande at perspektiverne var langt mere omfattende, end hvad mine første overvejelser havde ladet ane. Der skulle udvikles et bibliotek af matematiske procedurer der kunne danne grundlag for alle beregninger, et omfattende studie af hydrogen og helium var påkrævet, problemer måtte reformuleres og nye ligninger udvikles og reformuleringerne måtte reformuleres for at opnå optimal program struktur. Alligevel føler jeg at jeg i en vis forstand har bevæget mig i en ret linie mod mit mål. Påtrods af overraskende nye vinkler, der har betydet integration af yderligere stofområder i rapporten, er det oprindelige mål aldrig blevet tabt af syne. Projektet er dermed blevet til en afrundet helhed, hvilende i sig selv, der indeholder alle de fornødne dele til numerisk behandling af et kvantemekanisk problem; og som den endelige prøve er der udviklet programmer der hurtigt og effektivt kan behandle helium atomet og andre problemer.

Jeg ønsker at rette en tak til Petr Višcor, der har vejledt arbejdet.

Roskilde, december 1990
Thomas Jessen

Indhold

1 Kvantemekanik på PCeren	2
1.1 Introduktion	2
1.2 Formalismen	3
1.3 Den variationelle metode	7
1.3.1 Variationsregning i Vektorrum	10
1.4 Implementering af den variationelle metode	14
1.4.1 Numerisk Integration	14
1.4.2 Gram-Schmidt Ortonormalisering	27
1.4.3 Matrix Diagonalisering	28
1.4.4 Sortering	37
1.4.5 Programstruktur	39
1.5 Et Eksempel	42

2	Hydrogenatomet	49
2.1	Bølgfunktioner og Egenverdier	49
2.1.1	Konstruktion af Radialfunktioner	53
2.2	Korrektion af Hamilton Operatoren	54
2.2.1	Den Reducerede Masse Effekt	55
2.2.2	Pertubationsregning	55
2.2.3	Relativistisk Korrektion af Kinetisk Energi	58
2.2.4	Spin-Bane Koblingen	62
2.3	Vekselvirkning med Stråling	64
2.3.1	Transitionsrater	65
2.3.2	Den Elektiske Dipol Moment Approksimation	70
2.3.3	Selektionsregler	73
2.3.4	Oscillator Styrke og levetider	79
3	Helium Atomet	86
3.1	Den Uafhængige Partikel Model	86
3.2	Den Reviderede Model	91
3.2.1	Hartree-Fock Modellen	92
3.2.2	Pertubationsregning	93
3.2.3	Variationsmetoden	93
3.3	Matrix Elementerne	94
3.3.1	Numerisk Beregning af Elementer	101
3.3.2	Variations og Pertubationsregning	105
3.4	Resultater	107
3.5	Grundtilstanden	111

3.5.1	Variationsregning med Hylleraas Funktioner	111
3.5.2	Resultater af Hylleraas Metoden	121
3.6	Spektret	123
3.7	Ioniseringsenergi og Korrektioner	125
A	Radialfunktioner og Sfæriske Harmoniske	127

Kapitel 1

Kvantemekanik på PCeren

1.1 Introduktion

En typisk lærebog i kvantemekanik indleder med at beskrive den kvantemekaniske formalisme, opstiller Hamilton operatoren for en række problemer og løser derefter Schrödinger ligningen illustrativt for forskellige potentialer. Det er imidlertid ganske få fysisk interessante potentialer, for hvilke det er muligt at opnå en analytisk løsning og de vigtigste eksempler, såsom den harmoniske oscillator og Coulomb potentialet, indvies man i allerede ved sit første møde med kvantemekanikken. Den overvejende del af de problemer man møder, tillader ikke eksakt analytisk behandling, og kræver derfor approksimative eller numeriske metoder. Rimelige approksimationer og overslag kan ofte opnås med papir og blyant, mens præcis numerisk behandling er så beregningskrævende at det kun effektivt kan udføres ved elektronisk databehandling. Den eksplosive udvikling af computere har gjort det muligt at gøre selv relativt komplekse kvantemekaniske problemer til genstand for numerisk analyse på mikrodatamater. Formålet med denne rapport er at afprøve nogle af mikrodatamatens muligheder som effektivt kvantemekanisk beregningsværktøj. Det gøres ved at udvikle en række algoritmer der kan indgå som ingredienser i numerisk behandling af et kvantemekanisk problem, og specielt ved at studere et konkret problem. Som vort problem, vort 'case study', har vi valgt helium atomet, hvor vi vil søge at approksimere energi egenværdierne. Problemet er af passende sværhedsgrad, da det på ene side endnu ikke er løst analytisk, og på den anden side er vel indenfor

rækkevidde af vor numeriske metoder. Omend det i næsten ethvert problem er nødvendigt at reducere sværhedsgraden af beregningerne med, for problemet karakteristiske, approksimative metoder eller symmetri egenskaber, findes der ikke desto mindre en generel metode, kendt som *den variationelle metode*, der principelt kan bruges til at løse Schrödinger ligningen for ethvert problem. Et computer program der implementerer den variationelle metode er opbygget omkring en kerne af centrale matematiske algoritmer. Disse algoritmer udfører hyppigt anvendte matematiske procedurer, som for eksempel integration og diagonalisering af matricer, og har derfor interesse langt udover deres funktion i den partikulære sammenhæng. Vi har derfor valgt at lægge relativt meget vægt på diskussion af algoritmernes komputationelle aspekter og indre struktur.

Alle algoritmer er skrevet og gengivet i programmeringssproget Pascal. De er udviklet med Borland's Turbo Pacal compiler version 5.0 på en IBM 80386 PC/AT computer med 80387 matematisk coprocessor. Vi har i alle procedurer anvendt udvidet 80 bit præcision (type `extended`), hvormed aritmetiske operationer kan udføres i domænet $\pm 10^{-4932}$ til $\pm 10^{4932}$ med 20 betydende cifre. Programmerne kan eksekveres på enhver IBM XT eller AT computer, eller kompatibel. Programmet kan desuden nemt tilpasses til brug på andre computere, eller konverteres til andre programmeringssprog.

1.2 Formalismen

Det følgende er en kort gennemgang af kvante formalismens hovedtræk. Der er ikke tale om en udtømmende behandling, snarere er det en skitse der tjener til at introducere notation, samt fremhæve de resultater vi senere vil gøre brug af.

Ifølge kvantemekanikken kan enhver tilstand af et givet fysisk system entydigt repræsenteres ved en *bølgefunktion* ψ . Bølgefunktioner kan superponeres, hvis således ψ og ϕ er to fysisk realisable tilstande, vil $\psi + \phi$ ligeledes være en mulig tilstand af systemet. Bølgefunktioner kan derfor opfattes som elementer i et vektorrum som vi kalder *tilstandsrummet*. Dette vektorrum er særlig struktureret, da det er et Hilbert rum, det vil sige et vektorrum over et fuldstændigt tallegeme, nemlig de komplekse tal, udstyret med et indre

produkt, der tillader os at tale om afstande og vinkler imellem forskellige tilstande. Det indre produkt mellem ψ og ϕ er defineret ved

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \psi^* \phi dq, \quad (1.1)$$

hvor integrationen udføres over systemets rum og spinkoordinater, og $*$ betegner kompleks konjugering. Hvis $\langle \psi | \phi \rangle = 0$ er ψ og ϕ *ortogonale*, og hvis $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ er ψ *normeret*.

Fysiske observable, som systemets energi, impuls, impulsmoment og så videre, repræsenteres ved *lineære hermiteske operatorer*. En observabel er, som navnet antyder, noget der kan måles, og vi må derfor knytte talværdier til operatorerne. Det gøres ved at betragte egenværdierne. Hvis A er en lineær operator er a en *egenværdi* og ψ den tilhørende *egenvektor* hvis $A\psi = a\psi$. Hvis systemet er i tilstanden ψ vil en måling af A resultere i værdien a . Hvis $a_1, a_2, \dots, a_n$ er forskellige egenværdier for A og $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ er de tilhørende egenvektorer, vil en måling af A , såfremt systemet er i tilstanden $\psi = \sum_{i=1}^n \alpha_i \psi_i$, resultere i værdien a_i med sandsynlighed $|\alpha_i|^2$. (Sandsynlighederne vil kun summe til 1 hvis ψ er normeret). Dette kendes som *projektionspostulatet*. Postulatet har spillet en stor rolle i debatten om kvantemekanikkens fortolkning, dels fordi det indbærer at der eksisterer tilstande hvor observable ikke kan tillægges en fast værdi, men kun kan siges at være statistisk fordelt over en række mulige værdier hvilket indebærer et element af tilfældighed, og dels fordi det indebærer at der eksisterer tilstande for hvilke det ikke er muligt passivt at iagttage værdien af en systemets observable, idet en måling uværgeligt vil forstyrre systemet ved at projicere det ned i en egentilstand.

De væsentlige teoremer om lineære hermiteske operatorer er følgende:

- Hermiteske operatorer har reelle egenværdier.
- Egenvektorer for en Hermitesk operator hørende til forskellige egenværdier er indbyrdes ortogonale.
- Hvis to hermiteske operatorer A og B kommuterer er det muligt at finde fælles egenvektorer.

Det første teorem sikrer at fysiske observable som energi, impulsmoment og så videre, har reelle værdier (fremfor komplekse) i deres respektive egentilstande. Det er nødvendigt da vi ikke ved hvordan vi skal fortolke for eksempel en kompleks energi.

Det andet teorem siger at for en operator A er egenrummet hørende til en bestemt egenværdi ortogonalt på ethvert andet egenrum for A . I hvert egenrum findes en ortonormal basis af egenvektorer. Ved at samle alle disse baser fås en ortonormal basis for rummet af alle egenvektorer. En vilkårlig egenvektor kan altså skrives som en linearkombination af disse egenvektorer. Vi vil antage et endnu stærkere udsagn, nemlig at *enhver vektor kan skrives som en linearkombination af ortonormale egenvektorer*. Det betyder at vores ortonormale mængde af egenvektorer er en *basis* for hele tilstandsrummet. Denne antagelse er essentielt, for hvis den ikke er opfyldt kan vi komme i den ganske ubehagelige situation at projektionspostulatet er utilstrækkeligt. Postulatet kan nemlig ikke fortælle hvad der sker hvis vi måler en observabel i et system der ikke er i en superposition af egentilstande.

Det tredje teorem indebærer at en ortonormal basis af egenvektorer kan vælges særlig hensigtsmæssigt. Lad A og B betegne hermiteske operatorer med ortonormalbaser af egenvektorer, henholdsvis $\{\psi_i\}$ og $\{\phi_i\}$. Hvis A og B kommuterer, så eksisterer der en ortonormal base $\{\chi_i\}$ der består af egenvektorer til både A og B . $\{\chi_i\}$ er derfor en særlig bekvem basis. For hydrogen-atomet kommuterer for eksempel H (energien) og L^2 (størrelsen af impulsmomentet), hvorfor energi egenfunktionerne kan skrives på en form, så de samtidig er egenfunktioner til L^2 . På den måde får vi både i pose og sæk.

Det er operatorer der aldrig kommuterer og for hvilke der aldrig kan vælges fælles egenfunktioner. For et system bestående af en enkelt partikel, vil positionsoperatoren $\mathbf{r} = (x, y, z)$ aldrig kommutere med impulsoperatoren $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, idet

$$[x, p_x] = xp_x - p_x x \equiv i\hbar. \quad (1.2)$$

Samme relation gælder med y og z istedet for x , og kendes som *Heisenberg's usikkerhedsrelation* for position og impuls. Derimod vil forskellige komponenter af position og impuls kommutere, for eksempel haves $[x, p_y] = 0$. Relationerne er opfyldt idet

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad (1.3)$$

hvor

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Hvis der eksisterede en tilstand ψ der var samtidig egentilstand for $\mathbf{r}$ og $\mathbf{p}$ ville (1.2) ikke være opfyldt.

Vi er interessede i at bestemme samtlige tilladte værdier af en operator, det vil sige løse dens egenværdi problem. Mængden af alle operators egenværdier udgør *spektret*. For nogle operatore er egenværdi problemet ganske enkelt, mens det for andre er overordentlig kompliceret. Hvis vi betragter et en-partikel system, vil egenværdi problemet for en operator der kan skrives på samme form i rumkoordinaterne, uanset det partikulære problem, kunne løses helt generelt en gang for alle. Eksempler på sådanne operatore er positionsooperatoren $\mathbf{r}$, der har Dirac deltafunktioner som egenfunktioner og et kontinuert egenværdi spektrum bestående af rummets punkter, og impulsoperatoren $\mathbf{p}$ der har plane bølger $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, med bølgetal $k = |\mathbf{k}|$, som egenfunktioner og et kontinuert spektrum med $\hbar k$ som egenværdier. Impulsmomentet $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ har ikke-kommuterende komponenter, for eksempel er $[L_x, L_y] \neq 0$, men derimod kommuterer L^2 og L_z og deres egenværdi problem kan derfor løses generelt. De fælles egenfunktioner er *sfæriske harmoniske*, og egenværdierne er $l(l+1)\hbar^2$ for L^2 , og $m\hbar$ for L_z , hvor $l = 0, 1, 2, \dots$ og $m = -l, -l+1, \dots, +l$. Egenværdi spektret er dermed diskret. Vi vender senere tilbage til de sfæriske harmoniske. Spin operatoren $\mathbf{S}$ er et andet interessant eksempel. Spin regnes i enheder af impulsmoment, og opfylder relationer der svarer til dem der gælder for $\mathbf{L}$. Således kommuterer spinnets komponenter ikke indbyrdes, mens S^2 og S_z kommuterer. Elementar partikler karakteriseres ved et spin kvantetal s , der antager halvtallige værdier for fermioner og heltallige værdier for bosoner. Bølgefunktionen består af en rumdel og en spindel, hvor spindelen altid er egenfunktion for S^2 med egenværdi $s(s+1)\hbar^2$, mens egenværdierne for S_z er $m_s\hbar$, hvor $m_s = -s, -s+1, \dots, +s$. Endelig kan vi kombinere $\mathbf{L}$ og $\mathbf{S}$ til en total impulsmoment operator $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, og man kan bestemme egenfunktioner og egenværdier for J^2 og J_z .

Den vigtigste af alle kvantemekanikkens operatore er *Hamilton operatoren* H , der udtrykker systemets energi. Hamilton operatoren er summen af systemets kinetiske og potentielle energi, det vil sige $H = T + V$ hvor T er den kinetiske operator og V er *potential operatoren*. For en enkelt partikel er $T = \mathbf{p}^2/2m$, hvor m er partiklens masse. V kan derimod ikke skrives

på nogen generel form, idet potentialet varierer fra problem til problem. Egenværdi problemet

$$H\psi = E\psi, \quad (1.4)$$

kan derfor ikke løses generelt, men må behandles særskilt for hver eneste problem. (1.4) er den tidsuafhængige *Schrödinger ligning*, behandling af et tidsuafhængigt kvantemekanisk problem består i at løse denne ligning. Hvis H , i et konkret problem, kommuterer med andre operatører, bør man altid udnytte dette til at konstruere energi egenfunktioner der samtidig er egenfunktioner for de øvrige operatører.

1.3 Den variationelle metode

I dette afsnit skal vi diskutere en metode til løsning af Schrödinger ligningen (1.4). Vi vil antage at Hamilton operatoren H udelukkende har et diskret spektrum, eller at den har et delvist diskret spektrum og det kun er det vi er interesserede i.

Lad $\psi_0, \psi_1, \dots$ betegne den ortonormale basis for tilstandsrummet bestående af egenvektorer for H , som vi søger at bestemme. De tilhørende egenværdier betegnes $E_0, E_1, \dots$, således at $H\psi_n = E_n\psi_n$. Egenværdierne er ordnede så $E_i \leq E_{i+1}$. Implicit i dette er antagelsen at der er en mindste energi E_0 kaldet *grundtilstandsenergien*, hvis tilhørende bølgefunktion ψ_0 kaldes *grundtilstanden*.

Vi vil definere et funktional E der tjener til at bestemme grundtilstanden. Funktionalen er en afbildning fra tilstandsrummet til de reelle tal, defineret ved

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (1.5)$$

Bemærk at hvis ϕ er normeret er nævneren på højresiden lig 1. Vi viser nu at funktionalen har globalt minimum i grundtilstanden. Lad med dette mål for øje $\phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i$ være en vilkårlig normeret tilstand. Da fås

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | H | \phi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \left| H \right| \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \left| \sum_{i=0}^{\infty} a_i E_i \psi_i \right. \right\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} |a_i|^2 E_i, \quad (1.6)$$

hvor vi har benyttet at $\{\psi_i\}$ er en ortonormal mængde, det vil sige at $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Da $E_i \geq E_0$ og $\sum_{i=0}^{\infty} |a_i|^2 = 1$ (idet ϕ er normeret), fås nemt

$$E(\phi) \geq E_0. \quad (1.7)$$

Samtidig er det oplagt at $E(\psi_0) = E_0$, hvorfor *funktioalet E har globalt minimum i grundtilstanden* og minimumet er netop grundtilstandsenergien. Hvis ϕ er ortogonal på grundtilstanden er ϕ af formen $\phi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i$, og ved at gentage argumentet fås $E(\phi) \geq E_1$ og $E(\psi_1) = E_1$. Hvis vi kun betragter den del af tilstandsrummet der er ortogonal på ψ_0 , har funktioalet dermed minimum i ψ_1 og minimumet er netop E_1 . Man kan nu induktivt fortsætte argumentet. Hvis man betragter den del af tilstandsrummet der er ortogonalt på $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$, vil funktioalet have minimum i ψ_n , med tilhørende værdi E_n . Husk at alle minima er stationære punkter. Argumentet kan skærpes til følgende vigtige teorem. *Ethvert stationært punkt for funktioalet E er en egentilstand for H , og værdien i punktet er netop den tilhørende energi egenværdi, og omvendt enhver egentilstand for H er et stationært punkt for funktioalet E og værdien i punktet er netop den tilhørende energi egenværdi.*

Beviset for teoremet følger. Antag at ϕ er et stationært punkt, og lad $\delta\phi$ betegne en infinitesimal variation af ϕ . For denne haves

$$\delta E(\phi) = E(\phi + \delta\phi) - E(\phi) = 0,$$

til første orden, da ϕ er et stationært punkt. Ved direkte indsætning i udtrykket (1.5) for funktioalet fås

$$\begin{aligned} \delta(E(\phi)\langle\phi|\phi\rangle) &= \delta\langle\phi|H|\phi\rangle \Leftrightarrow \\ \delta E(\phi)\langle\phi|\phi\rangle + E(\phi)\langle\delta\phi|\phi\rangle + E(\phi)\langle\phi|\delta\phi\rangle &= \\ \langle\delta\phi|H|\phi\rangle + \langle\phi|H|\delta\phi\rangle &\Leftrightarrow \\ \delta E(\phi)\langle\phi|\phi\rangle &= \langle\delta\phi|(H - E(\phi))|\phi\rangle + \langle\phi|(H - E(\phi))|\delta\phi\rangle. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ved indsætning af betingelsen $\delta E = 0$ opnås

$$\langle\delta\phi|(H - E(\phi))|\phi\rangle + \langle\phi|(H - E(\phi))|\delta\phi\rangle = 0. \quad (1.9)$$

Ovenstående ligning skal være opfyldt for enhver variation $\delta\phi$, specielt skal den være opfyldt hvis vi erstatter $\delta\phi$ med $i\delta\phi$. Dermed opnås

$$-i\langle\delta\phi|(H - E(\phi))|\phi\rangle + i\langle\phi|(H - E(\phi))|\delta\phi\rangle = 0. \quad (1.10)$$

Ved nu at danne passende linear kombinationer af (1.9) og (1.10) opnås de to ligninger

$$\begin{aligned}\langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle &= 0, \\ \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi \rangle &= 0.\end{aligned}\tag{1.11}$$

Ligningerne er kun opfyldt hvis $(H - E(\phi))\phi = 0$, det vil sige hvis ϕ er en egenvektor for H med egenværdi $E(\phi)$. Vi har dermed vist at enhvert stationært punkt er en egenfunktion for Hamilton operatoren. Det omvendte udsagn kan bevises ved at gå baglæns. Hvis ϕ opfylder Schrödinger ligningen, ses at $H\phi = E(\phi)\phi$, og ved direkte indsætning i (1.8) fås $\delta E(\phi) = 0$, det vil sige ϕ er et stationært punkt. Teoremet er hermed bevist.

Teoremet danner grundlaget for den variationelle metode. Fremgangsmåden er følgende: I første omgang søger man kun at approksimere grundtilstanden og grundtilstandsenergien. Som ϕ vælges en *testfunktion*, der afhænger af en række variationelle parametre $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Udvælgelsen af testfunktionen er ofte et kritisk punkt, for teoremet holder kun hvis ϕ kan skrives som en linear kombination af energi egentilstande, det vil sige hvis ϕ er beliggende i tilstandsrummet, og det er derfor nødvendigt at testfunktionen 'ligner' egenfunktionerne. At udvælge en relevant testfunktion kræver derfor ofte en god portion intuition, og i det mindste en vag idé om egenfunktionernes natur. Med ϕ i baghånden kan man bestemme alle de stationære punkter, som er alle de værdier af de variationelle parametre for hvilke

$$\frac{\partial E(\phi)}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n.\tag{1.12}$$

Man bestemmer funktionalets værdi i alle de stationære punkter, den laveste er en approksimation til grundtilstandsenergien og det tilhørende ϕ er en approksimation til grundtilstanden.

Man går herefter over til at approksimere de *exciterede tilstande*, det vil sige de tilstande for hvilke energien er højere end i grundtilstanden. Man vælger en ny testfunktion der igen afhænger af variationelle parametre, finder de stationære punkter og den laveste værdi af funktionalet. Hermed finder man en approksimation til den første exciterede tilstand. Det lyder nemt nok, men man skal huske at den første exciterede tilstand er ortogonal på grundtilstanden, hvorfor man skal sørge for at testfunktionen er ortogonal på approksimationen til grundtilstanden. Denne betingelse bliver vanskeligere at håndtere når endnu højere energi tilstande skal approksimeres, fordi der

vil blive flere funktioner som testfunktionen skal være ortogonal på. Derfor ser man ofte kun variationsregning anvendt til at approksimere grundtilstanden, og eventuelt de første exciterede tilstande.

Den variationelle metode kan simplificeres gevaldigt ved brug af den metode vi beskriver i det følgende afsnit. Simplificeringen består i 3 punkter. For det første kan man lave samtidige approksimationer til grundtilstanden og de exciterede tilstande. Det er ikke nødvendigt slavisk at approksimere grundtilstanden og først derefter at behandle de exciterede tilstande en for en. For det andet kan vi slippe det snærende bånd at approksimationerne skal være indbyrdes ortogonale, betingelsen vil automatisk være opfyldt og det bliver ikke sværere at approksimere exciterede tilstande. For det tredje behøver vi ikke bestemme stationære punkter; en numerisk bestemmelse af disse udfra betingelsen (1.12) vil generelt være vanskelig og beregningskrævende og er potentielt en kilde til fejl. Vores approksimationer vil automatisk være stationære punkter. Alt dette kommer naturligvis ikke gratis, testfunktionerne bliver nødt til at opfylde en enkelt betingelse, nemlig at de skal udspænde et vektorrum. Betingelsen er meget liberal, dels fordi vektorrum er af meget generel struktur og dels fordi tilstandsrummet selv er et vektorrum. Alt dette taget i betragtningen har jeg fundet det bemærkelsesværdigt at metoden ikke er omtalt i den del af litteraturen jeg har studeret (som ellers bruger masser af plads på variationsregning). Først i de senere faser af arbejdet med denne rapport har jeg fundet en enkelt kilde, hvor metoden får knap en sides omtale [Messiah 1966 s.766].

1.3.1 Variationsregning i Vektorrum

Lad $\psi_1, \psi_2, \dots$ være en ortonormal basis for tilstandsrummet, bestående af egenfunktioner for Hamilton operatoren, med egenværdier $E_1, E_2, \dots$, således at $H\psi_i = E_i\psi_i$. Basen $\{\psi_i\}$ er muligvis endelig, men vil generelt være uendelig. Hamilton operatoren kan, som alle andre lineære operatoren, entydigt repræsenteres ved en matrix i denne basis. Da basen består af egenfunktioner må Hamilton operatorens matrix form, der kaldes *Hamilton matrixen* og betegnes $[H]$, være en diagonal matrix, med de reelle egenværdier

som diagonal elementer. Den er altså af formen

$$[H] = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_3 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Når vi laver variationsregning sker det med testfunktioner beliggende i tilstandsrummet. Vi udtager således n lineært uafhængige testfunktioner $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$. Vi kan uden tab af generalitet antage at de er ortonormale, for er det ikke tilfældet kan de underkastes *Gram-Schmidt ortonormalisering*, der omskriver til en ortonormalbasis $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_n$, med $\text{span}\{\phi'_i\} = \text{span}\{\phi_i\}$. Således er $\{\phi_i\}$ en ortonormal basis for et underrum af tilstandsrummet, som vi kalder *testrummet*. Vi kan transformere H 's matrix form i basen $\{\psi_i\}$ over til basen $\{\phi_i\}$. Ethvert ϕ_i kan skrives som en linearkombination af energi egentilstandene, det vil sige vi kan skrive $\phi_i = \sum_{j=1}^{\infty} a_{ij} \psi_j$. Matricen der transformerer fra $\{\psi_i\}$ til $\{\phi_i\}$, har a_{ij} 'erne som matrix elementer. Ved at benytte det kan verificeres at $[H]$ i $\{\phi_i\}$ basen har matrix elementer

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle. \quad (1.13)$$

Disse elementer kan beregnes numerisk da det indre produkt er defineret ved et integral. $[H]$ er en hermiteske matrix idet $H_{ij} = H_{ji}^*$. Antag nu at basen $\{\phi_i\}$ er så stor at den er en basis for tilstandsrummet, det vil sige testrummet og tilstandsrummet er identiske. I så fald vil transformationen fra $\{\psi_i\}$ til $\{\phi_i\}$ baserne være en *unitær transformation*, der bevarer alle vinkler og afstande og specielt bevarer Hamilton matricens egenvektorer og egenverdier. Da vil Schrödinger ligningen kunne løses fuldstændigt, ved at løse egenverdi problemet for matricen $[H]$ i basen $\{\phi_i\}$. Selv i de tilfælde hvor testrummet er et ægte underrum af tilstandsrummet, vil Hamilton operatorens egenverdier og egentilstande kunne approksimeres ved at løse egenverdi problemet for $[H]$ i testrummet. Dette egenverdi problem er langt simplere end Schrödinger ligningen, da $[H]$ er en endelig $n \times n$ matrix. Matrix elementerne kan beregnes og egenverdierne kan dernæst bestemmes ved standard metoder.

Man kan informelt argumentere for gyldigheden af metoden på følgende vis. Der findes en ortonormal basis for tilstandsrummet af formen

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \chi_{n+1}, \chi_{n+2}, \dots$$

det vil sige en basis der som de første n basis vektorer har testtrumets basis vektorer. At løse Schrödinger ligningen er helt ækvivalent til at opskrive Hamilton matricen i denne basis, og derefter løse matricens egenverdi problem. Hamilton matricens egenverdi problem er vanskeligt da den generelt er en matrix af uendelig dimension. Det vi hævder er at løsningerne kan approksimeres ved blot at udtage en $n \times n$ blokmatrix af Hamilton matricens øvre venstre hjørne, og så løse egenverdi problemet for denne reducerede Hamilton matrix. Den reducerede matrix er netop $[H]$ i basen $\{\phi_i\}$. At dette kan gøres er intuitivt helt oplagt, for hvis man udtager større og større blokmatricer og for hver enkelt løse egenverdi problemet, må man få følger af egenvektorer og egenverdier der konvergerer mod den fuldstændige Hamilton matrix' egenvektorer og egenverdier.

Vi vil nu formelt vise at resultaterne af denne metode er fuldstændig identiske med dem man opnår hvis der udføres variationsregning i testrummet. En testfunktion er således af formen $\phi = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i$, hvor Fourier koefficienterne a_i opfattes som de variationelle parametre. Der gælder

$$E(\phi) = \frac{\langle \sum_{i=1}^n a_i \phi_i | H | \sum_{i=1}^n a_i \phi_i \rangle}{\sum_{i=1}^n |a_i|^2} = \frac{\sum_{i,j=1}^n a_i^* a_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n |a_i|^2}. \quad (1.14)$$

Bemærk at de matrix elementer H_{ij} der optræder i (1.14) og de følgende ligninger, alle er elementer af den reducerede Hamilton matrix defineret på testrummet. Vi omskriver til

$$E(\phi) \sum_{i=1}^n |a_i|^2 = \sum_{i,j=1}^n a_i^* a_j H_{ij}. \quad (1.15)$$

Hvis ϕ er et stationært punkt for funktionalet E , vil differentiation af ovenstående med hensyn til a_i , $i = 1, 2, \dots, N$ give

$$E(\phi) a_i = \sum_{j=1}^n a_j H_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.16)$$

hvilket er det samme som

$$H\phi = E(\phi)\phi. \quad (1.17)$$

Vi har dermed vist at ethvert stationært punkt er en egenvektor for den reducerede Hamilton matrix. Vi overlader det til læseren at vise at man også kan slutte den anden vej.

Det skal understreges at en forudsætning for at denne variationelle metode er gyldig er at testrummet er et underrum af tilstandsrummet. Det er ikke altid muligt at verificere at dette er tilfældet, og i visse situationer kan man ligefrem vise at det umuligt kan være tilfældet. I så fald er forudsætningerne ikke opfyldt, men selv da kan variationsregning føre til gode resultater. Vi skal senere se et eksempel på denne situation. Man kan forestille sig at tilstandsrummet er så stort og omfatter så mange funktioner, at næsten et hvilket som helst testrum man kan opstille i det mindste vil overlapse tilstandsrummet, hvis det da ikke er helt indeholdt i det. Det betyder dog ikke at man kan bruge hvilke som helst testfunktioner. For nogle vil resultaterne at variationsregningen konvergere hurtigt og for andre langsomt. Man kan således forestille sig at man i et konkret problem kan approksimere grundtilstanden tilfredsstillende ved at anvende et testrum af lav dimension, mens man med et andet valg af testfunktioner skulle bruge et testrum af høj dimension for at opnå et ligeså godt resultat, og der er naturligvis praktiske grænser for hvor mange dimensioner vi kan håndtere numerisk. Der er ingen generel opskrift på konstruktion af et passende testrum, men der er et par retningslinier man kan følge. Undertiden indeholder Hamilton operatoren led der kan vurderes til at være små og derfor af ringe betydning for energi egenværdierne. I så fald er det hensigtsmæssigt i første omgang at se bort fra disse led. Hermed opnås en simplificeret Hamilton operator for hvilken egenværdi problemet måske kan løses analytisk. Hvis det er tilfældet vil de fundne egentilstande være en naturlig basis for et testrum i hvilket man kan approksimere løsninger til den fulde Hamilton operator. Hvis dette ikke kan gøres kan man søge at finde den asymptotiske opførsel af egentilstande. Det kan undertiden gøres udfra betingelsen om at egentilstandene skal kunne normeres. I så fald har man stærkt reduceret antallet af kandidater til testfunktioner, og man kan forsøge sig med forskellige typer med den korrekte asymptotiske opførsel. Endelig bør man ihukomme at elementerne i Hamilton matricen er givet ved $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j$, altså ved et integral. Det er naturligvis at foretrække hvis testfunktioner vælges så dette integral særlig nemt lader sig evaluere.

Vi vil kun benytte lineære testrum til variationsregning, så fremover vil vi 'variationsregning' og 'variationel metode', mene variationsregning i vektorrum med den her skitserede metode. Lad os afslutte dette afsnit med at repetere denne metodes fordele fremover den mere almene metode. Fordeleene er at når Hamilton matricen først er bestemt kan egenværdi problemet løses hurtigt og effektivt med kendte metoder. Herved får man samtidig

bestemt alle egenverdier og egenvektorer, istedet for at behandle dem en for en. Det faktum at $[H]$ er en hermitesk matrix betyder at de fundne egentilstande automatisk er indbyrdes ortogonale, uden at vi explicit skal sikre at denne betingelse er opfyldt. Endelig vil de fundne egentilstande være korrekte løsninger af det variationelle problem, da de nødvendigvis er stationære punkter for funktionalet E uden at vi skal differentiere for at verificere at det er tilfældet. Før vi kan anvende den variationelle metode er det nødvendigt at implementere de matematiske algoritmer som metoden benytter sig af, det gøres i det følgende afsnit.

1.4 Implementering af den variationelle metode

Diskussionen af den variationelle metode har været meget generel, og har måske forekommet læseren abstrakt. I så fald kan han trøste sig med at når vi senere skal anvende metoden, vil diskussionen blive helt anderledes konkret. Før vi regner på konkrete eksempler, er det imidlertid nødvendigt at diskutere den algoritmiske implementering af metoden. Afvendelse af den variationelle metode kræver følgende algoritmer:

- Beregning af matrix elementer H_{ij} ved numerisk integration.
- Gram-Schmidt ortonormalisering af lineært uafhængige vektorer.
- Beregning af egenverdier og egenvektorer af en hermitesk matrix.
- Sortering af egenverdier efter størrelse.

Da disse algoritmer danner rygraden i alle de efterfølgende numeriske beregninger, vil vi gennemgå dem i detaljer.

1.4.1 Numerisk Integration

For at finde Hamilton operatorens matrix repræsentation i en ortonormal basis $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$, må vi beregne matrix elementerne individuelt. Elementet H_{ij} findes ved at integrere funktionen $\phi_i^* H \phi_j$. Funktionen vil generelt være kompleks, og har et 1 eller flerdimensionelt domæne, afhængigt af det fysiske problem. Domænet vil generelt være ubegrænset, men mindre partiklerne

er bundet til at bevæge sig i et begrænset domæne, og i sidstnævnte tilfælde kan domænets grænser variere. Det generelle problem hedder altså: integrér en kompleks funktion over et arbitrært domæne, i et rum af vilkårlig dimensionalitet! Et, mildest talt, meget generelt problem.

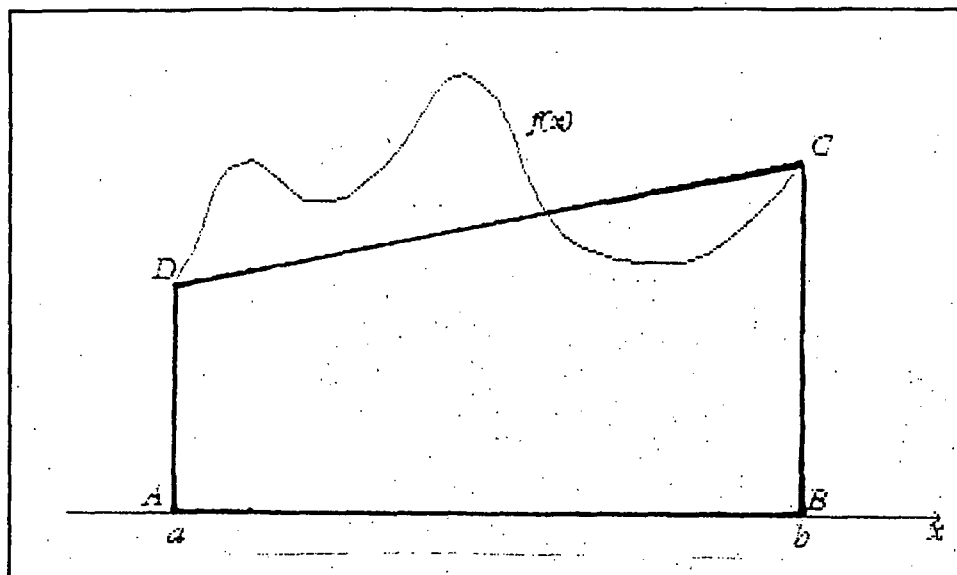
Vi vil derfor simplificere problemet ved kun at betragte nogle specialtilfælde. For det første kan vi, uden tab af generalitet, indskrænke os til at betragte reelle funktioner, da realdel og imaginærdel integreres separat. Ellers vil vi indskrænke os til kun at betragte en dimensionel integration, over endelige og uendelige domæner. De følgende algoritmer er i nogen grad afhængige af at integranten er 'pæn', det vil sige mange gange differentiabel og fri for singulariteter. De fleste af de funktioner vi skal integrere er af formen $\text{polynomium} \times \text{eksponentialfunktion}$, hvilket er meget pæne funktioner. For 'uregelmæssige' og hurtigt oscillerende funktioner må man anvende andre metoder, som ikke diskuteres.

