



Aufgabe 24 Hartree-Fock Approximation

In der Vorlesung wurde die Hartree-Fock Approximation für wechselwirkende Fermionen über Funktionalableitungen hergeleitet. Ausgangspunkt war der Hamilton Operator

$$H = T + V = \int dx \psi^\dagger(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right] \psi(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x') v(x, x') \psi(x') \psi(x)$$

und die Darstellung der Feldoperatoren

$$\psi(x) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(x) a_{\alpha} ,$$

wobei die Einteilchenbasis $\{\phi_{\alpha}(x)\}$ variational aus dem Funktional

$$F[\phi_{\alpha}, \phi_{\alpha}^*] = \langle H \rangle + \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} [\langle \alpha|\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta}]$$

bestimmt wurde. Die Erwartungswerte sind dabei bezüglich der Slater Determinante,

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = a_{\alpha_1}^{\dagger} \dots a_{\alpha_N}^{\dagger} |0 \rangle$$

zu nehmen. Als Ergebnis erhielten wir die Hartree-Fock Gleichungen,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_{\alpha}(x) + V_H(x) \phi_{\alpha}(x) - \int dx' V_X(x, x') \phi_{\alpha}(x') = \varepsilon_{\alpha} \phi_{\alpha}(x)$$

mit

$$V_H(x) = \int dx' \sum_{\beta} |\phi_{\beta}(x')|^2 v(x, x') \quad \text{und} \quad V_X(x, x') = \sum_{\beta} \phi_{\beta}^*(x') \phi_{\beta}(x) v(x, x') .$$

a) Zeigen Sie, dass

$$\langle \alpha_1 \dots \alpha_N | a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\gamma} a_{\delta} | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} ,$$

$$\langle \alpha_1 \dots \alpha_N | V | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int dx dx' \phi_{\alpha}^*(x) \phi_{\beta}^*(x') v(x, x') [\phi_{\alpha}(x) \phi_{\beta}(x') - \phi_{\alpha}(x') \phi_{\beta}(x)] ,$$

$$\delta \langle V \rangle = \sum_{\beta} \int dx' \phi_{\beta}^*(x') v(y, x') [\phi_{\gamma}(y) \phi_{\beta}(x') - \phi_{\gamma}(x') \phi_{\beta}(y)] \delta \phi_{\gamma}^*(y) ,$$

Zwischenergebnisse, die bei der Herleitung der Hartree-Fock Gleichungen benötigt wurden.

b) Um die Güte der Hartree-Fock Gleichungen einzuschätzen betrachten wir noch einmal das Modell der **Aufgabe 21**, diesmal allerdings für zwei Elektronen in drei Dimensionen und dem dimensionlosen Hamilton Operator

$$H = \frac{1}{2} (\vec{p}_1^2 + \vec{r}_1^2) + \frac{1}{2} (\vec{p}_2^2 + \vec{r}_2^2) + \frac{K}{2} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$$

Durch die kanonische Transformation (zu Normalmoden)

$$\begin{aligned}\vec{R} &= (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/\sqrt{2} & \vec{r} &= (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/\sqrt{2} \\ \vec{P} &= (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)/\sqrt{2} & \vec{p} &= (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)/\sqrt{2}\end{aligned}$$

erhält man zwei entkoppelte harmonische Oszillatoren. Die Zweiteilchenwellenfunktionen und die dazugehörigen Eigenenergien lassen sich somit explizit bestimmen. Geben Sie die Wellenfunktion $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ und die Energie E_0 für den Grundzustand an. Die Grundzustandswellenfunktion ist symmetrisch, sodass sie mit einem Spinsinglett multipliziert werden muss, damit die Gesamtwellenfunktion (Bahn- und Spinanteil) antisymmetrisch ist. Betrachten Sie nun die Hartree-Fock Gleichung(en) für dieses Zweielektronensystem. Für den Grundzustand gilt (Wieso?)

$$\Psi_0^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) ,$$

wobei – mit geeigneten Anpassungen – die Einteilchenfunktion $\phi(\vec{r})$ die in a) angegebenen Hartree-Fock Gleichung(en) erfüllt. Zeigen Sie, dass

$$\frac{1}{2}[\vec{p}_1^2 + (1 + K)r_1^2]\phi(\vec{r}_1) + \frac{K}{2} \int d^3r_2 r_2^2 |\phi(\vec{r}_2)|^2 \phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_0 \phi(\vec{r}_1)$$

und lösen Sie diese Gleichung durch Iteration oder mit dem Ansatz $\phi(\vec{r}_1) \sim \exp(-\alpha r_1^2)$ wobei $r_1 = |\vec{r}_1|$. Bestimmen Sie anschließend die Hartree-Fock Wellenfunktion $\Psi_0^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sowie die Hartree-Fock Grundzustandsenergie

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \psi_0^{\text{HF}} | H | \psi_0^{\text{HF}} \rangle$$

und vergleichen Sie die Resultate mit den Ergebnissen der exakten Lösung. Für welche Werte von K ist die Hartree-Fock Approximation gut? Was impliziert das für Atome, wenn man erkennt, dass K als Verhältnis der Wechselwirkungs- zur Bindungsenergie interpretiert werden kann? Schließlich für die ganz Fleißigen: Was ergibt sich für den Überlapp $\langle \Psi_0^{\text{HF}} | \Psi_0 \rangle$?

Hinweis: Es erweist sich als günstig, $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$ auszumultiplizieren und zu erkennen, dass durch geeignete Wahl des Koordinationsystems der Term $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ sich in den Integrationen wegmittelt.

Aufgabe 25 *Helium*

Suppose you have solved the Schrödinger equation for the singly-ionized helium atom and found a set of eigenfunctions ϕ_ν .

- How do the ϕ 's compare with the wave functions of the hydrogen atom?
- If you include the electron spin part σ^+ or σ^- for spin up or spin down, respectively, how do you combine the ϕ 's and σ 's to form eigenstates of definite spin?

Consider now the helium atom with two electrons, but ignoring the electromagnetic interaction between them.

- Write down a typical two-electron wave function Ψ with definite spin in terms of the ϕ 's and σ 's. Do not choose the ground state.
- What is the total spin of your example?
- Demonstrate that your example is consistent with the Pauli exclusion principle and hence also antisymmetric with respect to electron interchange.

Aufgabe 26 *Bogoliubov Transformation*

Ein quantenmechanisches System wird durch den Hamilton Operator

$$H = \epsilon(c_0^\dagger c_0 + c_1^\dagger c_1) - (\Delta c_0^\dagger c_1^\dagger + \Delta^* c_1 c_0)$$

beschrieben, wobei c_i und c_i^\dagger ($i = 0, 1$) Fermi Operatoren sind.

a) Wie lauten die Vertauschungsregeln für die Operatoren c_i und c_i^\dagger ($i = 0, 1$)?

b) Zeigen Sie, dass die durch die Transformation

$$c_0 = u^* \gamma_0 + v \gamma_1^\dagger, \quad c_1^\dagger = -v^* \gamma_0 + u \gamma_1^\dagger, \quad |u|^2 + |v|^2 = 1$$

definierten Operatoren γ_i und γ_i^\dagger auch Fermi Charakter tragen.

c) Bestimmen Sie die Koeffizienten u und v der Transformation so, dass der Hamilton Operator H diagonalisiert, d.h. in die Form

$$H = E_0 \gamma_0^\dagger \gamma_0 + E_1 \gamma_1^\dagger \gamma_1$$

gebracht wird. Geben Sie die Energieeigenwerte E_0 und E_1 als Funktion der Parameter ϵ und Δ an.