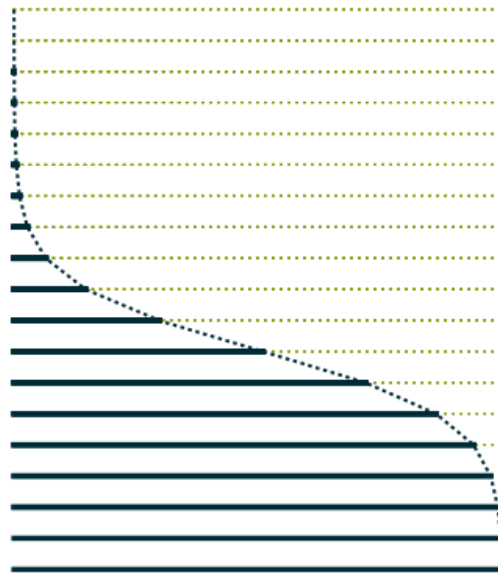


DEN TEMPERATURAFHÆNGIGE
HARTREE-FOCK
APPROKSIMATION

ANVENDT PÅ EN HARMONISK VEKSELVIRKENDE

FERMIGAS I EN HARMONISK FÆLDE



BACHELORPROJEKT I FYSIK
KASPER ENGEL VARDINGHUS — 20092988

VEJLEDERE: AKSEL S, JENSEN & DMITRI V. FEDOROV

29. AUGUST 2013

INSTITUT FOR FYSIK OG ASTRONOMI
AARHUS UNIVERSITET

Abstract

The temperature-dependent Hartree-Fock approximation (THF) generalizes Hartree-Fock (HF) to the quantum statistical mechanics problem of interacting fermions in thermal equilibrium with a heat and particle reservoir. The interacting system is thus replaced with a non-interacting system introducing an effective single particle Hamiltonian describing the 2-body interactions with two potentials: The direct and exchange interaction.

First THF is motivated and developed in coordinate representation yielding the THF equations consisting of a single particle Schrödinger-like equation determining the single particle spectrum, the occupation probability for single particle states which follow Fermi-Dirac statistics in single particle energies and a consistency equation relating the chemical potential and mean number of particles.

The THF is then applied to a harmonically interacting gas of spinless fermions in a harmonic trap potential, where it is shown that if the exchange interaction is neglectible the THF equations reduce to a harmonic oscillator equation with a modified angular frequency $\sqrt{\omega_{trap} + N\omega^2}$ to which the solutions are known.

At last the effects of neglecting the exchange interaction is discussed using a modified version of the standard numeric iterative method for solving radial THF equations. Here it is found that the effect of the exchange interaction is vanishingly small (about 0,2%) and diminishing for increasing temperature. This shows that the Fermi gas with harmonic 2-body interactions are largely analytical within THF.

Indholdsfortegnelse

Indholdsfortegnelse	1
1 Indledning	3
2 Temperaturafhængig Hartree-Fock	4
2.1 Det kvantemekaniske flere legeme problem	4
2.2 Hartree-Fock approksimationen	5
2.3 Termiske eksitationer i det grandkanoniske ensemble	6
2.4 Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation	8
2.4.1 Tæthedsoperatorens struktur for uafhængige fermioner	8
2.4.2 Minimering af det grandkanoniske potential	9
2.4.3 De temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger	13
2.5 Centralfeltapproksimationen og radiel THF	13
2.5.1 De radielle THF ligninger	14
3 Den THF approksimation med harmonisk vekselvirkning	18
3.1 Den isotrope Harmoniske oscillator i 3 dimensioner	18
3.1.1 $\langle r^2 \rangle$ fra virialsætningen	19
3.1.2 Naturlige enheder for den harmoniske oscillator	20
3.2 En harmonisk vekselvirkende Fermigas i THF approksimationen	20
4 En numerisk iterativ løsning af de termiske Hartree-Fock ligninger	24
4.1 THF på et radielt grid	24
4.2 Iterativ algoritme til løsning af THF ligningerne	25
4.2.1 Om pakningen af tilstande	25
4.3 Kvalitet af den numeriske løsning	26
4.3.1 Sammenligning med den analytiske løsning	27
5 Numeriske resultater	28
5.1 Middel antallet af partikler og det kemiske potential	28
5.2 Det kemiske potentials temperaturafhængighed	29
5.3 Systemets størrelse som funktion af temperaturen	30
6 Afslutning	32
Litteratur	34
Bilag	35

Bilag A	Forventningsværdi af en- og to-partikels operatorer for en HFS tilstand	36
Bilag B	Udregning af variationen af $D_{\alpha\beta}$ og $X_{\alpha\beta}$ mht. ϕ_ν	39
Bilag C	Løsning af den kvantemekaniske isotrope harmoniske oscillator	41
Bilag D	Octave funktion til numerisk løsning	43

1 Indledning

Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation (THF) er en udvidelse af Hartree-Fock approksimationen (HF) til endelig temperatur. Hartree-Fock approksimationen er en generalisering af en metode foreslået i 1928 af D. R. Hartree til at bestemme atomare systemers grundtilstand. J.C. Slater og V. A. Fock forfinede metoden med en formulering ved variationsprincippet, hvor der desuden tages højde for Paulis udelukkelsesprincip for fermioniske partikler [9]. Siden har Hartree-Fock approksimationen fundet anvendelse indenfor andre områder, hvor der arbejdes med systemer af fermioner e.g. indenfor kernefysikken [1, 12].

I litteraturen beskrives den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation i andenkvantiseringsformalismen [1–3, 5] og et delmål i projektet er at definere og udlede THF ligningerne i koordinatumsrepræsentationen. Tilføjes centralfeltapproksimationen opnås den radielle temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation (RTHF). Karakteristisk for Hartree-Fock ligningerne er, at den effektive enkelt-partikel Hamiltonoperator afhænger af løsningerne. Det er velkendt at Hartree-Fock ligningerne kan løses efter en numerisk iterativ metode [9, 12]. Denne metode udvides i projektet til RTHF ligningerne.

Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation benyttes til at studere termiske effekter for en gas af spinløse fermioner i en isotrop harmonisk fælde, hvor partiklerne indbyrdes vekselvirker harmonisk. Dette system er valgt dels fordi THF ligningerne kan løses analytisk når exchange vekselvirkningen negliceres, og fordi systemet tilnærmelsesvist ligner den eksperimentelle situation i et kvanteoptiklaboratorium, hvor en gas af fermioniske atomer, f.eks. Kalium-40, er fanget i en optisk fælde.¹ Hvorvidt den analytiske løsning giver fornuftige resultater afhænger således af effekten af exchange vekselvirkningen, der bliver et centralt spørgsmål for den numeriske løsning.

¹En typisk fælde er dog ikke sfærisk symmetrisk, men approksimeres ved en harmonisk oscillator med forskellige oscillatorfrekvenser i forskellige retninger.

2 Temperaturafhængig Hartree-Fock

I dette afsnit beskrives den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation (THF). I første omgang analyseres Hartree-Fock approksimationen (HF) med henblik på en diskussion af hvorledes den generaliseres til en endelig temperatur¹. Dernæst defineres THF og de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger udledes.

Indførelsen af den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation er inspireret af [1–5] men adskiller sig ved, at udregningerne *ikke* foretages i anden kvantisering-formalismen.

2.1 Det kvantemekaniske flere legeme problem

Tilstanden af en kvantemekanisk partikel er beskrevet ved en ket i Hilbertrummet hørende til systemet. Betragt nu et system bestående af N kvantemekaniske partikler med tilhørende Hilbertrum h_1, \dots, h_N , tilstanden af dette samlede system er givet ved en ket i Hilbertrumstensorproduktet $h_1 \otimes \dots \otimes h_N$.

Koordinatrumsbølgefunktionen $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ er da generelt en superposition af produktbølgefunktioner, hvis dynamik er styret af Schrödingerligningen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi, \quad (2.1)$$

hvor H er Hamiltonoperatoren [7, 8].

I det følgende betragts en N -partikel Hamiltonoperator for et system bestående af identiske, spinløse, fermioner, der parvist interagerer via en to-partikel vekselvirkning $V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Desuden medtages et ydre felt, $V_{\text{ext}}(r)$, der holder partiklerne fanget. Hamiltonoperatoren tager dermed formen

$$H = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left[\frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right]}_{h_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

At bestemme de tilladte energier af systemet kræver at spektrummet af operatoren (2.2) bestemmes. Løsningen af dette N -partikel system er generelt besværligt, hvorfor man må vende sig mod approksimationer som f.eks. middelfeltsapproksimationer alá Hartree-Fock approksimationen.

¹Herved begår jeg samme sproglige fortæelse, som det er standard i litteraturen, nemlig at kaldes $T = 0$ for ikke-endelig.

2.2 Hartree-Fock approksimationen

I tilfælde hvor den eksakte løsning ikke umiddelbart lader sig bestemme, må man ty til approksimationer. En metode til at generere approksimationer fås af variationsprincippet:

Givet et system beskrevet ved en Hamiltonoperator H , for enhver normeret tilstand ϕ gælder der at

$$E_0 \leq \langle \phi | H | \phi \rangle, \quad (2.3)$$

hvor E_0 her betegner energiegenværdien af den eksakte grundtilstand af H [7, kap. 7].

Uligheden (2.3) er udgangspunktet for Hartree-Fock approksimationen, der består i at lave den bedst mulige uafhængige partikel approksimation [9, afs. 8.4]. Hvis partiklerne er uafhængige, altså ikke vekselvirkende, er grundtilstanden et produkt af enkelt-partikel bølgefunktioner. For identiske fermioner skal tilstanden foruden være antisymmetriseret i overensstemmelse med Paulis udelukkelsesprincip [9, afs. 2.7], hvorfor den tager formen

$$\Psi_{\text{HFS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} (-1)^\sigma \prod_{\mu=1}^N \phi_\mu(\mathbf{r}_{\sigma(\mu)}), \quad (2.4)$$

hvor S_N er mængden af permutationer af tallene $1, \dots, N$ og $(-1)^\sigma$ skal læses som pariteten af permutationen σ . I det følgende vil en tilstand som i (2.4) kaldes for en HFS-tilstand, som undertiden også betegnes en Slaterdeterminant².

