

## II.6: Hartree-Fock in Zweiter Quantisierung

Betrachte (noch einmal) wechselwirkende Systeme aus  $N$  Fermionen

$$\text{mit } \hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(x_i) \right)}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} V(x_i, x_j)}_{\hat{H}_{12}}$$

Ziel: Näherungsweise Berechnung des Grundzustands  $|\Psi_N\rangle$  (und der Grundzustandsenergie) durch Variationsverfahren, also aus  $\delta \langle \Psi_N | \hat{H} | \Psi_N \rangle \stackrel{!}{=} 0$  (Minimum)

mit  $|\Psi_N\rangle$ : antisymmetrisierter Produktzustand aus Einzelfunktions  $\phi_i$

diese müssen erst bestimmt werden!

Bemerkung: Dieses Hartree-Fock-Verfahren liefert keine exakte Lösung des Problems  $\hat{H}|\Psi_N\rangle = E|\Psi_N\rangle$

Denn: Die exakten Lösungen sind immer Linear-Kombinationen von antisymmetrisierten Produktzuständen

Das Hartree-Fock-Verfahren liefert nur einen solchen Zustand!

Wir haben das Verfahren in Kap. II.3. schon angewendet, jetzt aber im Rahmen der 2. Quantisierung

Erste Aufgabe: Berechnung der Erwartungswerte von  $\hat{H}_1$  und  $\hat{H}_2$

mit Ansatz:  $|\Psi_N\rangle^{(-)} = |\phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_N^{(N)}\rangle$   
Feldvariablen  
Zustandsindex

Einkörperanteil:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)}$$

unabhängig vom Teilchenindex

$$= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \underbrace{\langle \phi_{\lambda} | \hat{H}_1^{(i)} | \phi_{\mu} \rangle}_{\text{Matrixelement}} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\mu}$$

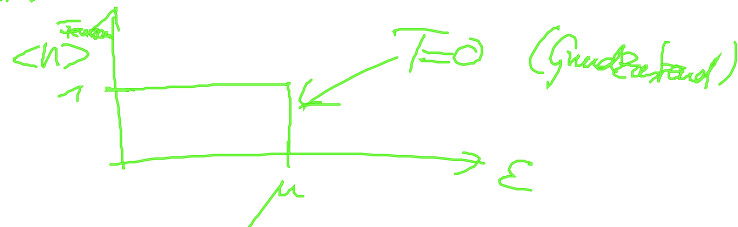
Z-Quantisierung

$\phi_{\lambda}, \phi_{\mu}$ : Einkörperzustände, die für Teilchen  $i$  zugänglich sind

Erwartungswert  $\langle \Psi_N | \hat{H}_1 | \Psi_N \rangle^{(-)}$  ?

Stelle dazu  $|\Psi_N\rangle^{(-)}$  in Betzungsdarstellung dar (Fockzustand)

Beachte: Im Grundzustand (an dem wir hier interessiert sind) die die niedrigsten  $N$  Quantenzustände je einfach besetzt!



$$\Rightarrow |\Psi_N\rangle^{(-)} = |n_1=1, n_2=1, \dots, n_N=1\rangle^{(-)} \\ = |1 1 \dots 1\rangle^{(-)}$$

Also:

$$\langle \Psi_N | \hat{H}_1 | \Psi_N \rangle^{(-)}$$

$$= \sum_{\lambda, \mu} \langle \Phi_\lambda | \hat{H}_1^{(i)} | \Phi_\mu \rangle \stackrel{(\rightarrow)}{=} \langle 11 \dots 1 | \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu | 11 \dots 1 \rangle^{(-)}$$

benutze:  $\hat{a}_\mu | 11 \dots 1 \rangle^{(-)} = \delta_{\mu,1} (-1)^{N_\mu} | 11 \dots 0_\mu \dots 1 \rangle^{(-)}$

$$\Rightarrow \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu | 11 \dots 1 \dots 1 \rangle^{(-)} = \delta_{\lambda\mu} (-1)^{N_\lambda} (-1)^{N_\mu} | 11 \dots 1_{\mu+1} \dots 1 \rangle^{(-)}$$

$$= \delta_{\lambda\mu} | 11 \dots 1 \rangle^{(-)}$$

$\Rightarrow$  Einheitsmatrix - Erwartungswert

$$\langle \Psi_N | \hat{H}_1 | \Psi_N \rangle^{(-)} = \sum_{\lambda, \mu} \langle \Phi_\lambda | \hat{H}_1^{(i)} | \Phi_\mu \rangle \delta_{\lambda\mu}$$

$$= \sum_{\lambda=1}^N \langle \Phi_\lambda | \hat{H}_1^{(i)} | \Phi_\lambda \rangle$$