Lad os først betragte det simpleste af alle tilfælde; integration af en reel funktion f over et begrænset interval $[a, b]$. Enhver metode til numerisk integration, bygger på at funktionen evalueres i en række *kontrolpunkter* $x_0, x_1, \dots, x_N$ der hver tildeles en *vægt* w_i , hvorefter den vægtede sum af funktionsværdier antages at approksimere integralet. Approximationen er dermed af typen

$$\sum_{i=0}^N w_i f(x_i) \approx \int_a^b f(x) dx. \quad (1.18)$$

Med mindre vi har yderligere information om f , kan vi naturligvis ikke estimere fejlen ved approksimationen. Givet kontrolpunkterne og vægtene kan vi altid, uanset hvor finmasket nettet af kontrolpunkter måtte være, konstruere funktioner med 'buler' der netop undslipper nettet. Fejlen kan derfor være vilkårlig stor. Kontrol med fejlen kan opnås hvis vi foretager flere approksimationer, baseret på et tiltagende antal kontrolpunkter. Herved kan opnås en følge af approksimationer, der konvergerer mod integralet. Vi må indføre et konvergenskriterium der fortæller os hvornår vi skal indstille genereringen af nye elementer i følgen, og konkludere at vi nu er tilstrækkelig tæt på grænsen. Dette problem vender vi tilbage til, først vil vi demonstrere hvorledes følgen kan konstrueres.

Den groveste approksimation til integralet er givet ved arealet af det i figur 1.1 viste trapez ABCD. Arealet betegnes s_0 og er det første element i følgen. Næste trin er at halvere intervallet, og at approksimere integralet i begge de



Figur 1.1: Integralet approksimeres med arealet af et trapez.

fremkomne intervaller ved hjælp af et nyt trapez. Herved genereres s_1 . På hvert af de efterfølgende trin halveres alle intervaller og vi approksimerer integralet over hvert interval med arealet af et trapez. Figur 1.2 viser princippet. Vi får hermed dannet en følge (s_n) af *trapez summer*, for hvilke der tydeligvis gælder $\lim_{n \rightarrow \infty} s_n = \int_a^b f(x) dx$.

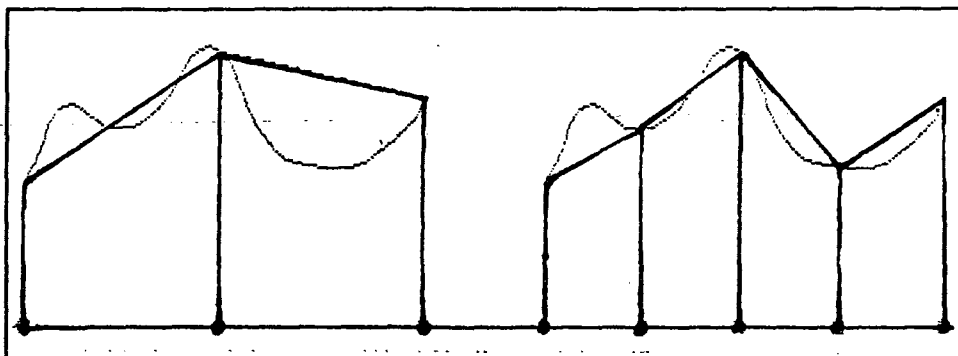
Beregningen af s_n foretages ved at inddеле $[a, b]$ i $N = 2^n$ subintervaller, ved hjælp af $N + 1$ kontrolpunkter defineret ved $x_i = a + ih$, hvor $h = (b - a)/N$. Kontrolpunkterne siges at udgøre en *partition af finhed* eller skridtlængde h , tillige en ækvipartition da subintervallerne har samme længde. Vægtene er tilsvarende simple, de er, i enheder af h , $w_0 = w_N = 1/2$ og $w_i = 1$ for $i = 1, 2, \dots, N - 1$. Hermed fås:

$$s_n = h \left(\frac{1}{2} f(x_0) + f(x_1) + \dots + f(x_{N-1}) + \frac{1}{2} f(x_N) \right). \quad (1.19)$$

Med det partikulære valg af kontrol punkter og vægtning gælder:

$$s_n = \frac{s_{n-1}}{2} + h \sum_{i=1,3,\dots,N-1} f(x_i). \quad (1.20)$$

Denne iagttagelse er vigtig for den tillader os med kendskab til s_{n-1} , at bestemme s_n med det halve antal funktionsevalueringer, end ellers krævet.



Figur 1.2: Trapez summer

Samtidig er det en påmindelse om den med n hastigt voksende beregningsbyrde. Beregningen af s_n er ligeså tung som beregningen af alle elementerne $s_0, \dots, s_{n-1}$ tilsammen!

Implementeringen af den beskrevne algoritme er ligefrem.

Erklæring: procedure Trapez

Formål: Beregner den n 'te trapez sum s_n .

Input/Output: Tager interval grænserne a og b , trapez summens orden n og en funktion f som input. Variablen s skal ved kald være sat til s_{n-1} (værdien er irrelevant hvis $n = 0$), og vil ved returnering være sat til s_n .

Bemærkning: Datatypen `realfunc` er ikke en standard Pascal type; den er defineret i afsnit 1.4.5.

```

procedure Trapez(a,b:extended; var s:extended; n:integer; f:realfunc);
var
  i:      integer;
  part:   longint;
  x,sum,h: extended;
begin
  if n=0 then s:=0.5*(b-a)*(f(a)+f(b))
  else begin
    part:=1;
    for i:=2 to n do part:=2*part;
    h:=(b-a)/part;
    x:=a+0.5*h;
    sum:=0.0;
    for i:=1 to part do begin
      sum:=sum+f(x);

```

```

        x:=x+h;
    end;
    s:=0.5*(s+h*sum);
end;
end;

```

Vi har nu en algoritme der konstruerer succesive elementer af en følge der konvergerer mod integralet, og kan begynde at diskutere konvergens kriterier. Hvornår er vi berettigede til at afslutte genereringen af nye elementer, og konkludere at vi er tilstrækkelig tæt på grænsen? Matematisk vil et element s_N være mindre end ε (> 0) fra grænseværdien når

$$|s_i - s_j| < \varepsilon, \quad \text{for alle } i, j \geq N. \quad (1.21)$$

Dette eksakte kriterium er naturligvis umuligt at implementere, da det kræver kendskab til følgens 'hale', det vil sige alle elementerne fra et vist trin og frem. Man kan istedet forsøge sig med følgende ikke-eksakte kriterium; s_N er mindre en ε fra grænseværdien, når

$$|s_N - s_{N-1}| < \varepsilon, \quad (1.22)$$

hvilket, løst sagt, betyder at når succesive elementer er tæt på hinanden er de også tæt på grænseværdien. Vi skal benytte dette kriterium, men i en lidt anden form. Vi er nemlig ikke interessede i den *absolutte* afvigelse fra grænseværdien, men derimod den *relative* afvigelse. Vi vil derfor sige at grænseværdien er givet ved s_N , med *tolerance* t , hvis

$$\frac{|s_N - s_{N-1}|}{|s_N|} < t. \quad (1.23)$$

Hvis $t < 10^{-d}$ vil s_N og s_{N-1} stemme overens på de første d betydende cifre, og vi vil da kende grænseværdien med d cifres præcision. Fordelen er at vi kan fastholde t , mens ε generelt skal varieres alt efter om grænseværdien er stor eller lille.

Det er uhyre nemt at kombinere konvergenzkriteriet med algoritmen til udregning af trapez summer, og dermed skabe en integrationsalgoritme. En langt mere effektiv algoritme opnås imidlertid hvis vi benytter et lille trick. Idéen bag tricket er istedet for at betragte følgen (s_n) af trapez summer, ud fra denne at danne en alternativ følge, der konvergerer mod samme grænseværdi, men som konvergerer langt hurtigere. Denne acceleration af

konvergens fører til en dramatisk hastighedsforøgelse, for visse integraler kan antallet af funktionsevalueringer således reduceres med en faktor 100 eller mere! Konstruktionen af den alternative følge kræver lidt matematisk analyse af trapez summer. Det følgende er en udledning af Euler-MacLaurin summationsformlen (1.34), der danner grundlaget for de videre betragtninger. Læseren kan eventuelt springe udledningen over, og gå direkte til (1.34).

Omend vi ikke kategorisk kan udtale os om den absolutte fejl ved approksimationen af integralet med trapez summer, kan vi bestemme dens størrelsesorden. Lad i det følgende k betegne et heltal. Ved partiel integration ses at

$$\frac{1}{2}(f(k) + f(k+1)) = \int_k^{k+1} f(x) dx + \int_k^{k+1} \left(x - k - \frac{1}{2}\right) f'(x) dx. \quad (1.24)$$

Sæt

$$P_1(x) = x - x' - \frac{1}{2} \quad (1.25)$$

hvor x' betegner det største heltal $\leq x$. Funktionen P_1 er periodisk, med periode 1. Ved at addere (1.24) for $k = 0, 1, \dots, N-1$ fås nu

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}f(0) + f(1) + \dots + f(N-1) + \frac{1}{2}f(N) = \\ \int_0^N f(x) dx + \int_0^N P_1(x) f'(x) dx. \end{aligned} \quad (1.26)$$

I ovenstående er venstresiden en trapez sum. Vi skal arbejde videre med det sidste led på højresiden, der angiver forskellen mellem trapez summen og integralet. Til det formål introduceres funktioner $P_2, P_3, \dots$, hvor P_{i+1} er stamfunktion til P_i . Stamfunktionen kan bestemmes ved at integrere P_1 's Fourier række. Da

$$P_1(x) = - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \sin 2\pi i x}{2\pi i}, \quad (1.27)$$

er

$$P_2(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \cos 2\pi i x}{(2\pi i)^2}. \quad (1.28)$$

Generelt fås, for $i = 1, 2, \dots$,

$$P_{2i}(x) = -1^{i-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \cos 2\pi i x}{(2\pi i)^{2i}}, \quad (1.29)$$

$$P_{2i+1}(x) = -1^{i-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 \sin 2\pi i x}{(2\pi i)^{2i+1}}.$$

Det ses at

$$P_{2i+1}(0) = P_{2i+1}(1) = 0, \quad (1.30)$$

$$P_{2i}(0) = P_{2i}(1) = -1^{i-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{(2\pi i)^{2i}} = \frac{B_{2i}}{(2i)!}.$$

Den sidste identitet tjener til definition af *Bernoulli tallene* B_{2i} . Partiel integration giver nu

$$\begin{aligned} \int_0^N P_1(x) f'(x) dx &= P_2(x) f'(x) - \int_0^N P_2(x) f''(x) dx \\ &= \frac{B_2}{2!} (f'(N) - f'(0)) - \int_0^N P_2(x) f''(x) dx, \end{aligned} \quad (1.31)$$

og

$$\begin{aligned} \int_0^N P_2(x) f''(x) dx &= P_3(x) f''(x) - \int_0^N P_3(x) f'''(x) dx \\ &= - \int_0^N P_3(x) f'''(x) dx. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Ved at fortsætte integrationen igen og igen og indsætte resultatet i (1.26), fås

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} f(0) + f(1) + \dots + f(N-1) + \frac{1}{2} f(N) &= \int_0^N f(x) dx + \\ &+ \frac{B_2}{2!} (f'(N) - f'(0)) + \frac{B_4}{4!} (f'''(N) - f'''(0)) + \dots \\ &+ \frac{B_{2i}}{(2i)!} (f^{(2i-1)}(N) - f^{(2i-1)}(0)) + \int_0^N P_{2i+1}(x) f^{(2i+1)}(x) dx. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Ved nu at erstatte $f(x)$ med $f(a+hx)$ (hvor $h = (b-a)/N$) i (1.33), opnås *Euler-MacLaurin summationsformlen*

$$\begin{aligned} h \left(\frac{1}{2} f(x_0) + f(x_1) + \dots + f(x_{N-1}) + \frac{1}{2} f(x_N) \right) &= \\ \int_a^b f(x) dx + \frac{B_2}{2!} h^2 (f'(b) - f'(a)) + \frac{B_4}{4!} h^4 (f'''(b) - f'''(a)) + \dots \\ + \frac{B_{2i}}{(2i)!} h^{2i} (f^{(2i-1)}(b) - f^{(2i-1)}(a)) + h^{2i+1} \int_a^b P_{2i+1} \left(\frac{x-a}{h} \right) f^{(2i+1)}(x) dx. \end{aligned} \quad (1.34)$$

På venstre side af Euler-MacLaurin formelen står en trapez sum, af finhed h , på højre side står integralet, et polynomium i h^2 og et restled. Vi kan, så at sige, skubbe restleddet foran os (det vil sige øge i), indtil det bliver så småt at vi kan se bort fra det. *Afvigelsen mellem trapez summen og integralet er således et polynomium i h^2 .* Antag nu at vi beregne en trapez sum s_n , af finhed h_0 , og dernæst beregner s_{n+1} , med finhed $h = h_0/2$, hvilket kan gøres ved to på hinanden følgende kald af Trapez proceduren. Det dominerende fejllid for s_{n+1} er af orden $(h_0/2)^2$, så det er $1/4$ af størrelsen af det dominerende fejllid for s_n . Vi kan derfor annihilere det dominerende fejllid for s_{n+1} , ved at danne linear kombinationen

$$s'_n = \frac{4}{3}s_{n+1} + \frac{1}{3}s_n. \quad (1.35)$$

Ud fra følgen (s_n) af trapez summer kan vi således danne en ny følge (s'_n) , der konvergerer mod samme grænseværdi, men som generelt konvergerer hurtigere, idet det dominerende fejllid er af orden h^4 , fremfor h^2 . Ved at indsætte det explicitte udtryk for trapez summerne, ses at

$$s'_n = h \left[\frac{1}{3}f(x_0) + \frac{4}{3}f(x_1) + \frac{2}{3}f(x_2) + \frac{4}{3}f(x_3) + \dots \right. \\ \left. + \frac{2}{3}f(x_{N-2}) + \frac{4}{3}f(x_{N-1}) + \frac{1}{3}f(x_N) \right], \quad (1.36)$$

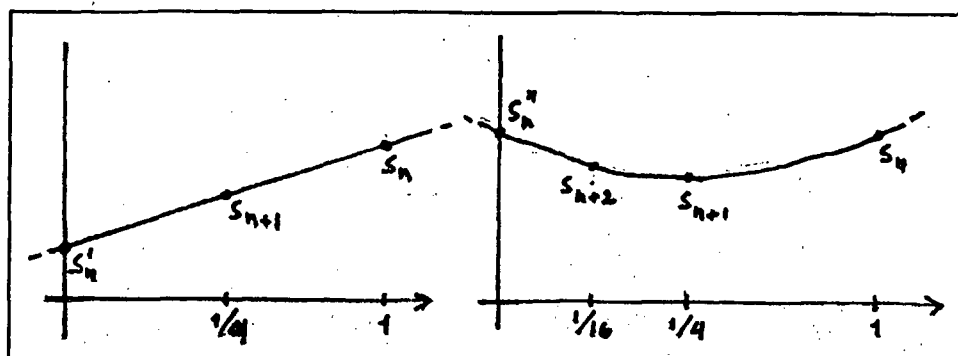
hvilket kendes som *Simpson's regel*. Der er ingen grund til at stille sig tilfreds med at vi nu har dannet en følge af Simpson summer, for vi kan fortsætte spøgen. For to succesive Simpson summer s'_{n+1} og s'_n , ses at det dominerende fejllid for s'_{n+1} er $(1/2)^4 = 1/16$ af størrelsen af det dominerende fejllid for s'_n . Vi kan derfor danne en ny følge

$$s''_n = \frac{16}{15}s'_{n+1} - \frac{1}{15}s'_n, \quad (1.37)$$

der konvergerer endnu hurtigere, og ud fra den kan vi lave endnu en følge

$$s'''_n = \frac{128}{127}s''_{n+1} - \frac{1}{127}s''_n, \quad (1.38)$$

der konvergerer endnu hurtigere. Det der gør det så effektivt at annihilere fejllid, er at trapez summernes fejl er et polynomium i h^2 , fremfor i h . *Hver gang vi annihilerer ét led får vi således en approksimation der er to størrelsesordner højere.* Nu kan man fristes til at tro at det bare handler



Figur 1.3: Polynomial extrapolation ud fra trapez summer.

om at annihilere så mange led som muligt, men helt så simpelt er det ikke. For overhovedet at kende s'_0 skal vi kende s_0 og s_1 , for at kende s''_0 skal vi kende s'_0 og s'_1 og dermed s_0 , s_1 og s_2 , og for at kende s'''_0 skal vi kende s''_0 og s''_1 og dermed s'_0 , s'_1 og s'_2 og dermed s_0 , s_1 , s_2 og s_3 . For at bestemme bare det første element i en følge hvor de første n fejlløst er annihileret, skal vi således bestemme de første $n + 1$ trapez summer (herefter får vi dog et nyt element for hver ny trapez sum), og der er grænser for hvor mange trapez summer det er hensigtsmæssigt at beregne. Man kan for eksempel roligt annihilere de første 4 fejlløst, da de 5 første trapez summer kun kræver $2^4 + 1 = 17$ funktionsevalueringer, men det er tvivlsomt om det kan betale sig at annihilere for eksempel de første 8 fejlløst.

Udover den allerede beskrevne, er der en anden måde hvorpå man kan annihilere fejlløst. I figur 1.3 er to successive trapez summer plottet som funktion af h^2 (arbitrære enheder). Vi kan søge at ekstrapolere til grænsen $h \rightarrow 0$ ved at forbinde punkterne med en ret linie, og finde skæringspunktet med y -aksen. En nem udregning giver resultatet $4s_{n+1}/3 - s_n/3$, hvilket netop er s'_n , altså den n 'te Simpson sum. I figur 1.3 er desuden plottet tre successive trapez summer. Vi søger her at ekstrapolere til $h \rightarrow 0$ ved at tegne en parabel gennem punkterne, og finde skæringspunktet på y -aksen. En udregning af skæringspunktet giver

$$\begin{aligned} \frac{64}{45}s_{n+2} - \frac{4}{9}s_{n+1} + \frac{1}{45}s_n = \\ \frac{16}{15} \left(\frac{4}{3}s_{n+2} - \frac{1}{3}s_{n+1} \right) - \frac{1}{15} \left(\frac{4}{3}s_{n+1} - \frac{1}{3}s_n \right) \end{aligned} \quad (1.39)$$

$$= \frac{16}{15}s'_{n+1} - \frac{1}{15}s'_n = s''_n.$$

Hvis vi tegner et tredje grads polynomium gennem s_n, s_{n+1}, s_{n+2} og s_{n+3} vil skæringspunktet ligeledes være givet ved s''_n . Vi kan således bestemme elementer ved *polynomial ekstrapolation*, udfra trapez summer. Elementet $s_n^{(i)}$ findes ved at plotte trapez summerne $s_n, s_{n+1}, \dots, s_{n+i}$, tegne et i 'te grads polynomium gennem disse punkter, og finde dets skæringspunkt med y -aksen. Givet N punkter $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$ er $N - 1$ 'te grads polynomiet p givet ved *Lagrange formelen*

$$p(x) = \sum_{i=1}^N y_i \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (1.40)$$

Vor første opgave er at udvikle en algoritme til beregning af polynomiets værdi i 0. Til det formål har jeg brugt det explicitte udtryk (1.40), med der findes andre metoder, her skal særlig nævnes *Neville's algoritme*. Jeg har testet Neville's algoritme og fundet den mere effektiv, men vil alligevel holde fast i Lagrange formelen; dels fordi den fører til en langt simplere program kode og dels fordi Neville's algoritme kun er særlig overlegen for store værdier af N (typisk $N > 20$), hvor dobbelsummen i (1.40) bliver 'tung' og kan føre til alvorlige afrundingsfejl.

Erklæring: procedure Extrapol

Formål: Udfører polynomial ekstrapolation til punktet 0.

Input/Output: Som input tages x og y , der indeholder koordinaterne af de punkter hvor i gennem polynomiet lægges, og n der er antallet af punkter. Værdien af r er irrelevant ved kald, men vil ved returnering være sat til polynomets værdi i 0.

Bemærkning: Data typen *vector* er ikke en standard Pascal type; den er defineret i afsnit 1.4.5.

```
procedure Extrapol(x,y:vector; n:integer; var r:extended);
var
  i,j: integer;
  s1,s2: extended;
begin
  r:=0.0;
  for i:=1 to n do begin
    s1:=1.0; s2:=1.0;
    for j:=1 to n do
```

```

    if j<>i then begin
        s1:=s1*x[j];
        s2:=s2*(x[i]-x[j]);
    end;
    if odd(n) then r:=r+y[i]*s1/s2
    else r:=r-y[i]*s1/s2;
end;
end;

```

Vi kan nu konstruere trapez summer og annihilere fejlløse, og dermed skabe en følge af højere orden der konvergerer mod integralet. Når vi på en sådan følge benytter det tidligere givne konvergens kriterium, får vi en *Romberg integrationsalgoritme*. Det volder ingen særlige problemer at implementere algoritmen; et eksempel følger.

Erklæring: procedure Romberg

Formål: Romberg integrerer en reel funktion over et specificeret interval.

Input/Output: Tager intervalgrænserne a og b, samt funktionen f der skal integreres som input. Returnerer værdien af integralet r samt et fejlestimat dr.

Bemærkning: Proceduren kalder en funktion RelError til beregning af relative afvigelser; funktionen er defineret i afsnit 1.4.5. Proceduren antager at der er defineret en global variabel tol, der angiver tolerancen hvormed integrationen skal udføres. Der defineres desuden to interne konstanter imax der er det maksimale antal trapez summer der vil genereres, og order der er antallet af fejlløse der annihileres.

```

procedure Romberg(a,b:extended; var r,dr:extended; f:realfunc);
const
    imax=14;
    order=4;
var
    h,s,c,d: vector;
    i,j: integer;
    oldr: extended;
begin
    h[1]:=1.0;
    for i:=1 to imax do begin
        Trapez(a,b,s[i],i,f);
        if i>order then begin
            for j:=1 to order+1 do begin
                c[j]:=h[i-order+1+j];
                d[j]:=s[i-order+1+j];
            end;

```

```

end;
Extrapol(c,d,order+1,r);
dr:=r-oldr;
if i>order+1 then
  if RelError(r,dr)<Tol then exit;
  oldr:=r;
end;
s[i+1]:=s[i];
h[i+1]:=0.25*h[i];
end;
end;

```

Vi kan nu integrere reelle funktioner over begrænsede intervaller, men er interessede i mere end det. Bølgefunktionen vil generelt have ubegrænsede rumkoordinater, så vi bør kunne integrere over hele den reelle akse. Vi vil dog indskrænke os til at betragte intervallet $[0, \infty]$, og ellers udnytte at der gælder

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} f(x) dx + \int_0^{\infty} f(-x) dx.$$

Vi danner først følgen

$$\int_0^2 f(x) dx, \int_0^4 f(x) dx, \dots, \int_0^{2^n} f(x) dx, \dots \quad (1.41)$$

der per definition konvergerer mod $\int_0^{\infty} f(x) dx$. Følgen betegnes (s_n) og kan konstrueres ved succesive kald af Romberg proceduren. Vi vil simpelthen benytte konvergenzkriteriet på denne følge. Man kunne fristes til at tro at vi igen med held kan accelerere konvergens ved at betragte en ekstrapoleret følge, men den går ikke! For det første har vi nu ingen teoretisk basis, der viser at vi dermed annihilerer fejlløst. For det andet vil de funktioner vi integrerer (og her tænkes særligt på hydrogen atomets radialfunktioner) ofte være af en sådan natur at de er forskellige fra 0, i et lille domæne omkring 0, mens de uden for dette meget hurtigt falder af mod 0. I et sådan tilfælde vil polynomial ekstrapolation ikke accelerere konvergens.

Før man implementerer algoritmen er der et par ting der bør overvejes. I Romberg proceduren kendte vi trapez summerne og den ekstrapolerede følge *eksakt* (bortset fra de små afrundingsfejl der måtte opstå), så den eneste fejl opstod i ekstrapolation fra kendskab til endelig mange af følgenes elementer til dens grænseværdi. Nu arbejder vi imidlertid med den følge hvis elementer er integraler og derfor kun kendes *approximativt*. Derfor er det

hensigtsmæssigt at indføre to fejlestimater, et der udtrykker den maksimale usikkerhed af følgers elementer, og et der udtrykker fejlen ved overgangen til grænseværdien. Desuden må vi tænke på at mens Romberg benyttede et brugerspecificeret integrationsinterval (som vi antager er 'fornuftigt' i forhold til den givne funktion), arbejder vi nu med 'kanoniske' intervaller af formen $[0, 2^n]$, for heltallige n . Antag at vi vil integrere en radial hydrogen funktion. En sådan funktion er praktisk taget 0, udenfor et interval hvis længde svarer til hydrogen atomets radius, altså cirka 10^{-10} m. Regner vi i SI enheder vil integralet over $[0, 2]$ blive fejlagtigt, idet funktionens masse er samlet omkring $x = 10^{-10}$, og denne merkante 'spids' kan nemt undslippe nettet af kontrolpunkter. I et sådan tilfælde må man sprede funktionen ud ved at udtrykke afstande i en for problemet passende enhed, for eksempel Ånström eller Bohr radier. Nedenstående algoritmer virker optimalt hvis massen spredes ud over intervallet $[1, 10]$; der er kun tale om en vejrende regel, du kan nemt overskride grænserne med for eksempel en faktor 10, men drastiske overskridelser vil føre til forkerte resultater. Ligeledes må man huske at algoritmen aldrig konstruerer mere end et givet maksimalt antal elementer i følgen. Hvis dette betegnes N , kan algoritmen kun producere gode resultater hvis

$$\int_0^{2^N} f(x) dx \approx \int_0^\infty f(x) dx.$$

Erklæring: procedure InfInt

Formål: Integrerer en reel funktion over $[0, \infty]$.

Input/Output: Proceduren tager funktionen f der skal integreres som input. Værdien af r , $dr1$ og $dr2$ er ved kald irrelevant, ved returnering vil r være sat til integralets værdi, $dr1$ er den maksimale fejl i et enkelt integral og $dr2$ er fejlen i ekstrapolationen til uendelig.

```
procedure InfInt(var r,dr1,dr2:extended; f:realfunc);
const imax=20;
var
  i: integer;
  a,dr: extended;
begin
  a:=2;
  Romberg(0,a,r,dr2,f);
  for i:=2 to imax do begin
    Romberg(a,2*a,dr1,dr,f);
    dr2:=max(dr2,dr);
    r:=r+dr1;
```

```

dr1:=RelError(r,dr1);
if dr1<tol then exit;
a:=2*a;
end;
end;

```

1.4.2 Gram-Schmidt Ortonormalisering

Man kan komme ud for at skulle udføre variationsregning i et testrum, for hvilket man kender en udspændende mængde, men ikke en ortonormal basis. I så fald skal man benytte Gram-Schmidt proceduren for at opnå en ortonormal basis. Vi vil her beskrive hvorledes man af N lineært uafhængige vektorer $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$, kan danne N normerede og indbyrdes ortogonale vektorer $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$, ved Gram-Schmidt ortonormalisering. Proceduren er ganske simpel; vi sætter

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{\langle \alpha_1 | \alpha_1 \rangle^{1/2}}, \quad (1.42)$$

og når vi har konstrueret $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{k-1}$ dannes vektoren

$$\beta'_k = \alpha_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\langle \alpha_k | \beta_i \rangle \beta_i}{\langle \alpha_i | \alpha_i \rangle^{1/2}}, \quad (1.43)$$

og vi sætter

$$\beta_k = \frac{\beta'_k}{\langle \beta'_k | \beta'_k \rangle^{1/2}}. \quad (1.44)$$

Vi overlader det til læseren at bevise at $\{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N\}$ vitterlig er en ortonormal mængde.

For at konstruere β_k skal vi kende $\langle \alpha_k | \beta_i \rangle$, for $i = 1, 2, \dots, k-1$, men da vi allerede kender $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{k-1}$ som linear kombinationer af $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{k-1}$, kan proceduren gennemføres alene med kendskab til $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle$, for alle i, j . Identiteten i basen $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ har matrix elementer $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle$; den er det eneste nødvendige input til en Gram-Schmidt procedure. Den følgende algoritme returnerer en matrix, hvis k 'te søjle angiver β_k som linear kombination af α_i 'erne.

Erklæring: procedure GramSchmidt

Formål: Gram-Schmidt ortonormaliserer N lineært uafhængige vektorer.

Input/Output: Procedure tager en matrix A, der er identiteten, samt antallet af vektorer n som input. Ved returnering vil A's søjler beskrive n ortonormale vektorer, udtrykt i de oprindelige vektorer.

```

procedure GramSchmidt(var A:matrix; n:integer);
var
  B: matrix;
  c: extended;
  i,j,k: integer;
begin
  for i:=1 to n do
    for j:=1 to n do B[i,j]:=0.0;
    for i:=1 to n do B[i,i]:=1.0;
    B[1,1]:=B[1,1]/sqrt(A[1,1]);
    for k:=2 to n do begin
      for i:=1 to k-1 do begin
        c:=0.0;
        for j:=1 to i do c:=c+B[j,i]*A[k,j];
        for j:=1 to i do B[j,k]:=B[j,k]-c*B[j,i];
      end;
      c:=0.0;
      for i:=1 to k do
        for j:=1 to k do c:=c+B[i,k]*B[j,k]*A[i,j];
        c:=sqrt(c);
        for i:=1 to k do B[i,k]:=B[i,k]/c;
      end;
      A:=B;
    end;
  end;
end;

```

1.4.3 Matrix Diagonalisering

Vi skal nu diskuteres hvorledes egenvektorer og egenverdier numerisk kan bestemmes, for en hermiteske matrix. Generelt kan det gøres ved at underkaste matricen en unitær transformation, der bringer den på diagonal form. Det svarer til at skifte repræsentation til en ortonormal basis, bestående af egenvektorer for matricen. Ved brug af transformationsmatricen kan egenvektorene udtrykkes i den oprindelige basis, og diagonal elementerne vil simpelthen være egenverdierne.

Vi vil i første omgang antage at matricen er reel (det vil være opfyldt i de problemer vi senere skal studere), og først til sidst vise hvordan man i det komplekse tilfælde kan omskrive til et reelt problem. I det reelle tilfælde vil

hermiteske matricer være *symmetriske*, og unitære transformationer erstattes af *ortogonale transformationer* (der rettelig burde kaldes ortonormale transformationer).

Jeg er ikke ophavsmand til de algoritmer der er gengivet i dette afsnit. Der er tale om let omskrevne program eksempler fra [Press *et al.* 1988]; diskussionen af algoritmerne er derfor noget kursorisk, for en dybdegående diskussion henvises til kilden. Diagonaliseringen af en symmetrisk matrix foregår i to tempi. Først bringes den på tridiagonal form gennem en serie *Householder transformationer*, og derefter anvendes en *QL algoritme* til den endelige diagonalisering.

Antag at der er givet en symmetrisk $n \times n$ matrix A , som vi ønsker at tridiagonalisere via en række ortogonale transformationer. Lad $|\alpha\rangle$ betegne den vektor hvis elementer er de nederste $n - 1$ elementer i A 's første søjle. Udfra $|\alpha\rangle$ dannes vektoren

$$|\beta\rangle = |\alpha\rangle - \langle\alpha|\alpha\rangle^{1/2}|1\rangle, \quad (1.45)$$

hvor $|1\rangle$ er den $n - 1$ dimensionelle enhedsvektor, med 1 som første element, og 0 som alle andre. $|\beta\rangle$ bruges til at definere en matrix P' ved

$$P' = 1 - 2 \frac{|\beta\rangle\langle\beta|}{\langle\beta|\beta\rangle}, \quad (1.46)$$

hvor 1 betegner identiteten. P' er en $(n - 1) \times (n - 1)$ matrix, der kan vises at være ortogonal og symmetrisk. Hvis P' virker på $|\alpha\rangle$ vil den annihilere alle $|\alpha\rangle$'s elementer, undtagen det første. Det ses ved at

$$\begin{aligned} P'|\alpha\rangle &= |\alpha\rangle - \frac{2}{\langle\beta|\beta\rangle}|\beta\rangle\langle\beta|\alpha\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{2}{\langle\beta|\beta\rangle}|\beta\rangle\left(\langle\alpha|\alpha\rangle - \langle\alpha|\alpha\rangle^{1/2}\langle 1|\alpha\rangle\right) \\ &= |\alpha\rangle - \frac{|\beta\rangle\left(\langle\alpha|\alpha\rangle - \langle\alpha|\alpha\rangle^{1/2}a_1\right)}{\langle\alpha|\alpha\rangle - \langle\alpha|\alpha\rangle^{1/2}a_1} \\ &= |\alpha\rangle - |\beta\rangle \\ &= \langle\alpha|\alpha\rangle^{1/2}|1\rangle. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Householder matricen P defineres ved

$$P = \left(\begin{array}{c|cccc} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & & & & \\ 0 & & & & \\ \vdots & & & & \\ 0 & & & & \end{array} \right) \quad (1.48)$$

P er således en $n \times n$ matrix, med P' som nedre højre blokmatrix. Desuden er P , som P' , en ortogonal og symmetrisk matrix. Lad a_{ij} betegne A 's elementer. Hvis P virker på A vil resultater, da P' annihilere elementer i første søjle, blive

$$PA = \left(\begin{array}{c|cccc} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ k & & & \\ 0 & & & \\ \vdots & & & \\ 0 & & & \end{array} \right) \quad (1.49)$$

Den fulde ortogonale transformation er $P^T A P$, hvormed vi transformerer A over i matricen A' , givet ved

$$A' = P^T A P = P A P = \left(\begin{array}{c|cccc} a_{11} & k & 0 & \dots & 0 \\ k & & & & \\ 0 & & & & \\ \vdots & & & & \\ 0 & & & & \end{array} \right) \quad (1.50)$$

Vi har hermed tridiagonaliseret den første søjle/række.

Vi går nu videre til anden søjle; proceduren er helt tilsvarende. $|\alpha\rangle$ er nu den vektor der indeholder de nederste $n - 2$ elementer i den anden søjle i A' . $|\beta\rangle$ og P' defineres som tidligere. P' er nu en ortogonal og symmetrisk $(n - 2) \times (n - 2)$ matrix, der annihilere elementer i den anden søjle af A' . Householder matricen er af formen

$$P = \left(\begin{array}{cc|ccc} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & & & \\ \vdots & \vdots & & & \\ 0 & 0 & & & \end{array} \right) \quad (1.51)$$

P er igen en ortogonal og symmetrisk matrix. Den har identiteten som øvre venstre 2×2 blokmatrix, hvilket sikrer at vi ikke får ødelagt tridiagonaliseringen af den første søjle/række i A' når vi laver den næste ortogonale transformation. Den resulterer i

$$A'' = PA'P = \left(\begin{array}{cc|cccc} a_{11} & k & 0 & 0 & \dots & 0 \\ k & a_{22} & h & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & h & & & & \\ 0 & 0 & & & & \\ \vdots & \vdots & & & & \\ 0 & 0 & & & & \end{array} \right) \quad (1.52)$$

irrelevant

Vi har dermed fået tridiagonaliseret de to første søjler/rækker, og kan gentage hele proceduren med tredje søjle.

Householder transformationerne vil tridiagonalisere A i $n - 2$ skridt. Den totale ortogonale transformationsmatrix er produktet af alle de Householder matrixer vi konstruerer undervejs. Det følgende er en implementering af metoden.

Erklæring: procedure Tridiagonalize

Formål: Tridiagonaliserer en symmetrisk matrix ved ortogonale Householder transformationer.

Input/Output: Proceduren tager en matrix A og dens dimension n som input. Ved returnering er A lig den totale ortogonale transformation, og d og e er vektorer der indeholder den tridiagonaliserede matrix' diagonal elementer og subdiagonal elementer (superdiagonalen er lig subdiagonalen på grund af symmetri). Da subdiagonalen indeholder et element færre end diagonalen, er det første element i e arbitrært sat til 0.

Bemærkning: Datatyperne matrix og vector er ikke standard Pascal typer, de er defineret i afsnit 1.4.5.

```

procedure Tridiagonalize(var A:matrix; n:integer; var d,e:vector);
var
  l,k,j,i: integer;
  scale,hh,h,g,f: extended;
function sign(a,b: extended): extended;
begin
  if b<0 then sign:=-abs(a) else sign:=abs(a);
end;
begin

```

```

for i:=n downto 2 do begin
  l:=i-1;
  h:=0.0;
  scale:=0.0;
  if l>1 then begin
    for k:=1 to l do scale:=scale+abs(A[i,k]);
    if scale=0.0 then e[i]:=A[i,l]
    else begin
      for k:=1 to l do begin
        A[i,k]:=A[i,k]/scale;
        h:=h+sqr(A[i,k]);
      end;
      f:=A[i,l];
      g:=-sign(sqr(h),f);
      e[i]:=scale*g;
      h:=h-f*g;
      A[i,l]:=f-g;
      f:=0.0;
      for j:=1 to l do begin
        A[j,i]:=a[i,j]/h;
        g:=0.0;
        for k:=1 to j do g:=g+A[j,k]*A[i,k];
        if l>j then for k:=j+1 to l do g:=g+A[k,j]*A[i,k];
        e[j]:=g/h;
        f:=f+e[j]*A[i,j];
      end;
      hh:=f/(h+h);
      for j:=1 to l do begin
        f:=A[i,j];
        g:=e[j]-hh*f;
        e[j]:=g;
        for k:=1 to j do A[j,k]:=A[j,k]-f*e[k]-g*A[i,k];
      end;
    end else e[i]:=A[i,l];
    d[i]:=h;
  end;
  d[i]:=0.0;
  e[i]:=0.0;
for i:=1 to n do begin
  l:=i-1;
  if d[i]<>0.0 then for j:=1 to l do begin
    g:=0.0;
    for k:=1 to l do g:=g+A[i,k]*A[k,j];
    for k:=1 to l do A[k,j]:=A[k,j]-g*A[k,i];
  end;
  d[i]:=A[i,i];

```

```

A[i,i]:=1.0;
if l>=1 then for j:=1 to l do begin
  A[i,j]:=0.0;
  A[j,i]:=0.0;
end;
end;
end;

```

Startende med en symmetrisk matrix A kan man gennem en serie Householder transformationer annihilere alle elementer under A 's diagonal, hvormed man opnår en øvre triangulær matrix. En Householder transformation er i denne forbindelse ikke en fuld ortogonal transformation $P^T A P$, men blot multiplikation fra venstre med Householder matricen, altså $P^T A$. Hvis Q^T betegner det ortogonale produkt af alle de Householder matricer der skal til at triangularisere A , gælder

$$R = Q^T A, \quad (1.53)$$

hvor R er en øvre triangulær matrix. Multiplikation fra venstre med Q giver

$$A = QR. \quad (1.54)$$

Således ses at enhver symmetrisk matrix A kan skrives som produktet af en ortogonal matrix Q og en øvre triangulær matrix R . (Faktisk gælder det ikke blot for symmetriske matricer, men for enhver reel matrix). Ved istedet at multiplicere A med Householder matricer fra højre, kan tilsvarende opnås

$$A = QL, \quad (1.55)$$

hvor L er en nedre triangulær matrix, det vil sige alle elementer over diagonalen er 0.