Den bedst mulige uafhængig partikel model, der approksimerer systemet af vekselvirkende fermioner med Hamiltonoperator H , findes da ved at minimere forventningsværdien af Hamiltonoperatoren i en HFS-tilstand³ med hensyn til valget af enkelt-partikelbølgefunktionerne. Forventningsværdien er

$$\langle \Psi_{\text{HFS}} | H | \Psi_{\text{HFS}} \rangle = \sum_{\mu=1}^N h_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} V_{\mu\nu}, \quad (2.5)$$

hvor $h_\mu = \langle \phi_\mu | h | \phi_\mu \rangle$ er forventningsværdien af enkelt-partikel Hamiltonoperatoren $h = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{ext}}$. Forventningsværdien af to-partikel vekselvirkningen $V_{\mu\nu} = D_{\mu\nu} - X_{\mu\nu}$ består af et direkte $D_{\mu\nu}$ samt exchange vekselvirkningsled $X_{\mu\nu}$ givet ved

$$D_{\mu\nu} = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}') \quad (2.6)$$

$$X_{\mu\nu} = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\mu(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

²Efter Slater, der foreslog den som en forbedring af Hartrees ansatz. Men også fordi dette faktisk er Leibniz formel for determinanten af en matrix dannet af ϕ_i 'erne [9, afs. 8.4].

³Forventningsværdien af en Hamiltonoperatoren på formen (2.2) for en Hartree-Fock-Slater tilstand er udregnet i bilag A.

En nødvendig betingelse for minimum er at variation med hensyn til enkelt-partikel bølgefunktionerne, ϕ_i , opfylder

$$0 = \frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \left[\langle \Psi_{\text{HFS}} | H | \Psi_{\text{HFS}} \rangle - \sum_{\mu\nu} (\gamma_{\mu\nu} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle - \delta_{\mu\nu}) \right], \quad (2.8)$$

hvor $\gamma_{\mu\nu}$ er Lagrangemultiplikatore indført for uafhængigt at variere ϕ_i^* , og samtidigt sikre deres indbyrdes orthonormalitet ved at minimere $[\dots]$ i (2.8) med hensyn til $\gamma_{\mu\nu}$.⁴

Ligning (2.8) kan omskrives til et sæt af integro-differentialligninger for ϕ_i 'erne, de såkaldte Hartree-Fock ligninger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{D}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) - \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{X}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

hvor $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ er en enkelt-partikel vekselvirkning. Den direkte vekselvirkning V_{D} og exchange vekselvirkningen $V_{\text{X}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ er givet ved

$$V_{\text{D}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\phi_{\mu}(\mathbf{r}')|^2, \quad (2.10)$$

$$V_{\text{X}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mu} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \phi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Tilstanden Ψ_{HFS} givet ved (2.4) dannet af de N lavest liggende løsninger til (2.9) er da Hartree-Fock approksimationen til grundtilstanden af systemet [9, afs. 8.4].

2.3 Termiske eksitationer i det grandkanoniske ensemble

En statistisk fordeling af kvantetilstande kan naturligt studeres ved den såkaldte tæthedsoperator. Hvis man med sandsynligheden p_i har tilstanden $|\phi_i\rangle$, hvor $\{|\phi_i\rangle\}_i$ udgør en orthonormalbasis for Hilbertrummet af systemets tilstande, så indføres tæthedsoperatoren [8, afs. 3.4] for dette statistiske ensemble af kvantetilstande ved

$$\rho = \sum_i p_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|. \quad (2.12)$$

Tæthedsoperatoren (2.12) tillader udregningen af middelværdien af forventningsværdien af en observabel A for denne statistiske fordeling af kvantetilstande ved formlen

$$\text{tr}(\rho A) = \sum_j \langle \phi_j | \left[\sum_i p_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right] A | \phi_j \rangle = \sum_i p_i \langle \phi_i | A | \phi_i \rangle, \quad (2.13)$$

⁴ γ skal diagonaliseres således lettes udregningerne en del, dette kommer ud på at omdefinere Slaterdeterminanten ved en rotation af tilstandene indbyrdes, men har ingen konsekvens for den samlede determinant [9, s. 386–387].

idet det udnyttes at $\langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij}$.

Tænkes systemet i kontakt med omgivelserne vil udvekslingen af energi og partikler bevirke at systemet eksiteres og deeksiteres kontinuerligt, og efter et stykke tid vil det være i ligevægt med omgivelserne.

Det grandkanoniske ensemble er det statistiske ensemble der beskriver et system i termisk ligevægt med et varme- og partikelreservoir [10, 11]. Sandsynlighedsfordelingen for besættelse af tilstande i det grandkanoniske ensemble kan findes ved minimum af det grandkanoniske potential [2, 5]

$$G = E - TS - \mu \langle N \rangle, \quad (2.14)$$

hvor $E = \sum_{N,\alpha} p_{N\alpha} E_{N\alpha}$ er middelen energien, T temperaturen, $S = -k \sum_{\alpha} p_{N\alpha} \ln p_{N\alpha}$ er Gibbs entropien for en sandsynlighedsfordeling $\{p_{N\alpha}\}$, μ er det kemiske potential og $\langle N \rangle = \sum_{N,\alpha} p_{N\alpha} N$ middel antallet af partikler.

Den statistiske fordeling følger ved at differentiere den frie energi $G[\{p_{N\alpha}\}]$ med hensyn til $p_{N\alpha}$, sætte det opnåede udtryk lig 0 og isolere $p_{N\alpha}$

$$p_{N\alpha} = \frac{e^{-\beta(E_{N\alpha} - \mu N)}}{Z}, \quad (2.15)$$

hvor normeringsfaktoren $Z = \sum_{N,\alpha} e^{-\beta(E_{N\alpha} - \mu N)}$ er tilstandssummen. Relationen mellem det kemiske potential og det gennemsnitlige antal partikler, betyder at man istedet kunne specificere $\langle N \rangle$, hvorved μ defineres ved at opfylde ligningen [10, afs 11]

$$\langle N \rangle = \sum_{N\alpha} \frac{e^{-\beta(E_{N\alpha} - \mu N)} N}{Z}. \quad (2.16)$$

Den grandkanoniske tæthedsoperator for et system med en Hamiltonoperator H er jvf. (2.12) givet ved

$$\rho_{\text{GK}} = \frac{1}{Z} \sum_{N\alpha} e^{-\beta(E_{N\alpha} - \mu N)} |N, \alpha\rangle \langle N, \alpha| = \frac{e^{-\beta \tilde{H}}}{\text{tr}(e^{-\beta \tilde{H}})}, \quad (2.17)$$

her betegner $\{|N, \alpha\rangle\}_{N,\alpha}$ den fuldstændige basis for Fockrummet af systemets mulige kvantetilstande bestående af egentilstande for den grandkanoniske Hamiltonoperator $\tilde{H} = H - \mu N$.

At ligevægtstilstanden for et system ved temperatur T og kemisk potential μ kan fås ved minimum af det termodynamiske potential (2.14) betyder, at enhver anden fordeling af tilstande – altså tæthedsoperatorer – der måtte betragtes, vil det føre til et overslag af den frie energi [4]. Dette er udgangspunktet for adskillige approksimationer i statistisk mekanik [11], heriblandt den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation [1, 2].

2.4 Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation

Med udgangspunkt i minimumsprincippet ovenfor, der siger at ligevægtstilstanden i det grandkanoniske ensemble minimere den frie energi (2.14), og inspireret af fremgangsmåden for den almindelige Hartree-Fock approksimation (se afsnit 2.2), søges nu den bedste uafhængige partikel approksimation til det forestående problem: N vekselvirkende fermioner med Hamiltonoperatoren (2.2) i ligevægt ved en temperatur T , hvor det kemiske potential μ vælges således middelantallet af partikler er N . Dette er den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation [2, 4].

Fremgangsmåden er da som følger: Først diskuteres strukturen af tæthedsoperatoransatzen givet at den skal beskrive uafhængige partikler, dernæst udregnes og minimeres det opnåede udtryk for den frie energi udregnet med tæthedsoperatoransatzen med hensyn til sandsynlighedsfordelingen og de indgående bølgefunktioner. Dette leder til de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger.

2.4.1 Tæthedsoperatorens struktur for uafhængige fermioner

Lad $\{|\phi_\nu\rangle\}_\nu$ være en fuldstændig basis af normerede enkelt-partikeltilstande. For uafhængige partikler – som i ikke-vekselvirkende – vil en N -partikel energiegentilstand være en Slaterdeterminanttilstand dannet som en antisymmetriseret produkttilstand bestående af udvalgte N enkelt-partikelbølgefunktioner. En sådan Slaterdeterminant kan skrives på formen

$$|\{n_\alpha\}\rangle = \mathcal{A} \prod_{\substack{\nu, \\ n_\nu \neq 0}} |\phi_\nu\rangle \quad \text{hvor} \quad \sum_{\alpha} n_\alpha = N \quad (2.18)$$

hvor \mathcal{A} er antisymmetriseringsoperatoren, og $\{n_\nu\}$ er en liste af antallet af partikler i enkelt-partikeltilstanden $|\phi_\nu\rangle$. For fermioner får denne en binær karakter, idet $n_\nu = 0, 1$ er de eneste mulige værdier jvf. Paulis udelukkelsesprincip [7, 10].

Hvis sandsynligheden for at have en fermionen i den ν 'te tilstand benævnes p_ν , så kan sandsynligheden for at have $n_\nu = 0, 1$ partikler i den ν 'te tilstand skrives som

$$p(n_\nu) = p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu), \quad (2.19)$$

idet $p(1) = p_\nu$ og $p(0) = 1 - p_\nu$ som ønsket.