### Zweitaldennant

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

$$\stackrel{2. \text{ Quantisierung}}{\Rightarrow} \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \delta} \langle \Phi_\lambda \Phi_\mu | V | \Phi_\nu \Phi_\delta \rangle \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu \hat{a}_\delta$$

Erwartungswert: Benötige dazu ~~Halbe~~ Ausdrücke

$$\langle 11 \dots 1 | \hat{a}_\lambda^\dagger \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\nu \hat{a}_\delta | 11 \dots 1 \rangle^{(-)}$$

brauchen:

$$\begin{aligned} \hat{a}_\nu \hat{a}_\mu^\dagger |11\dots 1\rangle^{(-)} \\ = (-1)^{N_\nu} (-1)^{N_\mu} |11\dots 0_\nu\dots 0_\mu\dots 1\rangle^{(-)} \end{aligned}$$

Bedingung:  
 $\nu \neq \mu$ , da  
 jeder Zustand  
 nur einfach  
 besetzt ist!

Die beiden entstandenen "Löcher" müssen durch die Erzeuger wieder aufgefüllt werden. Es gibt genau 2 Fälle:

1)  $\lambda = \nu, \mu = d$

$$\Rightarrow \langle 11\dots 1 | \hat{a}_\lambda^{\dagger+1} \hat{a}_\mu^{\dagger+1} \hat{a}_\nu \hat{a}_d | 11\dots 1 \rangle^{(-)}$$

$$= - \langle 11\dots 1 | \hat{a}_\lambda^{\dagger+1} \hat{a}_\nu \hat{a}_\mu^{\dagger+1} \hat{a}_d | 11\dots 1 \rangle^{(-)}$$

$$= - \langle 11\dots 1 | \hat{n}_\lambda \hat{n}_\mu | 11\dots 1 \rangle^{(-)}$$

$$= -1$$

2)  $\lambda = d, \mu = \nu$

$$\Rightarrow \langle 11\dots 1 | \hat{a}_d^{\dagger+1} \hat{a}_\mu^{\dagger+1} \hat{a}_\nu \hat{a}_d | 11\dots 1 \rangle^{(-)}$$

$$= (+1) \langle 11\dots 1 | \hat{n}_\lambda \hat{n}_\mu | 11\dots 1 \rangle^{(-)} = 1$$

Insgesamt für den Erwartungswert:

$$\begin{aligned} & \langle \hat{H}_N | \Psi_N \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \left( \langle \phi_\lambda \phi_\mu | V | \phi_\mu \phi_\lambda \rangle \right. \\ & \quad \left. - \langle \phi_\lambda \phi_\mu | V | \phi_\lambda \phi_\mu \rangle \right) \end{aligned}$$

Fall 2)

Fall 1)

(Bem.: Term nur ungleich Null für  $\lambda \neq \mu$ , da sonst Differenz verschwindet!)

Wir können nun das gesamte Energiefunctional berechnen und variieren (analog zur Variationszeit in Kap. II-3)

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \phi} & \langle \hat{H}_N | \Psi_N \rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^N \langle \delta \phi_\mu | \hat{H}_1^{(e)} | \phi_\mu \rangle \\ &+ \sum_{\lambda, \mu} \left( \langle \delta \phi_\lambda \phi_\mu | V | \phi_\mu \phi_\lambda \rangle - \langle \delta \phi_\lambda \phi_\mu | V | \phi_\lambda \phi_\mu \rangle \right) \\ &+ \sum_{\lambda} \lambda_\lambda \cdot \langle \delta \phi_\lambda | \phi_\lambda \rangle \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Lagrange-Multiplikatoren!

Das soll für jede Variable  $\delta \phi_\lambda$  gelten!