QL algoritmen tager udgangspunkt i en tridiagonal symmetrisk matrix A , der dekomponeres ved $A = QL$. A underkastes en ortogonal transformation

$$A' = Q^T A Q = L Q, \quad (1.56)$$

hvormed vi opnår en symmetrisk matrix A' med identiske egenverdier og egenvektorer (A' er blot A udtrykt i en anden basis). Man kan dernæst dekomponere A' ved $A' = Q' L'$, og lave en ny ortogonal transformation

$$A'' = Q'^T A' Q' = L' Q'. \quad (1.57)$$

Ved at fortsætte denne procedure dannes en følge af matricer

$$A, A', A'', \dots, A^{(n)}, \dots$$

QL algoritmen er baseret på følgende teorem, som vi ikke beviser. Følgen konvergerer mod den diagonal form vi søger, bortset fra hvis A har udartede egenverdier. Hvis således λ er en egenverdi med multiplicitet p , vil følgen konvergerer mod diagonal form, bortset fra en $p \times p$ blokmatrix, centreret omkring diagonalen, der har λ som egenverdi med multiplicitet p . I praksis behøver vi ikke at bekymre os om dette specialtilfælde; afrundingsfejl vil gøre alle egenverdier forskellige uanset eventuel udartning.

QL algoritmen kan bruges på alle reelle matricer, ikke bare symmetriske og tridiagonale. Diagonaliseringen gennemføres imidlertid ved langt færre transformationer, når den oprindelige matrix er symmetrisk og tridiagonal. Det er derfor hensigtsmæssigt, som vi gør, først af tridiagonalisere ved Householder transformationer, og først derefter diagonalisere med *QL* algoritmen.

Den følgende implementering er en god del mere sofistikeret, end hvad vor omtale af algoritmen giver indtryk af. For en fuld beskrivelse refereres igen til [Press *et al.* 1988].

Erklæring: procedure Diagonalize

Formål: Diagonaliserer en tridiagonal og symmetrisk matrix, hvormed alle egenverdier og egenvektorer bestemmes.

Input/Output: Proceduren tager diagonalen d og subdiagonalen e af matricen der skal diagonaliseres som input. Desuden tages matrixens orden n som input. Da subdiagonalen (der er identisk med superdiagonalen) indeholder et element færre end diagonalen, er værdien af det første element i e irrelevant. Matricen A skal ved kald være lig output matricen fra Tridiagonalize proceduren, det vil sige den udtrykker de ortogonale transformationer der allerede er gennemført. Ved returnering vil d indeholde egenverdierne og matricen A vil som søjler have ortonormale egenvektorer, udtrykt i den oprindelige basis.

```
procedure Diagonalize(var d,e:vector; n:integer; var A:matrix);
label 1,2;
var
  m,l,iter,i,k: integer;
  s,r,p,g,f,dd,c,b: extended;
function sign(a,b: extended): extended;
```

```

begin
  if b<0 then sign:=-abs(a) else sign:=abs(a);
end;
begin
  if n>1 then begin
    for i:=2 to n do e[i-1]:=e[i];
    e[n]:=0.0;
    for l:=1 to n do begin
      iter:=0;
1:    for m:=1 to n-1 do begin
        dd:=abs(d[m])+abs(d[m+1]);
        if abs(e[m])+dd=dd then goto 2;
      end;
      m:=n;
2:    if m<>1 then begin
        iter:=iter+1;
        g:=(d[l+1]-d[l])/(2.0*e[l]);
        r:=sqrt(sqr(g)+1.0);
        g:=d[m]-d[l]+e[l]/(g+sign(r,g));
        s:=1.0;
        c:=1.0;
        p:=0.0;
        for i:=m-1 downto 1 do begin
          f:=s*e[i];
          b:=c*e[i];
          if abs(f)>=abs(g) then begin
            c:=g/f;
            r:=sqrt(sqr(c)+1.0);
            e[i+1]:=f*r;
            s:=1.0/r;
            c:=c*s
          end else begin
            s:=f/g;
            r:=sqrt(sqr(s)+1.0);
            e[i+1]:=g*r;
            c:=1.0/r;
            s:=s*c;
          end;
          g:=d[i+1]-p;
          r:=(d[i]-g)*s+2.0*c*b;
          p:=s*r;
          d[i+1]:=g+p;
          g:=c*r-b;
          for k:=1 to n do begin
            f:=A[k,i+1];
            A[k,i+1]:=s*A[k,i]+c*f;
            A[k,i]:=c*A[k,i]-s*f;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

        end;
    end;
    d[1]:=d[1]-p;
    e[1]:=g;
    e[m]:=0.0;
    goto 1;
end;
end;
end;
end;

```

I alle de tilfælde hvor vi vil diagonalisere Hamilton matricen H , vil den være reel og symmetrisk; men generelt er den en kompleks hermiteske matrix. I så fald kan den dekomponeres

$$H = A + iB, \quad (1.58)$$

hvor A er en reel symmetrisk matrix, og B er en reel antisymmetrisk matrix, det vil sige $B_{ij} = -B_{ji}$ for $i \neq j$. Det komplekse egenværdi problem

$$Hx = Ex, \quad (1.59)$$

er ækvivalent med

$$(A + iB)(y + iz) = E(y + iz), \quad (1.60)$$

hvor y og z er reelle vektorer. Problemet kan løses ved at danne den reelle symmetriske matrix

$$H' = \begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \quad (1.61)$$

og så løse egenværdi problemet

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

Dette er imidlertid et reelt egenværdi problem, og kan løses ved brug af **Tridiagonalize** og **Diagonalize** procedurene. Man skal være opmærksom på at hvis H er en $n \times n$ matrix, er H' en $2n \times 2n$ matrix, så den har dobbelt så mange egenværdier. Resultatet er at hvis H har egenværdier

$$E_1, E_2, \dots, E_n$$

har H' egenverdier

$$E_1, E_1, E_2, E_2, \dots, E_n, E_n$$

Hver enkel egenverdi bliver således gentaget 2 gange. Egenvektorene kommer også i par, hvis

$$\begin{pmatrix} y \\ z \end{pmatrix}$$

er en egenvektor for H' , er

$$\begin{pmatrix} -z \\ y \end{pmatrix}$$

også en egenvektor hørende til den samme egenverdi.

Der er således intet tab af generalitet ved at vi kun har betragtet reelle matricer, procedurene er fuldt ud i stand til at behandle komplekse problemer. Det betyder dog ikke at de er optimale i så henseende, for eksempel behøver vi kun $2n^2$ reelle tal for at beskrive den komplekse matrix H (færre i praksis da H er hermitesk), mens vi skal bruge $4n^2$ for at beskrive H' (færre i praksis da H' er symmetrisk), så vi er ødsle med lagringplads. Tilsvarende er det en faktor 2 langsommere at udføre ortogonale transformationer af H' , end de tilsvarende unitære transformationer af H , så vi bruger den dobbelte beregningstid. Har man problemer med lagerplads må man lave komplekse udgaver af de her beskrevne algoritmer. Beregningstiden vil dog sjældent være af stor betydning. Det skyldes at i et kvantemekanisk problem er det ikke selve diagonaliseringen af Hamilton matricen der tager lang tid, men selve beregningen af dens elementer. Da diagonaliseringen kun bruger en lille del af den totale beregningstid (i vores beregninger generelt under 1 procent), er der følgelig også kun lidt vundet ved at anvende komplekse algoritmer.

1.4.4 Sortering

Efter at vi har bestemt Hamilton matricens elementer ved integration, måske har Gram-Schmidt ortonormaliseret testrummets basis og har diagonaliseret Hamilton matricen, ønsker vi at sortere egenverdierne efter størrelse. At sortere tal er et klassisk algoritmisk problem, og der findes meget effektive procedurer som for eksempel *heapsort* og *quicksort*. Disse algoritmer er komplicerede og vanskelige at implementere. Vi skal istedet benytte den simpleste af alle metoder, undertiden kaldet *insertion sort*. Denne

metode kan ligefrem være hurtigere end quicksort og heapsort, hvis man ikke sorterer flere end for eksempel 40-50 tal (og det gør vi ikke). Under alle omstændigheder er sortering det mindste af vores problemer, og vil kun optage en mikroskopisk del af beregningstiden. Der er ingen grund til at implementere en sofistikeret algoritme, med mindre der skal sorteres titusinder af tal.

Princippet bag algoritmen er det simplest tænkelige. Vi har givet en liste af tal, der skal sorteres. Vi går første hele listen igennem og finder det mindste tal, det streges ud af listen og vi skriver det over som det første tal på en ny liste. Herefter går vi den gamle list igennem igen, finder det mindste af de resterende tal, streger det ud og skriver det som det andet tal på den nye liste. Proceduren gentages indtil den oprindelige liste er helt udtømt. Man får således dannet en ny liste af tal der indeholder hele den gamle liste, med de mindste tal først. Hvis du vil have de største tal først, kan man bare aflæse listen baglæns. Denne metode svarer til hvad et menneske ville gøre hvis han skulle sortere en lille liste af tal.

Erklæring: procedure InsertSort

Formål: Sorterer en liste af tal efter størrelse.

Input/Output: Proceduren tager en vektor *v*, der indeholder listen af tal der skal sorteres, og antallet af elementer i vektoren *n*, som input. Proceduren returnerer en vektor af heltal *idx*. Det første element i vektoren angiver hvor i den oprindelige liste det mindste tal står, det andet element angiver nummeret på det næstmindste tal og så videre.

```

procedure InsertSort(v:vector; n:integer; var idx:intvec);
var
  i,j: integer;
  vmin: extended;
  done: array[1..34] of boolean;
begin
  for i:=1 to n do done[i]:=false;
  for i:=1 to n do begin
    vmin:=9.9e4000;
    for j:=1 to n do
      if not(done[j]) and (v[j]<vmin) then begin
        vmin:=v[j]; idx[i]:=j;
      end;
    done[idx[i]]:=true;
  end;
end;

```

1.4.5 Programstruktur

Alle de procedurer vi indtil nu har diskuteret, og flere til, er samlet i en enkelt fil kaldet **QMath**. Denne fil er en *enhed* (Turbo Pascal unit), det vil sige den er et ikke-eksekverbart bibliotek af datatyper, konstanter, variable, procedurer og funktioner som andre programmer kan trække på. Når man udvikler programmer der til dels anvender de samme algoritmer, er det altid en god idé at samle disse i en enhed. Det er pladsbesparende, giver større overskuelighed og gør fejldetektion og korrigering nemmere.

En enhed består af 4 dele. Først en hoved der angiver navn og generelle compiler direktiver. Herefter kommer en grænseflade, der indledes med kodeordet **interface**. Grænsefladen erklærer alle de datatyper, konstanter, variable, funktioner og procedurer som enheden stiller til rådighed for andre programmer. Efter grænsefladen kommer implementeringen, der indledes med kodeordet **implementation**. Denne del indeholder alle procedurer og funktioner som er defineret i grænsefladen, og eventuelt yderligere indre procedurer og funktioner. Således er selve programkoden for eksempelvis **Romberg** integrationsproceduren indeholdt i implementeringsdelen. Enheden afsluttes med en initialiseringsdel, der indledes med kodeordet **initialization**. **QMath** enheden har ingen initialiseringsdel.

I den følgende listning af **QMath** har vi ikke gengivet implementeringsdelen, da den essentielt kun består af de allerede gengivne procedure.

Erklæring: unit QMath

Formål: Stiller forskellige algoritmer til rådighed for andre programmer.

Input/Output: Enheden skal altid initialiseres ved kald af **InitQMath** proceduren, mere herom senere.

```
{ $M 64000,0,600000 }
{ $N+ }
unit QMath;

interface

type
  vector = array[1..34] of extended;
  intvec = array[1..34] of integer;
  matrix = array[1..34] of vector;
  realfunc = function(x:extended): extended;
```

```

jkentry = record
  nn1,nn2,l1: integer;
  j,k: extended;
end;

const
  CodeLetter: array[0..7] of char = 'spdfghij';
  alpha = 0.00729735;
  mass = 9.1091e-31;
  light = 2.99792e8;
  hbar = 1.05459e-34;
  a0 = 1.0;

var
  n1,n2,l: integer;
  Fac: array[0..200] of extended;
  Z: integer;
  tol: extended;

function Max(x,y:extended): extended;
function Min(x,y:extended): extended;
function Expo(x:extended): extended;

procedure InsertSort(v:vector; n:integer; var idx:intvec);
procedure Extrapol(x,y:vector; n:integer; var r:extended);
procedure GramSchmidt(var A:matrix; n:integer);
procedure Romberg(a,b:extended; var r,dr:extended; f:realfunc);
procedure InfInt(var r,dr1,dr2:extended; f:realfunc);
procedure Tridiagonalize(var a:matrix; n:integer; var d,e:vector);
procedure Diagonalize(var d,e:vector; n:integer; var A:matrix);
procedure RadialFunc(n,l:integer; r:extended; var rad:extended);
procedure InitQMath(zz:integer; tt:extended);

implementation

```

QMath definerer følgende datatyper. **vector** og **intvec** er vektorer, med henholdsvis reelle og heltallige koordinater. Bemærk at en vektor maksimalt kan være 34-dimensionel. Til at lagre matricer benyttes typen **matrix**, der kan holde op til en 34×34 reel matrix. **realfunc** er en funktionsvariabel, der anvendes til at definere argumenter til integrationsprocedurene. **jkentry** er en datapost (record), der senere vil blive anvendt til at lagre specielle matrix elementer når vi skal regne på helium atomet.

QMath definerer følgende konstanter. **CodeLetter** er en liste af bogstaver, der i spektroskopisk notation anvendes til at indicere impulsmoment egen-

tilstande. α er den dimensionsløse finstruktur konstant, mens m , $\hbar$ og h er henholdsvis elektronmassen, lyshastigheden og $\hbar$ udtrykt i SI enheder. a_0 er Bohr radius udtrykt i atomare enheder.

QMath definerer følgende variable. n_1 , n_2 og l er heltal, der senere vil benyttes som kvantetal. **Fac** er en liste af tal, der bruges til at tabulere fakultetsfunktionen. Bemærk at listens elementer er af den reelle type **extended**, fremfor en heltalstype. Det skyldes simpelthen at for store (heltallige) værdier af n er $n!$ nok heltalligt, men et alt for stort tal til at det kan lagres som Pascal heltalstype. Variablen **Z** udtrykker antallet af kerneladninger i et atomart problem, mens **tol** anvendes til at definere tolerancen hvormed integration skal udføres.

QMath definerer tre funktioner **Min**, **Max** og **Expo**. **Min** og **Max** tager henholdsvis minimum og maksimum af argumenterne, mens **Expo** simpelthen er eksponential funktionen. Den erstatter standard Pascal funktionen **exp**, der producerer underflow for store negative værdier af argumentet. Der er en fjerde indre funktion **RelError**, der bruges til at bestemme relative afvigelser. **RelError** er defineret ved:

```
function RelError(x,dx: extended): extended;
begin
  if x<>0.0 then RelError:=abs(dx/x) else RelError:=abs(dx);
end;
```

QMath definerer de procedurer vi allerede har diskuteret, men bemærk at **Trapez** ikke er i blandt dem. Det skyldes at **Trapez** er en indre procedure, der kun indirekte kan kaldes via **Romberg** proceduren (eller gennem **InfInt** der jo kalder **Romberg**). Udover de kendte procedurer defineres to nye, **RadialFunc** og **InitQMath**. **RadialFunc** anvendes til at beregne hydrogen atomets radialfunktioner, og er beskrevet i afsnit 2.1.1. **InitQMath** anvendes til at initialisere **QMath**. Proceduren tager to argumenter, et heltal og et reelt tal. **Z** sættes til værdien af heltallet, mens **tol** sættes til den reelle værdi. Udover således at fiksere disse variable, kalder **InitQMath** en indre procedure **MakeFacTable**. Denne procedure tabulerer fakultetsfunktionen fra $0!$ til $200!$, og lagrer resultaterne i **Fac** variablen. Et program der anvender **QMath** enheden, skal altid indledes med et kald til **InitQMath**.

1.5 Et Eksempel

Vi vil give et eksempel på anvendelse af de beskrevne algoritmer, som problem vælger vi *den harmoniske oscillator*. Som numerisk problem er det ikke interessant, da Schrödinger ligningen for den harmoniske oscillator kan løses både som differentiallyigning og som et egenværdi problem, ved brug af hæve/sænke operatorer. Men det er godt som eksempel, dels på grund af sin simplicitet, og dels fordi vi kan sammenligne resultaterne med de kendte eksakte resultater.

Det harmoniske oscillator potential er givet ved

$$V = \frac{1}{2} K x^2, \quad (1.63)$$

og Hamilton operatoren er

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} K x^2. \quad (1.64)$$

Ud fra de i problemet indgående konstanter kan dannes en *karakteristisk frekvens*

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (1.65)$$

og en *karakteristisk længde*

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (1.66)$$

Når vi numerisk behandler problemet må alle konstanter tilskrives en værdi. Som m vælger vi elektronens masse og vi sætter arbitrært $k = 1 \text{ N/m}$. Hermed fås at den karakteristiske frekvens er $\omega \approx 10^{-15} \text{ Hz}$, hvilket er omkring frekvensen af synligt lys. Den karakteristiske længde bliver $a \approx 3 \times 10^{-10} \text{ m}$. Hvis vi regner i SI enheder støder vi netop på det problem vi diskuterede i forbindelse med InfInt proceduren. Egenfunktionerne vil kun være forskellige fra 0 i et meget lille område omkring 0, så de vil have spidser der kan undslippe integrationsprocedurenes net af kontrol punkter. Løsningen på problemet er at regne afstande i enheder af den karakteristiske længde. Hvis vi skalerer $\hbar$ så

$$\hbar = \sqrt{\frac{m}{K}},$$

fås $a \equiv 1$ og $\hbar\omega \equiv 1$, således at vi regner afstande i enheder af den karakteristiske længde, og energi i enheder af $\hbar\omega$.

Som basis for testrummet vælger vi funktionerne

$$\phi_n(x) = x^n e^{-x/2}, \quad \text{for } n = 0, 1, \dots, N. \quad (1.67)$$

Der er naturligvis et vis element af bagklogskab i dette valg, fordi vi allerede ved at de korrekte egenfunktioner kan dannes ved linearkombinationer af disse funktioner. Selv hvis man ikke vidste det ville valget af testrum imidlertid kunne begrundes udfra betragtninger om asymptotisk opførsel. Der er tre ting at bemærke om basen, for det første består den af reelle funktioner, for det andet er den ikke ortonormal, så vi er nød til at Gram-Schmidt ortonormalisere den, og for det tredje består den af *lige* og *ulige* funktioner. ϕ_n er lige eller ulige alt efter om n er det. For at definere lige/ulige introducerer vi *paritetsoperatoren* P , der er defineret ved $P\phi(x) = \phi(-x)$. Paritetsoperatoren opfylder $P^2 \equiv 1$, der vil sige at den er en spejling med egenverdier ± 1 . Egenfunktioner for P kaldes lige hvis den tilhørende egenverdi er $+1$, og ulige hvis den tilhørende egenverdi er -1 . Hvis man integrerer en ulige funktion over hele den reelle akse, må resultatet blive 0, da integration over den positive halvakse netop udligner integration over den negative halvakse.

For at Gram-Schmidt ortonormalisere testrummets basis, skal vi bestemme identiteten $[1]$ i denne basis. Den har matrix elementer

$$1_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i(x) \phi_j(x) dx. \quad (1.68)$$

Hvis nu i er lige og j er ulige, eller omvendt i er ulige og j er lige, må $1_{ij} = 0$ da 1_{ij} i så fald er integralet af en ulige funktion. Ved dette simple argument halveres antallet af elementer der skal beregnes. Vi kan reducere antallet yderligere ved at bemærke at identiteten vil være en reel symmetrisk matrix.

Vi skal også udregne Hamilton matricen $[H]$ i testrummet. Den har elementer

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i(x) H \phi_j(x) dx. \quad (1.69)$$

Hamilton matricen er ligeledes reel og dermed symmetrisk. Hamilton operatoren kommuterer med paritetsoperatoren og er paritetsbevarende, det vil sige hvis ϕ er (u)lige er $H\phi$ også (u)lige. Således kan indses at $H_{ij} = 0$ for

i lige og j ulige, eller omvendt. Igen får vi halveret antallet af elementer, vi rent faktisk behøver at beregne.

For at kunne udregne Hamilton matricen og identiteten skal vi integrere funktionerne $\phi_i H \phi_j$ og $\phi_i \phi_j$, og specielt skal vi kunne evaluere dem i enkelte punkter. Med det simple valg af ϕ_i er det intet problem at opstille algoritmer til denne evaluering, i det følgende program bruges `func1` og `func2` til henholdsvis at beregne $\phi_i H \phi_j$ og $\phi_i \phi_j$.

Erklæring: program HarmOsc

Formål: Beregner egenverdier og egentilstande for den harmoniske oscillator.

Input/Output: Brugeren skal specificere værdien af dimensionen af testrummet.

```
{ $M 64000,0,600000 }
{ $N+ }
program HarmOsc;
uses crt,QMath;
const
  k = 1.0;
var
  H,A: matrix;
  dim: integer;
  newhbar: extended;

{ $F+ }
function func1(x:extended):extended;
var
  i: integer;
  x1,x2,x3,f: extended;
begin
  x1:=1.0; x2:=1.0; x3:=1.0;
  for i:=1 to n1+n2-2 do x1:=x1*x;
  for i:=1 to n1+n2 do x2:=x2*x;
  for i:=1 to n1+n2+2 do x3:=x3*x;
  f:=n2*(n2-1)*x1;
  f:=f-(2*n2+1)*x2+x3;
  f:=-0.5*newhbar*newhbar*f/mass;
  func1:=(f+0.5*k*x3)*exp(-x*x);
end;

function func2(x:extended):extended;
var
  i: integer;
```

```

    x1: extended;
begin
    x1:=1.0;
    for i:=1 to n1+n2 do x1:=x1*x;
    func2:=x1*exp(-x*x);
end;
{$F-}

procedure CalcMatrices;
var r,dr1,dr2: extended;
begin
    for n1:=0 to dim-1 do
    for n2:=0 to n1 do
    if (odd(n1)=odd(n2)) then begin
        InfInt(r,dr1,dr2,func1);
        H[n1+1,n2+1]:=2*r;
        InfInt(r,dr1,dr2,func2);
        A[n1+1,n2+1]:=2*r;
    end else begin
        H[n1+1,n2+1]:=0.0;
        A[n1+1,n2+1]:=0.0;
    end;
    for n1:=1 to dim-1 do
    for n2:=n1+1 to dim do begin
        H[n1,n2]:=H[n2,n1];
        A[n1,n2]:=A[n2,n1];
    end;
end;

procedure NewBase;
var
    i,j,ii,jj: integer;
    newH: matrix;
begin
    GramSchmidt(A,dim);
    for i:=1 to dim do
    for j:=1 to dim do begin
        newH[i,j]:=0.0;
        for ii:=1 to dim do
        for jj:=1 to dim do
            newH[i,j]:=newH[i,j]+A[ii,i]*A[jj,j]*H[ii,jj];
        end;
    end;
    H:=newH;
end;

procedure EigenValues;
var

```

```

c: char;
B: matrix;
d,e: vector;
i,j,p: integer;
idx: intvec;
begin
  Tridiagonalize(H,dim,d,e);
  Diagonalize(d,e,dim,H);
  InsertSort(d,dim,idx);
  writeln('Energi niveauer:');
  for i:=1 to dim do writeln(i:3,' ',d[idx[i]]);
  for i:=1 to dim do
    for j:=1 to dim do begin
      B[i,j]:=0;
      for p:=1 to dim do B[i,j]:=B[i,j]+A[i,p]*H[p,j]
    end;
  for i:=1 to dim do begin
    c:=readkey;
    if i=1 then writeln('Grundtilstand:')
    else writeln(i-1,'. exciterede:');
    for j:=1 to dim do writeln(j:3,' ',B[j,idx[i]]);
  end;
end;

begin
  InitQMath(0,1e-6);
  newhbar:=sqrt(mass/k);
  write('Input dim ');
  readln(dim);
  CalcMatrices;
  NewBase;
  EigenValues;
end.

```

Selve programmet udgøres af kommando sættet

```

begin
  InitQMath(0,1e-6);
  newhbar:=sqrt(mass/k);
  write('Input dim ');
  readln(dim);
  CalcMatrices;
  NewBase;
  EigenValues;
end.

```

Programmet har fået alle **QMath** enhedens procedurer stillet til rådighed gennem kommandoen **uses QMath**, i programmets hoved. Programmet indledes med kald af **InitQMath** proceduren, hvor tolerancen, hvormed integrationen vil blive udført, sættes til 10^{-6} , det vil sige vi regner med 6 betydende cifre. Herefter sættes den skalerede værdi af $\hbar$, og brugeren indtaster den ønskede dimension af testrummet. Herefter kalder programmet i rækkefølge **CalcMatrices**, **NewBase** og **EigenValues** procedurene. **CalcMatrices** udregner identiteten og Hamilton matricen ved brug af **InfInt** integrationsproceduren. Vi benytter symmetri og paritetsargumentet til at reducere antallet af integraler. **NewBase** proceduren kalder **GramSchmidt** proceduren med identitetsmatricen som argument, hvormed basen $\{\phi_i\}$ omskrives til en ortonormal basis, hvorefter Hamilton matricen transformeres til den nye basis. Bemærk at vi først bestemmer Hamilton matricen i basen $\{\phi_i\}$, og dernæst transformerer til den nye basis. Hvorfor ikke gøre det omvendte, altså først ortonormalisere basen og så direkte bestemme Hamilton matricen i den derved bestemte, og dermed springe transformationen af Hamilton matricen over? Hvis vi gjorde det skulle vi udføre integrationen med nye basis, hvilket indebærer at vi skal integrere funktioner der af linear kombinationer af kendte funktioner. Linear kombination har imidlertid meget langsommere at evaluere, så vor rækkefølge er hurtigere (og nemmere at kode). Når **NewBase** proceduren er gennemført kender vi Hamilton matricen i en ortonormal basis, og vi kender denne nye basis i termer af den oprindelige $\{\phi_i\}$ basis. Herefter kaldes **EigenValues** proceduren. **EigenValues** kalder **Tridiagonalize** og **Diagonalize** hvormed Hamilton matricen diagonaliseres, og dens egenverdier og egenvektorer bestemmes. Vi sorterer egenverdierne ved kald af **InsertSort** hvorefter egenverdierne udskrives og egenvektorene udskrives, i den oprindelige $\{\phi_i\}$ basis. Læg mærke til hvor nemt det er at udtrykke egenvektorene i den oprindelige basis, på trods af at **GramSchmidt**, **Tridiagonalize** og **Diagonalize** procedurene alle har gennemført basisskifte.

Nu over til nogle resultater, baseret på en kørsel med **HarmOsc** programmet hvor dimensionen af testrummet er sat til 4 (op til 34 dimensioner er mulige). Med dette valg af dimension er programmet eksekveringstid cirka 2 sekunder. Egenverdierne bestemmes til 0.500, 1.50, 2.50 og 3.50 (i enheder af $\hbar\omega$), hvilket er i overensstemmelse med det eksakte udtryk

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.70)$$

Egenvektorene bestemmes til

$$\begin{aligned}\psi_0 &= 0.751\phi_0, \\ \psi_1 &= 1.06\phi_1, \\ \psi_2 &= -0.531\phi_0 + 1.06\phi_2, \\ \psi_3 &= -1.30\phi_1 + 0.867\phi_3.\end{aligned}$$

De er helt i overensstemmelse med det eksakte resultat

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \pi^{-1/4} e^{-x^2/2} &= 0.751\phi_0, \\ \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2}{\sqrt{\pi}}} x e^{-x^2/2} &= 1.06\phi_1, \\ \psi_2(x) &= \sqrt{\frac{1}{8\sqrt{\pi}}} (4x^2 - 2) e^{-x^2/2} &= -0.531\phi_0 + 1.06\phi_2, \\ \psi_3(x) &= \sqrt{\frac{1}{48\sqrt{\pi}}} (8x^3 - 12x) e^{-x^2/2} &= -1.30\phi_1 + 0.867\phi_3.\end{aligned}\tag{1.71}$$

Vi har her kun gengivet resultaterne med 3 betydende cifre. De er eksakte med de krævede 6 betydende cifre, og du kan få endnu flere hvis det ønskes. Jeg har direkte verificeret at programmet kan regne eksakt med 14 betydende cifre, og det kan muligvis klare endnu flere. Flere cifre og dimensioner betyder meget længere beregningstid.

Kapitel 2

Hydrogenatomet

I dette kapitel skal vi introducere en række centrale begreber, der senere vil finde anvendelse i behandlingen af helium atomet. Vi starter med at opskrive Hamilton operatoren og dens egentilstande; vi vil ikke analytisk bestemme løsninger til Schrödinger ligningen, men blot referere dem. Disse hydrogen bølgefunktioner vil danne udgangspunktet for konstruktion af testrummet, til numerisk analyse af helium atomet. Herefter diskuteres visse mindre korrektioner af Hamilton operatoren, og ved pertubationsregning findes de forskydninger i energi niveauer, de giver anledning til. Kapitlet afsluttes med en diskussion af vekselvirkningen mellem hydrogen og elektromagnetisk stråling. Vi vil her bestemme dipol moment selektionsregler og levetider for egentilstandene, hvilket vil sætte os i stand til at bestemme spektral linier udfra kendskab til energi egenværdierne.

2.1 Bølgefunktioner og Egenværdier

Hydrogen atomets Hamilton operator er af formen $H = T + V$, hvor

$$\begin{aligned} T &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \\ V &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

Størrelse	Enhed	Værdi
Masse	m_e	$9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Længde	a_0	$5.29711 \times 10^{-11} \text{ m}$
Tid	$a_0/\alpha c$	$2.18769 \times 10^{-16} \text{ s}$
Ladning	e	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
Impuls	$\alpha m_e c$	$1.99288 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Impulsmoment	$\hbar$	$1.05459 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Energi	$\alpha m_e c^2 = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$	$4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$

Tabel 2.1: Atomare Enheder

er henholdsvis den kinetiske operator, udtrykkende elektronens kinetiske energi, og potential operatoren, udtrykkende elektronens potentielle energi i Coulomb feltet. r betegner elektronens afstand til kernen, og Z er antallet af kerneladninger. Egenværdi ligningen bliver dermed

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

hvor $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ er elektronens rumkoordinater. Udtrykt i de mere bekvemme atomare enheder er ligningen

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Når potentialet, som i det pågældende tilfælde, er sfærisk symmetrisk (alene afhænger af r) vil Schrödinger ligningen, når den opskrives i sfæriske koordinater (r, θ, ϕ) , fremfor for de kartesiske (x, y, z) , separere i henholdsvis radial del og angulær del. Løsningen kan derfor skrives skrives på formen

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (2.4)$$

Den angulære og radiale Schrödinger ligning kan da løses hver for sig. Den angulære løsning er uafhængig af r og dermed af det for problemet karakteristiske potential, og kan derfor løses generelt for alle sfærisk symmetriske problemer. Det er normalt at vælge angulærdelen af bølgefunktionen, således at den er egenfunktion for operatorene L^2 og L_z (henholdsvis kvadratet af impulsmomentet og impulsmomentet i en arbitrær z -retning). Løsningerne

er kendes som *sfæriske harmoniske* $Y_{lm}(\theta, \phi)$, og opfylder

$$\begin{aligned} L^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar^2(l(l+1))Y_{lm}(\theta, \phi) \\ L_Z Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Kvantetallene l og m opfylder $l = 0, 1, 2, \dots$ og $m = -l, -l+1, \dots, l$. Der er intet simpelt generelt analytisk udtryk for de sfæriske harmoniske, men der kan konstrueres rekursive algoritmer til numerisk at beregne Y_{lm} , selv for meget store l og m ¹. En fortegnelse over sfæriske harmoniske, for små værdier af kvantetallene, er givet i Appendix A; her skal blot specielt bemærkes at Y_{00} er en konstant funktion.

Løsningerne til radialligningen er radialfunktionen, explicit udtrykt ved

$$R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (2.6)$$

hvor $\rho = 2Zr/na_0$, og a_0 er Bohr radius ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$). Funktionerne L_{n+l}^{2l+1} er de tilhørende *Laguerre polynomier*, givet ved

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n_r} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n_r-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k, \quad (2.7)$$

hvor $n_r = n - l - 1$. Kvantetallene n og l opfylder $n = 1, 2, \dots$ og $l = 0, 1, \dots, n-1$. De ovenstående udtryk er ikke særlig gennemskuelige, så i Appendix A kan du også finde en liste over radialfunktionen for små n og l ; her bemærkes blot at $R_{10} \propto e^{-\rho/2} \propto e^{-r}$.

Vi kan nu opskrive den totale (rumlige) bølgefunktion:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.8)$$

hvor

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, \dots, n-1, \\ m &= -l, -l+1, \dots, l. \end{aligned}$$

De tilhørende energi egenværdier afhænger kun af n (er uafhængige af l og m), og er

$$E_n = -\frac{1}{2}mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \quad (2.9)$$

¹Et eksempel er at finde i [Press et al. 1988, kap.6].

hvor $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ er den dimensionsløse finstruktur konstant ($\alpha \approx 1/137$).
I atomare enheder er energi egenværdierne

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (2.10)$$

Energien ses at være negativ og diskret. Energispektret har imidlertid også en positiv kontinuert del, svarende til situationer hvor den kinetiske energi overvinder Coulomb tiltrækningen og elektronen dermed bevæges frit. I vores sammenhæng er vi imidlertid kun interessede i de *bundne tilstande*, for hvilke $E < 0$, og kan derfor anse egenværdi problemet for løst.

Vi har indiceret bølgefunktionerne med kvantetal n , l og m , det vil sige bragt dem på en form hvor de, foruden at være egentilstande for H , tillige er egentilstande for operatorene L^2 og L_z . Vi er desuden interessede i spinnets. Grunden til at vi overhovedet indtil videre har kunne ignorere spinnets, er at Hamilton operatoren kommuterer med spin operatoren S , så Schrödinger ligningen separerer i rum og spin koordinater. Vi kan derfor frit kombinere den rumlige bølgefunktion, med passende spin egentilstande, mere præcis med en spindel der er egentilstand for operatorene S^2 og S_z . Elektronen er en spin-1/2 partikel, så spin egenværdierne er $s(s+1)\hbar^2$ for S^2 , og $m_s\hbar$ for S_z , hvor $s = 1/2$ og m_s er et nyt kvantetal, der kan antage værdier $m_s = \pm 1$. Den totale bølgefunktion kan derfor indiceres ved n, l, m og m_s . Undertiden skrives $\uparrow$ for $m_s = +1$, og $\downarrow$ for $m_s = -1$. Med disse kvantetal, og deres tilladte værdier, er det n 'te energi niveau $2n^2$ gange udartet.

Tilstanden for hvilken $n = 1$ (og dermed $l = 0$, $m = 0$) kaldes *grundtilstanden* og den tilhørende energi E_1 er minus ioniseringsenergien. Tilstande med $n > 1$ kaldes *exciterede*, $n = 2$ er den første exciterede, $n = 3$ er den anden exciterede og så videre. I spektroskopisk notation angives kun n og l værdierne, og l værdien angives med et bogstav, efter følgende korrespondence:

l	0	1	2	3	4	5	6	7
Bogstav	s	p	d	f	g	h	i	j

Således betegner for eksempel $2p$ tilstande med $n = 2$ og $l = 1$.

De energi egenfunktioner og egenværdier vi har refereret i dette afsnit, gælder ikke kun for hydrogen atomet. Det er løsninger for alle en-elektron atomer, blot skal man eventuelt ændre værdien af Z .