Da partiklerne er uafhængige, er sandsynligheden for at have en Slaterdeterminant $|\{n_\alpha\}\rangle$ blot produktet af sandsynlighederne (2.19) over de mulige tilstande

$$p(|\{n_\alpha\}\rangle) = \prod_{\nu} (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)). \quad (2.20)$$

Tæthedsoperatoren for et system af uafhængige fermioner tager da formen

$$\rho_{\text{THF}} = \sum_{\{n_\alpha\}} \left[\prod_{\nu} (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)) \right] |\{n_\alpha\}\rangle \langle \{n_\alpha\}| \quad (2.21)$$

hvor $\sum_{\{n_\alpha\}}$ her læses som summen over alle følger n_1, n_2, \dots med $n_\alpha = 0$ eller 1, altså summen over alle mulige Slaterdeterminanter. Tæthedsoperatoren (2.21) repræsenterer en restriktion af systemets mulige tilstande til at være HFS-tilstande [4].

2.4.2 Minimering af det grandkanoniske potential

I første omgang udregnes den grandkanoniske frie energi for det statistiske ensemble af HFS-tilstande repræsenteret af tæthedsoperatoren på formen (2.21), givet Hamiltonoperatoren H af formen (2.2) ved (2.13). Altså foretages udregningen

$$G[\{p_\mu, \phi_\mu\}] = \sum_{|HFS\rangle} p_{HFS} (\langle H \rangle_{HFS} - \mu N_{HFS}) + \beta^{-1} p_{HFS} \ln p_{HFS}, \quad (2.22)$$

her er p_{HFS} sandsynligheden for HFS-tilstanden $|HFS\rangle$, $\langle H \rangle_{HFS}$ er forventningsværdien af energien for den pågældende HFS-tilstand og N_{HFS} er antallet af partikler beskrevet af HFS-tilstanden.

I afsnit 2.4.1 blev en HFS-tilstand karakteriseret ved $\{n_\alpha\}$ altså antallet af partikler i enkelt-partikeltilstandene. Denne notation giver en naturlig måde at foretage summen over alle mulige Slaterdeterminanter med vilkårligt antal partikler, der skal blot summeres over alle følger $\{n_\alpha\}$, med $n_\alpha = 0, 1$. Symbolsk betyder dette: $\sum_{|SD\rangle} \sim \sum_{\{n_\alpha\}} \sim \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_\alpha=0}^1 \cdots$. Som eksempel på denne udregningsmåde bestemmes det gennemsnitlige antal partikler der indgår i udtrykket for den frie energi (2.22).

Givet en Slaterdeterminant $|\{n_\alpha\}\rangle$ er antallet af partikler $\sum_\alpha n_\alpha$ og sandsynligheden for tilstanden er givet ved formlen (2.20). Middelværdien regnes da

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\nu (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)) \sum_\mu n_\mu \\ &= \sum_\mu \sum_{\{n_\alpha\}} n_\mu \prod_\nu (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)) \\ &= \sum_\mu \sum_{n_\mu=0}^1 n_\mu (p_\mu n_\mu + (1 - p_\mu)(1 - n_\mu)) \\ &\quad \times \sum_{\{n_\alpha\} \neq n_\mu} \prod_{\nu \neq \mu} (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)). \end{aligned}$$

Den sidste faktor er imidlertid ganske simpel idet sum og produkt ombyttes [10, s. 266-267] og man opnår det indlysende resultat at

$$\prod_{\nu \neq \mu} \sum_{n_\nu=0}^1 (p_\nu n_\nu + (1 - p_\nu)(1 - n_\nu)) = 1. \quad (2.23)$$

Følgelig er

$$\langle N \rangle = \sum_\mu \sum_{n_\mu=0}^1 n_\mu (p_\mu n_\mu + (1 - p_\mu)(1 - n_\mu)) = \sum_\mu p_\mu. \quad (2.24)$$

De resterende led i (2.22) bestemmes efter samme fremgangsmåde. Middelværdien af energien, der indgår i G , udregnes ved

$$\langle H \rangle_{\text{THF}} = \sum_{\{n_\alpha\}} p(\{n_\alpha\}) \langle \{n_\alpha\} | H | \{n_\alpha\} \rangle \quad (2.25)$$

Hertil er det nødvendigt at have et generelt udtryk for $\langle \{n_\alpha\} | H | \{n_\alpha\} \rangle$, hvilket umiddelbart er let at indse udfra udregningerne for en Slaterdeterminant (se bilag A). Hvis den α 'te tilstand er besat er $n_\alpha = 1$ i modsat fald er $n_\alpha = 0$, så der kan summeres over alle enkelt-partikeltilstande blot der ganges med n_α . På den måde sikres det at kun de besatte tilstande bidrager. Dermed generalisere (2.5) til

$$\langle \{n_\alpha\} | H | \{n_\alpha\} \rangle = \sum_{\nu} n_{\nu} h_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} n_{\nu} n_{\mu} (D_{\nu\mu} - X_{\nu\mu}). \quad (2.26)$$

Hvorned den termiske forventningsværdi af energien er

$$\langle H \rangle_{\text{THF}} = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\lambda} (p_{\lambda} n_{\lambda} + (1 - p_{\lambda})(1 - n_{\lambda})) \left[\sum_{\nu} n_{\nu} h_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} n_{\nu} n_{\mu} V_{\nu\mu} \right], \quad (2.27)$$

her er $V_{\nu\mu} = D_{\nu\mu} - X_{\nu\mu}$.

Denne udregning falder da i to dele, en enkelt-partikel udregning og en udregning for vekselvirkningsleddet. For enkelt-partikelleddet fås

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu} \sum_{\{n_\alpha\}} n_{\nu} h_{\nu} \prod_{\lambda} (p_{\lambda} n_{\lambda} + (1 - p_{\lambda})(1 - n_{\lambda})) \\ &= \sum_{\nu} \sum_{n_{\nu}=0}^1 n_{\nu} h_{\nu} (p_{\nu} n_{\nu} + (1 - p_{\nu})(1 - n_{\nu})) = \sum_{\nu} p_{\nu} h_{\nu}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

idet ligningen (2.23) er benyttet.

Man fornemmer systematikken; såfremt der optræder n_{ν} i udtrykket, hvilket der skal tages et gennemsnit af, så ender resultatet med et p_{ν} . Dette er også tilfældet for vekselvirkningsleddet, der giver

$$\sum_{\nu\mu} \sum_{\{n_\alpha\}} n_{\nu} n_{\mu} V_{\nu\mu} \prod_{\lambda} (p_{\lambda} n_{\lambda} + (1 - p_{\lambda})(1 - n_{\lambda})) = \sum_{\nu\mu} p_{\nu} p_{\mu} (D_{\nu\mu} - X_{\nu\mu}). \quad (2.29)$$

Den samlede termiske forventningsværdi af Hamiltonoperatoren, altså gennemsnits energien givet fordelingen (2.21), fås således til

$$\langle H \rangle_{\text{THF}} = \sum_{\nu} p_{\nu} h_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} p_{\nu} p_{\mu} (D_{\nu\mu} - X_{\nu\mu}). \quad (2.30)$$

Det sidste led i det termodynamiske potential (2.22) kræver at entropien S af fordelingen (2.21) er kendt. For tæthedsoperatoren kan entropien udregnes ved von Neumanns formel $S[\rho] = -k \text{tr} \rho \ln \rho$, imidlertid er det hurtigere (og ultimativt samme

udregning) at indsætte i Gibbs' udtryk $S(p) = -k \sum p \ln p$ idet sandsynlighederne er kendte (2.20).

Uanset fremgangsmåde er resultatet den velkendte formel for entropien af uafhængige fermioner [1, 4]

$$S = -k \sum_{\nu} (p_{\nu} \ln p_{\nu} + (1 - p_{\nu}) \ln(1 - p_{\nu})). \quad (2.31)$$

Indsættes de ovenstående udtryk (2.30), (2.31) og (2.24) i formlen for det grandkanoniske potential G (2.14) fås endeligt udtrykket for (2.22) ved enkelt-partikel besætningsandsynligheder og bølgefunktioner

$$\begin{aligned} G[\{p_{\mu}, \phi_{\mu}\}] = & \sum_{\nu} p_{\nu} (h_{\nu} - \mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} p_{\mu} p_{\nu} (D_{\mu\nu} - X_{\mu\nu}) \\ & + \beta^{-1} \sum_{\nu} (p_{\nu} \ln p_{\nu} + (1 - p_{\nu}) \ln(1 - p_{\nu})). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dette udtryk skal da minimeres mht. valget ϕ_{ν} 'erne samt p_{ν} under ortonormalitetsbetingelsen $\langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}$. For at minimere med en betingelse benyttes Lagrangemultiplikatorteknikken således bølgefunktionerne ϕ_{ν} kan varieres uafhængigt. Som nævnt i afsnit 2.2 kan Lagrangemultiplikatorleddet vælges på formen $\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle \phi_{\nu} | \phi_{\nu} \rangle$, således betragtes funktionalet

$$G[\{p_{\mu}, \phi_{\mu}\}] - \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle \phi_{\nu} | \phi_{\nu} \rangle. \quad (2.33)$$

De ligninger som giver minimum af dette funktional bliver de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger.

Ved variation med hensyn til p_{ν} fås

$$\frac{\delta F}{\delta p_{\nu}} = h_{\nu} + \sum_{\mu} p_{\mu} (D_{\mu\nu} - X_{\mu\nu}) - \mu + \beta^{-1} \ln \left(\frac{p_{\nu}}{1 - p_{\nu}} \right). \quad (2.34)$$

Sættes dette lig nul, for at finde minimum, opnås ligningen

$$\ln \left(\frac{p_{\nu}}{1 - p_{\nu}} \right) = -\beta \left(h_{\nu} + \sum_{\mu} p_{\mu} (D_{\mu\nu} - X_{\mu\nu}) \right) = -\beta (\varepsilon_{\nu} - \mu), \quad (2.35)$$

hvor $\varepsilon_{\nu} = h_{\nu} + \sum_{\mu} p_{\mu} V_{\mu\nu}$ er indført. Dermed bliver

$$p_{\nu} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}}. \quad (2.36)$$

Ligningen (2.36) udtrykker at enkelt-partikel tilstandene befolkes med en Fermi-Dirac fordeling i henhold til ε_{ν} altså enkelt-partikel energien af den ν 'te tilstand. Dette er på den ene side et overraskende resultat, idet der søges udtryk for en vekselvirkende gas, mens Fermi-Dirac fordelingen er besættelsesgraden for energiniveauer

af en ideel Fermigas [10]. At Fermi-Dirac fordelingen dukker op her er dog ingen overraskelse, thi der søges netop den bedste *uafhængige* partikel model, der approssimere en vekselvirkende Fermigas.