Setze  $E_1 = -\epsilon_1$

$$\Rightarrow \hat{H}_1^{(1)} |\phi_1\rangle + \sum_{\mu=1}^N \underbrace{(\langle \phi_\mu | V | \phi_1 \phi_\mu \rangle)}_{\text{Hartree-Term}} - \underbrace{(\langle \phi_\mu | V | \phi_\mu \phi_1 \rangle)}_{\text{Fock-Term (Austauschterm)}} = \epsilon_1 |\phi_1\rangle$$

Hartree-Fock-Gleichung

Von hier ab analogs Vorgehensweise zu führen,  
d.h. Übergang in Ortsdarstellung

$\Rightarrow$  aus (\*)

$\sigma = \uparrow, \downarrow$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) \right) \phi_{\lambda, \sigma}(\underline{r})$$

$$+ \sum_{\mu, \sigma'} \int d\underline{r}' \underbrace{\phi_{\mu, \sigma'}^*(\underline{r}') V(\underline{r}, \underline{r}') \phi_{\lambda, \sigma}(\underline{r}) \phi_{\mu, \sigma'}(\underline{r}')}_{\text{Hartree-Term}}$$

$$- \sum_{\mu, \sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} \int d\underline{r}' \underbrace{\phi_{\mu, \sigma'}^*(\underline{r}') V(\underline{r}, \underline{r}') \phi_{\mu, \sigma'}(\underline{r}') \phi_{\lambda, \sigma}(\underline{r})}_{\text{Fock-Term}}$$

$$\stackrel{!}{=} \epsilon_1 \phi_{\lambda, \sigma}(\underline{r})$$

Bem. zum Auftreten von  $\delta_{\sigma\sigma'}$   
im Fock-Term:  
Nach Voraussetzung gilt ja  $\lambda \neq \mu$   
Damit  $\phi_{\lambda, \sigma}(\underline{r}') \phi_{\mu, \sigma'}^*(\underline{r}') \neq 0$   
muss  $\sigma = \sigma'$  gelten.

maximal schritt man:

$$\left( \hat{H}_1 + \hat{V}_{\text{Hartree}} - \hat{V}_{\text{Fock}} \right) |\Phi_\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\Phi_\lambda\rangle$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r})^{\text{extern}}$$

$$\hat{V}_{\text{Hartree}} = \sum_{\mu \neq \nu} \int d\underline{r}' V(\underline{r}, \underline{r}') |\phi_{\mu\sigma}(\underline{r}')|^2$$

$$\hat{V}_{\text{Fock}} = \sum_{\mu \neq \nu} \delta_{\sigma\sigma'} \int d\underline{r}' V(\underline{r}, \underline{r}') \frac{\phi_{\lambda\sigma}(\underline{r}) \phi_{\mu\sigma'}^*(\underline{r}') \phi_{\nu\sigma'}(\underline{r}')}{\phi_{\lambda\sigma}(\underline{r})}$$

Gesamtenergie im Hartree-Fock-Grundzustand

$$E = \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle$$

$$= \sum_\lambda \langle \Phi_\lambda | \hat{H}_1^{(1)} | \Phi_\lambda \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \mu} \left( \langle \Phi_\lambda \Phi_\mu | V | \Phi_\mu \Phi_\lambda \rangle \right.$$

$$\left. - \langle \Phi_\lambda \Phi_\mu | \hat{H} | \Phi_\lambda \Phi_\mu \rangle \right)$$

$$\stackrel{\textcircled{*}}{=} \sum_\lambda \left( \epsilon_\lambda - \frac{1}{2} \langle \Phi_\lambda | \hat{V}_{\text{Hartree}} - \hat{V}_{\text{Fock}} | \Phi_\lambda \rangle \right)$$

(Beachte: In der Hartree-Fock-Gl.  $\textcircled{*}$  steht kein Faktor  $1/2$  vor dem Zweiteilchenanteil!

## Vereinfachung der Ausdrücke für ein freistrahlesimultantes System

$$\hat{H}_1^{(e)} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_0 \quad (\text{Zweikörperpotential auf Konstante sein})$$

Zweikörperpotential =  $V(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = V(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$

$$\langle \underline{r} | \phi_{\lambda} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \underline{r}} \quad (p_{\lambda} = \hbar \mathbf{k}_{\lambda})$$

→ Erwartungswert Einpartikelkonstante:

$$\underbrace{\sum_{\lambda} \langle \phi_{\lambda} | \hat{H}_1^{(e)} | \phi_{\lambda} \rangle}_{\langle \psi_N | \hat{H}_1 | \psi_N \rangle} = \sum_{\lambda} \left( \frac{\hbar^2 k_{\lambda}^2}{2m} + V_0 \right)$$

Siehe Diskussion Impulsdarstellung (Kap. 7.4.5)