2.1.1 Konstruktion af Radialfunktioner

QMath enheden indeholder en procedure RadialFunc, der benyttes til beregning af radialfunktionen R_{nl} . RadialFunc benytter en indre procedure AssLaguerre til evaluering af det tilhørende Laguerre polynomium, denne procedure er en direkte implementering af (2.7).

Erklæring: procedure AssLaguerre

Formål: Evaluerer det tilhørende Laguerre polynomium L_{n+1}^{2l+1} i et specificeret punkt.

Input/Output: Proceduren tager kvantetallene n og l , samt punktet ρ hvori polynomiet skal evalueres, som input. Proceduren returnerer al der er værdien af det tilhørende Laguerre polynomium i punktet.

```
procedure AssLaguerre(n,l:integer; rho:extended; var al:extended);
var
  rhok: array[0..100] of extended;
  k: integer;
  s: extended;
begin
  rhok[0]:=1.0;
  for k:=1 to n-1-1 do rhok[k]:=rho*rhok[k-1];
  al:=0.0;
  for k:=n-1-1 downto 0 do begin
    s:=rhok[k]/(Fac[n-1-1-k]*Fac[2*l+1+k]*Fac[k]);
    if odd(k) then al:=al+s else al:=al-s;
  end;
  al:=Fac[n+1]*Fac[n+1]*al;
end;
```

Med AssLaguerre i baghånden kan radialfunktionen direkte evalueres, ud fra (2.6). Det er gjort i den følgende algoritme.

Erklæring: procedure RadialFunc

Formål: Evaluerer radialfunktionen R_{nl} i et specificeret punkt.

Input/Output: Proceduren tager kvantetallene n og l , samt punktet r hvori radialfunktionen skal evalueres, som input. Proceduren returnerer rad , der er værdien af radialfunktionen i det pågældende punkt.

```

procedure RadialFunc(n,l:integer; r:extended; var rad:extended);
var
  nl3,sc,al: extended;
  rho,rhol: extended;
  i: integer;
begin
  nl3:=Fac[n+1]*Fac[n+1]*Fac[n+1];
  sc:=Z/(n*a0); sc:=sc*sc*sc;
  sc:=((4*sc*Fac[n-1-1])/(n*nl3));
  sc:=-sqrt(sc);
  rho:=2*Z*r/(n*a0);
  rhol:=1.0;
  for i:=1 to l do rhol:=rhol*rho;
  AssLaguerre(n,l,rho,al);
  rad:=sc*rhol*Expo(-0.5*rho)*al;
end;

```

Såvel AssLaguerre som RadialFunc er defineret som procedure, fremfor det mere naturlige function. Det er nødvendigt for at forhindre coprocessor register overflow.

2.2 Korrektion af Hamilton Operatoren

Vi har indtil videre kun diskuteret en simplificeret model af hydrogen atomet, hvor elektronen kun påvirkes af kernens Coulomb felt. Hermed opnåede vi den simple Hamilton operator (2.3), for hvilken egenværdi problemet analytisk kan løses. Den 'virkelige' Hamilton operator er imidlertid langt mere kompliceret, idet den indeholder en række yderligere led; korrektioner af den ideale form. Da Coulomb tiltrækningen er den dominerende vekselvirkning, vil korrektionerne dog kun give anledning til små forskydninger af energi egenværdierne. De kan derfor behandles tilfredsstillende ved perturbation-sregning. Vi vil i dette afsnit diskutere nogle af de vigtigste korrektioner; først den reducerede masse effekt, og efter at have introduceret perturbation-sregning den relativistiske korrektion af den kinetiske energi og spin-bane koblingen.

2.2.1 Den Reducerede Masse Effekt

Indtil videre har vi antaget at kernen er sammenfaldende med atomets massemidtunkt, hvilket svarer til at den har uendelig masse. Det er imidlertid relativt let at tage højde for kernens bevægelse, for når massemidtunktet separeres ud, ses at man blot skal erstatte elektronmassen m , med den reducerede masse μ , givet ved

$$\mu = \frac{mM}{m + M}, \quad (2.11)$$

hvor M er kerne massen. Vi vil ikke eftervise dette; det vil senere blive gjort for helium atomet. Der gælder $\mu < m$, og da $M \gg m$ er $\mu \approx mM/M = m$. Vi kan stadig anvende de fundne løsninger, blot skal vi alle steder erstatte m med μ . I udtrykket (2.6) for radialfunktionen skal vi derfor erstatte $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ med den reducerede Bohr radius $a_\mu = a_0m/\mu$, og i udtrykket (2.9) for energien skal vi erstatte m med μ . Vi opnår forskudte energiniveauer E'_n givet ved

$$E'_n = \frac{\mu}{m} E_n. \quad (2.12)$$

Den relative forskydning er således

$$\frac{|E'_n - E_n|}{|E_n|} = 1 - \frac{\mu}{m} \approx 5.44 \times 10^{-4}, \quad (2.13)$$

altså cirka 1/2 promille. Det er denne lille forskydning, der kaldes *den reducerede masse effekt*. For andre en-elektron atomer (deuterium, tritium, He^+ etcetera) vil effekten være endnu mindre, da kerne massen er større. Således har forskellige en-elektron atomer lidt forskellige energi egenværdier, en effekt kendt som *isotop forskydning*.

2.2.2 Pertubationsregning

For at beregne de øvrige korrektioner skal vi benytte pertubationsregning. Det følgende er en introduktion af metoden.

Vi studerer nu et system med en tidsuafhængig Hamilton operator

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (2.14)$$

hvor λ er en dimensionsløs parameter. Vi kalder H_0 for den *upertuberede* Hamilton operator, og $\lambda H'$ for *perturbationen*. Vi antager at det upertuberede problem er fuldstændig løst, det vil sige vi kender ortonormale egen-tilstande $\psi_n^{(0)}$ og egenverdier $E_n^{(0)}$, der opfylder

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (2.15)$$

Vi antager desuden at der er ingen udartning, det vil sige $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$ for $n \neq k$. Vi kan søge at løse det pertuberede problem $H \psi_n = E_n \psi_n$, ved at opskrive ψ_n og E_n som potenrækker i λ :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)}, \\ E_n &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Der er intet der formelt sikrer gyldigheden af disse fremstillinger, men da de trivielt er opfyldt for $\lambda = 0$, er de formodentlig opfyldt for små værdier af λ . Vi vil der formode at perturbationen kun giver anledning til små forskydninger i egenverdier, altså at

$$\frac{|E_n - E_n^{(0)}|}{|E_n^{(0)}|} \ll 1. \quad (2.17)$$

Vi kan nu skrive Schrödinger ligningen på formen

$$(H_0 + \lambda H') \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} \right) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \psi_n^{(j)} \right), \quad (2.18)$$

for $n = 1, 2, \dots$. Vi identificerer nu led af samme orden i λ , leddet i λ giver

$$H_0 \psi_n^{(1)} + H' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}, \quad (2.19)$$

mens leddet i λ^2 giver

$$H_0 \psi_n^{(2)} + H' \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}. \quad (2.20)$$

Ved i (2.19) at danne det indre produkt med $\psi_n^{(0)}$ fås

$$\langle \psi_n^{(0)} | H_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | H' - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.21)$$

Ved at benytte hermiticitet af H_0 , og det faktum af $\psi_n^{(0)}$ er egentilstand for H_0 , kan heraf udledes

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn}, \quad (2.22)$$

det vil sige at første ordens approksimationen til energi forskydningen er middelværdien af perturbationen, i den upertuberede tilstand.

På tilsvarende vis finder vi, udfra (2.20)

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.23)$$

For at bestemme $E_n^{(2)}$, må vi derfor første bestemme $\psi_n^{(1)}$. Med det formål for øje kan vi, med udnyttelse af vor ret til frit at vælge fase, skrive

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_{nk} \psi_k^{(0)}. \quad (2.24)$$

Koefficienterne c_{nk} har en potensrække fremstilling

$$c_{nk} = c_{nk}^{(0)} + \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots \quad (2.25)$$

For $\lambda = 0$ har vi imidlertid $\psi_n = \psi_n^{(0)}$, hvorfor $c_{nk}^{(0)} = 0$. Dermed fås

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \left(\lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots \right) \psi_k^{(0)}. \quad (2.26)$$

Denne fremstilling er ækvivalent med (2.24), så $\psi_n^{(k)}$ er ortogonal med $\psi_n^{(0)}$, for $k > 0$. Vi kan derfor skrive

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} a_k \psi_k^{(0)}, \quad (2.27)$$

hvilket, indsat i (2.19) giver

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \sum_{k \neq n} a_k \psi_k^{(0)} + \left(H' - E_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)} = 0. \quad (2.28)$$

Ved at danne det indre produkt med $\psi_i^{(0)}$ fås

$$a_i \left(E_i^{(0)} - E_n^{(0)} \right) + \langle \psi_i^{(0)} | H' - E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0, \quad (2.29)$$

hvilket for $i \neq n$ giver

$$a_i = \frac{\langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{H'_{in}}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.30)$$

Indsættes dette resultat i (2.23) opnås endeligt

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| H' - E_n^{(1)} \right| \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_k^{(0)} \right\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.31)$$

Vi har hermed bestemt anden ordens korrektionen til energien. Man kan forsætte spøgen og bestemme højere ordens korrektioner, med vi stiller os tilfredse med den allerede opnåede. Bemærk iøvrigt at det af udtrykket for $E_n^{(2)}$ fremgår hvorfor vi forlangte at $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ for $k \neq n$ (ingen udartning).

2.2.3 Relativistisk Korrektion af Kinetisk Energi

Vi har indtil nu benyttet $p^2/2m$ som udtryk for den kinetiske operator T , men på grund af den variable masse ved høje hastigheder, må vi tilføje korrektionsled. En fri elektron har relativistisk energi

$$E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2} = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2} \right)^{1/2}$$

Binomialformlen giver

$$\left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2} \right)^{1/2} \approx 1 + \frac{p^2}{2m^2c^2} - \frac{p^4}{8m^4c^4},$$

hvilket ved indsætning giver

$$E \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}.$$

Den kinetiske energi fås ved at fratrække hvile energien mc^2 , således opnås den kinetiske operator

$$T' = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}. \quad (2.32)$$

Vi skal derfor føje korrektionen

$$H' = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2}, \quad (2.33)$$

til den upertuberede Hamilton operator H_0 . Idet effekten af H' antages at være lille, kan vi bruge pertubationsregning. Vi skal beregne matrix elementer

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{nlmm_s} | H' | \Psi_{n'l'm'_s} \rangle &= \langle \Psi_{nlmm_s} | -\frac{p^4}{8m^3c^2} | \Psi_{n'l'm'_s} \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle \Psi_{nlmm_s} | T^2 | \Psi_{n'l'm'_s} \rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Idet

$$T = H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.35)$$

kan vi omskrive til

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_{nlmm_s} | H' | \Psi_{n'l'm'_s} \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \Psi_{nlmm_s} \left| \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right| \Psi_{n'l'm'_s} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \Psi_{nlmm_s} \left| \frac{1}{r} \right| \Psi_{n'l'm'_s} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \Psi_{nlmm_s} \left| \frac{1}{r^2} \right| \Psi_{n'l'm'_s} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Vi har nu essentielt omskrevet pertubationen til en sum af operatorene $1/r$ og $1/r^2$. Det er radiale operatoren, der ikke virker på angulær og spindel, hvorfor

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{nlmm_s} \left| \frac{1}{r} \right| \Psi_{n'l'm'_s} \right\rangle &= 0, \quad \text{for } l \neq l', m \neq m' \text{ eller } m_s \neq m'_s. \\ \left\langle \Psi_{nlmm_s} \left| \frac{1}{r^2} \right| \Psi_{n'l'm'_s} \right\rangle &= 0, \quad \text{for } l \neq l', m \neq m' \text{ eller } m_s \neq m'_s. \end{aligned}$$

Der er derfor ingen *krydselementer*, det vil sige matrix elementer der forbinder tilstande med forskellige l , m eller m_s . Konsekvensen er at matrix fremstilling af H' i basen $\{\Psi_{nlmm_s}\}$, er sammensat af en række blokmatricer, med faste værdier for l , m og m_s , og alle betragtninger om egenverdier

og egentilstande kan henlægges til de respektive blokmatricer. Mens de oprindelige energi tilstande er $2n^2$ gange udartede, vil der ingen udartning være i blokmatricerne (da kun n kan variere), og vi kan derfor benytte ikke-udartet perturbationsregning. Bemærk desuden at matrix elementerne må være uafhængige af m og m_s , da radialdelen kun afhænger af n og l .

Vi vil nu beregne første ordens korrektionen

$$E_{nl}^{(1)} = \langle \Psi_{nl} | H' | \Psi_{nl} \rangle, \quad (2.37)$$

udfra udtrykket (2.36), hvilket kræver kendskab til middelværdier af $1/r$ og $1/r^2$. Læseren må i første omgang blindt acceptere at

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{nl} \left| \frac{1}{r} \right| \Psi_{nl} \right\rangle &= \frac{Z}{a_0 n^2}, \\ \left\langle \Psi_{nl} \left| \frac{1}{r^2} \right| \Psi_{nl} \right\rangle &= \frac{Z^2}{a_0 n^3 (l + 1/2)}, \\ \left\langle \Psi_{nl} \left| \frac{1}{r^3} \right| \Psi_{nl} \right\rangle &= \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}, \quad (\text{for } l \neq 0). \end{aligned} \quad (2.38)$$

I ovenstående har vi inkluderet for middelværdien af $1/r^3$, som vi senere skal bruge. Ved direkte indsætning opnås

$$E_{nl}^{(1)} = -E_n^{(0)} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right]. \quad (2.39)$$

Forskydningen er dermed af størrelsesorden α^2 , og da $\alpha \approx 1/137$ er den altså mindre end 1/10 promille. Den er ikke uafhængig af l , hvorfor udartningen i l løftes, mens udartningen i m og m_s er intakt.

Lad os vende tilbage til udtrykket (2.38), og søge at begrunde det. Det kan naturligvis gøres analytisk, men da vi senere skal ofre megen energi på numerisk bestemmelse af matrix elementer, vil vi her holde en lille gener-alprøve, og eftervise udtrykket numerisk. Vi skal huske at det radial integral skal vægtes med r^2 , så for eksempel

$$\left\langle \Psi_{nl} \left| \frac{1}{r} \right| \Psi_{nl} \right\rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) \frac{1}{r} R_{nl}(r) r^2 dr. \quad (2.40)$$

Med de allerede givne algoritmer til rådighed, er det en smal sag at lave et lille program der udfører beregningen. Det følgende er et eksempel.

Erklæring: program MeanValue;

Formål: Beregner middelværdien af $1/r$ og $1/r^2$ i en tilstand karakteriseret ved kvantetal n og l .

Input/Output: Programmet tager kvantetallene n og l som input, og returnerer middelværdierne og den forskydning i energi perturbationen giver anledning til.

```
{ $N+ }
program MeanValue;
uses QMath;
var
  n,l: integer;
  s1,s2,ds1,ds2,e0,e1,de: extended;
  p1,p2: boolean;

{ $F+ }
function func1(r: extended): extended;
var rad: extended;
begin
  RadialFunc(n,l,r,rad);
  func1:=rad*rad*r;
end;

function func2(r: extended): extended;
var rad: extended;
begin
  RadialFunc(n,l,r,rad);
  func2:=rad*rad;
end;
{ $F- }

begin
  InitQMath;
  write('Indtast n og l ');
  readln(n,l); writeln;
  InfInt(s1,ds1,ds2,p1,p2,func1);
  InfInt(s2,ds1,ds2,p1,p2,func2);
  e0:=-0.5*Z*Z/(n*n);
  de:=-0.5*alpha*alpha*(e0*e0+2*e0*Z*s1+Z*Z*s2);
  e1:=e0+de;
  writeln(n,CodeLetter[l], ' tilstanden (Z=',Z,').');
  writeln('Middelværdi af 1/r      = ',s1);
  writeln('Middelværdi af 1/(r*r) = ',s2);
  writeln('Upertuberet energi      = ',e0);
  writeln('Pertuberet Energi        = ',e1);
  writeln('Energi forskydning        = ',de);
```

n	1	2	2	3
l	0	0	1	0
$\langle 1/r \rangle$ beregnet	1.00	0.250	0.250	0.111
$\langle 1/r \rangle$ eksakt	1	1/4	1/4	1/9
$\langle 1/r^2 \rangle$ beregnet	2.00	0.250	0.0833	0.0741
$\langle 1/r^2 \rangle$ eksakt	2	1/4	1/12=0.0833	2/27=0.0741

Tabel 2.2: Middelværdier beregnet med **MeanVal** sammenlignet med eksakte værdier.

```
writeln('Relativ forskydning   = ',RelError(e0,de));
end.
```

Tabel 2.2 sammenligner middelværdierne beregnet med **MeanVal** med det eksakte udtryk (2.38), for udvalgte kvantetal. Overensstemmelsen er total, også for højere kvantetal end angivet.

2.2.4 Spin-Bane Koblingen

Spin-bane koblingen kan forklares ud fra følgende (klassiske) betragtninger: Elektronen er i besiddelse af et magnetisk moment, og roterer omkring kernen. Set fra elektronens hvilesystem er det kernen som roterer, og dermed producerer en strøm og et magnetfelt. Hvis kernens bane var retlinet ville elektronen føle magnetfeltet $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \nabla V / ec$, og vekselvirkningen ville være af formen

$$\begin{aligned}
 -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} &= \frac{1}{mc^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{v} \times \nabla V \\
 &= \frac{1}{m^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \nabla V \\
 &= \frac{1}{m^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{r} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \\
 &= \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}.
 \end{aligned}$$

Når der tages højde for at kernens bane, set fra elektronen, ikke er retlinet skal ovenstående reduceres med en faktor 2, og vi får perturbationen

$$H' = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (2.41)$$

der kendes som *spin-bane koblingen*. Hvis vi sætter

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{8\pi m^2c^2\epsilon_0} \frac{1}{r^3}, \quad (2.42)$$

(da $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$) kan perturbationen skrives som

$$H' = \xi(r) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}. \quad (2.43)$$

Perturbationen kan ikke forskyde s -tilstande, da de har $l = 0$ og dermed $\mathbf{L} = 0$.

Da $\mathbf{L}$ og $\mathbf{S}$ kommuterer, kommuterer $\mathbf{L}^2$ med $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. $\mathbf{L}^2$ kommuterer desuden med $\xi(r)$, da $\xi(r)$ er en radial operator. Følgelig kommuterer $\mathbf{L}^2$ med H' , og de pertuberede energi egenfunktioner kan vælges så de samtidig er egenfunktioner for $\mathbf{L}^2$. Da $\mathbf{L}$ og $\mathbf{S}$ ikke kommuterer med sine komponenter, vil $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ikke kommutere med L_z og S_z . m og m_s er derfor 'dårlige' kvantetal. Vi kan finde nye 'gode' kvantetal ved at omskrive til

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2), \quad (2.44)$$

hvor $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ er den totale impulsmoment operator. (2.44) viser at tilstande der er egentilstande for $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$ og $\mathbf{S}^2$, samtidig er egentilstande for $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Man kan danne funktioner χ_{nljm_j} der er samtidige egentilstande for H_0 , $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ og J_z , ud fra linearkombinationer af Ψ_{nlmm_s} med forskellige værdier af m og m_s . Disse egenfunktioner opfylder

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 \chi_{nljm_j} &= j(j+1)\hbar^2 \chi_{nljm_j}, \\ J_z \chi_{nljm_j} &= m_j \hbar \chi_{nljm_j}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

hvor de nye kvantetal opfylder $j = l \pm 1/2$ ($j = 1/2$ for $l = 0$), og $m_j = -j, -j+1, \dots, +j$. $\{\chi_{nljm_j}\}$ er en ortonormal basis, hvorfor

$$\begin{aligned} &\langle \chi_{nljm_j} | \mathbf{L} \mathbf{S} | \chi_{n'l'j'm'_j} \rangle \\ &= \hbar^2 \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) \langle \chi_{nljm_j} | \chi_{n'l'j'm'_j} \rangle \\ &= 0, \quad \text{for } j \neq j' \text{ eller } m_j \neq m'_j. \end{aligned} \quad (2.46)$$

²Se for eksempel [Gasiorowisc 1974 kap.15].

Tilsvarende ses at

$$\langle \chi_{nljm_j} | \xi(r) | \chi_{n'l'j'm'_j} \rangle = 0, \quad \text{for } l \neq l', j \neq j', \text{ eller } m_j \neq m'_j. \quad (2.47)$$

da $\xi(r)$ er en radial operator, der ikke virker på angulærdelen der afhænger af l, j og m_j . Resultatet er at

$$\langle \chi_{nljm_j} | H' | \chi_{n'l'j'm'_j} \rangle = 0, \quad \text{for } l \neq l', j \neq j' \text{ eller } m_j \neq m'_j. \quad (2.48)$$

Perturbationen har derfor ingen krydselementer, den forbinder ikke tilstande med forskellige l, j eller m_j . Alle videre betragtninger kan derfor henlægges til blokmatrixer karakteriseret ved faste værdier af l, j og m_j . Tilbage er kun energi kvantetallet n , hvorfor energien ikke er udartet i de enkelte blokmatrixer. Vi er derfor berettigede til at anvende ikke-udartet pertubationsregning.

Første ordens energiforskydningen er derfor

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{(1)} &= \langle \chi_{nljm_j} | H' | \chi_{nljm_j} \rangle \\ &= \hbar^2 \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) \langle \chi_{nljm_j} | \xi(r) | \chi_{nljm_j} \rangle \\ &= \hbar^2 \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \chi_{nljm_j} \left| \frac{1}{r^3} \right| \chi_{nljm_j} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Ved direkte indsætning af resultatet (2.38) for middelværdien af $1/r^3$ opnås forskydningen

$$E_{nlj}^{(0)} = -E_n^{(0)} \frac{Z^2\alpha^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{for } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & \text{for } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (2.50)$$

(Ovenstående er kun gyldigt for $l \neq 0$; for $l = 0$ er $L \equiv 0$ og spin-bane koblingen forsvinder.) Forskydningen er, som den relativistiske korrektion af den kinetiske energi, af størrelsesorden α^2 . Spin-bane koblingen forskyder således energiniveauerne med mindre end 1/10 promille.

2.3 Vekselvirkning med Stråling

I dette afsnit skal vi studere hvorledes hydrogen atomet vekselvirker med elektromagnetisk stråling. Vekselvirkningen betragtes som en perturbation,

men vi kan ikke benytte den allerede anvendte pertubationsregning, da det elektromagnetiske felt ikke tidsafhængigt. Atomet kan ved vekselvirkningen absorbere eller emitte en eller flere fotoner, med ændring i energi tilstand som følge. Ved at studere disse processer bliver vi istand til at beregne spektret af hydrogen, levetider for exciterede tilstande og overgangssandsynligheder mellem forskellige tilstande.

2.3.1 Transitionsrater

Vi arbejder som tidligere med den upertuberede Hamilton operator

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.51)$$

men vil nu have en tidsafhængig perturbation $H'(t)$. Hvis ψ_n betegner løsninger til det upertuberede egenverdi problem, således at

$$H_0\psi_n = E_n\psi_n,$$

vil

$$\psi_n e^{-iE_n t/\hbar},$$

være løsninger til den tidsafhængige Schrödinger ligning

$$H_0\phi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.52)$$

Løsningerne danner en ortonormal basis for tilstandsrummet. Enhver løsning ϕ for det pertuberede problem

$$(H_0 + H'(t))\phi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.53)$$

kan derfor skrives på formen

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.54)$$

Hvis systemet til tiden $t = 0$ er i tilstand ψ_k , det vil sige $a_n(0) = \delta_{nk}$, vil Fourier koefficienterne $a_n(t)$, til første orden, være givet ved

$$a_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nk}t'} \langle \psi_n | H'(t') | \psi_k \rangle, \quad (2.55)$$

hvor

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}. \quad (2.56)$$

Sandsynligheden for til tiden t at finde systemet i tilstand ψ_n er $|a_n(t)|^2$. Vi definerer *overgangssandsynligheden* eller *transitionsraten* $W_{nk}(t)$ som

$$W_{kn}(t) = \frac{d|a_n(t)|^2}{dt}. \quad (2.57)$$

$W_{kn}(t)$ udtrykker sandsynligheden, per tidsenhed, for en overgang fra ψ_k til ψ_n .

For at kunne beregne overgangssandsynligheder må vi kunne beregne matrix elementer $\langle \psi_n | H'(t) | \psi_k \rangle$, hvilket igen kræver et udtryk for perturbationen $H'(t)$. Det elektromagnetiske felt kan beskrives ved potential ϕ og vektorpotential $\mathbf{A}$. Hamilton operatoren for en elektron i feltet er

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \mathbf{A})^2 - e\phi. \quad (2.58)$$

I dette udtryk har vi udeladt små korrektioner der skyldes elektronens spin³. Hvis feltet er en superposition af plane bølger, med udbredelsesretning $\mathbf{k}$ og polarisationsretning $\mathbf{e}$, kan vi vælge

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}, t) &= 0 \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \mathbf{e} \left(e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)} \right), \end{aligned} \quad (2.59)$$

hvor

$$A_0^2(\omega) = \frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega} \frac{N(\omega)}{V} = \frac{I(\omega)}{2\epsilon_0\omega^2 c}. \quad (2.60)$$

I ovenstående betegner $N(\omega)$ antallet af fotoner med energi $\hbar\omega$, V er det voloumen strålingen er indeholdt i, og $I(\omega)$ er intensiteten af strålingen omkring frekvensen ω .

Den fulde Hamilton operator er

$$\begin{aligned} H = H_0 + H'(t) &= \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{2m}(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

³En udledning af (2.58) kan for eksempel findes i [Bransden og Joachain 1990 App.6].

Det givne valg af $\mathbf{A}$ opfylder $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (Coulomb gauge), hvorfor

$$\nabla \cdot (\mathbf{A}\psi) = (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) = \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi), \quad (2.62)$$

det vil sige $\mathbf{A}$ og ∇ kommuterer. Hamilton operatoren kan da skrives som

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.63)$$

Vi vil antage at feltet er så svagt, at vi kan se bort fra leddet kvadratisk i $\mathbf{A}$. I så fald haves Hamilton operatoren

$$H_0 + H'(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.64)$$

og perturbationen er

$$H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla. \quad (2.65)$$

Vektorpotentialet $\mathbf{A}$ består af to led $\mathbf{A} = \mathbf{A}_+ + \mathbf{A}_-$, som vi behandler separat. Først betragtes leddet

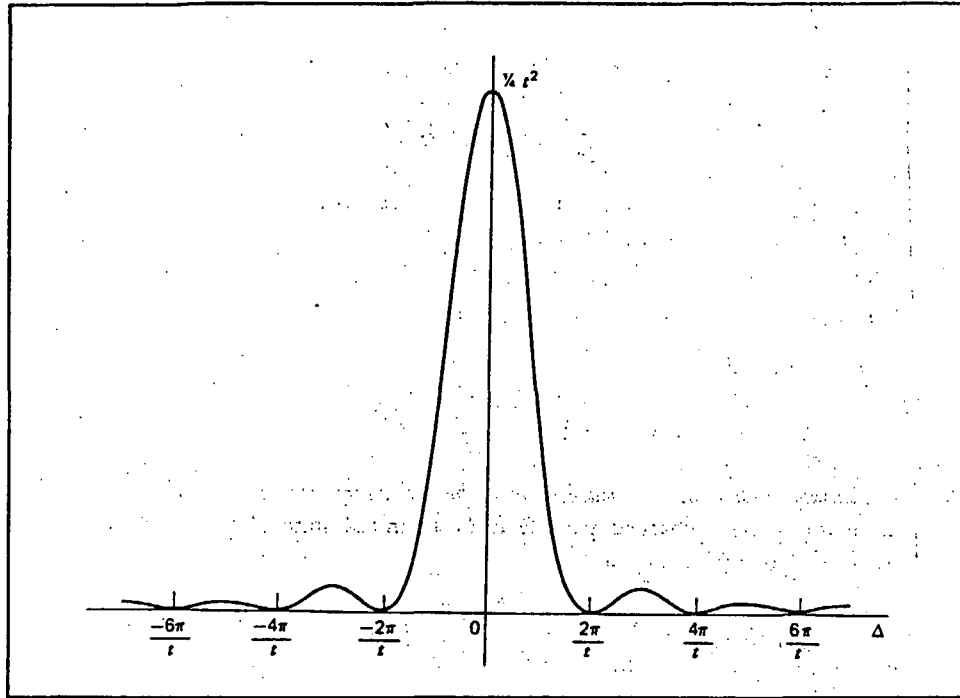
$$\mathbf{A}_+(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)}, \quad (2.66)$$

der, som det vil vise sig, giver anledning til atomets absorption af fotoner. Ved direkte indsætning i (2.55) opnås følgende udtryk for Fourier koefficienterne $a_n(t)$, givet at atomet var i tilstand ψ_k for $t = 0$.

$$\begin{aligned} a_n(t) = & -\frac{e}{m} \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) e^{i\delta_\omega} \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \\ & \times \int_0^t dt' e^{i(\omega_{nk} - \omega)t'}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Sandsynligheden for at atomet er i tilstand ψ_n til tiden t er derfor

$$\begin{aligned} |a_n(t)|^2 = & \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) e^{i\delta_\omega} \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2 \\ & \times \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_{nk} - \omega)t'} \right|^2. \end{aligned} \quad (2.68)$$



Figur 2.1: Funktionen $\frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{\Delta t}{2}$, fra [Bransden og Joachain 1990].

Tidsfaktoren er

$$\begin{aligned} \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_{nk} - \omega)t'} \right|^2 &= \left| \frac{e^{i(\omega_{nk} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{nk} - \omega)} \right|^2 \\ &= \frac{4}{(\omega_{nk} - \omega)^2} \sin^2 \frac{(\omega_{nk} - \omega)t}{2}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Denne funktion vil, for store t , have en skarp spids omkring $\omega_{nk} - \omega = 0$, og næsten være 0 for $\omega_{nk} \neq \omega$ (se figur 2.1). Den er dermed deltafunktionsagtig, og vi vil bruge approksimationen

$$\frac{4}{(\omega_{nk} - \omega)^2} \sin^2 \frac{(\omega_{nk} - \omega)t}{2} \approx 2\pi t \delta(\omega_{nk} - \omega). \quad (2.70)$$

Indsat i (2.68) opnås

$$|a_n(t)|^2 = 2\pi \frac{e^2}{m^2} t \int_0^\infty d\omega A_0^2(\omega) \left| \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2 \delta(\omega_{nk} - \omega). \quad (2.71)$$

På grund af deltafunktionen kan $|a_n(t)|^2 \neq 0$ kun være opfyldt hvis $\omega_{nk} - \omega = 0$ for et $\omega > 0$, hvilket kun er opfyldt hvis

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} > 0.$$

Med vektorpotential A_+ , givet ved (2.66), er de eneste overgange der kan finde sted derfor fra et energiniveau E_k til et højere energiniveau E_n . Sandsynligheden for denne overgang er

$$|a_n(t)|^2 = 2\pi \left(\frac{eA_0(\omega)}{m} \right)^2 t \left| \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2, \quad (\omega_{nk} > 0). \quad (2.72)$$

Denne sandsynlighed er kun afhængig af feltet omkring frekvens $\omega = \omega_{nk}$, så processen indtræffer ved at atomet absorberer en foton med energi $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$. Da $|a_n(t)|^2 \propto t$ er transitionsraten for $E_k \rightarrow E_n$ processen tidsafhængig, og givet ved

$$W_{kn}^{(ab)} = \frac{d|a_n(t)|^2}{dt} = 2\pi \left(\frac{eA_0(\omega_{nk})}{m} \right)^2 \left| \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2. \quad (2.73)$$

Udtrykkene (2.72) og (2.73) er naturligvis kun approksimationer, idet ingen rigtig sandsynlighed vokse med lineært med tiden, da den uværgeligt vil overstige 1.

Vi går nu over til at betragte den led i vektorpotential

$$A_-(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \mathbf{e} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)}. \quad (2.74)$$

Proceduren er som for A_+ , og man finder at der kun er sandsynlighed forskellig fra 0 for overgangen $E_k \rightarrow E_n$, hvis E_n er lavere end E_k . Overgangen sker ved at atomet emitterer en foton med energi $\hbar\omega_{kn}$. Dette kaldes *stimuleret emission*, da processen induceres af vekselvirkningen med strålingen. Transitionsraten for emissionsprocessen er

$$W_{kn}^{(em)} = W_{nk}^{(ab)}. \quad (2.75)$$

Dette er en ligevægtsbetingelse der sikrer at i et ensemble af mange hydrogen atomer, der alle vekselvirker med samme felt men ikke vekselvirker indbyrdes, vil antallet af atomer der per tidsenhed foretager overgangen $E_n \rightarrow E_k$ præcis modsvares af antallet af atomer der foretager den omvendte

overgang $E_k \rightarrow E_n$. Det betyder at den statistiske fordeling af tilstande er konstant i ligevægt.

Indtil nu har vi diskuteret absorption og stimuleret emission, men ifølge kvante elektrodynamikken kan en tredje proces finde sted: *spontan emission*. Spontan emission vil sige at atomet, selv i fravær af et ydre felt, kan henfalde fra en exciteret tilstand ψ_k til en lavere tilstand ψ_n ved emission af et foton. Denne proces kan ikke forklares ud fra Schrödinger ligningen, for hvis atomet til tiden $t = 0$ er i tilstand ψ_k , vil tilstanden til andre tider være givet ved $\psi_k e^{iE_k t/\hbar}$, og sandsynlighedsamplituderne $|a_n|^2$ er konstante. Der er derfor ingen chance for et henfald, en måling af energien vil altid resultere i E_k . Vi vil ikke begrunde den kvante elektrodynamiske korrektion, men blot vise hvorledes den modificerer de allerede opnåede transitionsrater.

Hvis (2.60) indsættes i (2.73) opnås

$$W_{kn}^{(em)} = \frac{\pi \hbar e^2}{\epsilon_0 \omega_{kn} m^2} \frac{N(\omega)}{V} \left| \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2. \quad (2.76)$$

Denne ligning skal modificeres således at $N(\omega)$ erstattes af $N(\omega) + 1$. Selv når $N(\omega) = 0$, det vil sige i fravær af ydre felt, vil der derfor være en positiv transitions rate, givet ved

$$W_{kn}^{(sp)} = \frac{\pi \hbar e^2}{\epsilon_0 \omega_{kn} m^2} \frac{1}{V} \left| \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \right|^2. \quad (2.77)$$

Den totale transitionsrate for spontan emission er (2.77) summet over alle mulige foton udbredelsesretninger $\mathbf{k}$ og polarisationsretninger ϵ , vægtet med tætheden af fotontilstande omkring $\omega = \omega_{kn}$.

