Aufgabe 18: Das Hartree-Fock-Verfahren (13 Punkte)

Nach Aufgabe 3 läßt sich das Mehrelektronenproblem im Festkörper im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenfeldtheorie durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{1}$$

beschreiben. Im Schrödingerbild bezeichnet

$$\hat{H}_1 = \sum_k \sum_{k'} H_{k,k'} \, \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \tag{2}$$

den 1-Teilchen-Hamiltonoperator und

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_l U_{k,k',l',l} \, \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l \tag{3}$$

den 2-Teilchen-Hamiltonoperator. Ferner stellen

$$H_{k,k'} = \int d^3x \, \phi_k^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \triangle + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_{k'}(\mathbf{x}) \, , \tag{4}$$

$$U_{k,k',l',l} = \int d^3x \int d^3x' \, \phi_k^*(\mathbf{x}) \phi_{k'}^*(\mathbf{x}') U(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \phi_{l'}(\mathbf{x}') \phi_l(\mathbf{x}) \tag{5}$$

Matrixelemente bezüglich einer Basis von 1-Teilchen-Wellenfunktionen $\phi_k(\mathbf{x})$ dar und $\hat{a}_k^\dagger$ bzw. $\hat{a}_k$ sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren mit den Antikommutatoren

$$\left[\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger \right]_+ = \left[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'} \right]_+ = 0 \, , \qquad \left[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger \right]_+ = \delta_{k,k'} \, . \tag{6}$$

Nach Aufgabe 4 besitzt der Hamiltonoperator (1)–(3) nichtwechselwirkender Fermionen mit $H_{k,k'} = E_k \delta_{k,k'}$ und $U_{k,k',l',l} = 0$ die Eigenfuntionen

$$| \, n_1 \, , \, n_2 \, , \, \ldots \, , \, n_k \, , \, \ldots \rangle = \left(\hat{a}_1^\dagger \right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger \right)^{n_2} \ldots \left(\hat{a}_k^\dagger \right)^{n_k} \ldots |0\rangle \tag{7}$$

zum Eigenwert $E = \sum_k E_k$. Im allgemeinen Fall kann man aber nicht hoffen, daß der Hamiltonoperator (1)–(3) bezüglich (7) diagonal ist. Sie werden im folgenden das Hartree-Fock-Verfahren ableiten, mit dem sich die Eigenwerte des Hamiltonoperators (1)–(3) näherungsweise bestimmen lassen.

a) Berechnen Sie den Erwartungswert des Hamiltonoperators (1)–(3) bezüglich der Zustände (7) als Funktional der 1-Teilchen-Wellenfunktionen:

$$E \left[\, \phi_k(\mathbf{x}) \, , \, \phi_k^*(\mathbf{x}) \right] = \langle \, n_1 \, , \, n_2 \, , \, \ldots \, , \, n_k \, , \, \ldots \, | \, \hat{H} \, | \, n_1 \, , \, n_2 \, , \, \ldots \, , \, n_k \, , \, \ldots \rangle \, . \tag{8}$$

(4 Punkte)

b) Die 1-Teilchen-Wellenfunktionen $\phi_k(\mathbf{x})$ werden nun so bestimmt, daß sie den Energieerwartungswert (8) extremalisieren. Dabei haben Sie zu berücksichtigen, daß die 1-Teilchen-Wellenfunktionen $\phi_k(\mathbf{x})$ normiert sein sollen. Die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren führt deshalb auf die Bedingungen

$$\frac{\delta}{\delta \phi_k^*(\mathbf{x})} \left\{ E \left[\, \phi_k(\mathbf{x}) \, , \, \phi_k^*(\mathbf{x}) \right] - \sum_{k'} \lambda_{k'} \int d^3x' \phi_{k'}^*(\mathbf{x}') \, \phi_{k'}(\mathbf{x}') \right\} = 0 \, . \tag{9}$$

Zeigen Sie, daß sich daraus die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\mathbf{x})\right\}\phi_k(\mathbf{x}) + \sum_{k'} n_{k'}\left\{\int d^3x'\,\phi^*_{k'}(\mathbf{x}\,')\phi_{k'}(\mathbf{x}\,')U(\mathbf{x},\mathbf{x}\,')\phi_k(\mathbf{x})\right.$$

$$\left.-\int d^3x'\,\phi^*_{k'}(\mathbf{x}\,')\phi_{k'}(\mathbf{x})U(\mathbf{x},\mathbf{x}\,')\phi_k(\mathbf{x}\,')\right\} = \lambda_k\phi_k(\mathbf{x}) \tag{10}$$

ergeben. Wie lassen sich die einzelnen Terme der Hartree-Fock-Gleichungen physikalisch interpretieren? Geben Sie ein selbstkonsistentes Verfahren an, mit dem sich die Hartree-Fock-Gleichungen lösen lassen. (4 Punkte)

c) Zeigen Sie für die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen (10), daß der Erwartungswert (8) die folgende Form annimmt:

$$E\,[\,\phi_k(\mathbf{x})\,,\,\phi^*_k(\mathbf{x})] = \sum_k n_k\lambda_k - \frac{1}{2}\sum_k\sum_{k'} n_k n_{k'}\left(U_{k,k',k',k} - U_{k,k',k,k'}\right)\,. \tag{11}$$

Dies ist die Hartree-Fock-Näherung für die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators (1)–(3). (2 Punkte)

d) Betrachten Sie als Beispiel ein translationsinvariantes Mehrelektronenproblem. Es handelt sich dabei um ein genügend großes System mit Volumen V, dessen 1-Teilchen-Potential konstant ist $V(\mathbf{x}) = v$ und dessen 2-Teilchen-Potential $U(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ nur vom Relativabstand $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ abhängt. Aufgrund der vorausgesetzten Translationsinvarianz können Sie dann das 2-Teilchen-Potential in eine Fourier-Reihe zerlegen:

$$U(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')}\,. \tag{12}$$

Zeigen Sie, daß die Hartree-Fock-Gleichungen (10) dieses Mehrelektronenproblems durch ebene Wellen

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \tag{13}$$

gelöst werden. Beweisen Sie, daß dann die Hartree-Fock-Energie (11) gegeben ist durch

$$E\,[\,\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\,,\,\phi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})] = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} + Nv + \frac{N^2}{2V}u_{\mathbf{0}} - \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}'}u_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}\,, \tag{14}$$

wobei $N = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$ die Anzahl aller Elektronen bezeichnet. (3 Punkte)