Den funktional afledede med hensyn til ϕ_ν^* af (2.33) er

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*} \left(G[\{p_\mu, \phi_\mu\}] - \sum_\alpha \lambda_\alpha \langle \phi_\nu | \phi_\nu \rangle \right) = \\ \sum_\alpha p_\alpha \frac{\delta h_\alpha}{\delta\phi_\nu^*} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \left(\frac{\delta D_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*} - \frac{\delta X_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*} \right) - \sum_\alpha \lambda_\alpha \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*} \langle \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle, \end{aligned} \quad (2.37)$$

hvor $\delta\phi_\nu^* \equiv \delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})$ – for æstetikken skyld.

Den funktionalafledede af forventningsværdien af enkelt-partikel Hamiltonoperatoren \hat{h} i tilstanden ϕ_α med hensyn til ϕ_ν^* udregnes:

$$\begin{aligned} \frac{\delta h_\alpha}{\delta\phi_\nu^*} &= \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} \int d^3\mathbf{r}' \phi_\alpha^*(\mathbf{r}') \hat{h}(\mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta\phi_\alpha^*(\mathbf{r}')}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} \hat{h}(\mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') \\ &= \int d^3\mathbf{r}' \delta_{\alpha\nu} \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') = \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_\alpha(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\nu}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dermed haves også den funktionalafledede af Lagrangemultiplikatorleddet, der er specialtilfældet, hvor $\hat{h} = 1$.

For den direkte- og exchangeenergi, givet ved (2.6) hhv. (2.7), fås at⁵

$$\sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \frac{\delta D_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} = 2p_\nu \sum_\alpha p_\alpha \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\alpha^*(\mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

$$\sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \frac{\delta X_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} = 2p_\nu \sum_\alpha p_\alpha \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') \phi_\alpha^*(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}). \quad (2.40)$$

En nødvendig betingelse for at funktionalet er minimum, er at den funktionalafledede (2.37) er nul. Dette leder til at

$$p_\nu \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) + p_\nu V_D(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) - p_\nu \int d^3\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}') - \lambda_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.41)$$

hvor udtrykkene (2.38), (2.39) og (2.40) er indsat. Her er det temperaturafhængige direkte- og exchangevekselvirkningspotential indført ved

$$V_D(\mathbf{r}) = \sum_\mu p_\mu \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\phi_\mu(\mathbf{r}')|^2 = \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \quad (2.42)$$

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_\mu V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') p_\mu \phi_\mu^*(\mathbf{r}') \phi_\mu(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (2.43)$$

hvor et-partikel tæthedsmatricen er givet ved

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_\mu p_\mu \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}') \quad (2.44)$$

⁵Udledningen af disse udtryk er gengivet i bilag B

Her er kun betragtet den første variation af det grandkanoniske potential mht. enkelt-partikeltilstande og den termiske fordeling derpå, hvormed løsningerne til (2.41) per dette argument kun er sikret at give et ekstremum. For argumentets skyld er det essentielt at have et minimum. Hvorvidt en løsning er et lokalt minimum kan undersøges fra fortegnet af den anden afledede. Her antages blot at en sådan udregning vil vise, at det faktisk er et minimum⁶.

2.4.3 De temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger

For at det grandkanoniske potential for et ensemble af Slaterdeterminanter antager minimum, er det nødvendigt at enkelt-partikeltilstandene ϕ_ν opfylder (2.41), der kan omskrives til integro-differentielligningssystemet (2.45) idet der divideres igennem med p_ν og indsættes at $\frac{\lambda_\nu}{p_\nu}$ er enkelt-partikel energierne ε_ν .

Dermed haves *de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger* [2–4]

$$\varepsilon_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) + V_D(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) - \int d^3\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\phi_\nu(\mathbf{r}'), \quad (2.45)$$

hvor enkelt-partikeltilstande befolkes i henhold til $p_\nu = \frac{1}{1 + \exp(\beta(\varepsilon_\nu - \mu))}$ jvf. (2.36) og det kemiske potential μ er bestemt af betingelsen $N = \sum_\nu p_\nu$, jvf (2.24). Det direkte- og exchangevekselvirkningspotentialer er givet ved hhv. (2.42) og (2.43).

2.5 Centralfeltapproximationen og radiel THF

Med centralfeltapproximationen antages det, at den gennemsnitlige vekselvirkning mellem partikler giver anledning til et effektivt sfærisk symmetrisk potential [9].

For systemer med rotationssymmetri kan energiegentilstandene vælges som egen- tilstande for impulsmomentoperatorene L^2 og L_z [7], [8], hvorved de tager formen

$$\phi_\nu(\mathbf{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega). \quad (2.46)$$

Her betegner (r, Ω) de sfæriske koordinater for positionen \mathbf{r} , og $Y_{lm}(\Omega)$ er de sfæriske harmoniske funktioner. Den radielle del af bølgefunktionen $u_{nl}(r)$ opfylder en Schrödingerlignende ligning

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_{nl}(r) = E u_{nl}(r), \quad (2.47)$$

kaldet *radialligningen*, der opnås ved separationen i radial- og vinkedel af den tids- uafhængige Schrödingerligning [7]. Bemærk at rotationssymmetri betyder at energispektret er udartet idet tilstandene med samme magnetiske kvantetal m har samme energi, altså at $E_{nlm} = E_{nl}$.

⁶Hvis der virkelig ønskes den bedst mulige approksimation burde det også være en bekymring hvorvidt dette minimum er globalt. Igen ikke noget vi ligger søvnløse over.

For centralfeltproblemer hvor $V(r)$ er mindre singularer i origo end r^2 , må de radielle bølgefunktioner som løsninger til differentiaalligningen (2.47) opfylde grænsebetingelserne

$$\begin{aligned} u_{nl}(r) &\sim r^{l+1} \rightarrow 0, \text{ for } r \rightarrow 0, \text{ og} \\ u_{nl}(r) &\rightarrow 0, \text{ for } r \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (2.48)$$

hvor sidste betingelse er specifik for bundne tilstande [8, s. 208-209], [9, s. 104-105].

Den yderligere medtagelse af centralfeltapproximationen betyder, at de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger kan omskrives til radialligninger for $u(r)$ -delen af enkelt-partikel bølgefunktionerne (2.46). Denne kombination kaldes den *radielle, temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation* (RTHF).

2.5.1 De radielle THF ligninger

De temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger (2.45) omskrives under antagelse af centralfeltapproximationen ved at indsætte formen på bølgefunktionerne (2.46) og virke derpå med $r \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega)$.

I udtrykket (2.45) er $h(\mathbf{r})$ en enkelt partikel Hamilton indeholdende den kinetiske energi samt et eksternt potential, der antages sfærisk symmetrisk. Følgelig fås samme resultat som for radialligningen,

$$h(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{ext}}(r) \right] \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (2.49)$$

hvor centrifugalleddet fås ved vinkeldelen af ∇^2 virkende på Y_{lm} . Ortonormaliteten af de sfæriske harmoniske funktioner betyder at integralet blot giver 1, faktoren r går ud med den modsvarende faktor under u .

Den direkte- (2.42) og exchangevekselvirkningen (2.43) fra THF ligningerne (2.45) er begge udtrykt ved 1-partikeltæthedsmatricen $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ fra (2.44). Med bølgefunktionerne på formen (2.46) kan 1-partikeltæthedsmatricen omskrives

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{nl} p_{nl} \frac{u_{nl}^*(r) u_{nl}(r')}{rr'} \sum_m Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega') \\ &= \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{nl} (2l+1) p_{nl} u_{nl}^*(r) u_{nl}(r') P_l(\cos \vartheta) \end{aligned} \quad (2.50)$$

hvor P_l er det l 'te ordens Legendre polynomium, grundet additionsformlen for sfærisk harmoniske funktioner [9, (A4.23)], og ϑ er vinklen mellem vektorerne \mathbf{r} og \mathbf{r}' .

1-partikeltætheden er da givet ved diagonalelementerne af (2.50)

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{nl} (2l+1) p_{nl} |u_{nl}(r)|^2,$$

der således ses at være sfærisk symmetrisk.

Sandsynlighedsfordelingen for at finde en partikel i en afstand r fra origo kan udtrykkes ved den tæthedsmatricen, der således er givet $4\pi r^2 \rho$. Den radielle fordelingsfunktion er således

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = \sum_{nl} (2l+1) p_{nl} |u_{nl}(r)|^2. \quad (2.51)$$

Omskrivning af Hartree-Fock potentialet

Det temperaturafhængige Hartree-Fock potential består af det lokale, direkte vekselvirkning $V_D(\mathbf{r})$ (2.42) og den ikke-lokale exchange vekselvirkning $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (2.43).

Uden yderligere antagelser omskrives den direkte vekselvirkning

$$\begin{aligned} V_D(\mathbf{r}) &= \int dr' d\Omega' r'^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{4\pi r'^2} \sum_{\nu\lambda} (2\lambda+1) p_{\nu\lambda} |u_{\nu\lambda}(r')|^2 \\ &= \int dr' D(r') \left(\frac{1}{4\pi} \int d\Omega' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Potentialet antages på formen $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ og afhænger således kun af r , r' samt vinklen mellem vektorene ϑ igennem $\cos \vartheta$, dermed har det en ekspansion på Legendrepolymerier, der igen udtrykkes ved en sum af produkter af sfærisk harmoniske funktioner. Følgelig kan potentialet udtrykkes ved rækken

$$V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \sum_k R_k(r, r') P_k(\cos \vartheta) = \sum_{kq} \frac{4\pi}{2k+1} R_k(r, r') Y_{kq}(\Omega) Y_{kq}^*(\Omega'), \quad (2.53)$$

hvor koefficienterne er givet ved $R_k(r, r') = \frac{2k+1}{2} \int d(\cos \vartheta) V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) P_k(\cos \vartheta)$.