2.3.2 Den Elektiske Dipol Moment Approksimation

Vi skal regne videre på matrix elementerne

$$M_{nk} = \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle,$$

der optræder i udtrykkene for transitionsrater. Eksponentialfunktionen har en potensrække fremstilling

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{i^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^2}{2!} + \dots \quad (2.78)$$

For hydrogen er typiske afstande og bølgetal

$$r \sim a_0 = \frac{\hbar}{\alpha mc},$$

$$k \sim \frac{\alpha^2 mc}{2\hbar},$$

og dermed

$$kr \sim \frac{\alpha}{2}.$$

Det 0'te led i potensrækken er af orden 1, det første af orden $\alpha/2$, det andet af orden $\alpha^2/4$ og så videre. Da $\alpha \ll 1$ kan vi rimeligvis benytte

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1,$$

hvilket er den elektriske dipol moment approksimation. Vi opnår

$$M_{nk} = \langle \psi_n | \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle. \quad (2.79)$$

Da $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ er

$$\nabla = \frac{i}{\hbar}\mathbf{p} = \frac{im}{\hbar} \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (2.80)$$

Fra Heisenberg ligningen

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}[A, H], \quad (2.81)$$

fås

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}H_0 - H_0\mathbf{r}) = -\frac{i}{\hbar}(\mathbf{r}H_0 - H_0\mathbf{r}), \quad (2.82)$$

og dermed

$$\begin{aligned} \nabla_{nk} &= \frac{m}{\hbar^2} \langle \psi_n | (\mathbf{r}H_0 - H_0\mathbf{r}) | \psi_k \rangle \\ &= \frac{m}{\hbar^2} (E_k - E_n) \langle \psi_n | \mathbf{r} | \psi_k \rangle \\ &= \frac{m\omega_{kn}}{\hbar} \mathbf{r}_{nk}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Således opnås

$$\begin{aligned} M_{nk} &= \langle \psi_n | \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_k \rangle \\ &= \mathbf{e} \cdot \langle \psi_n | \nabla | \psi_k \rangle \\ &= \frac{m\omega_{kn}}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_{nk}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Hvis θ betegner vinklen mellem $\mathbf{e}$ og $\mathbf{r}_{nk}$, har vi

$$|M_{nk}|^2 = \left(\frac{m\omega_{kn}}{\hbar} \right)^2 |\mathbf{r}_{nk}|^2 \cos^2 \theta. \quad (2.85)$$

Når vi summer over to lineært uafhængige orienteringer af polarisationer, og midler over alle retninger, opnås endeligt

$$|M_{nk}|^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{m\omega_{kn}}{\hbar} \right)^2 |\mathbf{r}_{nk}|^2. \quad (2.86)$$

Vi skal nu finde et udtryk for tætheden af foton tilstande omkring frekvens $\omega = \omega_{nk}$. Hvis volumen V hvori strålingen er indeholdt er kubisk med sidelængde L , er de mulige bølgetal

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (2.87)$$

hvor n_x, n_y og n_z er heltal men kan, hvis L er tilstrækkelig stor, betragtes som kontinuerte. Antallet af tilstande indenfor $d\mathbf{k} = dk_x dk_y dk_z$ af $\mathbf{k}$ er således

$$dN = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k^2 dk d\Omega. \quad (2.88)$$

Sættes $V = L^3$ og $k = \omega_{nk}/c$ opnås at tætheden af foton tilstande $\rho(\omega_{nk})$ omkring frekvens ω_{nk} , med udbredelse indenfor rumvinklen $d\Omega$, er

$$\rho(\omega_{nk}) d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{nk}^2}{c^3} d\Omega. \quad (2.89)$$

$\rho(\omega_{nk})$ er uafhængig af udbredelsesretning, idet vi summer over alle udbredelsesretninger fås

$$\rho(\omega_{nk}) = \frac{V \omega_{nk}^2}{(2\pi)^3 c^3} \int_{\Omega} d\Omega = \frac{4\pi V \omega_{nk}^2}{(2\pi)^3 c^3} = \frac{V \omega_{nk}^2}{\pi^2 c^3}. \quad (2.90)$$

Ved indsætning af (2.86) og (2.90) i (2.77) fås at den totale transitionsrate for spontan emission er

$$W_{nk}^{(sp)} = \frac{4}{3} \frac{\alpha \omega_{nk}^3}{c^2} |\mathbf{r}_{nk}|^2. \quad (2.91)$$

Transitionsraten for absorption findes ved at indsætte (2.86) og (2.90) i (2.73) og benytte (2.60). Dermed opnås

$$W_{nk}^{(ab)} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha I(\omega_{kn}) |\mathbf{r}_{nk}|^2. \quad (2.92)$$

I dipol moment approksimationen er udtrykket for $W_{kn}^{(em)}$ identisk med ovenstående, altså

$$W_{kn}^{(em)} = W_{nk}^{(ab)}. \quad (2.93)$$

2.3.3 Selektionsregler

Transitionsraterne (2.91) og (2.92) afhænger af matrix elementer $\mathbf{r}_{nk}$. Vi vil nu analysere elementet nærmere, og finde at der kun er få tilstande ψ_k og ψ_n for hvilke $\mathbf{r}_{nk} \neq 0$. Hvis $\mathbf{r}_{nk} = 0$ er overgangen mellem ψ_k og ψ_n *forbudt*, idet den tilhørende transitionsrate er 0. Overgangen kan stadig finde sted i højere ordens perturbation, men intensiteten af den tilhørende spektral linie vil være relativ svag, da den forsvinder til første orden. Vi vil finde af $\mathbf{r}_{nk} \neq 0$ kun kan være opfyldt hvis forskellen i kvantetal mellem ψ_k og ψ_n antager bestemte værdier, kendt som *selektionsregler*.

Vi betegner egentilstande $|nlmm_s\rangle$, det vil sige vi indicerer dem med kvantetal n, l, m og m_s . Matrix elementet betegnes

$$\mathbf{r}_{nlmm_s, n'l'm'_s} = \langle nlmm_s | \mathbf{r} | n'l'm'_s \rangle.$$

Selektionsreglen for m_s er nem at finde. Vi må have

$$\mathbf{r}_{nlmm_s, n'l'm'_s} = 0, \quad \text{for } m_s \neq m'_s, \quad (2.94)$$

idet operatoren $\mathbf{r}$ ikke virker på spindelen, og disse er ortogonale for $m_s \neq m'_s$. Den første selektionsregel er derfor

$$\Delta m_s = m_s - m'_s = 0. \quad (2.95)$$

I det følgende dropper vi kvantetallet m_s og skriver blot $|nlm\rangle$. Vi vil studere matrix elementerne af $\mathbf{r} = (x, y, z)$, ved at betragte matrix elementer

for koordinat operatorene x , y og z . Matrix elementerne er defineret som integraler, der vil blive udført i sfæriske koordinater (r, θ, ϕ) . Vi har

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\y &= r \sin \theta \sin \phi, \\z &= r \cos \theta,\end{aligned}\tag{2.96}$$

og

$$dx dy dz = \frac{1}{2\pi} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi.\tag{2.97}$$

De sfæriske koordinater har grænser

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq \pi.\tag{2.98}$$

Egentilstandene er

$$|nlm\rangle = \Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi).\tag{2.99}$$

De sfæriske harmoniske Y_{lm} kan skrives på formen

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P_{lm}(\cos \theta)e^{im\phi},\tag{2.100}$$

hvor P_{lm} er et tilhørende Legendre polynomium. Disse opfylder

$$\begin{aligned}\sin \theta P_{lm}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1m+1}(\cos \theta) \\&- \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} P_{l-1m+1}(\cos \theta) \\&= \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} P_{l-1m-1}(\cos \theta) \\&- \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1m-1}(\cos \theta)\end{aligned}\tag{2.101}$$

og

$$\begin{aligned}\cos \theta P_{lm}(\cos \theta) &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1m}(\cos \theta) \\&+ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} P_{l-1m}(\cos \theta).\end{aligned}\tag{2.102}$$

Vi kan skrive egentilstandene som

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r)P_{lm}(\cos\theta)e^{im\phi} \quad (2.103)$$

De indgående funktioner er ortonormale, i den forstand at

$$\begin{aligned} \langle R_{nl}|R_{n'l'}\rangle_r &= \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r)R_{n'l'}(r) = \delta_{nn'}\delta_{ll'}, \\ \langle P_{lm}|P_{l'm'}\rangle_\theta &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta P_{lm}^*(\cos\theta)P_{l'm'}(\cos\theta) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \\ \langle e^{im\phi}|e^{im'\phi}\rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m'-m)\phi} = \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Vi er nu rede til integrationen; først betragtes elementet

$$z_{nlmn'l'm'} = \langle nlm|z|n'l'm'\rangle.$$

Da $z = r \cos\theta$ gælder

$$\begin{aligned} z_{nlmn'l'm'} &= \langle R_{nl}|r|R_{n'l'}\rangle_r \\ &\times \langle P_{lm}|\cos\theta|P_{l'm'}\rangle_\theta \end{aligned} \quad (2.105)$$

$$\begin{aligned} &\times \langle e^{im\phi}|e^{im'\phi}\rangle_\phi \\ &= 0, \quad \text{for } m \neq m', \end{aligned} \quad (2.106)$$

da integrationen over ϕ giver 0 for $m \neq m'$. For $m = m'$ giver den 1 og ved brug af (2.102) fås

$$\begin{aligned} z_{nlmn'l'm} &= \langle R_{nl}|r|R_{n'l'}\rangle_r \\ &\times \langle P_{lm}|\cos\theta|P_{l'm}\rangle_\theta \\ &= \langle R_{nl}|r|R_{n'l'}\rangle_r \end{aligned} \quad (2.107)$$

$$\begin{aligned} &\times \left[\sqrt{\frac{(l'+m)(l'-m+1)}{(2l'+1)(2l'+3)}} \langle P_{lm}|P_{l'+1m}\rangle_\theta \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{(l'+m)(l'-m)}{(2l'+1)(2l'-1)}} \langle P_{lm}|P_{l'-1m}\rangle_\theta \right]. \end{aligned} \quad (2.108)$$

Dermed fås

$$z_{nlmn'l'm} = \langle R_{nl}|r|R_{n'l'}\rangle \times \begin{cases} \sqrt{\frac{(l'+m+1)(l'-m'+1)}{(2l'+1)(2l'+3)}} & \text{for } l = l' + 1 \\ \sqrt{\frac{(l'+m')(l'-m')}{(2l'+1)(2l'-1)}} & \text{for } l = l' - 1 \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \quad (2.109)$$

Vi har dermed fundet at matrix elementer for z er 0, med mindre

$$\Delta m = m - m' = 0,$$

og

$$\Delta l = l - l' = \pm 1.$$

Vi går nu over til at betragte matrix elementer af x og y . Da både x og y afhænger relativt kompliceret af θ og ϕ , er det nemmere at betragte linear kombinationen

$$x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\phi},$$

på grund af den simple afhængighed af ϕ . Hvis vi kan vise at matrix elementer af $x \pm iy$ er 0 undtagen hvis visse selektionsregler er opfyldt, må matrix elementer af x og y også være 0, da x og y kan skrives som linear kombinationer af $x \pm iy$, med mindre de samme selektionsregler er opfyldt.

Vi har

$$\begin{aligned} (x \pm iy)_{nlm n' l' m'} &= \langle n l m | r \sin \theta e^{\pm i\phi} | n' l' m' \rangle \\ &= \langle R_{nl} | r | R_{n'l'} \rangle_r \\ &\times \langle P_{lm} | \sin \theta | P_{l'm'} \rangle_\theta \\ &\times \langle e^{im\phi} | e^{i(m \pm 1)\phi} \rangle_\phi \\ &= 0, \quad \text{for } m \neq m' \pm 1. \end{aligned} \quad (2.110)$$

For $m = m' + 1$ fås, ved brug af (2.101)

$$\begin{aligned} (x + iy)_{nlm n' l' m-1} &= \langle R_{nl} | r | R_{n' l'} \rangle_r \\ &\times \langle P_{lm} | \sin \theta | P_{l' m-1} \rangle_\theta \\ &= \langle R_{nl} | r | R_{n' l'} \rangle_r \\ &\times \left[\sqrt{\frac{(l' + m)(l' + m + 1)}{(2l' + 1)(2l' + 3)}} \langle P_{lm} | P_{l' + 1 m} \rangle_\theta \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{\frac{(l' - m + 1)(l' - m)}{(2l' + 1)(2l' - 1)}} \langle P_{lm} | P_{l' - 1 m} \rangle_\theta \right] \\ &= \langle R_{nl} | r | R_{n' l'} \rangle_r \\ &\times \begin{cases} \sqrt{\frac{(l' + m)(l' + m + 1)}{(2l' + 1)(2l' + 3)}} & \text{for } l = l' + 1 \\ \sqrt{\frac{(l' - m + 1)(l' - m)}{(2l' + 1)(2l' - 1)}} & \text{for } l = l' - 1 \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.112)$$

Helt tilsvarende findes af for $m = m' - 1$ er

$$\begin{aligned}
 -(x - iy)_{nlmn'l'm+1} &= \langle R_{nl} | \mathbf{r} | R_{n'l'} \rangle_r \\
 &\times \begin{cases} \sqrt{\frac{(l'-m)(l'-m+1)}{(2l'+1)(2l'+3)}} & \text{for } l = l' + 1 \\ \sqrt{\frac{(l'+m+1)(l'+m)}{(2l'+1)(2l'-1)}} & \text{for } l = l' - 1 \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \quad (2.113)
 \end{aligned}$$

Ved at kombinere resultaterne fås at x og y 's matrix elementer er 0, med mindre

$$\Delta m = m - m' = \pm 1,$$

og

$$\Delta l = l - l' = \pm 1.$$

Hvis et matrix element samtidig er 0 for både x , y og z er det 0 for $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Vi kan derfor kun have

$$r_{nlmn'l'm'} \neq 0,$$

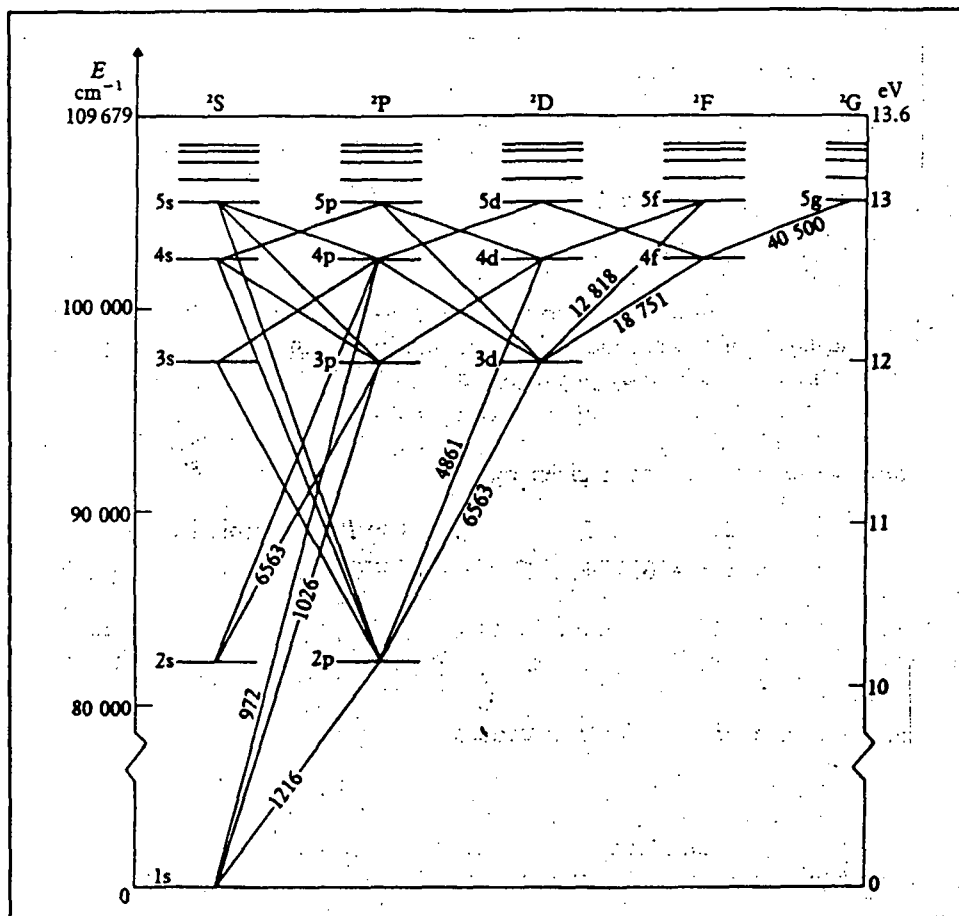
hvis

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1, \quad (2.114)$$

$$\Delta l = l - l' = \pm 1, \quad (2.115)$$

$$\Delta m_s = m_s - m'_s = 0. \quad (2.116)$$

Dette er *selektionreglerne* i dipol moment approksimationen. (Vi kan tilføje den trivielle regel $\Delta n = n - n' \neq 0$, da alle overgange må ske ved absorption eller emission af et foton, og derfor må indebære en energiændring). Kun overgange hvor kvantetallene ændres i overensstemmelse med ovenstående kan finde sted. Figur 2.2 viser spektret af hydrogen. Tilstandene er indiceret ved n og l og forbundet i overensstemmelse med reglen $\Delta l = \pm 1$, således at for eksempel en p -tilstand ($l = 1$) kun kan ændres til en s -tilstand ($l = 0$) eller en d -tilstand ($l = 2$). Da energien er udartet i l , m og m_s er alle energi niveauer forbundne på en eller anden måde. Vi vil senere se at dette ikke er tilfældet for helium, for omend de samme selektionsregler er gældende, er helium atomet kun delvist udartet i spinnets og slet ikke i l . Helium har derfor et rigere spektrum.



Figur 2.2: Spektret af hydrogen, med bølglængder af absorberet/emitteret stråling i Åström (10^{-10} m). Fra [Bransden og Joachain 1990].

2.3.4 Oscillator Styrke og levetider

Af udtrykkene (2.109), (2.112) og (2.13) for matrix elementer af z og $x \pm iy$, kan udledes

$$\sum_{m=-l}^l |\langle nlm | \mathbf{r} | n'l'm' \rangle|^2 = \frac{\max\{l, l'\}}{2l' + 1} \langle R_{nl} | r | R_{n'l'} \rangle_r^2, \quad (l = l' \pm 1). \quad (2.117)$$

Som grundlag for numerisk beregning er denne formel meget vigtig, idet den reducerer en sum af tre-dimensionelle integraler til et en-dimensionelt integral. Den dimensionsløse *oscillator styrke* defineres som

$$f_{nlmn'l'm'} = \frac{2m\omega_{nn'}}{3\hbar} |\langle nlm | \mathbf{r} | n'l'm' \rangle|^2. \quad (2.118)$$

Transitionsraten for spontan emission (2.91) kan da skrives som

$$W_{nlmn'l'm'}^{(ab)} = \frac{2\alpha\hbar\omega_{nn'}^2}{mc^2} f_{nlmn'l'm'}, \quad (n > n'). \quad (2.119)$$

Vi vil droppe kvantetallet m i indiceringen af tilstande, og midler derfor matrix elementer over forskellige m og m' . Den *midlede oscillator styrke* er

$$\begin{aligned} \bar{f}_{nl'n''} &= \frac{1}{2l+1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m=-l}^l f_{nlmn'l'm'} \\ &= \frac{1}{2l+1} \frac{2m\omega_{nn'}}{3\hbar} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m=-l}^l |\langle nlm | \mathbf{r} | n'l'm' \rangle|^2, \end{aligned} \quad (2.120)$$

og ved brug af (2.117) opnås

$$\bar{f}_{nl'n''} = \frac{2m\omega_{nn'}}{3\hbar} \frac{\max\{l, l'\}}{2l+1} \langle R_{nl} | r | R_{n'l'} \rangle_r^2. \quad (2.121)$$

Den *midlede transitionsrate* er

$$\bar{W}_{nl'n''}^{(ab)} = \frac{2\alpha\hbar\omega_{nn'}}{mc^2} \bar{f}_{nl'n''}, \quad (n > n'). \quad (2.122)$$

Midlede oscillator styrker for hydrogen, kan beregnes med det følgende program.

Erklæring: program Hyd0sc

Formål: Beregner midlede oscillator styrker for hydrogen.

Input/Output: Brugeren definerer en tilstand $|nl\rangle$, hvorefter programmet beregner $\bar{f}_{nl'n''}$ for forskellige n' og l' .

```

{$N+}
program HydOsc;
uses QMath,crt;
var
  n,n2,l,l2: integer;

{$F+}
function func(r:extended):extended;
var r1,r2:extended;
begin
  RadialFunc(n,l,r,r1);
  RadialFunc(n2,l2,r,r2);
  func:=r*r*r*r1*r2;
end;
{$F-}

function omega:extended;
begin
  omega:=-0.5*Z*Z*(1/(n2*n2)-1/(n*n));
end;

function OscStr:extended;
var r,dr1,dr2:extended;
begin
  InfInt(r,dr1,dr2,func);
  dr1:=omega;
  r:=2*dr1*r*r/3;
  if l>l2 then r:=l*r else r:=l2*r;
  r:=r/(2*l+1);
  OscStr:=r;
end;

procedure DoCalc;
var r,dr1,dr2,osc:extended;
begin
  write('Input n ');
  readln(n);
  write('Input l ');
  readln(l);
  writeln;
  writeln(n,CodeLetter[l],' tilstand');
  n2:=1; l2:=l-1;
  repeat
    if l2>l+1 then begin
      l2:=l-1; n2:=n2+1;
    end;
    if l2<0 then l2:=l2+2;
  until false;
end;

```

```

        if l2<n2 then writeln(n2,codeLetter[l2],', ',0scStr);
        l2:=l2+2;
    until keypressed;
end;

begin
    InitQMath(1,1e-6);
    DoCalc;
end.

```

Tabel 2.3 angiver oscillator styrker, beregnet med HydOsc. Værdierne er i overensstemmelse med de i litteraturen angivne værdier (for en omfattende tabulering se [Bethe og Salpeter 1957]).

Lad os forestille os at vi har et stort ensemble af hydrogen atomer, og lad $N_{nl}(t)$ betegne antallet af atomer der til tiden t er i tilstand $|nl\rangle$. Da gælder

$$\frac{dN_{nl}(t)}{dt} = -N_{nl}(t) \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{l'=0}^{n'-1} \bar{W}_{nl'n'l'}^{(sp)}, \quad (2.123)$$

det vil sige antallet af atomer der henfalder fra en tilstand er lig med antallet af atomer i den pågældende tilstand gange en sum over alle de mulige tilstande atomet kan henfalde til, vægtet med de respektive transitionsrater. Fra (2.123) fås

$$N_{nl}(t) = N_{nl}(t=0)e^{-t/\tau_{nl}}, \quad (2.124)$$

hvor τ_{nl} er *levetiden* eller *halveringstiden* for tilstanden $|nl\rangle$. Levetiden er givet ved

$$\tau_{nl} = \left(\sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{l'=0}^{n'-1} \bar{W}_{nl'n'l'}^{(sp)} \right)^{-1}. \quad (2.125)$$

Det følgende program beregner transitionsrater, samt levetider.

Erklæring: program HydTrans

Formål: Beregner transitionsrater og levetider for hydrogen.

Input/Output: Brugeren specificerer en tilstand $|nl\rangle$, hvorefter programmet udskriver transitionsraterne fra denne tilstand til lavere tilstande, og dens levetid.

```

{$N+}
program HydTrans;

```

Start	1s	2s	2p	2p	3s
Slut	np	np	ns	nd	np
n=1	-	-	-0.13873	-	-
2	0.41620	-	-	-	-0.04077
3	0.07910	0.43487	0.01359	0.69578	-
4	0.02899	0.10276	0.00304	0.12180	0.48471
5	0.01394	0.04193	0.00121	0.04437	0.12102
6	0.00780	0.02163	0.00062	0.02163	0.05139
7	0.00481	0.01274	0.00036	0.01233	0.02737
8	0.00318	0.00818	0.00023	0.00776	0.01655
9	0.00222	0.00558	0.00016	0.00522	0.01086
Start	3p	3p	3d	3d	4s
Slut	ns	nd	np	nf	np
n=1	-0.02637	-	-	-	-
2	-0.14500	-	-0.41747	-	-0.00913
3	-	-	-	-	-0.09675
4	0.03225	0.61828	0.01099	1.01752	-
5	0.00743	0.13923	0.00221	0.15664	0.54415
6	0.00303	0.05614	0.00084	0.05389	0.13812
7	0.00158	0.02901	0.00042	0.02559	0.05965
8	0.00094	0.01721	0.00024	0.01442	0.03227
9	0.00061	0.01115	0.00016	0.00903	0.01980

Tabel 2.3: Midlede oscillator styrker udregnet med Hyd0sc.

```

uses QMath,crt;
var
  n,n2,l,l2: integer;

{$F+}
function func(r:extended):extended;
var r1,r2:extended;
begin
  RadialFunc(n,l,r,r1);
  RadialFunc(n2,l2,r,r2);
  func:=r*r*r*r1*r2;
end;
{$F-}

function omega:extended;
begin
  omega:=-0.5*Z*(1/(n2*n2)-1/(n*n));
end;

function OscStr:extended;
var r,dr1,dr2:extended;
begin
  InfInt(r,dr1,dr2,func);
  dr1:=omega;
  r:=2*dr1*r*r/3;
  if l>l2 then r:=l*r else r:=l2*r;
  r:=r/(2*l+1);
  OscStr:=r;
end;

procedure Transrate;
var r,dr1,dr2,osc,W,Wsum:extended;
begin
  write('Input n ');
  readln(n);
  write('Input l ');
  readln(l);
  writeln;
  writeln(n,CodeLetter[l],' tilstand');
  Wsum:=0;
  for n2:=1 to n-1 do
    for l2:=0 to n2-1 do
      if (l-l2=1) or (l-l2=-1) then begin
        Osc:=OscStr;
        W:=omega;
        W:=abs(W*W*Osc*3.213003e10);
        writeln(n2,codeLetter[l2],', ',W);
      end;
    end;
  end;

```

```

        Wsum:=Wsum+W;
    end;
    writeln('Total transitionsrate =',Wsum);
    writeln('Levetid          =',1/Wsum);
end;

begin
    InitQMath(1,1e-6);
    Transrate;
end.

```

I tabel 2.4 er angivet transitionsrater og levetider, beregnet med HydTrans. Levetider er af størrelsesorden 10^{-8} sekunder, og vokser med n . Helt speciel er $2s$ tilstanden, der har uendelig lang levetid. Det skyldes at den eneste lavere tilstand er $1s$, og $2s$ tilstanden kan derfor ikke spontant henfalde i overensstemmelse med selektionsreglen $\Delta l = \pm 1$. Dette resultat er kun approksimativt korrekt, da hele vor udledning er baseret på første ordens perturbationsregning. Går man til højere orden findes andre selektionsregler, og $2s$ tilstanden kan godt henfalde. Men da den forsvinder til første orden er transitionsraten for $2s \rightarrow 1s$ ekstremt lav, og levetiden er følgelig lang. $2s$ tilstanden har en levetid på cirka $1/7$ sekund, hvilket på atomart plan er meget lang tid, hvorfor tilstanden siges at være *metastabil*.

Start	Slut	n=1	2	3	4	Levetid
2s	-	-	-	-	-	∞
2p	ns	6.2683	-	-	-	0.16
3s	np	-	0.0632	-	-	15.83
3p	ns	1.6734	0.2246	-	-	0.53
3d	np	-	0.6469	-	-	1.55
4s	np	-	0.0258	0.0184	-	22.65
4p	ns	0.6822	0.0967	0.0307	-	1.23
4p	nd	-	-	0.0035	-	-
4d	np	-	0.2064	0.0704	-	3.61
4f	nd	-	-	0.1380	-	7.25
5s	np	-	0.0129	0.0091	0.0065	35.21
5p	ns	0.3439	0.0495	0.0164	0.0074	2.38
5p	nd	-	-	0.0015	0.0019	-
5d	np	-	0.0943	0.0339	0.0149	6.96
5d	nf	-	-	-	0.005	-
5f	nd	-	-	0.0454	0.0259	14.02
5g	nf	-	-	-	0.0426	23.49

Tabel 2.4: Transitionsrater og levetider beregnet med HydTrans. Enhederne er 10^8s^{-1} for transitionsrater, og 10^{-8}s for levetider.

Kapitel 3

Helium Atomet

Helium atomet er, i forhold til det analytisk løselige hydrogen atom, et langt vanskeligere problem. Holder vi os til ionen He^+ er der stadig tale om et en-elektron system, der kan behandles som hydrogen (men med $Z = 2$ fremfor $Z = 1$); men ellers skal vi betragte et to-elektron system, hvilket er en væsentlig komplikation. Ingen har endnu været i stand til analytisk at løse helium atomets Schrödinger ligning. Vi vil søge at approksimere løsninger til egenværdiproblemet ved variationsregning i testrum udspændt af produkter af hydrogen bølgefunktioner. Grundtilstanden vil blive behandlet særskilt, i et testrum af Hylleraas funktioner. Overalt i kapitlet anvendes atomare enheder.

3.1 Den Uafhængige Partikel Model

Vi skal bestemme en ikke-relativistisk Hamilton operator for helium atomet, under antagelsen at de eneste vekselvirkninger i atomet er de fra Coulomb tiltrækningen/frastødningen hidrørende. Hamilton operatoren $H = T + V$ er summen af den kinetiske operator T og potential operatoren V . Lad $\mathbf{R}_0$ betegne kernens, og $\mathbf{R}_1$ og $\mathbf{R}_2$ de to elektroners koordinater i laboratorie systemet. Da er den kinetiske operator

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_0}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{R}_2}^2, \quad (3.1)$$

hvor M er kerne massen, og m er elektron massen. V er summen af Coulomb vekselvirkningerne partiklerne imellem. Idet vi skifter fra koordinaterne $(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ til $(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, hvor

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M + 2m}(M\mathbf{R}_0 + m\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2), \quad (3.2)$$

er massemidtunktet og

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0, \quad (i = 1, 2) \quad (3.3)$$

er den i 'te elektrons koordinater relativt til kernen, fås

$$V = -\frac{Z}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{Z}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.4)$$

Vi vil også udtrykke T i koordinaterne $(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Det kan gøres ved at se at

$$\nabla_{\mathbf{R}_0} = \frac{M}{M + 2m} \nabla_{\mathbf{R}} - \nabla_{\mathbf{r}_1} - \nabla_{\mathbf{r}_2}, \quad (3.5)$$

og dermed

$$\nabla_{\mathbf{R}_0}^2 = \left(\frac{M}{M + 2m} \right)^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{2M}{M + 2m} (\nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2}) + (\nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2})^2. \quad (3.6)$$

Tilsvarende fås

$$\nabla_{\mathbf{R}_i} = \frac{m}{M + 2m} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla_{\mathbf{r}_i}, \quad (i = 1, 2) \quad (3.7)$$

og dermed

$$\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 = \left(\frac{m}{M + 2m} \right)^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{2m}{M + 2m} \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (i = 1, 2) \quad (3.8)$$

Indsættes (3.6) og (3.8) i (3.1) opnås det ønskede udtryk for T

$$T = -\frac{\hbar^2}{2(M + 2m)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_2}, \quad (3.9)$$

hvor

$$\mu = \frac{mM}{m + M},$$

er den reducerede masse.

Hvis massemidtpunktet vælges som origo er

$$T = -\frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}, \quad (3.10)$$

og Hamilton operatoren er

$$H = -\frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.11)$$

Vi vil ikke arbejde med denne Hamilton operator, men simplificere den. Hvis vi antager at kernen har uendelig masse (og det er vi i nogen grad berettiget til da $M/\mu \gg 1$), vil *massepolarisationsleddet*

$$-\frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2},$$

forsvinde. Da tillige $\mu \approx m$ vil vi se bort fra den reducerede masse effekt, og erstatte μ med m . Vi skal således arbejde med Hamilton operatoren

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.12)$$

hvor vi har skrevet ∇_i for ∇_{r_i} .

I første omgang vil vi foretage en yderligere simplificering, ved at ignorere den indbyrdes elektron frastødning

$$\frac{1}{r_{12}}$$

og således betragte Hamilton operatoren

$$H_0 = -\frac{1}{2} \Delta_1^2 - \frac{1}{2} \Delta_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}, \quad (3.13)$$

Vi vil første diskutere egenværdi problemet for denne simple Hamilton operator, og først derefter inkludere elektron-elektron frastødningen i vores betragtninger.

Schrödinger ligningen $H_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, hvor $\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$, separerer i de to elektroners koordinater. Løsningerne kan derfor skrives som

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \quad (3.14)$$

og for at bestemme dem skal vi blot løse ligningen

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right)\psi_i(\mathbf{r}_i) = E\psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (i=1,2). \quad (3.15)$$

Denne ligning er imidlertid identisk med hydrogen ligningen (2.3), så dens løsninger er givet ved (2.8). Egenværdi problemet har derfor løsninger

$$\psi = \Psi_{nlm}(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_{n'l'm'}(r_2, \theta_2, \phi_2), \quad (3.16)$$

der er produkter af hydrogen bølgefunktioner. De tilhørende energiniveauer er (sammenlign med (2.10))

$$E_{nn'} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right). \quad (3.17)$$

Vi kan opskrive løsningerne (3.16) på en mere hensigtsmæssigt form, ved at bemærke at H_0 kommuterer med *ombytningsoperatoren* P_{12} , og derfor har fælles egenvektorer med denne. Ombytningsoperatoren er defineret ved

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (3.18)$$

Det kan ses ved at H_0 er symmetrisk i elektron indices. P_{12} er en lineær operator med $P_{12}^2 \equiv 1$, det vil sige en spejling, med egenværdier ± 1 . De tilhørende egenfunktioner kaldes henholdsvis *symmetriske* og *antisymmetriske*;

- De symmetriske opfylder $P_{12}\psi = +\psi$.
- De antisymmetriske opfylder $P_{12}\psi = -\psi$.

Hamilton operatoren H_0 kommuterer med spinnet $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, så bølgefunktionen kan opskrives som produktet af en separat rumdel og en separat spindel. Indtil nu har vi kun diskuteret rumdelen. Både rum- og spindel kan skrives på symmetriske og antisymmetriske former. Vi kan kombinere de to elektroners spin på 3 forskellige symmetriske måder

$$\uparrow_1\uparrow_2, \quad \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 \quad \text{og} \quad \downarrow_1\downarrow_2,$$

men kun på 1 antisymmetrisk måde

$$\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2.$$

Den totale bølgefunktion skal opfylde *Pauli's udelukkelsesprincip*, ifølge hvilket de to elektroner ikke kan være i samme tilstand. Det betyder at den totale bølgefunktion ikke kan være invariant ved ombytning af elektron indices, det vil sige $P_{12}\psi_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \psi_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, hvorfor ψ_{total} ikke kan være symmetrisk. Idet H_0 og P_{12} kommuterer kan alle ψ_{total} vælges som enten symmetriske eller antisymmetriske funktioner, og derfor fås at *den totale bølgefunktion er antisymmetrisk*. Vi har derfor

- $\psi_{total} = \text{Symmetrisk rumdel} \times \text{antisymmetrisk spindel}$, eller
- $\psi_{total} = \text{antisymmetrisk rumdel} \times \text{symmetrisk spindel}$.

ψ_{total} med symmetrisk rumdel kaldes en *singlet* tilstand (idet der kun er en antisymmetrisk spindel), men ψ_{total} med antisymmetrisk rumdel kaldes en *triplet* tilstand (idet der er tre antisymmetriske spindele).

Vi går nu tilbage til alene at diskutere den rumlige bølgefunktioner. Vi skal danne symmetriske og antisymmetriske kombinationer af løsningerne (3.16). Disse er

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1)\Psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)), \quad (3.19)$$

hvor + er symmetrisk, - er antisymmetrisk og $1/\sqrt{2}$ er en normeringskonstant. De tilhørende energier er givet ved

$$E_{nn'} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right). \quad (3.20)$$

Tag nu en bølgefunktion af typen (3.19) med $n, n' > 1$. Ved indsætning i (3.20) ses at $E_{nn'} > E_{1n''}$ for alle n'' ; i en tilstand med $n, n' > 1$ vil atomet derfor kunne minimere sin potentielle energi ved at lade en elektron henfalde til grundtilstanden, og lade den anden undslippe. Dermed vil der spontant indtræde processen



Denne *autoionisering* indtræffer meget hurtigt, så i praksis vil der slet ikke observeres tilstande med $n, n' > 1$. De korrekte bundne tilstande er derfor af formen

$$\Phi_{nlm\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)), \quad (3.21)$$

og har energi

$$E_n = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.22)$$

Bemærk specielt at grundtilstanden $\Phi_{100} = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)$, nødvendigvis må være symmetrisk, mens alle andre tilstande findes i såvel en symmetrisk som en antisymmetrisk udgave. Med (3.21) og (3.22) er egenverdi problemet $H_0\psi = E\psi$ løst (for bundne tilstande).

Den indtil videre benyttede model af helium atomet kaldes *den uafhængige partikel model*, idet vi har ignoreret vekselvirkningen elektronerne imellem. Vi kan bruge den samme model på andre fler-elektron atomer, og i alle tilfælde fås at løsningerne er symmetriske og antisymmetriske kombinationer af produkter af hydrogen bølgefunktioner. Modellen kan kvalitativt forklare visse træk ved atomer, for eksempel atomers skalstruktur, men giver generelt dårlige kvantitative resultater. For helium grundtilstanden fås for eksempel $E_1 = -4$ mens den eksperimentelle værdi er -2.9035 , så resultatet er temmelig dårligt.

3.2 Den Reviderede Model

Vi opnår en langt mere realistisk model af helium atomet ved at inkludere elektronernes indbyrdes frastødning, så vi vil introducere en revideret Hamilton operator

$$H = H_0 + \frac{1}{r_{12}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.23)$$

hvor r_{12} betegner elektronernes indbyrdes afstand. Denne Hamilton operator er meget tæt på den 'sande' Hamilton operator, så dens egenverdier er praktisk taget identiske med det virkelige helium atoms energiniveauer. I resten af kapitlet arbejder vi derfor udelukkende med Hamilton operatoren H .

Schrödinger ligningen vil, med den reviderede Hamilton operator H , ikke længere separere i elektron indices, og bliver så vanskelig at ingen endnu har været istand til at angive løsningerne analytisk. Approksimationer og/eller numeriske metoder er påkrævede! Der er grundlæggende 3 måder hvormed problemet kan angribes

- Hartree-Fock modellen,
- Pertubationsregning,
- Den variationelle metode.

Det følgende er en kort gennemgang af disse metoder, i den relevante sammenhæng.

3.2.1 Hartree-Fock Modellen

I Hamilton operatoren optræder potentialet

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.24)$$

Vi kunne ønske at det kunne skrives som $V = V_1(r_1) + V_2(r_2)$, da Schrödinger ligningen i så fald separerer i to sfærisk symmetriske ligninger; dette forhindres imidlertid af $1/r_{12}$ -leddet. Vi kan imidlertid forestille os at elektronernes indbyrdes frastødning, set over tid, vil presse dem lige meget i alle retninger, så vi kan skrive

$$\langle V \rangle = V_1(r_1) + V_2(r_2), \quad (3.25)$$

og derefter løse et 'midlet' problem. Funktionerne V_i skal opfylde følgende grænsebetingelser

$$V_i(r_i) \rightarrow \begin{cases} Z/r_i & \text{for } r_i \rightarrow 0 \\ (Z-1)/r_i & \text{for } r_i \rightarrow \infty \end{cases} \quad (3.26)$$

svarende til at en elektron meget tæt på kernen kun føler kernens tiltrækning, og at en elektron meget fjernt fra kernen føler kernens tiltrækning, skærmet af den anden elektrons frastødning. Imellem disse grænser er der imidlertid et bredt spillerum for V_i , hvis præcise form dermed er uklar. Typisk udføres der variationsregning, med forskellige V_i opfyldende grænsebetingelserne.