Erwartungswert Hartree-Terms

$$\langle \phi_{\lambda} \phi_{\mu} | V | \phi_{\mu} \phi_{\lambda} \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' e^{-i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \underline{r}} e^{-i\mathbf{k}_{\mu} \cdot \underline{r}'} V(\underline{r} - \underline{r}') e^{i\mathbf{k}_{\mu} \cdot \underline{r}'} e^{i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \underline{r}}$$



$$= \frac{1}{V^2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \underbrace{1 \cdot 1 \cdot \underbrace{V(\underline{r}-\underline{r}')}_{\underline{R}}}_{V \int d\underline{R} V(\underline{R})}$$

$$= \frac{1}{V} \int d\underline{R} V(\underline{R}) = \frac{1}{V} \tilde{V}(\underline{k}=0)$$

Fouriertransf.  
bei  $\underline{k}=0$

Erwartungswert Fock-Term

$$\langle \Phi_\lambda \Phi_\mu | V | \Phi_\lambda \Phi_\mu \rangle$$

$$= \frac{\delta_{\lambda\lambda} \delta_{\mu\mu}}{V^2} \int d\underline{r} d\underline{r}' e^{-i\underline{k}_\lambda \cdot \underline{r}} e^{-i\underline{k}_\mu \cdot \underline{r}'} \underbrace{V(\underline{r}-\underline{r}')}_{\underline{R}}$$

$$e^{i\underline{k}_\lambda \cdot \underline{r}'} e^{i\underline{k}_\mu \cdot \underline{r}}$$

$$= \frac{\delta_{\lambda\lambda} \delta_{\mu\mu}}{V^2} V \int d\underline{R} e^{-i\underline{k}_\lambda \cdot \underline{R}} e^{i\underline{k}_\mu \cdot \underline{R}} V(\underline{R})$$

$$= \frac{\delta_{\lambda\lambda} \delta_{\mu\mu}}{V} \int d\underline{R} V(\underline{R}) e^{i(\underline{k}_\lambda - \underline{k}_\mu) \cdot \underline{R}}$$

$$\tilde{V}(\underline{k}_\lambda - \underline{k}_\mu)$$

Erinnern:  
 $\lambda \neq \mu$   
 $\Rightarrow \underline{k}_\lambda \neq \underline{k}_\mu$   
 $\Rightarrow \underline{k}_\lambda - \underline{k}_\mu \neq 0$

Erwartungswert der  
Gesamtenergie in translationsinvarianten Zust.

$$E = \sum_{\lambda=1}^N \frac{\hbar^2 \underline{k}_\lambda^2}{2m} + N U_0 + \frac{1}{2V} \sum_{\lambda \neq \mu} (\tilde{V}(\underline{k}=0) - \delta_{\lambda\lambda} \tilde{V}(\underline{k}_\lambda - \underline{k}_\mu))$$

Umschreiben mit (mittleren) Besetzungszahlen:

(Achtung: Besetzungszahlen, nicht Operatoren, da wir ja linear bereits den Erwartungswert betrachtet.)

Sei  $n_{\underline{k}, \sigma}$ : Zahl von Elektronen mit Impuls  $\underline{p} = \hbar \underline{k}$  und Spin  $\sigma$  ( $\hat{=}$  "mittlere" Besetzungszahl eines Zustands im Fermigas bei  $T=0$ )

$$\Rightarrow E = N V_0 + \sum_{\underline{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n_{\underline{k}, \sigma}$$

$$+ \frac{1}{2V} \sum_{\underline{k} \neq \underline{k}', \sigma \sigma'} \left( \tilde{V}(\underline{k}=\underline{0}) - \delta_{\sigma \sigma'} \tilde{V}(\underline{k}-\underline{k}') \right) n_{\underline{k}, \sigma} n_{\underline{k}', \sigma'}$$

Ergibt Einfachstinterpretation des Ferromagnetismus!

Nehme an = alle Spins zeigen in dieselbe Richtung  
(z.B.  $\sigma = \uparrow$ )

Dann liefert der Fermi-Teil eine Absenkung der Energie (wegen Verringerung der Coulomb-Exzitation). Gleichzeitig wird die kinetische Energie erhöht (da höhere  $k$ -Zustände besetzt werden müssen). Es ergibt sich eine kritische Dichte, unterhalb der Ferromagnetismus vorliegt. Quantenphasenübergang bei  $T=0$ !

II.7. (Wechselwirkungsfreie) Bosonen bei tiefen Temperaturen