Integralet i udtryk (2.52) kan da udtrykkes ved disse koefficienter, og det direkte vekselvirkningspotential bliver dermed

$$\begin{aligned} V_D(r) &= \int dr' D(r') \sum_{kq} \frac{R_k(r, r')}{2k+1} Y_{kq}(\Omega) Y_{kq}^*(\omega') \\ &= \sum_{\nu\lambda} (2\lambda+1) p_{\nu\lambda} \int dr' R_0(r, r') |u_{\nu\lambda}(r')|^2, \end{aligned} \quad (2.54)$$

Følgelig er V_D sfærisk symmetrisk og leddet til den radielle ligning findes da umiddelbart ved at virke derpå med $r \int d\Omega Y_{lm}^*$ og få

$$r \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) V_D(\mathbf{r}) \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega) = V_D(r) u_{nl}(r). \quad (2.55)$$

I udtrykket for exchange vekselvirkningen (2.43) indsættes udtrykket (2.50) for $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ samt ekspansionen (2.53) for to-partikel vekselvirkningen $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ derpå tager exchange vekselvirkningen (2.43) formen

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{kq\nu\lambda\mu} \frac{4\pi p_{\nu\lambda} R_k(r, r') u_{\nu\lambda}^*(r') u_{\nu\lambda}(r)}{(2k+1) r r'} Y_{kq}^*(\Omega') Y_{\lambda\mu}^*(\Omega') Y_{kq}(\Omega) Y_{\lambda\mu}(\Omega), \quad (2.56)$$

og det ikke-lokale vekselvirkningsled er da givet ved at integrere $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ fra (2.56) med bølgefunktionen $\phi_{nlm}(\mathbf{r}')$ udtrykt ved radial- og vinkeldel. Exchangeledet fra (2.45) udtrykkes da ved⁷

$$\sum_{\nu\lambda k} \frac{4\pi}{2k+1} p_{\nu\lambda} \int dr' u_{\nu\lambda}' R_k u_{nl}' \sum_{\mu q} \int d\Omega' Y_{kq}' Y_{\lambda\mu}' Y_{lm}' \left(\frac{u_{\nu\lambda}}{r} Y_{kq} Y_{\lambda\mu} \right). \quad (2.57)$$

Dette reduceres yderligere idet integralet af tre sfærisk harmoniske funktioner kan udtrykkes ved Clebsh-Gordan koefficienter [9, (A4.40)], der efter anvendelse af symmetriegenskaber af Clebsh-Gordan koefficienter giver

$$\int d\Omega' Y_{kq}' Y_{\lambda\mu}' Y_{lm}' = \left(\frac{(2\lambda+1)(2k+1)}{4\pi(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \lambda k 0 0 | l 0 \rangle \langle \lambda k \mu q | l m \rangle. \quad (2.58)$$

Desuden kan produktet af to sfærisk harmoniske funktioner udtrykkes som en linearkombination af sfærisk harmoniske funktioner [9, (A4.39)], hvormed

$$Y_{kq} Y_{\lambda\mu} = \sum_{L=|k-\lambda|}^{k+\lambda} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{(2\lambda+1)(2k+1)}{4\pi(2L+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \lambda k 0 0 | L 0 \rangle \langle \lambda k \mu q | L M \rangle Y_{LM} \quad (2.59)$$

Indsættes (2.58) og (2.59) i (2.64), og betragtes udelukkende de sfæriske harmoniske funktioner i dette udtryk, kan det omskrives under anvendelse af ortonormalitetsrelationerne for Clebsh-Gordan koefficienter [9, (A4.32)] til

$$\frac{(2\lambda+1)(2k+1)}{4\pi} \begin{pmatrix} \lambda & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 Y_{lm}. \quad (2.60)$$

Hvor Clebsh-Gordan koefficienten er omskrevet til et Wigner-3j symbol [8].

Sammenfattes ovenstående ved at indsætte (2.60) i udtrykket (2.64), bliver det endelige udtryk for exchangeledet

$$\frac{Y_{lm}}{r} \sum_{\nu\lambda} (2\lambda+1) p_{\nu\lambda} u_{\nu\lambda} \sum_k \begin{pmatrix} \lambda & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int dr' u_{\nu\lambda}' R_k u_{nl}'. \quad (2.61)$$

Bemærk at dette er eksplicit sfærisk symmetrisk. Virkes på (2.61) med $r \int d\Omega Y_{lm}^*$ fås det ønskede led til den radielle ligning.

De radielle THF ligninger

Samlet set giver ovenstående overvejelser de radielle temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger

$$\varepsilon_{nl} u_{nl}(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{THF}}(r) \right] u_{nl}(r), \quad (2.62)$$

⁷Bemærk at eksplicit koordinatafhængighed er undertrykt for overskuelighedens skyld.

hvor den radielle Hartree-Fock potentialfunktion $V_{\text{THF}}(r) = V_D(r) - V_X(r)$ består af det lokale direkte potential $V_D(r)$ og den ikke lokale exchange vekselvirkning $V_X(r)$, der virker på en radialbølgefunktion u_{nl} ved

$$V_D(r)u_{nl}(r) = \left(\sum_{\nu\lambda} (2\lambda + 1)p_{\nu\lambda} \int dr' R_0(r, r') |u_{\nu\lambda}(r')|^2 \right) u_{nl}(r) \quad (2.63)$$

og

$$V_X(r)u_{nl}(r) = \sum_{\nu\lambda} (2\lambda + 1)p_{\nu\lambda} \sum_k \begin{pmatrix} \lambda & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int dr' u_{\nu\lambda}^*(r') R_k(r, r') u_{nl}(r') u_{\nu\lambda}(r) \quad (2.64)$$

3 Den THF approksimation med harmonisk vekselvirkning

De temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger er generelt svære at løse, dette skyldes at den effektive Hamilton afhænger af løsningerne. Man ledes da til at søge selvkonsistente løsninger ved at gætte på approksimative bølgefunktioner, indsætte disse i den effektive Hamilton, løse ligningerne og benytte disse løsninger som nye gæt, hvorved processen startes forfra indtil løsningen er selvkonsistent.

I det 21. århundrede er dette faktisk en multigt metode givet en moderne computer, hvilket udnyttes i næste afsnit. Imidlertid kan man være så heldig at gætte en selvkonsistent løsning i første hug.

Dette er gjort for en harmonisk 2-partikel vekselvirkning under antagelse af at exchange vekselvirkningen kan negligeres. Argumenterne for og konsekvenserne af disse udregninger forefindes i indeværende afsnit.

3.1 Den isotrope Harmoniske oscillator i 3 dimensioner

Først opsummeres nogle resultater om den harmoniske oscillator i 3 dimensioner.

Man kan forstå vigtigheden af den harmoniske oscillator ved at betragte Taylor-rækken for den potentielle energi om et stabilt ligevægtspunkt [7, s. 41]:

$$V(r) = V(r_0) + V'(r_0)(r - r_0) + \frac{1}{2}V''(r_0)(r - r_0)^2 + \mathcal{O}(r^3), \quad (3.1)$$

Det konstante led er ikke dynamisk interessant og kan omdefineres væk. I et stabilt ligevægtspunkt er $V''(r) \geq 0$, hvormed potentialet til en første approksimation er en parabel

$$V(r) = \frac{1}{2}kr^2 \quad (3.2)$$

Den *harmoniske approksimation* består i at benytte dette som potential. Imidlertid omskrives fjederkonstanten $k = m\omega^2$, hvor ω er 2π gange frekvensen af oscillationen.

Det kvantemekaniske problem af en partikel fanget i et sfærisk symmetrisk – altså isotropt – harmonisk oscillator potential er, at bestemme spektret af en Hamiltonoperator på formen

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega^2r^2. \quad (3.3)$$

Egenværdiproblemet omformes til den radielle Schrödingerligning (2.47), der med potentialet (3.2) bliver

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \right] u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r). \quad (3.4)$$

Ved at skallere til naturlige enheder for den harmoniske oscillator $\rho = \sqrt{\gamma}r$, hvor $\gamma = \frac{m\omega}{\hbar}$ og $\lambda = \frac{E}{\hbar\omega}$ gøres ligningen enhedsløs. Og ved at tage den asymptotiske opførsel af løsningerne ud $u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho^2/2} f(\rho)$ samt skifte variabel til $x = \rho^2$ kan (3.4) omformes til den generaliserede Laguerre ligning¹, hvis løsninger er de generaliserede Laguerre polynomier $L_n^{l+\frac{1}{2}}(x)$. Radialbølgefunktionerne kan da endeligt skrives

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\frac{2\gamma^{l+\frac{3}{2}} n!}{\Gamma(n+l+\frac{3}{2})}} r^{l+1} e^{-\frac{1}{2}\gamma r^2} L_n^{l+\frac{1}{2}}(\gamma r^2), \quad (3.5)$$

hvor normeringsfaktoren er valgt således at $\int dr u^2 = 1$.

De tilhørende egenenergier er

$$E_{nl} = \left(2n + l + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad (3.6)$$

hvor l er kvantetallet hørende til det samlede impulsmoment af tilstanden og n er det radielle kvantetal, der giver antallet af skæringspunkter med r -aksen.

3.1.1 $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ fra virialsætningen

For egentilstande af den isotrope harmoniske oscillator (3.3), kan forventningsværdien af kvadratet på den radielle afstand r regnes fra energien af tilstanden ved at anvende virialsætningen.

Virialsætningen [9, formel (3.88) s. 167]

$$2\langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle, \quad (3.7)$$

er sammenhængen mellem forventningsværdierne af henholdsvis den kinetiske energi $T = \frac{p^2}{2m}$ og den potentielle energi V for energiegentilstande ψ_n af en tiduafhængig Hamiltonoperator $H = T + V$ med egenenergier E_n .