En alternativ strategi, baseret på samme idé, er at udvikle $1/r_{12}$ i en sfærisk symmetrisk del og et restled. Herefter kan man inkludere den sfærisk symmetriske del i Hamilton operatoren, løse Schrödinger ligningen, og udfra løsningerne lave pertubationsregning på restleddet.

3.2.2 Pertubationsregning

Vi kan skrive Hamilton operatoren på formen

$$H = H_0 + \frac{1}{r_{12}},$$

hvor H_0 er Hamilton operatoren for den uafhængige partikel model. Vi kender allerede løsningerne til det 'upertuberede' problem $H_0\Phi_{nlm\pm} = E\Phi_{nlm\pm}$, og kan bruge disse til at vurdere effekten af 'pertubationen' $1/r_{12}$. Første ordens energi korrektionen er

$$E_{nlm\pm}^{(1)} = \left\langle \Phi_{nlm\pm} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_{nlm\pm} \right\rangle, \quad (3.27)$$

det vil sige at den er diagonal elementer i matricen $[1/r_{12}]$.

Man må imidlertid gøre sig klart $1/r_{12}$ ikke er en sand pertubation, idet dens effekt i Hamilton operatoren er større end blot at indebære en lille forskydning af energi niveauer. Det betyder at forudsætningerne for pertubationsregningen ikke er formelt opfyldt, og man skal være varsom med at forvente for meget af metoden. For eksempel er den 'upertuberede' grundtilstandsenergi for H_0

$$-\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{1^2} \right) = -4, \quad (\text{med } Z = 2)$$

mens den 'pertuberede' grundtilstandsenergi for $H_0 + 1/r_{12}$ må være tæt på den eksperimentelle værdi -2.9035 . Alene det relative store spring mellem disse tal, viser at betingelserne for pertubationsregning ikke er tilstede. Pertubationsregning kan stadig bruges til estimerer, men kun med relativ lav præcision.

Fremover vil vi derfor ikke betegne $1/r_{12}$ som en 'pertubation', men kalde det en *korrektion* og kalde H_0 for den *ukorrigerede* Hamilton operator.

3.2.3 Variationsmetoden

Den variationelle metode kan med stor succes anvendes på helium atomet. Det naturlige valg af testfunktioner er de ortonormale løsninger til den uafhængige partikel model. Vi skal først bestemme Hamilton operatorens

matrix fremstilling i denne basis. Da Hamilton operatoren er $H = H_0 + H'$ er den summen af to matricer, $[H_0]$ og $[H']$. Den første matrix, $[H_0]$, er ganske simpel idet den, med den valgte base, er en diagonalmatrix med de ukorrigerede energiniveauer som diagonal elementer. Vi skal derfor kun beregne matrixen $[H']$, hvis diagonal elementer netop er dem der også optræder i pertubationsregningen, så vi kan genbruge vores resultater. Det er ganske bekvemt, da den alt overvejende del af beregningsbyrden ligger i at udregne matrix elementer. Når først matrixen numerisk er bestemt kan pertubations og variationsregningen gennemføres på mindre end et par sekunder (med for eksempel en 30×30 matrix).

I det følgende skal vi beregne helium atomets energi niveauer ved brug af variationsregning og pertubationsregning. Vi vil ikke benytte Hartree-Fock modellen; den er kun omtalt da den er stor betydning for analyse af tungere atomer, hvor beregningen af matrix elementer bliver vanskeligere. Vor første opgave er at finde en hensigtsmæssig måde hvorpå vi kan bestemme matrix elementerne H'_{ij} .

3.3 Matrix Elementerne

At beregne elementerne $(1/r_{12})_{ij}$ er ikke trivielt. Elementerne er defineret som integraler, hvis rumdel er et 6-dimensionelt integral, endda over et uendeligt domæne (da rumkoordinaterne er ubegrænsede). Generelt gælder at hvis et 1-dimensionelt integral kræver n funktionsevalueringer, vil et 6-dimensionalt kræve n^6 evalueringer. Hvis integralet skal udføres med acceptabel præcision, og vi integrerer alt andet end de simpleste funktioner, må vi forvente $n > 40$, så hver eneste matrix element kræver mindst $40^6 = 4.096.000.000$ (over 4 milliarder!) funktionsevalueringer. Oven i det kommer så at funktionerne er krævende at evaluere, idet de essentielt er produkter af hydrogen bølgefunktioner, der igen er sammensat af andre funktioner, såsom eksponential funktionen og tilhørende Laguerre og Legendre polynomier. Hver eneste evaluering, kræver derfor udførelsen af mange elementære regneoperationer. På en moderne mikrocomputer kan integralerne godt udføres, men beregningstiden vil blive helt urimelig lang, så i praksis er det udlukket. Læg hertil at vi 'kun' studerer et to-elektron problem, og at dimensionaliteten vokser med antallet af elektroner. Følgen af disse betragtninger må være at *ingen ligefrem og usofistikeret numerisk behandling af et*

kvantemekanisk problem, kan erstatte en foregående omhyggelig matematisk analyse. Man kan ikke bare putte problemet ind i en computer, og så tro at den tryller nogle tal frem. Problemet må først udsættes for papir og blyant, så det kan bringes på en form der er tilgængelig for numerisk behandling. Normalt kan man, udfra symmetribetragtninger, argumentere for at mange af matrix elementerne er 0. Mens dette reducerer antallet af elementer der rent faktisk skal beregnes, sænker det ikke dimensionaliteten af de resterende elementer. Det kan ofte gøres ved at omskrive Hamilton operatoren, til en form der særlig nemt lader sig integrere med det givne valg af testfunktioner.

Vor konkrete opgave er at beregne matrix formen af korrektionen $1/r_{12}$, i basen af testfunktioner

$$\Phi_{nlm\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)). \quad (3.28)$$

Vi skal specielt huske at den ukorrigerede grundtilstand kun findes i symmetrisk udgave, og er givet ved

$$\Phi_{100+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2), \quad (3.29)$$

så i det tilfælde skal normeringskonstanten $1/\sqrt{2}$ erstattes af $1/2$. I den følgende generelle udledning regnes med $1/\sqrt{2}$; senere vises hvordan man renormaliserer når grundtilstanden er involveret.

Først en simpel symmetribetragtning: Vi har allerede set at den uperturberte Hamilton operator H_0 kommuterer med ombytningsoperatoren P_{12} ; det samme er tilfældet for korrektionen, da $r_{12} = r_{21}$, så egentilstandene vil stadig være symmetriske og antisymmetriske. Det betyder at alle matrix elementer af formen $\langle \Phi_{nlm\pm} | 1/r_{12} | \Phi_{n'l'm'\mp} \rangle$ er 0, da vi i det tilfælde arbejder med en antisymmetrisk funktion, hvorfor integration over den ene elektrons koordinater netop udligner integration over den andens. Denne observation betyder en halvering af antallet af elementer der skal beregnes.

Rumdelen af matrix elementerne kan skrives som

$$\begin{aligned} & \left\langle \Phi_{nlm} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_{n'l'm'} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (\Psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1)\Psi_{100}^*(\mathbf{r}_2)) \frac{1}{r_{12}} \\ &\pm \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)\Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2)\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)) \frac{1}{r_{12}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \left[|\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \right. \\
&+ |\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \\
&\pm \Psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \Psi_{100}(\mathbf{r}_2) \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \\
&\pm \Psi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \Psi_{100}(\mathbf{r}_1) \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_1) \left. \right], \quad (3.30)
\end{aligned}$$

og dermed

$$\begin{aligned}
&\left\langle \Phi_{nlm} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_{n'l'm'} \right\rangle \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \\
&\pm \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \Psi_{100}(\mathbf{r}_2) \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2). \quad (3.31)
\end{aligned}$$

Det første led i ovenstående kaldes *det direkte integral*, og betegnes J , mens det andet kaldes *ombytningsintegralet*, og betegnes K . I det følgende benytter vi omskrivningen

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.32)$$

hvor $r_< = \min\{r_1, r_2\}$ og $r_> = \max\{r_1, r_2\}$. Omskrivningen kræver en hel del regneri og udnyttelse af specielle egenskaber ved sfæriske harmoniske; et bevis kan findes i [Bransden og Joachain 1990].

Vi arbejder videre med det direkte integral og ombytningsintegralet hver for sig.

$$\begin{aligned}
J &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \\
&= \int dr_2 r_2^2 R_{nl}(r_2) R_{n'l'}(r_2) \\
&\times \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} \frac{4\pi}{2l''+1} \int dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} \\
&\times \int d\Omega_1 Y_{l''m''}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}^2(\theta_1, \phi_1) \\
&\times \int d\Omega_2 Y_{l''m''}(\theta_2, \phi_2) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{l'm'}(\theta_2, \phi_2). \quad (3.33)
\end{aligned}$$

Lad os betragte integrationen over den første elektrons angulære koordinater $\Omega_1 \equiv (\theta_1, \phi_1)$. Idet vi erindrer at $Y_{00} \equiv 1/\sqrt{4\pi}$ er en konstant funktion, ses at

$$\int d\Omega_1 Y_{l''m''}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}^2(\theta_1, \phi_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \langle Y_{l''m''} | Y_{00} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l''0}, \quad (3.34)$$

hvor der er benyttet at sfæriske harmoniske er ortonormale. Alle led i dobbelsummen over l'' og m'' er dermed 0, undtagen leddet for $l'' = 0$ (og dermed $m'' = 0$). For dette led kan vi nemt evaluere det andet angulære integral; det giver simpelthen

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle_{\Omega} = \begin{cases} 1/\sqrt{4\pi} & \text{for } l = l', m = m' \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \quad (3.35)$$

Dermed fås at det direkte integral opfylder

$$J = 0, \quad \text{for } l \neq l' \text{ eller } m \neq m'. \quad (3.36)$$

For $l = l'$ og $m = m'$ er

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{nl}(r_2) R_{n'l}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_2} \\ &= \int_0^\infty dr_2 R_{nl}(r_2) R_{n'l}(r_2) \left[\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) + \int_{r_2}^\infty dr_1 r_1 R_{10}^2(r_1) \right]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

De indre integraler kan udføres; fra Appendix A har vi

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (3.38)$$

og ved at benytte integrationsreglerne

$$\begin{aligned} \int x e^{ax} dx &= e^{ax} \left[\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right] \\ \int x^2 e^{ax} dx &= e^{ax} \left[\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right], \end{aligned} \quad (3.39)$$

opnås

$$J = \int_0^\infty dr r R_{nl}(r) R_{n'l}(r) \left[1 - e^{-2Zr/a_0} \left(1 + \frac{Zr}{a_0} \right) \right], \quad (3.40)$$

for $l = l'$ og $m = m'$. Der er principelt intet til hinder for at udføre dette integral. Med det explicitte udtryk for R_{nl} fra kapitel 2, ses at vi blot skal integrere funktioner af typen $r^k e^{-ar}$ for heltallige k og reelle r , og det kan gøres. Vi stiller os imidlertid tilfredse med det opnåede resultat, der hurtigt og effektivt kan evalueres af InfInt integrations proceduren, og går i stedet over til at analysere ombytningsintegralet K .

Vi har

$$\begin{aligned}
 K &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_1) \Psi_{100}(\mathbf{r}_2) \Psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \\
 &= \int dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n'l'}(r_1) \\
 &\times \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} \frac{4\pi}{2l''+1} \int dr_2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} \\
 &\times \int d\Omega_1 Y_{l''m''}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{l'm'}(\theta_1, \phi_1) \\
 &\times \int d\Omega_2 Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{l''m''}(\theta_2, \phi_2). \tag{3.41}
 \end{aligned}$$

Ved igen at benytte ortonormalitet af sfæriske harmoniske, ses at det første angulære integral er 0, undtagen for $l' = l''$ og $m' = m''$, og det andet er 0, undtagen for $l = l''$ og $m = m''$. Betingelsen for at begge samtidig er forskellige fra 0, er derfor $l = l'$ og $m = m'$, så vi har

$$K = 0, \quad \text{for } l \neq l' \text{ eller } m \neq m', \tag{3.42}$$

og vi finder

$$K = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n'l'}(r_1) \int_0^\infty dr_2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}, \tag{3.43}$$

for $l = l'$ og $m = m'$. For at kunne evaluere K med InfInt proceduren, må vi udføre det indre integral ved at indsætte udtrykket for radialfunktionen. Principelt er dette ikke vanskeligt, men man skal absolut holde tungen lige i munden. Vi sparer læseren for mellemregningerne og opskriver det ikke specielt tiltalende facit.

$$K = \frac{2}{2l+1} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!(n+l)!}{2n} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{k=0}^{n_r} -1^{k+1} \frac{1}{(n_r - k)!(2l + 1 + k)!k!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^k \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) R_{n'l}(r) \\
& \times \left[e^{-(n+1)Zr/na_0} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \left(\frac{r^{2l+k+2}}{(n+1)Z/na_0} + \frac{(2l+k+2)r^{2l+k+2-1}}{((n+1)Z/na_0)^2} + \dots \right. \right. \right. \\
& + \left. \frac{(2l+k+2)!}{((n+1)Z/na_0)^{2l+k+3}} \right) - r^l \left(\frac{r^{k+1}}{(n+1)Z/na_0} \right. \\
& + \left. \frac{(k+1)r^k}{((n+1)Z/na_0)^2} + \dots + \frac{(k+1)!}{((n+1)Z/na_0)^{k+2}} \right) \Big] \\
& - \left. \frac{1}{r^{l+1}} \frac{(2l+k+2)!}{((n+1)Z/na_0)^{2l+k+3}} \right]. \tag{3.44}
\end{aligned}$$

Endelig skal vi huske at for $n = 1$ eller $n' = 1$ har vi brugt en forkert normering ($1/\sqrt{2}$ istedet for $1/2$), så i det tilfælde skal J og K divideres med $\sqrt{2}$; hvis både $n = 1$ og $n' = 1$ skal vi dividere med 2.

Vi kan allerede nu drage væsentlige konklusioner. Da H_0 allerede er på diagonalform, og med resultaterne for J og K i baghånden, er det tydeligt at for $l \neq l'$ eller $m \neq m'$, gælder

$$\langle \Phi_{nlm} | H | \Phi_{n'l'm'} \rangle = \left\langle \Phi_{nlm} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_{n'l'm'} \right\rangle = 0. \tag{3.45}$$

Hamilton operatoren indeholder derfor ingen krydselementer, idet den ikke forbinder tilstande med forskellige værdier af l eller m . Vi har mødt situationen før, da vi diskuterede operatorene $1/r$, $1/r^2$ og $1/r^3$ i rummet udspændt af hydrogen bølgefunktioner. At disse operatører ikke har krydselementer er oplagt, for det er radiale operatører der ikke virker på bølgefunktionernes angulære del, og disse er indbyrdes ortogonale for $l \neq l'$ eller $m \neq m'$. Operatoren $1/r_{12}$ er imidlertid ikke radial (ingen fremstilling på formen $1/r_{12} = f(r_1, r_2)$ er mulig), så resultatet er ikke oplagt. Vi kan nu som tidligere henlægge de videre betragtninger til en række blokmatricer, karakteriseret ved faste værdier af l og m . Det betyder at istedet for at energi egentilstandene er af den generelle form

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l a_{nlm} \Phi_{nlm}, \tag{3.46}$$

antager de den simple form

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Phi_{nlm}, \quad (3.47)$$

det vil sige de er linearkombinationer af ukorrigerede egentilstande med identiske værdier af l og m . De er derfor også egenfunktioner for L^2 og L_z , som således kommuterer med Hamilton operatoren. Kvantetallene l og m bevarer deres tidligere betydning, idet der gælder

$$\begin{aligned} L^2 \Phi_{nlm} &= l(l+1)\hbar^2 \Phi_{nlm} \\ L_z \Phi_{nlm} &= m\hbar \Phi_{nlm}, \end{aligned} \quad (3.48)$$

De egentilstande vi finder, er derfor samtidige egentilstande for H , L^2 , L_z og, som tidligere vist, P_{12} . Vi kan desuden bemærke at da J og K er uafhængige af m , må energispektret være udartet i m .

Da ovenstående ræsonnement er uhyre vigtigt vil vi understrege det med et eksempel. Lad os derfor bestemme matricen $[1/r_{12}]$ i testrummet udspændt af

$$\{\Phi_{100+}, \Phi_{200+}, \Phi_{210+}, \Phi_{310+}, \Phi_{210-}, \Phi_{310-}, \Phi_{21-1+}, \Phi_{31-1+}\},$$

(i den rækkefølge). Idet krydselementerne mellem tilstande af forskellig symmetri, eller forskellige værdier af l eller m , er 0, må $[1/r_{12}]$ være af formen

$$\left[\frac{1}{r_{12}} \right] = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{11} & b_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{21} & b_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{21} & c_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{11} & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{21} & d_{22} \end{pmatrix}$$

Lad A , B , C og D betegne 2×2 matricerne med elementer a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} og d_{ij} . A , B , C og D er de tidligere omtalte reducerede blokmatricer, med fast l , m og symmetri. Da elementer er uafhængige af m , må nødvendigvis $B = D$. Derimod har vi ikke $B = C$, for omend de har samme l og m , er de af forskellig symmetri; således at B 's elementer er summen af, mens C 's er differensen mellem forskellige J og K integraler. Nu er det jo ikke som sådan $[1/r_{12}]$ vi er interessede i, men derimod den fulde Hamilton operator

$[H]$. For at finde den skal vi addere $[1/r_{12}]$ med den allerede kendte diagonal matrix $[H_0]$, så $[H]$ er af samme grundlæggende form, og egenvektorene og egenværdierne er simpelthen blokmatricernes egenvektorer og egenværdier. Blokmatricernes elementer er givet ved 6-dimensionelle komplekse integraler, men ved omskrivningen til J og K blev de reduceret til en-dimensionelle integraler; en uvurderlig reduktion! Af udtrykkene for J og K ses desuden at de er reelle, så vi skal kun arbejde med reelle matricer. Som nævnt i diskussionen af diagonaliserings algoritmer, er det ikke sværere at operere på komplekse matricer, fremfor reelle, men det er mere tidskrævende, så vi noterer det med glæde. Endelig ved vi at H er hermitesk, $H_{ij}^* = H_{ji}$, og dermed i vores (reelle) tilfælde $H_{ij} = H_{ji}$, så blokmatricerne er symmetriske hvorfor vi ikke behøver at beregne alle elementer.

Før vi går over til beregningen af matrix elementerne, et par ord om notation. I indiceringen af egentilstande undertrykkes m . Værdien af l angives som tidligere med et bogstav, s for $l = 0$, p for $l = 1$ og så videre. Energi kvantetallet n defineres, for en givet værdi af l , således at det laveste energi niveau har $n = l + 1$, det næstlaveste $n = l + 2$ og så videre. Endelig angives tilstandens symmetri med et øvre index, for symmetriske tilstande 1 (for singlet), og for antisymmetriske 3 (for triplet). Således angiver 2^3p det laveste antisymmetriske energi niveau med $l = 1$. Hvis det af sammenhængen fremgår at vi betragter tilstande med bestemt l eller symmetri, undertrykkes det tilhørende index. Når vi arbejder med en bestemt blokmatrix behøver vi kun n , og vi har derfor en naturlig ordning af basis funktioner.

3.3.1 Numerisk Beregning af Elementer

Det er hensigtsmæssigt at lade variationsregningen udføres af to programmer; et der automatisk beregner J og K integraler for en specificeret blokmatrix og lagrer data på disk, og et der indlæser data og udfra disse bestemmer Hamilton operatorens egenværdier. Det følgende er et program til beregning af J og K integralerne. Implementeringen volder ingen særlige problemer, det mest halsbrækkende er beregningen af det ubehagelige udtryk (3.44) for K .

Erklæring: program JKMatrix

Formål: Beregner J og K integralerne for en specificeret blokmatrix. Data lagres på disk og kan senere benyttes til ved variationsregning at approksimere

helium atomets energi niveauer.

Input/Output: Brugeren specificerer værdien af l , og den maksimale værdi N af n , hvorefter programmet bestemmer integralerne for $n, n' = l + 1, \dots, N$. Brugeren navngiver en output fil, i hvilken data lagres. Output filen tildeles ekstensionen **mat** (for matrix).

Bemærkninger: Data lagres i et specielt format **jkentry**, der er defineret i **QMath** enheden.

```
{ $N+ }
program JKMatrix;
uses crt, QMath;
var
  out: file;
  outname: string;
  JK: jkentry;
  nmin, nmax: integer;

{ $F+ }
function func1(r: extended): extended;
var r1, r2: extended;
begin
  if 2*Z*r > 1400 then func1 := 0.0 else begin
    RadialFunc(n1, l, r, r1);
    RadialFunc(n2, l, r, r2);
    func1 := r*r1*r2*(1-expo(-2*Z*r/a0)*(1+Z*r/a0));
  end;
end;

{ $F- }

procedure Calcfunc2(r: extended; var res: extended);
var
  t, u, sum, ds, ds1, ds2, sc, dr: extended;
  i, k: integer;
  utab, rtab, ttab: array[0..100] of extended;
begin
  rtab[0] := 1;
  for i := 1 to n1+1 do rtab[i] := r*rtab[i-1];
  u := 2*Z/(n1*a0);
  utab[0] := 1;
  for i := 1 to 3 do utab[i] := utab[i-1]*u;
  for i := 4 to n1-1 do utab[i] := u*utab[i-1];
  t := (n1+1)*Z/(n1*a0);
  ttab[0] := 1;
  for i := 1 to n1+1+2 do ttab[i] := t*ttab[i-1];
  sum := 0;
  for k := 0 to n1-1-1 do begin
```

```

sc:=utab[k]/(fac[n1-1-1-k]*fac[2*1+1+k]*fac[k]);
if not(odd(k)) then sc:=-sc;
ds1:=0;
for i:=1 to 2*1+k+3 do
  ds1:=ds1+fac[2*1+k+2]*rtab[2*1+k+3-i]
  /(ttab[i]*fac[2*1+k+3-i]);
ds2:=0;
for i:=1 to k+2 do
  ds2:=ds2+fac[k+1]*rtab[k+2-i]/(ttab[i]*fac[k+2-i]);
ds:=2*ds1/rtab[1+1]-2*ds2*rtab[1];
sum:=sum-sc*2*fac[2*1+k+2]/(rtab[1+1]*ttab[2*1+k+3]);
sum:=sum+sc*expo(-t*r)*ds;
end;
sum:=sum*utab[1]*sqrt(fac[n1-1-1]*fac[n1+1]);
sum:=sum*sqrt(0.5);
sum:=sum*sqrt(utab[3]);
sum:=sum*sqrt(1/n1);
sum:=sum*Z*Z*Z/(a0*a0*a0);
sum:=sum*2*exp(-Z*r/a0);
RadialFunc(n2,1,r,dr);
sum:=sum*r*r*dr;
res:=sum/(2*1+1);
end;

{$F+}
function func2(r:extended):extended;
var res: extended;
begin
  if r>0 then begin
    Calcfunc2(r,res);
    func2:=res;
  end else func2:=0;
end;
{$F-}

procedure StartUp;
var
  txt: text;
  tt: string;
  c: char;
begin
  clrscr;
  write('Indtast 1 ');
  readln(1);
  nmin:=1+1;
  write('Indtast det maksimale n ');
  readln(nmax);

```

```

write('Indtast output filnavn ');
readln(outname); outname:=outname+'.mat';
assign(out,outname);
rewrite(out,sizeof(JKEntry));
clrscr;
end;

procedure MakeJKTable;
var
  d1,d2,scale: extended;
  i,j,h,k,p,q: integer;
begin
  writeln('J-K MATRIX TABULATOR');
  writeln;
  h:=0; k:=0; p:=0; q:=0;
  i:=0; j:=0;
  for n1:=nmin to nmax do
    for n2:=l+1 to n1 do i:=i+2;
    write(CodeLetter[l],'-tilstande, n = ',l+1,',... ',nmax);
    write(', Z = ',Z,', tolerance = ',tol);
    gotoxy(1,9); write('Integraler:');
    gotoxy(30,9); write('OK');
    gotoxy(40,9); writeln('Fejl');
    write('Ekstrapolationer:');
    gotoxy(30,10); write('OK');
    gotoxy(40,10); write('Fejl');
    for n1:=nmin to nmax do
      for n2:=l+1 to n1 do begin
        JK.nn1:=n1; JK.nn2:=n2; JK.ll:=1;
        InfInt(JK.j,d1,d2,func1);
        if d1<tol then h:=h+1 else p:=p+1;
        if d2<tol then k:=k+1 else q:=q+1;
        InfInt(JK.k,d1,d2,func2);
        if d1<tol then h:=h+1 else p:=p+1;
        if d2<tol then k:=k+1 else q:=q+1;
        if n1=1 then scale:=0.5
        else if n2=1 then scale:=1/sqrt(2)
        else scale:=1;
        JK.j:=scale*JK.j;
        JK.k:=scale*JK.k;
        blockwrite(out,JK,1);
        j:=j+2;
        gotoxy(26,9); write(h);
        gotoxy(36,9); write(p);
        gotoxy(26,10); write(k);
        gotoxy(36,10); write(q);
        gotoxy(1,7);
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

        writeln('Beregnet ',j,' af ',i);
    end;
    close(out);
    gotoxy(1,12);
    writeln('Beregning afsluttet. Data gemt som "',outname,'"');
end;

begin
    InitQMath(2,1e-8);
    Startup;
    MakeJKTable;
end.
{$N-}

```

3.3.2 Variations og Pertubationsregning

Med **JKMatrix** programmets output kan vi nemt opstille og analysere Hamilton operatorens matrix repræsentation. Ønsker vi at arbejde med singlet tilstande er matrix elementerne summen af J og K integraler, og for triplet tilstande er det differensen af J og K integraler. Endelig skal vi naturligvis huske at addere med den ukorrigerede Hamilton operator H_0 , men den er jo blot repræsenteret ved en diagonal matrix, med $-\frac{Z^2}{2}(1+1/n^2)$ som diagonal elementer. Udover at udføre variationsregning ved at diagonalisere matricen, kan vi passende samtidig benytte lejligheden til at lave pertubationsregning; første ordens pertubationsenergien er jo blot Hamilton matricens diagonal elementer. I det følgende program specificerer brugeren en af **JKMatrix** programmets output filer, der da benyttes til konstruktion af Hamilton matricen, og afgør om der skal arbejdes med singlet eller triplet tilstande, altså med symmetriske eller antisymmetriske (rumdele af) bølgefunktioner. Programmet approksimerer dernæst energi niveauerne med første ordens pertubationsregning og variationsregning.

Erklæring: program EigenVal

Formål: Approksimerer helium atomets energi niveauer ved variationsregning og første ordens pertubationsregning.

Input/Output: Programmet indlæser en data fil produceret af **JKMatrix** programmet. Brugeren angiver om der skal regnes med singlet eller triplet tilstande; programmet udskriver approksimationer til energien.

```

{$N+}

```

```

{$M 65000,0,400000}
program EigenVal;
uses QMath,crt;
var
  H: Matrix;
  s,nn: integer;

procedure MakeHamiltonian;
var
  f: file;
  c: char;
  inname: string;
  n,i,j,nmax: integer;
  JK: array[1..528] of jkentry;
begin
  write('Indtast input fil navn ');
  readln(inname);
  assign(f,inname+'.mat');
  reset(f,sizeof(JKEntry));
  i:=0;
  while not eof(f) do begin
    i:=i+1;
    blockread(f,JK[i],1);
  end;
  close(f);
  nmax:=0;
  l:=JK[1].ll;
  for j:=1 to i do
    if JK[j].nn1>nmax then nmax:=JK[j].nn1;
  writeln(CodeLetter[l],'-tilstande, n =
',l+1,', ..., ',nmax,',');
  write('Singlet eller triplet tilstande (S/T) ?',#8);
  c:=readkey;
  if upcase(c)='T' then s:=-1 else s:=1;
  n:=0; nn:=nmax-1;
  for i:=1 to nn do
    for j:=1 to i do begin
      n:=n+1;
      H[i,j]:=JK[n].j+s*JK[n].k;
    end;
  for i:=1 to nn do H[i,i]:=H[i,i]-2-2/((i+1)*(i+1));
  for i:=1 to nn-1 do
    for j:=i+1 to nn do H[i,j]:=H[j,i];
  if (l=0) and (s=-1) then begin
    for i:=1 to nn-1 do
      for j:=1 to nn-1 do H[i,j]:=H[i+1,j+1];
    nn:=nn-1;
  end;
end;

```

```

    end;
end;

procedure FindEigenvalues;
var
  d,e,p: vector;
  idx: intvec;
  i,j: integer;
begin
  for i:=1 to nn do p[i]:=H[i,i];
  tred2(H,nn,d,e);
  tqli(d,e,nn,H);
  InsertSort(d,nn,idx);
  ClrScr;
  if s=1 then writeln('Singlet tilstande')
  else writeln('Triplet tilstande');
  writeln(' Variationsregning:      Perturbationsregning:');
  j:=1;
  if (l=0) and(s=-1) then j:=1;
  for i:=1 to nn do
    writeln(i+j:4,CodeLetter[l],', ',d[idx[i]],', ',p[i]);
  end;

begin
  InitQMath(2,1e-8);
  MakeHamiltonian;
  FindEigenvalues;
end.

```

3.4 Resultater

Vi vil nu sammenligne de af JKMatrix og Eigenval programmerne beregnede energi niveauer, med de eksperimentelt fundne. Tabel 3.1 viser de eksperimentelle værdier, de af programmerne fundne og deres indbyrdes afvigelse i promille. Af bekvemmelighedshensyn har vi udeladt det negative fortegn på energien. $\pm$ angiver om det er en singlet tilstand (+), eller en triplet tilstand (-).

I første omgang betragter vi kun de eksperimentelle værdier¹. Der er to pointer vi vil fremhæve; for det første at triplet tilstande altid er af lavere energi end de tilhørende singlet tilstande, og for det andet at energien, med

¹De opgivne værdier er udregnet på basis af spektroskopiske data i [Gray (red.) 1972].

$nl\pm$	$1s+$	$2s+$	$3s+$	$4s+$	$5s+$	$6s+$	$7s+$
Eks.	2.90355	2.14597	2.06123	2.03354	2.02112	2.01451	2.01057
Var.	2.85499	2.13766	2.05914	2.03273	2.02075	2.01432	2.01048
Afv.	17.01	3.89	1.01	0.40	0.18	0.09	0.04
Per.	2.75000	2.10219	2.03039	2.01290	2.00664	2.00386	2.00244
Afv.	55.84	20.83	15.19	10.25	7.22	5.31	4.06
$nl\pm$	$2p+$	$3p+$	$4p+$	$5p+$	$6p+$	$7p+$	
Eks.	2.12380	2.05512	2.03105	2.01988	2.01381	2.01014	
Var.	2.12069	2.05406	2.03059	2.01966	2.01369	2.01008	
Afv.	1.47	0.52	0.23	0.11	0.06	0.03	
$nl\pm$	$3d+$	$4d+$	$5d+$	$6d+$	$7d+$		
Eks.	2.05557	2.03123	2.01996	2.01384	2.01016		
Var.	2.05549	2.03121	2.01998	2.01387	2.01019		
Afv.	0.04	0.01	-0.01	-0.01	-0.01		
$nl\pm$	$4f+$	$5f+$					
Eks.	2.03120	2.01995					
Var.	2.03125	2.02000					
Afv.	-0.02	-0.02					
$nl\pm$	$2s-$	$3s-$	$4s-$	$5s-$	$6s-$	$7s-$	$8s-$
Eks.	2.17521	2.06865	2.03647	2.02257	2.01533	2.01108	2.00838
Var.	2.16043	2.06413	2.03462	2.02167	2.01484	2.01080	2.00821
Afv.	6.84	2.19	0.91	0.45	0.24	0.12	0.08
Per.	2.05830	2.01611	2.00657	2.00329	2.00188	2.00117	2.00078
Afv.	56.80	26.06	14.90	9.62	6.72	4.95	3.80
$nl\pm$	$2p-$	$3p-$	$4p-$	$5p-$	$6p-$	$7p-$	$8p-$
Eks.	2.13314	2.05804	2.03227	2.02050	2.01415	2.01035	2.00789
Var.	2.13033	2.05715	2.03192	2.02034	2.01409	2.01033	2.00790
Afv.	1.32	0.43	0.17	0.08	0.03	0.01	-0.00
$nl\pm$	$3d-$	$4d-$	$5d-$	$6d-$	$7d-$	$8d-$	$9d-$
Eks.	2.05559	2.03124	2.01997	2.01385	2.01016	2.00777	2.00612
Var.	2.05549	2.03121	2.01998	2.01387	2.01019	2.00781	2.00617
Afv.	0.04	0.01	-0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02
$nl\pm$	$4f-$	$5f-$					
Eks.	2.03121	2.01995					
Var.	2.03125	2.02000					
Afv.	-0.02	-0.02					

Tabel 3.1: Helium atomets energi egenværdier.

voksende n og l konvergerer mod cirka -2 . Triplet tilstande ψ er antisymmetriske, det vil sige $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, hvorfor $\psi = 0$ for $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$; hvilket betyder at bølgefunktionen er 0 i de områder hvor elektron-elektron frastødningen $1/r_{12}$ potentielt kunne give et stort positivt bidrag til energien. De symmetriske singlet tilstande har ikke samme binding, hvorfor $1/r_{12}$ ledet vil løfte dem op over de tilsvarende triplet tilstande. Fra (2.10) ser vi at grundtilstandsenergien for He^+ ionen er -2 . Forskellige korrektioner vil forskyde denne energi, men den vil stadigvæk være meget tæt på -2 . At energien, med voksende n og l , konvergerer mod denne energi, svarer ganske enkelt til at vi nærmer os en situation hvor den ene elektron er i grundtilstanden og den anden netop undslipper. Helium atomets *ioniseringsenergi* er således forskellen i energi mellem grundtilstanden for He og He^+ (altså cirka $2.9035 - 2 = 0.9035$).

Nu over til de beregnede værdier; de er, som nævnt, output fra **JKMatrix** og **Eigenval** programmerne. Vi har forlangt 8 betydende cifre i integrationen (tolerance på 10^{-8}), og har regnet i et 16 dimensionelt testrum (det vil sige sat det maksimale n i **JKMatrix** til $l + 16$). Med det givne valg af parametre kan du lige nå en hurtig kop kaffe, mens **JKMatrix** regner. Derimod er **Eigenval** et meget hurtigt program; indlæsning af data fra disk, opstilling af Hamilton matricen og dens diagonalisering og endelig sortering af egenverdier, tager alt i alt mindre end 2 sekunder.

Variationsregningen giver langt bedre resultater end første ordens perturbationsregning; for singlet s -tilstande reducerer det således fejlen i snit med en faktor 36, og for triplet s -tilstande med en faktor 25. Vi har ikke angivet resultaterne af perturbationsregningen for andet end s -tilstande, hvilket skyldes at for $l \neq 0$ er approksimationerne helt uanvendelige; i de tilfælde fås en energi der altid er meget tæt på -2 , helt uafhængigt af n . Omvendt giver variationsregningen bedre og bedre resultater med voksende n og l , så variationsregningen er perturbationsregning endnu mere overlegen end faktorene for s -tilstande lader ane. At variationsregningen forbedrer perturbationsregningens resultater så markant har overrasket mig; alle steder i litteraturen hvor jeg har set J og K integralerne omtalt, er de kun benyttet til beregning af diagonal elementer, hvorefter forfatterne laver første ordens perturbationsregning (mig bekendt er de generelle udtryk, der også inkludere ikke-diagonal elementer, vi har angivet intet andet steds at finde). Det er imidlertid ikke vanskeligere, som vi har gjort, at inkludere ikke-diagonal elementer og herefter vil variationsregning dels gøre flere tilstande til genstand

for approksimation, og dels forøge præcisionen dramatisk. I praktisk taget alle tilfælde giver variationsregning fejl mindre end 1 promille, og i mange tilfælde mindre end 1/10 promille.

I tabellen har vi givet afvigelsen et fortegn, der er negativt i de tilfælde hvor variationsregningen giver en energi der er mindre end den faktisk målte. Husk at ifølge det variationelle princip er approksimationen en øvre grænse for energien, så er det ikke tegn på at noget er galt? Nej, for som grundlag for beregningen har vi benyttet en simplificeret Hamilton operator. Det at vi får negative afvigelser er blot et tegn på at beregningen er så præcis at vi begynder at mærke effekten af de små positive korrektioner, der rettelig burde inkluderes i Hamilton operatoren.