For den isotrope harmoniske oscillator betyder dette, at

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle r \partial_r V(r) \rangle = \langle V(r) \rangle, \quad (3.8)$$

for egentilstande $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$.

Følgeligt kan beggeforventningsværdier udregnes fra den samlede energi,

$$E_{nl} = \langle \psi_{nlm} | H | \psi_{nlm} \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle, \quad \text{så} \quad \langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{E_{nl}}{2} \quad (3.9)$$

¹Udregningerne er gengivet i bilag C

Den potentielle energi er givet ved $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$, således haves en formel for middel af kvadratet på afstanden til minimum af potentialet:

$$\langle r^2 \rangle_{nlm} = \left(2n + l + \frac{3}{2} \right) \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (3.10)$$

3.1.2 Naturlige enheder for den harmoniske oscillator

Som det allerede er vist i forrige afsnit bliver Schrödingerligningen for den harmoniske oscillator (3.3) enhedsløs såfremt længder og energier udtrykkes ved

$$l_{\text{HO}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad E_{\text{HO}} = \hbar\omega \quad (3.11)$$

De naturlige enheder for den harmoniske oscillator er således enheder hvori disse størrelser begge er lig 1.

3.2 En harmonisk vekselvirkende Fermigas i THF approksimationen

Betragt en gas bestående af gennemsnitligt N spinløse fermioner i det grandkanoniske ensemble ved temperaturen T , der indbyrdes vekselvirker harmonisk, det vil sige en to-partikel vekselvirkning på formen

$$V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{2}m\omega^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2, \quad (3.12)$$

fanget i et ydre harmonisk oscillator potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m\omega_{\text{ext}}^2 \mathbf{r}^2$. Givet et antal partikler N , og ses der bort fra termiske effekter, vil systemets dynamik være styret af Hamiltonoperatoren jvf. (2.2)

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_{\text{ext}}^2 \mathbf{r}_i^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2}m\omega^2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2. \quad (3.13)$$

Imidlertid er det termiske problem bestemt ved tæthedsoperatoren (2.17), der afhænger af den grandkanoniske Hamiltonoperator.

Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation til dette problem består i at løse de temperaturafhængige Hartree-Fock ligninger (2.45), der for systemet under betragtning bliver

$$\begin{aligned} \varepsilon_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) = & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega_{\text{ext}}^2 \mathbf{r}^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}m\omega^2 \int d^3\mathbf{r}' (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \rho(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}) \\ & - \frac{1}{2}m\omega^2 \int d^3\mathbf{r}' (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (3.14)$$

hvor $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_\nu p_\nu \phi_\nu^*(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r})$ er et-partikel tæthedmatricen og $p_\nu = \frac{1}{1 + \exp \beta(\varepsilon_\nu - \mu)}$ er Fermifaktorene, der sammen med det kemiske potential μ opfylder $N = \sum_\nu p_\nu$.

Dette integro-differentielligningssystem inkl. ligningen til bestemmelsen af det kemiske potential μ er stadig umedgørlig men en numerisk iterativ løsningsmetode er mulig².

En selvkonsistent løsning kan dog findes analytisk, såfremt der ses bort fra exchangeleddet³. Uden exchangeleddet består ligning (3.14) udelukkende af den direkte vekselvirkning, der af udtrykket (2.42) kan fortolkes som vekselvirkningen med feltet fra en fordeling givet ved $\rho(\mathbf{r})$. Den direkte vekselvirkning kan imidlertid omskrives

$$\begin{aligned}
 V_D(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}m\omega^2 \int d^3\mathbf{r}' (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') \\
 &= \frac{1}{2}m\omega^2 \left(r^2 \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') + \int d^3\mathbf{r}' r'^2 \rho(\mathbf{r}') - m\omega^2 \mathbf{r} \cdot \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \right), \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

hvor integralerne kan bestemmes enkeltvist. Det første integral er gennemsnitsantallet af partikler N , idet enkelt-partikel bølgefunktionerne er normeret. Det andet led er den termiske forventningsværdi af kvadratet på middelfstanden til centrum, bemærk at dette ikke afhænger af \mathbf{r} , givet ved

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{\mu} p_{\mu} \int d^3\mathbf{r}' r'^2 |\phi_{\mu}(\mathbf{r}')|. \quad (3.16)$$

Integralet i det sidste led er den termiske forventningsværdi af afstanden til centrum.

Enkelt-partikeltæthetsmatricen afhænger af løsningerne, men hvis ϕ_{ν} 'erne er fra et sfærisk symmetrisk system, må forventningsværdien af afstanden fra centrum være 0 og det tredje led forsvinde fra udtrykket (3.15). Idet det andet led ikke afhænger af \mathbf{r} bliver det direkte vekselvirkningspotential blot et isotropt harmonisk oscillator potential forskubbet med et konstant bidrag, specielt bliver det sfærisk symmetrisk.

Altså lad os gætte på et sæt af sfærisk symmetriske bølgefunktioner i såfald bliver THF ligningerne uden exchange

$$\varepsilon_{\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega_{\text{ext}}^2 \mathbf{r}^2 + \frac{1}{2}mN\omega^2 \mathbf{r}^2 + \underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2 \langle r^2 \rangle}_{k(T)} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

der umiddelbart omskrives til

$$\left[\varepsilon_{\nu} - k(T) \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2}m(\omega_{\text{ext}}^2 + N\omega^2) \mathbf{r}^2 \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Ligning (3.18) har formen af Schrödingerligningen for en isotrop harmonisk oscillator med en effektiv vinkelfrekvens

$$\omega^* = \sqrt{\omega_{\text{ext}}^2 + N\omega^2}, \quad (3.19)$$

²En sådan er beskrevet i afsnit 4

³Hvorvidt antagelse om *exchange vekselvirkningens neglicible effekt* er rimelig er på nuværende stadie uklart men diskuteres i afsnit 5. Dette har selvfølgelig konsekvenser for anvendeligheden af dette afsnits resultater.

hvis løsninger netop er de sfærisk symmetrisk harmonisk oscillator bølgefunktioner, hvoraf den radielle del er givet ved (3.5). Valget af bølgefunktioner er således selvkonsistent, men der er desuden spektret og det kemiske potential at bestemme.

Fra ligning (3.18) ses at $\varepsilon_\nu - k(T)$ antager værdierne (3.6), hvormed ε_ν kan karakteriseres ved kvantetallene (n, l, m) med $2l + 1$ udartning i m

$$\varepsilon_{nlm} \equiv \varepsilon_{nl} = \left(2n + l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega^* + k(T). \quad (3.20)$$

I første omgang omskrives $k(T)$, idet forventningsværdien af r^2 for harmonisk oscillator løsninger er kendt jvf. (3.10). Dermed fås at

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{\nu\lambda\mu} p_{\nu\lambda\mu} \int d^3\mathbf{r} r'^2 |\phi_{\nu\lambda\mu}(\mathbf{r}')| \\ &= \frac{\hbar\omega^2}{2\omega^*} \sum_{\nu\lambda} \frac{(2\lambda + 1)(2\nu + \lambda + \frac{3}{2})}{1 + e^{\beta((2\nu + \lambda + \frac{3}{2})\hbar\omega^* + k(T) - \mu)}}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

hvor det kemiske potential skal opfylde

$$N = \sum_{\nu\lambda\mu} p_{\nu\lambda\mu} = \sum_{\nu\lambda} \frac{(2\lambda + 1)}{1 + e^{\beta((2\nu + \lambda + \frac{3}{2})\hbar\omega^* + k(T) - \mu)}}. \quad (3.22)$$

Ligningssystemet (3.21) og (3.22) kan løses ved at substituere $u = k(T) - \mu$ og bestemme u således (3.22) er opfyldt. $k(T)$ er kun udtryk ved u og er således umiddelbart bestemt mens $\mu = k(T) - u$. Dette er gjort numerisk for $N = 120$ partikler med forskellige temperaturer og 2-partikel oscillator frekvenser ω . Resultaterne af disse udregninger er gengivet i figur 1.

Af figuren fremgår at det kemiske potential falder med temperaturen. Dette kan forstås idet Fermi-Dirac fordelingen ved lav temperatur er en step-funktion, når temperaturen stiger vil partikler med energier tæt ved Fermi-niveauet $E_F \equiv \mu(0)$ eksiteres til energiniveauerne just over. Således bliver der plads for nye partikler i energitilstande under Fermi-niveauet og derved falder det kemiske potential.

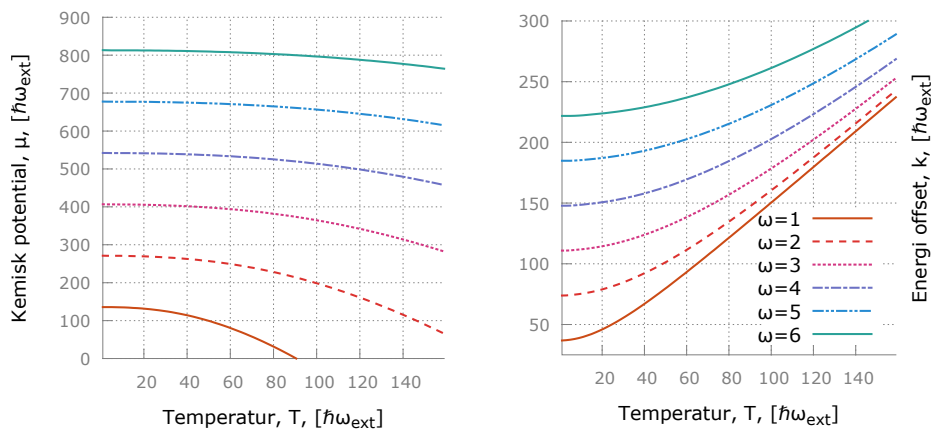
Det temperaturafhængige bidrag til enkelt-partikel energierne $k(T)$, er plottet som funktion af temperaturen i figur 1. Dette vokser for stigende temperatur, hvad der var forventet idet $k(T) = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle r^2 \rangle$, og når temperaturen stiger befolkes højere n, l -tilstande, hvis RMS radius er større jvf. ligning (3.16) så den termiske forventningsværdi ligeledes bliver større.

Som et umiddelbart resultat kan ensemble RMS radius af gassen regnes ved

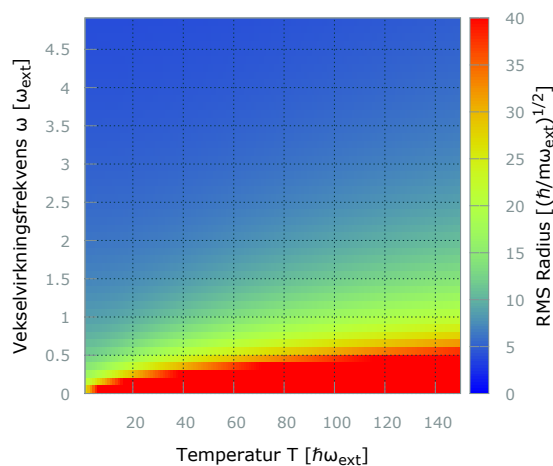
$$r_{\text{RMS}} = \left(\int d^3\mathbf{r} r^2 \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2k(T)}{m\omega^2}}. \quad (3.23)$$

Denne er plottet i figur 2, som funktion af 2-partikel oscillatorens styrke ω samt temperaturen T . Det fremgår at er gassen holdt tættere sammen for større ω , men at højere temperaturer modvirker denne effekt således at gassen udvider sig.

3.2. En harmonisk vekselvirkende Fermigas i THF approksimationen



Figur 1: Graferne viser temperaturafhængigheden af hhv. det kemiske potential $\mu(T)$ og den temperaturafhængige forskubning af energierne $k(T)$ fundet ved at løse ligningssystemet (3.21) og (3.22) for $N = 120$ partikler med en 2-partikel vekselvirkningsstyrke på $\omega = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ i enheder af den eksterne harmoniske oscillator.



Figur 2: RMS radius af gassen, fundet fra $k(T)$ ved (3.23). For stigende temperatur vokser gassen, mens den holdes tættere sammen for stigende 2-partikel vekselvirkningsstyrke.

4 En numerisk iterativ løsning af de termiske Hartree-Fock ligninger

I dette afsnit beskrives den iterative numeriske metode, der benyttes til selvkonsistent at løse de radiale temperaturafhængige Hartree-Fock (RTHF) ligninger. Ligeledes beskrives implementeringen af denne metode, en OCTAVE-kode, hvoraf de essentielle dele er gengivet i bilag D. I dette afsnit benyttes de naturlige enheder for den eksterne harmoniske oscillator, hvormed energier måles i $\hbar\omega_{\text{ext}}$ og længder i $\frac{\hbar}{m\omega_{\text{ext}}}$. Desuden er Boltzmanns konstant valgt til $k_B = 1$, hvormed $\beta = T^{-1}$ og måles i invers energi.

4.1 THF på et radielt grid

RTHF ligningssystemet (2.62) er et integro-differentialligningssystem i én variabel r . Dette approksimeres numerisk ved dens diskretiserede udgave.

Bølgefunktionerne $\rightarrow 0$ for $r \rightarrow \infty$ jvf. (2.48), så den radiale akse kan diskretiseres ved at vælge et maxR så stort at $f(\text{maxR}) \sim 0$ for de relevante funktioner. Intervallet $[0, \text{maxR}]$ inddeles i $N_R + 1$ ækvivalente punkter $r_i = i\Delta R$ for $i = 0, \dots, N_R$, hvor $\Delta R = \frac{\text{maxR}}{N_R}$. Alle funktioner af den radiale koordinat $f(r)$ repræsenteres ved deres værdier på de valgte radiale gitterpunkter $f(r) \approx f_i = f(r_i)$ [12].

Integraler af radiale funktion, der indeholder bølgefunktionerne $u(r)$, approksimeres ved trapezreglen [12]

$$\int_0^\infty dr f(r) \approx \frac{\Delta R}{2} \sum_{i=0}^{N_R-1} (f_{i+1} + f_i) = \Delta R \sum_{i=1}^{N_R} f_i, \quad (4.1)$$

idet der benyttes at $u_0 = u_{N_R} = 0$ og at $f \sim u^2$ for de udtryk der optræder i RTHF ligningerne (2.62).

Den anden ordens afledede fra den kinetiske energi regnes med en 5-punkts centreret differenskoefficient for næsten alle punkter

$$\frac{d^2}{dr^2} f(r_i) \approx (d_r^2 f)_i = \frac{1}{\Delta R^2} \left(-\frac{1}{12} f_{i+2} + \frac{4}{3} f_{i+1} - \frac{5}{2} f_i + \frac{4}{3} f_{i-1} - \frac{1}{12} f_{i-2} \right). \quad (4.2)$$

Dette går naturligvis ikke for de første eller sidste to punkter. For det andet og næstsidste punkt gøres der på kompromis med præcisionen, der her regnes kun med 3-punkts præcision

$$(d_r^2 f)_i = \frac{1}{\Delta R^2} (f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}). \quad (4.3)$$

For det sidste punkt er approksimationen ikke vigtig, da bølgefunktionerne er små [12] og første punkt udelades fra ligningen, men grænsebetingelsen implementeres ved at indsætte $u_0 = 0$ i ovenstående.

Dermed approksimeres RTHF ligningen med en $N_R \times N_R$ matrixligning:

$$\mathbf{F}[u_i] = \varepsilon[u_i], \quad (4.4)$$

hvor \mathbf{F} virkende på vektoren u_i giver den diskretiserede ligning i hvert af gitterpunkterne

$$\mathbf{F} \begin{bmatrix} \vdots \\ u_i \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ -\frac{\hbar^2}{2m} (d_r^2 u)_i + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \frac{1}{r_i} + V_{\text{ext}}(r_i) + V_D(r_i) \right] u_i - \Delta R \sum_j V_X(r_i, r_j) u_j \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (4.5)$$

her er $V_D(r_i)$ og $V_X(r_i, r_j)$ de diskretiserede versioner af hhv. (2.63) og (2.64) jvf. (4.1).

4.2 Iterativ algoritme til løsning af THF ligningerne

Matricen \mathbf{F} afhænger både af bølgefunktionerne $\{u_i\}_\nu$ samt enkelt-partikel energierne ε_ν igennem V_D og V_X , hvorfor problemet ikke er så simpelt som (4.4) kunne antyde.

Man kan iterativt finde en selvkonsistent løsning, ved at gætte på bølgefunktioner, der approksimerer løsningen $\{u_i^{(0)}\}_\nu$ og $\varepsilon_\nu^{(0)}$. Herfra kan en første approksimation $\mathbf{F}^{(0)}$ af \mathbf{F} udregnes. Tilnærmelsen af ligningen (4.4) bliver da virkelig en egenværdiligning,

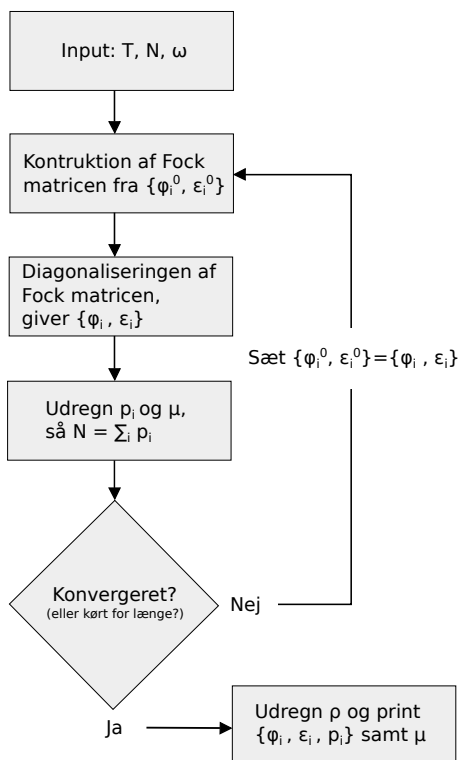
$$\mathbf{F}^{(0)}[u_i] = \varepsilon[u_i], \quad (4.6)$$

hvis løsninger benævnes $\{u_i^{(1)}\}_\nu$, $\varepsilon_\nu^{(1)}$.

Fra disse approksimative løsninger dannes så $\mathbf{F}^{(1)}$, hvis spektrum bestemmes, løsningerne bruges i det næste skridt osv... Denne proces fortsættes i håbet om at den konvergerer mod en selvkonsistent løsning. En skitse af iterations algoritmes opbygning er vist i figur 3. Hvorvidt processen er konvergeret, det såkaldte konvergenzkriterium, er et valg. I dette projekt afgøres konvergens ved, om det udregnede kemiske potential ikke har ændret sig væsentligt fra iteration til iteration.

4.2.1 Om pakningen af tilstande

Som resultat af den endeligt dimensionelle matrixligning kan der kun udregnes et begrænset antal af egentilstande. Det er imidlertid ikke alle der er relevante, idet meget høje energier ifht. temperaturen ikke befolkes. Bemærk at hvorledes \mathbf{F} virker på en bølgefunktion afhænger af dens l -kvantetal. Der vælges derfor et `maxl` samt et `maxn` så stort, at resultaterne ikke ændres væsentligt ved at ændre på disse parametre. Af løsninger for $l = 0, \dots, \text{maxl}$, gemmes de `maxn` + 1 laveste energiegenværdier med tilhørende egenvektorer.



Figur 3: Skitse af algoritme til iterativ numerisk løsning af RTHF ligningerne.