Endelig et par ord om s -tilstandene. Det er for disse tilstande af variation-sregningen giver de dårligste resultater, særlig grundtilstanden er skuffende, idet vi her har en 'enorm' afvigelse på 1.7 procent. Der er ikke noget underligt i denne afvigelse. Vi har approksimeret s -tilstandene med linear kombinationer af ukorrigerede bølgefunktioner Φ_{n00} , der igen er linear kombinationer af produkter af hydrogen bølgefunktioner Ψ_{n00} , der alle har Y_{00} som angulærdel. Den sfæriske harmoniske Y_{00} er imidlertid en konstant funktion, så vi har approksimeret s -tilstandene med sfærisk symmetriske funktioner. På grund af den indbyrdes elektron frastødning vil de virkelige s -tilstande ikke være sfærisk symmetriske, så approksimationen kan ikke være eksakt. For voksende n bliver den sfærisk symmetriske approksimation dog langt bedre. Det skyldes at vi i disse tilfælde kan opfatte atomet som bestående af kernen plus en indre og en ydre elektron sky. Den indre sky mærker stort set kun kernens tiltrækning, mens den ydre mærker kernens felt skærmet af den indre sky, så vekselvirkningerne kan stort set alene tilskrives et centralt Coulomb felt. Det kan ikke være et helt præcist billede af tilstanden, men i den situation er det i hvert fald mere rimeligt at approksimere tilstanden med sfærisk symmetriske bølgefunktioner, end for grundtilstanden hvor skyerne er sammenfaldende eller for små værdier af n hvor skyerne er delvist overlappende. Ikke desto mindre er der tale om en grundlæggende defekt ved vores testrum. Det er simpelthen ikke stort nok til at indeholde de virkelige s -tilstande, så for at opnå større præcision må man supplere basen $\{\Phi_{nlm}\}$ med nogle yderligere funktioner. Det betyder at vi må korrigere nogle af de tidligere argumenter. Således argumenterede vi udfra Hamilton operatorens matrix form i testrummet, for at H kommuterer med L_z og L^2 . Når testrummet ikke er identiske med tilstandsrummet er dette argument

ikke længere gyldigt. Mens argumentationen er utilstrækkelig, er konklusionen imidlertid fortsat gyldig; Hamilton operatoren kommuterer vitterlig med L_z og L^2 . Man kan udtrykke H , L_z og L^2 i de samme koordinater og så direkte verificere at de kommuterer; beviset overlades til den ivrige læser. Det er ligeledes fortsat sandt at energien er udartet i m , men uadartningen kan naturligvis løftes af de små energi korrektioner vi har udladt af betragtningen.

3.5 Grundtilstanden

3.5.1 Variationsregning med Hylleraas Funktioner

Vi skal nu forbedre estimatet af grundtilstandsenergien, med en variant af en klassiske metode, beskrevet i [Hylleraas 1929]. Metoden er variationsregning i et vektorrum, som vi allerede kender det, men med en ny basis for testrummet, bestående af *Hylleraas funktioner*.

Vi vil udtrykke Hamilton operatoren i koordinaterne (r_1, r_2, r_{12}) . Idet

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{x_1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}}, \\ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} &= \frac{x_1^2}{r_1^2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \\ &\quad + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} + 2 \frac{x_1(x_1 - x_2)}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}},\end{aligned}\quad (3.49)$$

opnås at Hamilton operatoren

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

kan skrives som

$$\begin{aligned}H &= -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} - \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \\ &\quad - \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{2r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} - \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{2r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.\end{aligned}\quad (3.50)$$

Hvis (r_1, r_2, r_{12}) koordinaterne bruges til at beregne matrix elementerne $\langle \psi | H | \phi \rangle$, er integrationsgrænserne

$$\begin{aligned} 0 &\leq r_1, r_2 < \infty, \\ |r_1 - r_2| &\leq r_{12} \leq |r_1 + r_2|, \end{aligned}$$

og integralet skal vægtes med $r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12}$.

Den (unormerede) ukorrigerede grundtilstand er

$$\Phi_{100}(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}.$$

Omend det ikke kan være en eksakt egentilstand, er den formodentlig relativ tæt på. Vi kan derfor som testfunktioner vælge funktioner af typen

$$(\text{polynomium i } r_1, r_2 \text{ og } r_{12}) \times \Phi_{100}.$$

Som basis for testrummet kan således vælges

$$\phi'_{abc}(r_1, r_2, r_{12}) = r_1^a r_2^b r_{12}^c e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}, \quad a, b, c = 0, 1, \dots \quad (3.51)$$

Vi kan regne med at vekselvirkningen elektronerne imellem hovedsaligt fungerer som en skærmning af kerneladningerne. Man kan derfor med held introduceres en reel parameter k , og som basis funktioner benytte

$$\phi_{abc}(r_1, r_2, r_{12}) = r_1^a r_2^b r_{12}^c e^{-k(r_1+r_2)/2}, \quad a, b, c = 0, 1, \dots \quad (3.52)$$

Uden skærmning er $k = 2Z/a_0 = 4$ (for helium), så i praksis skal k vælges noget lavere for at opnå optimale resultater.

Funktionerne ϕ_{abc} er ikke symmetriske, som grundtilstanden skal være. For at accelerere konvergens og sikre symmetri, introduceres koordinaterne

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_2 - r_1, \quad u = r_{12}. \quad (3.53)$$

Som basis for testrummet kan da vælges funktioner af formen

$$s^p t^q u^r e^{-ks/2},$$

der kaldes *Hylleraas funktioner*. Funktionerne skal være symmetriske, det vil sige invariante ved ombytning af r_1 og r_2 . Ombytning af elektron indices resulterer i $t \rightarrow -t$, så *Hylleraas funktionerne er kun symmetriske hvis q er lige*. I Hylleraas oprindelige teori kan p , q og r derfor antage alle heltallige

værdier for hvilke $p, q, r \geq 0$ og q er lige. Hylleraas funktionerne kan benyttes til ekstremt præcise approksimationer af grundtilstandsenergien, men *ingen lineær kombination af Hylleraas funktioner kan opfylde Schrödinger ligningen*. Hylleraas funktioner udspænder således ikke testrum der er store nok til at kunne indeholde den sande grundtilstand. Dette er et eksempel på hvordan de formelle forudsætninger for variationsregning kan være uopfyldt, og metoden alligevel kan anvendes til meget præcise approksimationer. Der kan bødes på defekten af Hylleraas funktionerne; Kinoshita [1957] har således vist at hvis man også tillader negative værdier af p og r , opnås et testrum af generaliserede Hylleraas funktioner der indeholder uendelig mange løsninger til Schrödinger ligningen. Hvis grundtilstanden er i mellem de uendelig mange løsninger, vil dette testrum kunne benyttes til at beregne grundtilstanden *eksakt*. I en numerisk beregning er situationen naturligvis den at vi begrænser testrummet til en endelig dimension, og vi kan derfor kun *approximere* grundtilstanden. I praksis konvergerer grundtilstanden hurtigt, så vi kan approksimere den meget præcist, selv i testrum af lav dimensionalitet. Idet vi inkluderer Kinoshita's negative potenser, får vi et testrum med basis bestående af de generaliserede Hylleraas funktioner

$$\psi_{pqr}(s, t, u) = s^p t^q u^r e^{-ks/2}, \quad p, q, r \text{ heltal, } q \geq 0 \text{ og lige.} \quad (3.54)$$

For at bestemme matrix elementer skal funktionerne integreres i s, t og u koordinaterne. Grænserne for integrationen er

$$\begin{aligned} 0 &\leq s < \infty, \\ 0 &\leq u \leq s, \\ -u &\leq t \leq u, \end{aligned}$$

og integrationsvægten er $u(s^2 - t^2) ds du dt$. Således er for eksempel

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_{-u}^u dt \psi^*(s, t, u) \phi(s, t, u).$$

Da q er lige, er Hylleraas funktionerne lige i t . Istedet for at lade t løbe over $[-u, u]$ i integrationen, kan vi således lade t løbe over $[0, u]$ og gange med 2. Faktoren 2 udelader vi i de følgende integraler. Vi kommer til at skulle evaluere en masse integraler af formen

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt s^p t^q u^r e^{-ks}.$$

Dette integral betegnes $[p, q, r]$ og kan analytisk evalueres. Der gælder

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt s^p t^q u^r e^{-ks} = [p, q, r] = \frac{(p+q+r+2)!}{(q+1)(q+r+2)k^{p+q+r+3}}. \quad (3.55)$$

Den variationelle metode vil i dette eksempel antage følgende form. Først vælges en værdi for k , og der findes N tripler (p_i, q_i, r_i) , $i = 1, 2, \dots, N$, med tilladelige værdier af p , q og r . Herved opnås et N dimensionelt testrum udspændt af Hylleraas funktionerne

$$\psi_{p_i q_i r_i}(s, t, u), \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Vi søger at finde den lineare kombination $\phi = \sum_{i=1}^N a_i \psi_{p_i q_i r_i}$, der minimerer funktionalet

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$

Det gøres, som tidligere, ved at bestemme Hamilton matricen i en ortonormal basis for testrummet, og derefter diagonalisere den. Basen $\{\psi_{p_i q_i r_i}\}$ består af reelle funktioner, så Hamilton matricen er reel og symmetrisk. Derimod er $\{\psi_{p_i q_i r_i}\}$ ikke en ortonormal basis, så den skal Gram-Schmidt ortonormaliseres.

For at kunne implementere metoden skal vi kunne beregne matrix elementer

$$H_{ij} = \langle \phi_{p_i q_i r_i} | H | \phi_{p_j q_j r_j} \rangle,$$

og

$$1_{ij} = \langle \phi_{p_i q_i r_i} | \phi_{p_j q_j r_j} \rangle.$$

Identitetens elementer er simple nok, de er

$$\begin{aligned} 1_{ij} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \phi_{p_i q_i r_i}(s, t, u) \phi_{p_j q_j r_j}(s, t, u) \\ &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) s^{p_i+p_j} t^{q_i+q_j} u^{r_i+r_j} e^{-ks} \\ &= [p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] - [p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j + 1]. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Elementerne kan dermed bestemmes udfra udtrykket for $[p, q, r]$, uden at vi behøver at integrere numerisk. Hamilton matricens elementer er lidt vanskeligere. For at bestemme et udtryk må vi først opskrive Hamilton

matricen i (s, t, u) koordinaterne. Det kan gøres udfra udtrykket (3.50), ved at benytte

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_1} &= \frac{\partial s}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial t}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial}{\partial t}, \\ \frac{\partial}{\partial r_2} &= \frac{\partial s}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial t}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial t}.\end{aligned}\quad (3.57)$$

Man finder da

$$\begin{aligned}u(s^2 - t^2)H &= -u(s^2 - t^2) \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) - 2(s^2 - t^2) \frac{\partial}{\partial u} \\ &- 4su \frac{\partial}{\partial s} + 4ut \frac{\partial}{\partial t} - 2t(s^2 - u^2) \frac{\partial^2}{\partial u \partial t} \\ &- 2s(u^2 - t^2) \frac{\partial^2}{\partial u \partial s} - 4Zus + s^2 - t^2.\end{aligned}\quad (3.58)$$

Hamilton matricens elementer kan da bestemmes; vi sparer læseren for nogle omstændige, men principelt ikke vanskelige, mellemregninger og opskriver facit direkte

$$\begin{aligned}H_{ij} &= -\frac{k^2}{4}[p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\ &+ \frac{k^2}{4}[p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j + 1] \\ &+ kp_j[p_i + p_j + 1, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\ &- kp_j[p_i + p_j - 1, q_i + q_j + 2, r_i + r_j + 1] \\ &- p_j(p_j - 1)[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\ &+ p_j(p_j - 1)[p_i + p_j - 2, q_i + q_j + 2, r_i + r_j + 1] \\ &- q_j(q_j - 1)[p_i + p_j + 2, q_i + q_j - 2, r_i + r_j + 1] \\ &+ q_j(q_j + 1)[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\ &- r_j(r_j - 1)[p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j - 1] \\ &+ r_j(r_j - 1)[p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j - 1] \\ &- 2r_j[p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j - 1] \\ &+ 2r_j[p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j - 1] \\ &- 2q_jr_j[p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j - 1] \\ &+ 2q_jr_j[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\ &- kr_j[p_i + p_j + 1, q_i + q_j + 2, r_i + r_j - 1]\end{aligned}\quad (3.59)$$

$$\begin{aligned}
& + kr_j[p_i + p_j + 1, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& - 2r_j p_j[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& + 2r_j p_j[p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j - 1] \\
& - 4p_j[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& + 4q_j[p_i + p_j, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& - 4Z[p_i + p_j + 1, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& + 2k[p_i + p_j + 1, q_i + q_j, r_i + r_j + 1] \\
& - [p_i + p_j, q_i + q_j + 2, r_i + r_j] \\
& + [p_i + p_j + 2, q_i + q_j, r_i + r_j].
\end{aligned}$$

Udtrykket er ikke specielt kønt, men da vi direkte kan finde $[p, q, r]$, kan vi også direkte bestemme Hamilton matrixens elementer uden at ty til integration.

Vi har direkte analytiske udtryk for matrix elementerne af Hamilton matrixen og identiteten, i basen af Hylleraas funktioner. Det betyder at egenværdiproblemet kan løses meget hurtigt numerisk, da størstedelen af beregningstiden normalt optages af numerisk integration, som vi ikke behøver at gennemføre i dette tilfælde. Vi har dog ikke elimineret k , så man må bestemme grundtilstandsenergier for forskellige k , og så bestemme det k der giver lavest energi. I praksis er det ikke særlig vanskeligt, dels fordi store variationer i k kun giver små variationer i energien og dels fordi vi ved at det optimale k er ≤ 4 .

Før vi gengiver implementeringen af metoden og diskuterer dens resultater, vil vi fremhæve forskellene mellem den her beskrevne metode og den normale Hylleraas metode. Alle forskellene kan tilskrives én ting, nemlig at *den normale Hylleraas metode ikke benytter linearitet af testrummet*, hvilket netop er den store simplificerende faktor. Hylleraas metoden bygger på direkte anvendelse af det generelle variationelle princip. I en numerisk implementering udvælges N Hylleraas funktioner $\psi_{p_i q_i r_i}$, der anvendes som basis for testrummet. Man søger da at finde den lineær kombination $\phi = \sum_{i=1}^N a_i \psi_{p_i q_i r_i}$, der minimerer funktionalet $E(\phi)$. Det gøres ved først at vælge nogle arbitrære koefficienter, for eksempel $a_1 = 1, a_2, \dots, a_N = 0$. Dette sæt af koefficienter opfattes som et punkt i koefficient rummet. I punktet bestemmes funktionalet og funktionalets gradient, der er en N -vektor med elementer

$$\frac{\partial E(\phi)}{\partial a_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Gradienten angiver den retning i koefficient rummet, hvor funktionalet vokser hurtigst. Da man ønsker at minimere funktionalet, tager man et skridt i den modsatte retning. Man når nu et nyt punkt i koefficient rummet. I dette evalueres funktionalet og igen bestemmes gradienten. Man tager endnu et skridt i modsat retning af gradienten, og når således endnu et ny punkt. Da man for hvert skridt går ned af bakke, vil man uværgeligt gå mod et minimum for funktionalet. Hvis man starter i et punkt for hvilket funktionalet har en lavere værdi end den første exciterede tilstand, vil det være det globale minimum. Således vil man automatisk styre mod grundtilstanden fremfor mod en anden egentilstand (helt præcist styrer man mod den vektor i testrummet der er tættest på grundtilstanden). Det kan i praksis nemt gøres, idet

$$E(\psi_{000}) = -2.8477, \quad (3.60)$$

(for $k = 27/8 = 3.375$) hvilket er meget lavere end det første exciterede energi niveau. Man kan derfor styre mod grundtilstanden ved altid at inkludere ψ_{000} i testrummets basis, og starte i punktet $\phi = \psi_{000}$. Bemærk iøvrigt at (3.60) er en næsten ligeså god approksimation af grundtilstandsenergien, som den vi tidligere har opnået ved variationsregning og endnu bedre end approksimationen ved pertubationsregning. Det er meget opmuntrende at denne Hylleraas funktion alene giver et så godt resultat, hvad kan det ikke blive til når vi arbejder i mange dimensionelle testrum!

Den almene Hylleraas metode er ikke her gengivet, helt som Hylleraas beskrev den. Hylleraas skrev sin klassiske artikel i 1929, og havde derfor ikke computerprogrammer i tankerne. Men Hylleraas angiver kun udtryk for diagonalelementerne $\langle \psi_{pqr} | H | \psi_{pqr} \rangle$ og $\langle \psi_{pqr} | \psi \rangle$, mens de mere generelle udtryk (3.56) og (3.59), der inkluderer ikke-diagonal elementer, er nødvendige for at bestemme selve Hamilton matricen i en ortonormal basis for testrummet (mig bekendt er (3.56) og (3.59) intetsteds at finde i litteraturen). Hylleraas benyttede direkte den stationære betingelse

$$\frac{E(\phi)}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

til at approksimere grundtilstanden med papir og blyant. Denne metode er fin nok men kan, på grund af beregningernes kompleksitet, kun bruges på testrum af meget lav dimension.

Kinoshita [1957,1959] og Chandrasekhar og Herzberg [1958] har anvendt Hylleraas metoden numerisk. Kinoshita skriver explicit at han har benyttet

den almene Hylleraas metode. Chandrasekhar og Herzberg er mere hemmelighedsfulde, men jeg formoder at de har benyttet den ud fra observationen at de som basis for beregningerne kun angiver udtryk for diagonal elementer. Diagonal elementer er alt hvad der skal til evalueringen af funktionalet $E(\phi)$ og vandringer gennem koefficient rummet, mens der også skal ikke-diagonal elementer til at beregne Hamilton matricen. Når man vandrer gennem koefficientrummet skal man tage mange, mange skridt, og for hver enkelt skal man bestemme gradienten, og dermed funktionalets værdi i mange punkter ud fra beregninger af matrix elementer. Hvis man istedet opstiller Hamilton matricen og derefter diagonaliserer den, skal man beregne langt færre elementer. Hamilton matricen indeholder N^2 elementer, men i praksis skal vi beregne endnu færre på grund af matrixens symmetri.

På den medfølgende diskette kan du finde programmet HylStep der er en direkte implementering af den almene Hylleraas metode. Programmet er søgt optimeret på flere måder. De differentialkvotienter der optræder i gradienten er matematisk defineret som grænseværdier. En præcis beregning af gradienten ville derfor kræve enormt mange evalueringer af funktionalet, og brug af konvergenskriterier. Da de skridt man tager alligevel er endelige, kan man nøjes med at approksimere differentialkvotienter med forskelle i funktionalets værdi mellem nærliggende punkter. Punkterne vil blive valgt så de altid har kortere afstand, end længden af det skridt man skal til at tage. Når gradienten således er bestemt med et minimum af beregninger, vil HylStep tage et skridt i koefficientrummet. Længden af skridtet er variabelt, i hver iteration har vi en skridtlængde men den kan modificeres til næste iteration. Hver gang HylStep tager et skridt testes om der er mere hensigtsmæssigt henholdsvis at halvere og fordoble skridtlængden, og hvis det er tilfældet gøres det. HylStep kan formodentlig optimeres yderligere, men under alle omstændigheder er hele metoden programmet er baseret på kritisabel. For eksempel Kinoshita [1957] lavet variationsregning i et 10 dimensionelt Hylleraas rum. HylStep laver samme approksimation, i samme testrum. Efter 3-4 timers vandring når man Kinoshita's resultat, men det er ikke det optimale resultat. Energien kan presses yderligere ned. Efter cirka 15 timers uafbrudt beregning konvergerer energien og koefficienter med 15 cifre. Det følgende program, der istedet diagonaliserer Hamilton matricen, kan lave samme beregning *på mindre end 1 sekund!*

Erklæring: program Hylleras

Formål: Approksimerer heliums grundtilstands energi i et Hylleraas testrum.

```

{$N+}
{$M 64000,0,500000}
program Hylleras;
uses crt,QMath;
const
  k=3.625;
  dim=22;
  p: array[1..dim] of integer =
    (0,1,0,-1,0,-1,2,1,1,0,0,-1,-2,-1,-2,3,2,0,1,4,3,0);
  q: array[1..dim] of integer =
    (0,0,0,0,2,2,0,0,2,2,0,0,0,2,2,0,0,0,2,0,0,2);
  r: array[1..dim] of integer =
    (0,0,1,2,-1,0,0,1,-1,0,2,3,4,1,2,0,1,3,0,0,1,2);

var ktab: array[0..100] of extended;

function Bracket(p,q,r:integer):extended;
begin
  Bracket:=Fac[p+q+r+2]/((q+1)*(q+r+2)*ktab[p+q+r+3]);
end;

procedure Identity(i,j:integer; var id:extended);
begin
  id:=Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
    -Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]+1);
end;

procedure Energy(i,j:integer; var en:extended);
begin
  en:=
    -0.25*k*k*Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
    +0.25*k*k*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]+1);
  en:=en
    +p[j]*k* Bracket(p[i]+p[j]+1,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
    -p[j]*k* Bracket(p[i]+p[j]-1,q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]+1);
  en:=en
    -p[j]*(p[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
    +p[j]*(p[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j]-2,q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]+1);
  en:=en
    -q[j]*(q[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j]-2,r[i]+r[j]+1)
    +q[j]*(q[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1);
  en:=en
    -r[j]*(r[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j]-1)
    +r[j]*(r[j]-1)*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]-1);
  en:=en
    -2*r[j]* Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j]-1)
    +2*r[j]* Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]-1);

```

```

en:=en
+2*k* Bracket(p[i]+p[j]+1,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
-4*p[j]* Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1);
en:=en
+4*q[j]* Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
-2*r[j]*q[j]*Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j]-1);
en:=en
+2*r[j]*q[j]*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1)
+r[j]*k* Bracket(p[i]+p[j]+1,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1);
en:=en
-r[j]*k* Bracket(p[i]+p[j]+1,q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]-1)
-2*r[j]*p[j]*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1);
en:=en
+2*r[j]*p[j]*Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]-1)
-4*Z* Bracket(p[i]+p[j]+1,q[i]+q[j],r[i]+r[j]+1);
en:=en
+ Bracket(p[i]+p[j]+2,q[i]+q[j],r[i]+r[j])
- Bracket(p[i]+p[j],q[i]+q[j]+2,r[i]+r[j]);
end;

```

```

procedure MakekTable;
var i:integer;
begin
  ktab[0]:=1;
  for i:=1 to 100 do ktab[i]:=ktab[i-1]*k;
end;

```

```

procedure DoCalc;
var
  i,j,ii,jj:integer;
  A,H,newH: matrix;
  d,e: vector;
  idx: intvec;
begin
  for i:=1 to dim do
    for j:=1 to dim do begin
      Energy(i,j,H[i,j]);
      Identity(i,j,A[i,j]);
    end;
  end;
  GramSchmidt(A,dim);
  for i:=1 to dim do
    for j:=1 to dim do begin
      newH[i,j]:=0;
      for ii:=1 to dim do
        for jj:=1 to dim do
          newH[i,j]:=newH[i,j]+A[ii,i]*A[jj,j]*H[ii,jj];
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

H:=newH;
Tridiagonalize(H,dim,d,e);
Diagonalize(d,e,dim,H);
InsertSort(d,dim,idx);
writeln;
writeln('k = ',k);
writeln('Energi = ',d[idx[1]]);
end;

begin
  InitQMath(2,0);
  MakeKtable;
  DoCalc;
end.

```

I Hylleras programmet bruges funktionen **Bracket** til evaluering af $[p, q, r]$, defineret ved (3.55). Procedurene **Identity** og **Energy** beregner matrix elementer ud fra henholdsvis (3.56) og (3.59). Proceduren **MakeKTable** tabulerer k^n , for $n = 1, 2, \dots, 100$. Selve programmet består kun af **DoCalc** proceduren. **DoCalc** går på den samme melodi som tidligere. Den indleder med at beregne Hamilton matricen og identiteten, Gram-Schmidt ortonormaliserer basen og transformerer Hamilton matricen over i den nye basis, hvorefter den diagonaliseres og den mindste egen værdi udskrives.

I Hylleras programmets hoved defineres en række konstanter. Den første er **k** der angiver skærmningen. Derefter kommer **dim** der definerer dimensionen af testrummet. Dernæst defineres **p**, **q** og **r** der er vektorer der indeholder de anvendte værdier af p , q og r . I listningen er **dim** sat til 22, men du kan ændre værdien, og eksperimentere ved at slette eller føje nye led til **p**, **q** og **r**.

3.5.2 Resultater af Hylleraas Metoden

Hylleraas offentliggjorde sin metode og dens resultater i 1929. Resultaterne af approksimationen af grundtilstandsenergien er siden blevet forbedret i flere omgange. Chandrasekhar og Herzberg forbedrede estimatet betragteligt i 1955, og Kinoshita har forbedret det yderligere i 1957 og 1959. Ind imellem har andre blandet sig i striden (for eksempel Pekeris), men har brugt lidt andre metoder.

Kilde	Led	Energi	Hylleras	k
A	6	-2.90324	-2.903329344	3.510
B	10	-2.9036261	-2.903627335	3.491
C	18	-2.903716	-2.903716636	3.875
B	22	-2.9037142	-2.903718784	3.625
B	34	-2.9037223	-2.903722754	3.950
D	80	-2.9037237		

Tabel 3.2: Resultater af Hylleraas Approksimationer. Tabellen angiver en række resultater fra litteraturen, antallet af led (dimensionen af testrummet), de tilsvarende værdier beregnet af Hylleras og den anvendte værdi af k i beregningen. (Kilder: A=[Hylleraas 1929], B=[Kinoshita 1957], C=[Chandrasekhar og Herzberg 1955] og D=[Kinoshita 1959]).

Den eksperimentelt målte grundtilstandsenergi er

$$E_{Eks} = -2.90355,$$

mens et typisk resultat af Hylleraas metoden vil være

$$E_{Hyl} = -2.9037$$

Hylleraas metoden giver derfor en *lavere* grundtilstandsenergi, end den faktisk målte. Der er ingen konflikt i dette, for omend den variationelle Hylleraas metode skal give en øvre grænse for energien er den baseret på en simplificeret Hamilton operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

mens den korrekte Hamilton operator indeholder en række korrektioner der giver en lidt højere energi. Grundlæggende handler det derfor om at presse approksimationen for grundtilstandsenergien så langt ned som muligt, selvom den allerede er lavere end den eksperimentelle værdi.

Nu over til nogle resultater. Tabel 3.2 sammenligner resultater fra litteraturen med beregninger udført af Hylleras programmet i samme testrum. Vor beregninger giver generelt bedre resultater (det vil sige lavere energi),

undtagen for 18-leds funktionen hvor resultatet stemmer overens med Chandrasekhar og Herberg's på alle de af forfatterne opgivne cifre. For Hylleraas' beregning er afvigelsen relativ stor, hvilket skyldes at Hylleraas udførte beregningen i hånden med få cifre. Kinoshita's resultater er meget præcise; vi kan kun forbedre dem på syvende eller ottende ciffer. Når man som Kinoshita vandrer gennem koefficientrummet er det de sidste cifre der er de hårde cifre, og noget tyder på at Kinoshita blev lidt træt på den sidste lange strækning. Brugere af Hylleraas behøver ikke at spekulere på de problemer, programmets udførelsestid er mindre end 1 sekund for en 10-leds funktion, 8 sekunder for en 22-leds funktion og 43 sekunder for den største jeg har forsøgt: en 34-leds funktion. I sin nuværende form kan Hylleraas ikke arbejde med mere end 34-dimensionelle testrum, på grund af de begrænsninger datatyperne *matrix* og *vector* (defineret i afsnit 1.4.5) er underlagt, og jeg har derfor ikke forsøgt at konkurrere med Kinoshita's 80 dimensionelle testrum.

Den laveste grundtilstandsenergi er opnået af Frankowski og Pekeris² og er

$$E_0 = -2.90372437703$$

Til sammenligning er den laveste værdi opnået med Hylleraas

$$E_0 = -2.903722754$$

3.6 Spektret

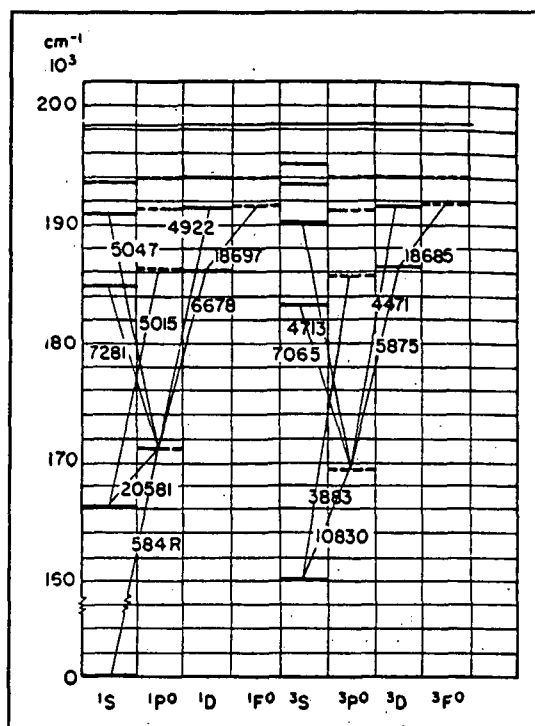
Diskussionen i afsnit 2.3 om hydrogen atomets vekselvirkning med elektromagnetisk stråling, er helt tilsvarende for helium blot skal man erstatte $\mathbf{r}$ med $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$. Transitionsrater og oscillator styrker er derfor proportionale med

$$|\langle nlm \pm | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | n'l'm' \pm \rangle|^2,$$

og selektionsreglerne bliver som for hydrogen.

Den første selektionsregel vedrører spinnets. Da operatoren $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ ikke virker på spindelen, kan den ikke forbinde tilstande med ortogonalt spin, og specielt kan den ikke forbinde singlet og triplet tilstande. Derfor er ingen

²Citeret fra [Bransden og Joachain 1990], der ikke angiver nærmere kilde. Værdien er formodentlig en ekstrapolation og derfor ikke en stringent øvre grænse.



Figur 3.1: Spektret af helium, med bølglængder for absorberet og emitteret stråling i Ångström. Fra [Gray (red.) 1972].

overgange mellem singlet og triplet tilstande mulige, og da singlet og triplet energitilstandene ikke er sammenfaldende vil de have forskellige og adskilte spektre. Af denne grund er helium tidligere antaget for at være to forskellige stoffer, kaldet *parahelium* (singlet tilstande) og *ortohelium* (triplet tilstande). Ellers har vi som tidligere selektionsreglerne

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1, \\ \Delta m &= 0, \pm 1.\end{aligned}\tag{3.61}$$

Da energien ikke er udartet i l , haves ikke $\Delta n = 0$, således er for eksempel spontant henfald fra 2^1p til 2^1s muligt.

3.7 Ioniseringsenergi og Korrektioner

Vi har arbejdet med Hamilton operatoren

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.62)$$

der rettelig bør korrigeres når mindre effekter tages i betragtning. Vi vil nævne de korrektioner man som regel arbejder med, men ikke behandle dem yderligere. Korrektionerne er

- Den reducerede masse effekt.
- Massepolarisationen.
- Relativistiske korrektioner vedrørende variabel masse ved høje hastigheder og retardation af elektromagnetiske felter.
- Radiative korrektioner når Dirac ligningen anvendes.
- Spin-bane koblingen.
- Vekselvirkning mellem elektronernes magnetiske dipol momenter.

Alle disse korrektioner er små og kan behandles tilfredstillende med perturbationsregning. Vi vil adoptere de i litteraturen opgivne værdier for at beregne helium atomets ioniseringsenergi.

Ioniseringsenergien er, som tidligere nævnt, forskellen i energi mellem grundtilstanden af helium og He^+ . Energi kan omskrives til et bølgetal, som man traditionelt udtrykker ioniseringsenergien i. Udfra det bedste estimat for grundtilstandsenergien produceret af Hylleras

$$E_0 = -2.903722754$$

og med værdien -2 for grundtilstandsenergien af He^+ , fås en ukorrigeret ioniseringsenergi

$$I_0 = 198344.19846 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.63)$$

[Bransden og Joachain 1990] opgiver følgende værdier for korrektionerne i grundtilstanden (i enheder af cm^{-1}).

Reduceret masse	-27.19271
Massepolarisation	-4.785
Relativitet	-0.562
Dirac ligning	-1.341

Når disse korrektioner tages i betragtning opnås ioniseringsenergien

$$I_{teori} = 198310.32 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.64)$$

der afviger fra den eksperimentelle værdi³

$$I_{eksperiment} = 198310.82 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1},$$

med cirka 2 dele i en million. Således må Hylleras programmets beregnede grundtilstandsenergi anses for en uhyre præcis approksimation af grundtilstanden for Hamilton operatoren uden de her nævnte korrektioner.

³Opnået af Herzberg, citeret fra [Bransden og Joachain 1990] der angiver nærmere kilde.

Appendiks A

Radialfunktioner og Sfæriske Harmoniske

Hydrogen atomets radialfunktion R_{nl} indiceres ved energi kvantetallet n og det orbitale kvantetal l , hvor $n = 1, 2, \dots$ og $l = 0, 1, \dots, n - 1$. De første radialfunktioner er

$$\begin{aligned}R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \\R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \\R_{30}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0} \\R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \\R_{32}(r) &= \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}\end{aligned}$$

De sfæriske harmoniske Y_{lm} indiceres ved orbitalt kvantetal l og magnetisk kvantetal m , hvor $l = 0, 1, \dots$ og $m = -l, -l + 1, \dots, +l$. De første sfæriske

harmoniske er

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_{10}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{20}(\theta, \phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{2\pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

Referencer

- [Bethe og Salpeter 1957] *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* Springer.
- [Brandsden og Joachain 1990] *Physics of Atoms and Molecules* Longman.
- [Chandrasekhar og Herzberg 1955] *Energies of the Ground State of He, Li⁺, and O⁶⁺* Physical Review **98**, 1050-1054.
- [Condon og Shortley 1935] *The Theory of Atomic Spectra* Cambridge University Press.
- [Davis og Rabinowitz 1975] *Methods of Numerical Integration* Academic Press.
- [Gasirowisc 1974] *Quantum Physics* Wiley.
- [Gray (red.) 1972] *American Institute of Physics Handbook* McGraw-Hill.
- [Green *et al.* 1956] *Ground-State Wave Functions for HeI and H⁺ Obtained by the Superposition of Central Field Functions* Physical Review **104**, 1593-1595.
- [Holøien 1956] *Radial Configurational Interaction in Helium and Similar Atomic Systems* Physical Review **104**, 1301-1303.
- [Howarth 1973] *Theory of Spectroscopy* Nelson.

- [Hylleraas 1929] *Neue Berechnung des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium* Zeitschrift für Physik **54**, 347-366.
- [Kinoshita 1957] *Ground State of the Helium Atom* Physical Review **105**, 1490-1502.
- [Kinoshita 1959] *Ground State of the Helium Atom II* Physical Review **115**, 366-374.
- [Kuhn 1969] *Atomic Spectra* Longman.
- [Messiah 1966] *Quantum Mechanics* North-Holland Publishing Company.
- [Midtdal 1965] *Perturbation Theory Expansions Through 21st Order of the Nonrelativistic Energies of the Two-Electron Systems $(2p)^2\ ^3P$ and $(1s)^2\ ^1S$* Physical Review **138A**, 1010-1014.
- [Minoux 1986] *Mathematical Programming* Wiley.
- [Pekeris 1958] *Ground State of Two-Electron Atoms* Physical Review **112**, 1649-1658.
- [Pekeris 1962] *1^1S , 2^1S and 2^3S States of H^- and of He* Physical Review **126**, 1470-1476.
- [Press et al. 1986] *Numerical Recipes in C* Cambridge University Press.

- 1/78 "TANKER OM EN PRAKSIS" - et matematikprojekt.
Projektrapport af: Anne Jensen, Lena Lindenskov, Marianne Kesselhahn og Nicolai Lomholt.
Vejleder: Anders Madsen
- 2/78 "OPTIMERING" - Menneskets forøgede beherskelssmuligheder af natur og samfund.
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen, Gert Krenø og Peter H. Lassen
Vejleder: Bernhelm Boss.
- 3/78 "OPCAVESAMLING", breddekursus i fysik.
Af: Lasse Rasmussen, Aage Bonde Kræmmer og Jens Højgaard Jensen.
- 4/78 "TRE ESSAYS" - om matematikundervisning, matematiklæreruddannelsen og videnskabsrindalismen.
Af: Mogens Niss
Nr. 4 er p.t. udgået.
- 5/78 "BIBLIOGRAFISK VEJLEDNING til studiet af DEN MODERNE FYSIKS HISTORIE".
Af: Helge Kragh.
Nr. 5 er p.t. udgået.
- 6/78 "NOGLE ARTIKLER OG DEBATINDLÆG OM - læreruddannelse og undervisning i fysik, og - de naturvidenskabelige fags situation efter studenteroprøret".
Af: Karin Beyer, Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 7/78 "MATEMATIKKENS FORHOLD TIL SAMFUNDSØKONOMIEN".
Af: B.V. Gnedenko.
Nr. 7 er udgået.
- 8/78 "DYNAMIK OG DIAGRAMMER". Introduktion til energy-bond-graph formalismen.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 9/78 "OM PRAKSIS' INDFLYDELSE PÅ MATEMATIKKENS UDVIKLING". - Motiver til Kepler's: "Nova Stereometria Doliorum Vinariorum".
Projektrapport af: Lasse Rasmussen.
Vejleder: Anders Madsen.
-
- 10/79 "TERMODYNAMIK I GYMNASIET".
Projektrapport af: Jan Christensen og Jeanne Mortensen.
Vejledere: Karin Beyer og Peder Voetmann Christiansen.
- 11/79 "STATISTISKE MATERIALER".
Af: Jørgen Larsen.
- 12/79 "LINEÆRE DIFFERENTIALLIGNINGER OG DIFFERENTIALLIGNINGSSYSTEMER".
Af: Mogens Brun Heefelt.
Nr. 12 er udgået.
- 13/79 "CAVENDISH'S FORSØG I GYMNASIET".
Projektrapport af: Gert Kreinøe.
Vejleder: Albert Chr. Paulsen.
- 14/79 "BOOKS ABOUT MATHEMATICS: History, Philosophy, Education, Models, System Theory, and Works of".
Af: Else Høyrup.
Nr. 14 er p.t. udgået.
- 15/79 "STRUKTUREL STABILITET OG KATASTROFER i systemer i og udenfor termodynamisk ligevægt".
Specialeopgave af: Leif S. Striegler.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
- 16/79 "STATISTIK I KRÆFTFORSKNINGEN".
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 17/79 "AT SPØRGE OG AT SVARE i fysikundervisningen".
Af: Albert Christian Paulsen.
- 18/79 "MATHEMATICS AND THE REAL WORLD", Proceedings af an International Workshop, Roskilde University Centre, Denmark, 1978.
Preprint.
Af: Bernhelm Booss og Mogens Niss (eds.)
- 19/79 "GEOMETRI, SKOLE OG VIRKELIGHED".
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen og Per H.H. Larsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 20/79 "STATISTISKE MODELLER TIL BESTEMMELSE AF SIKRE DOSER FOR CARCINOGENE STOFFER".
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.
Vejleder: Jørgen Larsen
- 21/79 "KONTROL I GYMNASIET-FORMAL OG KONSEKVENSER".
Projektrapport af: Crilles Bacher, Per S. Jensen, Preben Jensen og Torben Nysteen.
- 22/79 "SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (1)".
1-port lineært response og støj i fysikken.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 23/79 "ON THE HISTORY OF EARLY WAVE MECHANICS - with special emphasis on the role of reality".
Af: Helge Kragh.
-
- 24/80 "MATEMATIKOPFATTELSE HOS 2.C'ERE".
a+b 1. En analyse. 2. Interviewmateriale.
Projektrapport af: Jan Christensen og Knud Lindhardt Rasmussen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 25/80 "EKSAMENSOPGAVER", Dybdemodulet/fysik 1974-79.
- 26/80 "OM MATEMATISKE MODELLER".
En projektrapport og to artikler.
Af: Jens Højgaard Jensen m.fl.
- 27/80 "METHODOLOGY AND PHILOSOPHY OF SCIENCE IN PAUL DIRAC'S PHYSICS".
Af: Helge Kragh.
- 28/80 "DIELECTRIC RELAXATION - et forslag til en ny model bygget på væskernes viscoelastiske egenskaber".
Projektrapport af: Gert Kreinøe.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 29/80 "ODIN - undervisningsmateriale til et kursus i differentiaalligningsmodeller".
Projektrapport af: Tommy R. Andersen, Per H.H. Larsen og Peter H. Lassen.
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 30/80 "FUSIONSENERGIEN - - - ATOMSAMFUNDETS ENDESTATION".
Af: Oluf Danielsen.
Nr. 30 er udgået.
- 31/80 "VIDENSKABSTEORETISKE PROBLEMER VED UNDERVISNINGSSYSTEMER BASERET PÅ MÆNGDELÆRE".
Projektrapport af: Troels Lange og Jørgen Karrebæk.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
Nr. 31 er p.t. udgået.
- 32/80 "POLYMERE STOFFERS VISCOELASTISKE EGENSKABER - BELYST VED HJÆLP AF MEKANISKE IMPEDANSMÅLINGER - GER MOSSBAUEREFFEKTMÅLINGER".
Projektrapport af: Crilles Bacher og Preben Jensen.
Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 33/80 "KONSTITUERING AF FAG INDEN FOR TEKNISK - NATURVIDENSKABELIGE UDDANNELSER. I-II".
Af: Arne Jakobsen.
- 34/80 "ENVIRONMENTAL IMPACT OF WIND ENERGY UTILIZATION".
ENERGY SERIES NO. I.
Af: Bent Sørensen
Nr. 34 er udgået.

- 35/80 "HISTORISKE STUDIER I DEN NYERE ATOMFYSIKS UDVIKLING".
Af: Helge Kragh.
- 36/80 "HVAD ER MENINGEN MED MATEMATIKUNDERVISNINGEN?".
Fire artikler.
Af: Mogens Niss.
- 37/80 "RENEWABLE ENERGY AND ENERGY STORAGE".
ENERGY SERIES NO. 2.
Af: Bent Sørensen.
-
- 38/81 "TIL EN HISTORIETEORI OM NATURERKENDELSE, TEKNOLOGI OG SAMFUND".
Projektrapport af: Erik Gade, Hans Hedal, Henrik Lau og Finn Physant.
Vejledere: Stig Andur Pedersen, Helge Kragh og Ib Thiersen.
Nr. 38 er p.t. udgået.
- 39/81 "TIL KRITIKKEN AF VEKSTØKONOMIEN".
Af: Jens Højgaard Jensen.
- 40/81 "TELEKOMMUNIKATION I DANMARK - oplæg til en teknologivurdering".
Projektrapport af: Arne Jørgensen, Bruno Petersen og Jan Vedde.
Vejleder: Per Nørgaard.
- 41/81 "PLANNING AND POLICY CONSIDERATIONS RELATED TO THE INTRODUCTION OF RENEWABLE ENERGY SOURCES INTO ENERGY SUPPLY SYSTEMS".
ENERGY SERIES NO. 3.
Af: Bent Sørensen.
- 42/81 "VIDENSKAB TEORI SAMFUND - En introduktion til materialistiske videnskabsopfattelser".
Af: Helge Kragh og Stig Andur Pedersen.
- 43/81 1. "COMPARATIVE RISK ASSESSMENT OF TOTAL ENERGY SYSTEMS".
2. "ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DECENTRALIZATION".
ENERGY SERIES NO. 4.
Af: Bent Sørensen.
- 44/81 "HISTORISKE UNDERSØGELSER AF DE EKSPERIMENTELLE FORUDSÆTNINGER FOR RUTHERFORDS ATOMMODEL".
Projektrapport af: Niels Thor Nielsen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
-
- 45/82 Er aldrig udkommet.
- 46/82 "EKSEMPLARISK UNDERVISNING OG FYSISK ERKENDELSE-
1+11 ILLUSTRERET VED TO EKSEMPLER".
Projektrapport af: Torben O. Olsen, Lasse Rasmussen og Niels Dreyer Sørensen.
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
- 47/82 "BARSEBÄCK OG DET VÆRST OFFICIELT-TÆNKELIGE UHELD".
ENERGY SERIES NO. 5.
Af: Bent Sørensen.
- 48/82 "EN UNDERSØGELSE AF MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ ADGANGSKURSUS TIL KØBENHAVNS TEKNISKUM".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Jørgen Karrebæk, Troels Lange, Preben Nørregaard, Lissi Pedersen, Laust Rishøj, Lill Røn og Isac Showiki.
Vejleder: Mogens Niss.
- 49/82 "ANALYSE AF MULTISPEKTRALE SATELLITBILLEDER".
Projektrapport af: Preben Nørregaard.
Vejledere: Jørgen Larsen og Rasmus Ole Rasmussen.
- 50/82 "HERSLEV - MULIGHEDER FOR VEDVARENDE ENERGI I EN LANDSBY".
ENERGY SERIES NO. 6.
Rapport af: Bent Christensen, Bent Hove Jensen, Dennis B. Møller, Bjarne Laursen, Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 51/82 "HVAD KAN DER GØRES FOR AT AFHJÆLPE PIGERS BLOKERING OVERFOR MATEMATIK?".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Lissi Pedersen, Lill Røn og Susanne Stender.
- 52/82 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS".
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 53/82 "THE CONSTITUTION OF SUBJECTS IN ENGINEERING EDUCATION".
Af: Arne Jacobsen og Stig Andur Pedersen.
- 54/82 "FUTURES RESEARCH" - A Philosophical Analysis of Its Subject-Matter and Methods.
Af: Stig Andur Pedersen og Johannes Witt-Hansen.
- 55/82 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi.
Af: Else Højrup.
Vedr. tekst nr. 55/82 se også tekst nr. 62/83.
- 56/82 "EN - TO - MANGE" -
En undersøgelse af matematisk økologi.
Projektrapport af: Troels Lange.
Vejleder: Anders Madsen.
-
- 57/83 "ASPECT EKSPERIMENTET"-
Skjulte variable i kvantemekanikken?
Projektrapport af: Tom Juul Andersen.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
Nr. 57 er udgået.
- 58/83 "MATEMATISKE VANDRINGER" - Modelbetragtninger over spredning af dyr mellem småbiotoper i agerlandet.
Projektrapport af: Per Hammershøj Jensen og Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 59/83 "THE METHODOLOGY OF ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES NO. 7.
Af: Bent Sørensen.
- 60/83 "MATEMATISK MODEKSPERTISE"- et eksempel.
Projektrapport af: Erik O. Gade, Jørgen Karrebæk og Preben Nørregaard.
Vejleder: Anders Madsen.
- 61/83 "FYSIKS IDEOLOGISKE FUNKTION, SOM ET EKSEMPEL PÅ EN NATURVIDENSKAB - HISTORISK SET".
Projektrapport af: Annette Post Nielsen.
Vejledere: Jens Højrup, Jens Højgaard Jensen og Jørgen Vogelius.
- 62/83 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.
En biografi 2. rev. udgave.
Af: Else Højrup.
- 63/83 "CREATING ENERGY FUTURES: A SHORT GUIDE TO ENERGY PLANNING".
ENERGY SERIES No. 8.
Af: David Crossley og Bent Sørensen.
- 64/83 "VON MATEMATIK UND KRIEG".
Af: Bernhelm Booss og Jens Højrup.
- 65/83 "ANVENDT MATEMATIK - TEORI ELLER PRAKSIS".
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Kirsten Habekost, Carsten Holst-Jensen, Annelise von Moos, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejledere: Bernhelm Booss og Klaus Grünbaum.
- 66/83 "MATEMATISKE MODELLER FOR PERIODISK SELEKTION I ESCHERICHIA COLI".
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Ole Richard Jensen og Klavs Frisdahl.
Vejledere: Jørgen Larsen og Anders Hede Madsen.
- 67/83 "ELEPSOIDE METODEN - EN NY METODE TIL LINEAR PROGRAMMERING?".
Projektrapport af: Lone Biilmann og Lars Boye.
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 68/83 "STOKASTISKE MODELLER I POPULATIONSGENETIK" - til kritikken af teoriladede modeller.
Projektrapport af: Lise Odgård Gade, Susanne Hansen, Michael Hviid og Frank Mølgård Olsen.
Vejleder: Jørgen Larsen.

- 69/83 "ELEVFORUDSÆTNINGER I FYSIK"
- en test i l.g med kommentarer.
Af: Albert C. Paulsen.
- 70/83 "INDLÆRINGS - OG FORMIDLINGSPROBLEMER I MATEMATIK PÅ VOKSENUNDERVISNINGSNIVEAU".
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Torben J. Andreasen, Svend Åge Houmann, Helle Glerup Jensen, Keld Fl. Nielsen, Lene Vagn Rasmussen.
Vejleder: Klaus Grünbaum og Anders Hede Madsen.
- 71/83 "PIGER OG FYSIK"
- et problem og en udfordring for skolen?
Af: Karin Beyer, Sussanne Blegaa, Birthe Olsen, Jette Reich og Mette Vedelsby.
- 72/83 "VERDEN IFVLGE PEIRCE" - to metafysiske essays, om og af C.S Peirce.
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 73/83 "EN ENERGIANALYSE AF LANDBRUG"
- økologisk contra traditionelt.
ENERGY SERIES NO. 9
Specialeopgave i fysik af: Bent Hove Jensen.
Vejleder: Bent Sørensen.
-
- 74/84 "MINIATURISERING AF MIKROELEKTRONIK" - om videnskabeliggjort teknologi og nytten af at lære fysik.
Projektrapport af: Bodil Harder og Linda Szkotak Jensen.
Vejledere: Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 75/84 "MATEMATIKUNDERVISNINGEN I FREMTIDENS GYMNASIUM"
- Case: Lineær programmering.
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank Mølgaard Olsen.
Vejledere: Mogens Brun Heefelt og Jens Bjørneboe.
- 76/84 "KERNEKRAFT I DANMARK?" - Et hørings svar indkaldt af miljøministeriet, med kritik af miljøstyrelsens rapporter af 15. marts 1984.
ENERGY SERIES No. 10
Af: Niels Boye Olsen og Bent Sørensen.
- 77/84 "POLITISKE INDEKS - FUP ELLER FAKTA?"
Opinionsundersøgelser belyst ved statistiske modeller.
Projektrapport af: Svend Åge Houmann, Keld Nielsen og Susanne Stender.
Vejledere: Jørgen Larsen og Jens Bjørneboe.
- 78/84 "JÆVNSTRØMSLEDNINGSEVNE OG GITTERSTRUKTUR I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Hans Heddal, Frank C. Ludvigsen og Finn C. Physant.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 79/84 "MATEMATIK OG ALMENDANNELSE".
Projektrapport af: Henrik Ooster, Mikael Wennerberg Johansen, Povl Kattler, Birgitte Lydholm og Morten Overgaard Nielsen.
Vejleder: Bernhard Booss.
- 80/84 "KURSUSMATERIALE TIL MATEMATIK B".
Af: Mogens Brun Heefelt.
- 81/84 "FREKVENSafhængig LEDNINGSEVNE I AMORFT GERMANIUM".
Specialrapport af: Jørgen Wind Petersen og Jan Christiansen.
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 82/84 "MATEMATIK - OG FYSIKUNDERVISNINGEN I DET AUTOMATISEREDE SAMFUND".
Rapport fra et seminar afholdt i Hvidovre 25-27 april 1983.
Red.: Jens Højgaard Jensen, Bent C. Jørgensen og Mogens Niss.
- 83/84 "ON THE QUANTIFICATION OF SECURITY":
PEACE RESEARCH SERIES NO. 1
Af: Bent Sørensen
nr. 83 er p.t. udgået
- 84/84 "NOGLE ARTIKLER OM MATEMATIK, FYSIK OG ALMENDANNELSE".
Af: Jens Højgaard Jensen, Mogens Niss m. fl.
- 85/84 "CENTRIFUGALREGULATORER OG MATEMATIK".
Specialrapport af: Per Hedegård Andersen, Carsten Holst-Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 86/84 "SECURITY IMPLICATIONS OF ALTERNATIVE DEFENSE OPTIONS FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 2
Af: Bent Sørensen.
- 87/84 "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED SOLIDS".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 88/84 "RISE, FALL AND RESURRECTION OF INFINITESIMALS".
Af: Detlef Laugwitz.
- 89/84 "FUERNVARMOPTIMERING".
Af: Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
- 90/84 "ENERGI I L.G - EN TEORI FOR TILRETTELÆGGELSE".
Af: Albert Chr. Paulsen.
-
- 91/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
1. Lærervejledning
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 92/85 "KVANTETEORI FOR GYMNASIET".
2. Materiale
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.
Vejleder: Torsten Meyer.
- 93/85 "THE SEMIOTICS OF QUANTUM - NON - LOCALITY".
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 94/85 "TREENIGHEDEN BOURBAKI - generalen, matematikeren og ånden".
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank M. Olsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 95/85 "AN ALTERNATIVE DEFENSE PLAN FOR WESTERN EUROPE".
PEACE RESEARCH SERIES NO. 3
Af: Bent Sørensen
- 96/85 "ASPEKTER VED KRAFTVARMEFORSYNING".
Af: Bjarne Lillethorup.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 97/85 "ON THE PHYSICS OF A.C. HOPPING CONDUCTIVITY".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 98/85 "VALGMULIGHEDER I INFORMATIONSSALDEREN".
Af: Bent Sørensen.
- 99/85 "Der er langt fra Q til R".
Projektrapport af: Niels Jørgensen og Mikael Klintorp.
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 100/85 "TALSISTEMETS OPBYGNING".
Af: Mogens Niss.
- 101/85 "EXTENDED MOMENTUM THEORY FOR WINDMILLS IN PERTURBATIVE FORM".
Af: Ganesh Sengupta.
- 102/85 OPSTILLING OG ANALYSE AF MATEMATISKE MODELLER, BELYST VED MODELLER OVER KØRS FODEROPFØDELSE OG - OMSÆTNING".
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Kirsten Habekost, Lill Røn og Susanne Stender.
Vejleder: Klaus Grünbaum.

- 103/85 "DAGLE KOLLEKTORER OG VIDENSKABENS LYSER".
Projektrapport af: Niels Ole Dam og Kurt Jensen.
Vejleder: Bent Sørensen.
- 104/85 "ANALOGREGNEMASKINEN OG LORENZLIGNINGER".
Af: Jens Jäger.
- 105/85 "THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT OF THE GLASS TRANSITION".
Af: Tage Christensen.
- "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY".
Af: Jeppe C. Dyre.
Contributions to the Third International Conference on the Structure of Non - Crystalline Materials held in Grenoble July 1985.
- 106/85 "QUANTUM THEORY OF EXTENDED PARTICLES".
Af: Bent Sørensen.
- 107/85 "EN MYG GØR INGEN EPIDEMI".
- flodblindhed som eksempel på matematisk modelle-
ring af et epidemiologisk problem.
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Lars Boye,
Carsten Holst Jensen, Else Marie Pedersen og Erling
Møller Pedersen.
Vejleder: Jesper Larsen.
- 108/85 "APPLICATIONS AND MODELLING IN THE MATHEMATICS CUR-
RICULUM" - state and trends -
Af: Mogens Niss.
- 109/85 "COX I STUDIETIDEN" - Cox's regressionsmodel anvendt på
studenteroplysninger fra RUC.
Projektrapport af: Mikael Wennerberg Johansen, Poul Kat-
ler og Torben J. Andreasen.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 110/85 "PLANNING FOR SECURITY".
Af: Bent Sørensen
- 111/85 "JORDEN RUNDT PÅ FLADE KORT".
Projektrapport af: Birgit Andresen, Beatriz Quinones
og Jimmy Staal.
Vejleder: Mogens Niss.
- 112/85 "VIDENSKABELIGGØRELSE AF DANSK TEKNOLOGISK INNOVATION
FREM TIL 1950 - BELYST VED EKSEMPLER".
Projektrapport af: Erik Odgaard Gade, Hans Hedal,
Frank C. Ludvigsen, Annette Post Nielsen og Finn
Physant.
Vejleder: Claus Bryld og Bent C. Jørgensen.
- 113/85 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS II".
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 114/85 "ANVENDELSE AF GRAFISKE METODER TIL ANALYSE
AF KONFIGURATIONER".
Projektrapport af: Lone Billmann, Ole R. Jensen
og Anne-Lise von Moos.
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 115/85 "MATEMATIKKENS UDVIKLING OP TIL RENESSANCEN".
Af: Mogens Niss.
- 116/85 "A PHENOMENOLOGICAL MODEL FOR THE MEYER-
NELDEL RULE".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 117/85 "KRAFT & FJERNVARMEOPTIMERING".
Af: Jacob Mørch Pedersen.
Vejleder: Bent Sørensen
- 118/85 "TILFÆLDIGHEDEN OG NØDVENDIGHEDEN IFØLGE
PEIRCE OG FYSIKKEN".
Af: Peder Voetmann Christiansen
- 120/86 "ET ANTAL STATISTISKE STANDARDMODELLER".
Af: Jørgen Larsen
- 121/86 "SIMULATION I KONTINUERT TID".
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 122/86 "ON THE MECHANISM OF GLASS IONIC CONDUCTIVITY".
Af: Jeppe C. Dyre.
- 123/86 "GYMNASIEFYSIKKEN OG DEN STORE VERDEN".
Fysiklærerforeningen, IMFUA, RUC.
- 124/86 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK".
Samtlige opgaver stillet i tiden 1974-jan. 1986.
- 125/86 "UVBY, 8 - systemet - en effektiv fotometrisk spektral-
klassifikation af B-, A- og F-stjerner".
Projektrapport af: Birger Lundgren.
- 126/86 "OM UDVIKLINGEN AF DEN SPECIELLE RELATIVITETSTEORI".
Projektrapport af: Lise Odgaard & Linda Szkotak Jensen
Vejledere: Karin Beyer & Stig Andur Pedersen.
- 127/86 "GALOIS' BIDRAG TIL UDVIKLINGEN AF DEN ABSTRAKTE
ALGEBRA".
Projektrapport af: Pernille Sand, Heine Larsen &
Lars Frandsen.
Vejleder: Mogens Niss.
- 128/86 "SMÅRYB" - om ikke-standard analyse.
Projektrapport af: Niels Jørgensen & Mikael Klintorp.
Vejleder: Jeppe Dyre.
- 129/86 "PHYSICS IN SOCIETY"
Lecture Notes 1983 (1986)
Af: Bent Sørensen
- 130/86 "Studies in Wind Power"
Af: Bent Sørensen
- 131/86 "FYSIK OG SAMFUND" - Et integreret fysik/historie-
projekt om naturanskuelsens historiske udvikling
og dens samfundsmæssige betingethed.
Projektrapport af: Jakob Heckscher, Søren Brønd,
Andy Wierød.
Vejledere: Jens Høyrup, Jørgen Vogelius,
Jens Højgaard Jensen.
- 132/86 "FYSIK OG DANDELSE"
Projektrapport af: Søren Brønd, Andy Wierød.
Vejledere: Karin Beyer, Jørgen Vogelius.
- 133/86 "CHERNOBYL ACCIDENT: ASSESSING THE DATA.
ENERGY SERIES NO. 15.
AF: Bent Sørensen.
-
- 134/87 "THE D.C. AND THE A.C. ELECTRICAL TRANSPORT IN AsSeTe SYSTEM"
Authors: M.B.El-Den, N.B.Olsen, Ib Høst Pedersen,
Petr Visčor
- 135/87 "INTUITIONISTISK MATEMATIKS METODER OG ERKENDELSES-
TEORETISKE FORUDSÆTNINGER"
MATEMATIKSPECIALE: Claus Larsen
Vejledere: Anton Jensen og Stig Andur Pedersen
- 136/87 "Mystisk og naturlig filosofi: En skitse af kristendommens
første og andet møde med græsk filosofi"
Projektrapport af Frank Colding Ludvigsen
Vejledere: Historie: Ib Thiersen
Fysik: Jens Højgaard Jensen
- 137/87 "HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE
FASTE STOFFER" - Resume af licentiatafhandling
Af: Jeppe Dyre
Vejledere: Niels Boye Olsen og
Peder Voetmann Christiansen.
- 119/86 "DET ER GANSKE VIST - - EUKLIDS FEMTE POSTULAT
KUNNE NOK SKABE RØRE I ANDEDAMMEN".
Af: Iben Maj Christiansen
Vejleder: Mogens Niss.

- 138/87 "JOSEPHSON EFFECT AND CIRCLE MAP."
Paper presented at The International Workshop on Teaching Nonlinear Phenomena at Universities and Schools, "Chaos in Education". Balaton, Hungary, 26 April-2 May 1987.
By: Peder Voetmann Christiansen
- 139/87 "Machbarkeit nichtbeherrschbarer Technik durch Fortschritte in der Erkennbarkeit der Natur"
Af: Bernhelm Booss-Bavnbek
Martin Bohle-Carbonell
- 140/87 "ON THE TOPOLOGY OF SPACES OF HOLOMORPHIC MAPS"
By: Jens Gravesen
- 141/87 "RADIOMETERS UDVIKLING AF BLODGASAPPARATUR - ET TEKNOLOGIHISTORISK PROJEKT"
Projektrapport af Finn C. Physant
Vejleder: Ib Thiersen
- 142/87 "The Calderón Projektor for Operators With Splitting Elliptic Symbols"
by: Bernhelm Booss-Bavnbek og
Krzysztof P. Wojciechowski
- 143/87 "Kursusmateriale til Matematik på NAT-BAS"
af: Mogens Brun Heefelt
- 144/87 "Context and Non-Locality - A Peircean Approach
Paper presented at the Symposium on the Foundations of Modern Physics The Copenhagen Interpretation 60 Years after the Como Lecture. Joensuu, Finland, 6 - 8 august 1987.
By: Peder Voetmann Christiansen
- 145/87 "AIMS AND SCOPE OF APPLICATIONS AND MODELLING IN MATHEMATICS CURRICULA"
Manuscript of a plenary lecture delivered at ICMTA 3, Kassel, FRG 8.-11.9.1987
By: Mogens Niss
- 146/87 "BESTEMMELSE AF BULKRESISTIVITETEN I SILICIUM"
- en ny frekvensbaseret målemetode.
Fysikspeciale af Jan Vedde
Vejledere: Niels Boye Olsen & Petr Višćor
- 147/87 "Rapport om BIS på NAT-BAS"
redigeret af: Mogens Brun Heefelt
- 148/87 "Naturvidenskabsundervisning med Samfundsperspektiv"
af: Peter Colding-Jørgensen DLH
Albert Chr. Paulsen
- 149/87 "In-Situ Measurements of the density of amorphous germanium prepared in ultra high vacuum"
by: Petr Višćor
- 150/87 "Structure and the Existence of the first sharp diffraction peak in amorphous germanium prepared in UHV and measured in-situ"
by: Petr Višćor
- 151/87 "DYNAMISK PROGRAMMERING"
Matematikprojekt af:
Birgit Andresen, Keld Nielsen og Jimmy Staal
Vejleder: Mogens Niss
- 152/87 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PROJECTIONS AND THE TOPOLOGY OF CERTAIN SPACES OF ELLIPTIC BOUNDARY VALUE PROBLEMS"
by: Bernhelm Booss-Bavnbek
Krzysztof P. Wojciechowski
- 153/88 "HALVLEDERTEKNOLOGIENS UDVIKLING MELLEM MILITÆRE OG CIVILE KRÆFTER"
Et eksempel på humanistisk teknologihistorie
Historiespeciale
Af: Hans Heddal
Vejleder: Ib Thiersen
- 154/88 "MASTER EQUATION APPROACH TO VISCOUS LIQUIDS AND THE GLASS TRANSITION"
By: Jeppe Dyre
- 155/88 "A NOTE ON THE ACTION OF THE POISSON SOLUTION OPERATOR TO THE DIRICHLET PROBLEM FOR A FORMALLY SELFADJOINT DIFFERENTIAL OPERATOR"
by: Michael Pedersen
- 156/88 "THE RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL FOR AC CONDUCTION IN DISORDERED SOLIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 157/88 "STABILIZATION OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS BY FINITE DIMENSIONAL BOUNDARY FEEDBACK CONTROL: A pseudo-differential approach."
by: Michael Pedersen
- 158/88 "UNIFIED FORMALISM FOR EXCESS CURRENT NOISE IN RANDOM WALK MODELS"
by: Jeppe Dyre
- 159/88 "STUDIES IN SOLAR ENERGY"
by: Bent Sørensen
- 160/88 "LOOP GROUPS AND INSTANTONS IN DIMENSION TWO"
by: Jens Gravesen
- 161/88 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PERTURBATIONS AND STABILIZATION OF DISTRIBUTED PARAMETER SYSTEMS: Dirichlet feedback control problems"
by: Michael Pedersen
- 162/88 "PIGER & FYSIK - OG MEGET MERE"
AF: Karin Beyer, Sussanne Blegaa, Birthe Olsen,
Jette Reich, Mette Vedelsby
- 163/88 "EN MATEMATISK MODEL TIL BESTEMMELSE AF PERMEABILITETEN FOR BLOD-NETHINDE-BARRIEREN"
Af: Finn Langberg, Michael Jarden, Lars Frellesen
Vejleder: Jesper Larsen
- 164/88 "Vurdering af matematisk teknologi
Technology Assessment
Technikfolgenabschätzung"
Af: Bernhelm Booss-Bavnbek, Glen Pate med
Martin Bohle-Carbonell og Jens Højgaard Jensen
- 165/88 "COMPLEX STRUCTURES IN THE NASH-MOSER CATEGORY"
by: Jens Gravesen

166/88 "Grundbegreber i Sandsynlighedsregningen"

Af: Jørgen Larsen

167a/88 "BASISSTATISTIK 1. Diskrete modeller"

Af: Jørgen Larsen

167b/88 "BASISSTATISTIK 2. Kontinuerte modeller"

Af: Jørgen Larsen

168/88 "OVERFLADEN AF PLANETEN MARS"

Laboratorie-simulering og MARS-analoger undersøgt ved Mössbauerspektroskopi.

Fysikspeciale af:

Birger Lundgren

Vejleder: Jens Martin Knudsen
Fys.Lab./HCØ

169/88 "CHARLES S. PEIRCE: MURSTEN OG MØRTEL TIL EN METAFYSIK."

Fem artikler fra tidsskriftet "The Monist" 1891-93.

Introduktion og oversættelse:

Peder Voetmann Christiansen

170/88 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK"

Samtlige opgaver stillet i tiden
1974 - juni 1988

171/88 "The Dirac Equation with Light-Cone Data"

af: Johnny Tom Ottesen

172/88 "FYSIK OG VIRKELIGHED"

Kvantemekanikkens grundlagsproblem i gymnasiet.

Fysikprojekt af:

Erik Lund og Kurt Jensen

Vejledere: Albert Chr. Paulsen og
Peder Voetmann Christiansen

173/89 "NUMERISKE ALGORITMER"

af: Mogens Brun Heefelt

174/89 "GRAFISK FREMSTILLING AF

FRAKTALER OG KAOS"

af: Peder Voetmann Christiansen

175/89 "AN ELEMENTARY ANALYSIS OF THE TIME
DEPENDENT SPECTRUM OF THE NON-STATONARY
SOLUTION TO THE OPERATOR RICCATI EQUATION

af: Michael Pedersen

176/89 "A MAXIMUM ENTROPY ANSATZ FOR NONLINEAR
RESPONSE THEORY"

af: Jeppe Dyre

177/89 "HVAD SKAL ADAM STÅ MODEL TIL"

af: Morten Andersen, Ulla Engström,
Thomas Gravesen, Nanna Lund, Pia
Madsen, Dina Rawat, Peter Torstensen

Vejleder: Mogens Brun Heefelt

178/89 "BIOSYNTESEN AF PENICILLIN - en matematisk model"

af: Ulla Eghave Rasmussen, Hans Oxvang Mortensen,
Michael Jarden

vejleder i matematik: Jesper Larsen
biologi: Erling Lauridsen

179a/89 "LÆRERVEJLEDNING M.M. til et eksperimentelt forløb
om kaos"

af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal

Vejledere: Peder Voetmann Christiansen
Karin Beyer

179b/89 "ELEVHÆFTE: Noter til et eksperimentelt kursus om
kaos"

af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal

Vejledere: Peder Voetmann Christiansen
Karin Beyer

180/89 "KAOS I FYSISKE SYSTEMER eksemplificeret ved
torsions- og dobbeltpendul".

af: Andy Wierød, Søren Brønd og Jimmy Staal
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen

181/89 "A ZERO-PARAMETER CONSTITUTIVE RELATION FOR PURE
SHEAR VISCOELASTICITY"

by: Jeppe Dyre

183/89 "MATHEMATICAL PROBLEM SOLVING, MODELLING. APPLICATIONS
AND LINKS TO OTHER SUBJECTS - State. trends and
issues in mathematics instruction

by: WERNER BLUM, Kassel (FRG) og
MOGENS NISS, Roskilde (Denmark)

184/89 "En metode til bestemmelse af den frekvensafhængige
varmefylde af en underafkølet væske ved glasovergangen"

af: Tage Emil Christensen

185/90 "EN NÆSTEN PERIODISK HISTORIE"

Et matematisk projekt

af: Steen Grode og Thomas Jessen

Vejleder: Jacob Jacobsen

186/90 "RITUAL OG RATIONALITET i videnskabers udvikling"
redigeret af Arne Jakobsen og Stig Andur Pedersen

187/90 "RSA - et kryptografisk system"

af: Annemette Sofie Olufsen, Lars Frellesen
og Ole Møller Nielsen

Vejledere: Michael Pedersen og Finn Munk

188/90 "FERMICONDENSATION - AN ALMOST IDEAL GLASS TRANSITION"

by: Jeppe Dyre

189/90 "DATAMATER I MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ
GYMNASIET OG HØJERE LÆREANSTALTER

af: Finn Langberg

- 190/90 "FIVE REQUIREMENTS FOR AN APPROXIMATE NONLINEAR RESPONSE THEORY"
by: Jeppe Dyre
- 191/90 "MOORE COHOMOLOGY, PRINCIPAL BUNDLES AND ACTIONS OF GROUPS ON C^* -ALGEBRAS"
by: Iain Raeburn and Dana P. Williams
- 192/90 "Age-dependent host mortality in the dynamics of endemic infectious diseases and SIR-models of the epidemiology and natural selection of co-circulating influenza virus with partial cross-immunity"
by: Viggo Andreasen
- 193/90 "Causal and Diagnostic Reasoning"
by: Stig Andur Pedersen
- 194a/90 "DETERMINISTISK KAOS"
Projektrapport af: Frank Olsen
- 194b/90 "DETERMINISTISK KAOS"
Kørselsrapport
Projektrapport af: Frank Olsen
- 195/90 "STADIER PÅ PARADIGMETS VEJ"
Et projekt om den videnskabelige udvikling der førte til dannelse af kvantemekanikken.
Projektrapport for 1. modul på fysikuddannelsen, skrevet af:
Anja Boisen, Thomas Hougaard, Anders Gorm Larsen, Nicolai Ryge.
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 196/90 "ER KAOS NØDVENDIGT?"
- en projektrapport om kaos' paradigmatiske status i fysikken.
af: Johannes K. Nielsen, Jimmy Staal og Peter Bøggild
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 197/90 "Kontrafaktiske konditionaler i HOL"
af: Jesper Voetmann, Hans Cxvang Mortensen og Aleksander Høst-Madsen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 198/90 "Metal-Isolator-Metal systemer"
Speciale
af: Frank Olsen
- 199/90 "SPREDT FÆGTNING" Artikelsamling
af: Jens Højgaard Jensen
- 200/90 "LINEÆR ALGEBRA OG ANALYSE"
Noter til den naturvidenskabelige basisuddannelse.
af: Mogens Niss
- 201/90 "Undersøgelse af atomare korrelationer i amorfe stoffer ved røntgendiffraktion"
af: Karen Birkelund og Klaus Dahl Jensen
Vejledere: Petr Višćor, Ole Bakander
- 202/90 "TEGN OG KVANTER"
Foredrag og artikler, 1971-90.
af: Peder Voetmann Christiansen
- 203/90 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK" 1974-1990
afløser-tekst-170/88
- 204/91 "ERKENDELSE OG KVANTEMEKANIK"
et Breddemodul Fysik Projekt
af: Thomas Jessen
Vejleder: Petr Višćor
- 205/91 "PEIRCE'S LOGIC OF VAGUENESS"
by: Claudine Engel-Tiercelin
Department of Philosophy
Université de Paris-1
(Panthéon-Sorbonne)
- 206a+b/91 "GERMANIUMBEAMANALYSE SAMT A - GE TYNDFILMS ELEKTRISKE EGENSKABER"
Eksperimentelt Fysikspeciale
af: Jeanne Linda Mortensen og Annette Post Nielsen
Vejleder: Petr Višćor
- 207/91 "SOME REMARKS ON AC CONDUCTION IN DISORDERED SOLIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 208/91 "LANGEVIN MODELS FOR SHEAR STRESS FLUCTUATIONS IN FLOWS OF VISCO-ELASTIC LIQUIDS"
by: Jeppe C. Dyre
- 209/91 "LORENZ GUIDE" Kompendium til den danske fysiker Ludvig Lorenz, 1829-91.
af: Helge Kragh
- 210/91 "Global Dimension, Tower of Algebras, and Jones Index of Split Seperable Subalgebras with Unitality Condition."
by: Lars Kadison
- 211/91 "I SANDHEDENS TIENESTE"
- historien bag teorien for de komplekse tal.
af: Lise Arleth, Charlotte Gjerrild, Jane Hansen, Linda Kyndiev, Anne Charlotte Nilsson, Kamma Tulinus.
Vejledere: Jesper Larsen og Bernhelm Booss-Bavnbek
- 212/91 "Cyclic Homology of Triangular Matrix Algebras"
by: Lars Kadison
- 213/91 "Disease-induced natural selection in a diploid host"
by: Viggo Andreasen and Freddy B. Christiansen

214/91 "Hæloj i æteren" - om
elektromagnetisme.
oplæg til undervisningsmateriale
i gymnasiet.

Af: Nils Kruse. Peter Gastrup.

Kristian Hoppe, Jeppe Guldager.

Vejledere: Petr Viscor, Hans Hedal.