Energierne gemmes i en vektor, hvormed tilstandene indekseres efter deres position s i vektoren. Relationen mellem dette kvantetal og (n, l) kvantetallene er givet ved

$$l = \left\lfloor \frac{s-1}{\text{maxn}+1} \right\rfloor, \quad n = (s-1) \bmod (\text{maxn}+1). \quad (4.7)$$

4.3 Kvalitet af den numeriske løsning

Ved omsætningen til et numerisk problem introduceres nogle cut-offs, dels med hensyn til antallet af medtagne tilstande og dels med hensyn til diskretiseringen af den radiale akse. Givet en temperatur T , skal maxl og maxn vælges så stor, at alle energitilstande for hvilke Fermifaktoren er væsentligt forskellig fra nul medtages, dette afhænger af $\beta(E - \mu)$ og dermed antallet af partikler. I udregningerne til denne rapport er der medtaget tilstande til $\beta(E - \mu) \sim 10$, hvorved fermifaktoren $\frac{1}{1 + \exp(\beta(E - \mu))}$ er $\sim 10^{-5}$.

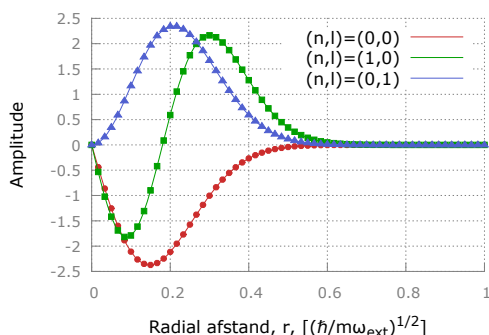
Bemærk at n -kvantetallet giver antallet af skæringspunkter med r -aksen, så antallet af gitterpunkter N_R skal vælges så stort at maxn -bølgefunktionernes oscillation er gengivet med tilstrækkeligt præcision.

For at undersøge kvaliteten af den numeriske løsning, er det fordelagtigt at sammenligne løsningerne med kendte resultater. THF ligningerne er analytisk løsbare såfremt exchange-leddet udelades, se afsnit 3.2, altså må den numeriske løsning reproducere disse tal. I første omgang slukkes dog for to-partikel vekselvirkningen.

En oplagt test af koden er hvorvidt den reproducerer den harmoniske oscillators løsninger, når der slukkes for to-partikel vekselvirkningen ved at vælge $\omega = 0$. Dette viser sig at være tilfældet.

4.3.1 Sammenligning med den analytiske løsning

I afsnit 3.2 er det vist at løsningen såfremt exchange vekselvirkningen negligeres, blot er den isotrope harmoniske oscillator med modificeret vinkelfrekvens $\omega^* = \sqrt{1 + N\omega^2}$ samt et temperaturafhængigt konstant bidrag $k(T)$ (3.21) til energierne.



(n, l)	$\epsilon_{nl}^{\text{numerisk}}$	$\epsilon_{nl}^{\text{analytisk}}$
0, 0	225,87	225,89
0, 1	271,90	271,91
1, 0	317,89	317,93
0, 2	317,92	317,93
0, 3	363,94	363,94
1, 1	363,94	363,94
2, 0	409,85	409,96

Figur 4 & Tabel 1: De numeriske data er opnået for $N = 120$ ved $T = 15$ og en to-partikelvekselvirkning med $\omega = 4,2$. Der er medtaget tilstande $\text{maxl} = 40$, $\text{maxn} = 40$ og akserne er beskrevet ved $N_R = 600$ punkter op til $\text{maxR} = 10$. De analytiske udtryk for bølgefunktioner og energierne er kendt jvf. afsnit 3.2.

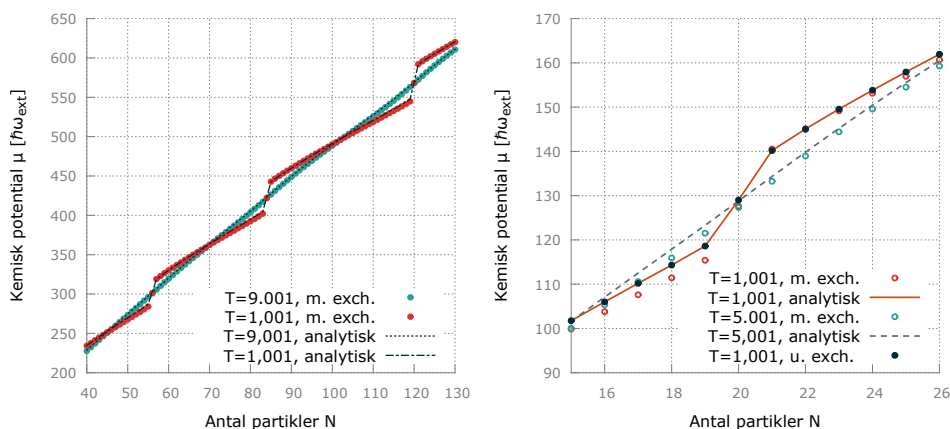
På figur 4 ses de analytiske udtryk (3.5) med ω^* optegnet sammen med punkterne fra den numeriske løsning, for $(n, l) = (0, 0)$, $(1, 0)$ samt $(0, 1)$. Af grafen fremstår en tydelig overensstemmelse mellem de numerisk fundne bølgefunktioner og de analytiske udtryk derfor. De analytiske energier er givet ved (3.20) og kan således udregnes. For $N = 120$ partikler med $\omega = 4,2$ og en temperatur på $T = 15$ findes $k(T) = 156,86$ og $\mu(T) = 568,79$ til sammenligning findes en $\mu_{\text{numerisk}}(T) = 568,77$. Afvigelsen mellem de opnåede numeriske og analytiske energier skyldes opløsningen af den radielle akse, thi sættes antallet af gitterpunkter op til $N_R = 1000$ og 'uendelig' ned til $\text{maxR} = 8$ passer både det kemiske potential og disse energier til anden decimal. Imidlertid tager så præcise udregninger alt for lang tid, specielt når exchange medtages og er derfor ikke udført. Mere præcise tal indenfor overskuelig tid vil kræve at funktionen helt eller delvist omskrives til kompileret kode.

5 Numeriske resultater

I indeværende afsnit præsenteres samt diskuteres de numeriske resultater, der er fundet ved den numeriske iterations algoritme beskrevet i afsnit 4. I første omgang diskuteres skaleffekter, hvorfra de magiske tal for den harmoniske oscillator observeres, hvilket har betydning for valget af antal partikler i de efterfølgende udregninger. I hele afsnit 5 er $N = 120$ partikler, på nær i afsnit 5.1, og to-partikel oscillatorens vinkel-frevens er valgt til $\omega = 4,2$ i enheder af den ydre harmoniske oscillatorfrekvens.

5.1 Middel antallet af partikler og det kemiske potential

Som det fremgår af figur 5 øges det kemiske potential μ med antallet af partikler. Når temperaturen er meget lav stiger μ bradt for bestemte antal partikler, for derefter at foretage en kontinuert stigning indtil næste antal partikler for hvilket dette indtræffer. Fra grafen t.h. i figur 5 ses, at den numerisk udregnede kurve uden exchange følger med kurven udregnet fra det analytiske udtryk (3.22).



Figur 5: Det kemiske potential $\mu(N)$ som funktion af antallet af partikler N er plottet for to lave temperature $T = 1,001$, $5,001$ og $9,001$, her udregnet ved den numeriske metode med exchange vekselvirkning og fra de analytiske udtryk, når der ses bort fra exchange. Yderligere viser grafen til højre det kemiske potential for $T = 1,001$ udregnet numerisk men uden exchange.

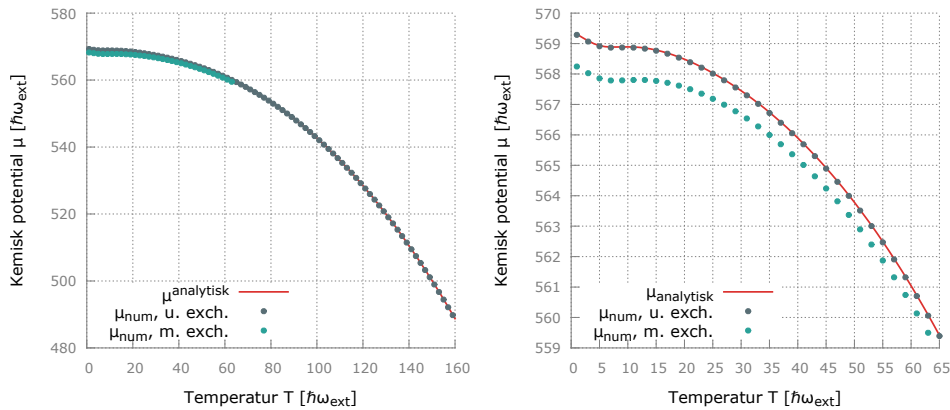
Diskontinuiteterne i $\mu(N)$ forstås som skaleffekter, thi for den isotrope harmoniske oscillator i 3 dimensioner, er energiniveauernes udartning $d(n) = \frac{1}{2}(n + 1)(n + 2)$, hvor $n = 2n_r + l$. De magiske tal for denne skalstruktur fås da ved at fylde energiniveauerne op til og med den N 'te skal: $\mathcal{M}_N = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2}(n + 1)(n + 2) =$

1, 4, 10, 20, 35, 56, 84, 120, \dots . Såfremt man har fyldt til og med den N 'te skal, må den næste partikel placeres i den $(N + 1)$ 'te skal, hvormed det kemiske potential øges væsentligt henover magiske tal. Ydermere passer \mathcal{M}_N med diskontinuitetspunkterne for graferne i figur 5. At det kemiske potential μ desuden stiger imellem magiske tal, og ikke bare er flad, skyldes at partiklernes indbyrdes vekselvirkning er medtaget i middel jvf. THF approksimationen. Negligeres exchangevekselvirkningen er skallerne blot givet ved (3.20), hvorved afstanden mellem skallerne er $\sqrt{1 + N\omega^2}$ og følgelig vokser med N .

At medtage exchange vekselvirkning synes ikke at ændre på ovenstående observationer i nogen væsentlig grad og når det kommer til skalstrukturen spiller exchange således ingen væsentlig rolle. Derimod er temperaturen essentiel, idet selv en relativt lille temperatur $T \sim 9$ ifht. $\sqrt{1 + 120 \cdot 4,2^2} \sim 46$ udjævner skaleffekterne for alle punkter under betragtning.

5.2 Det kemiske potentials temperaturafhængighed

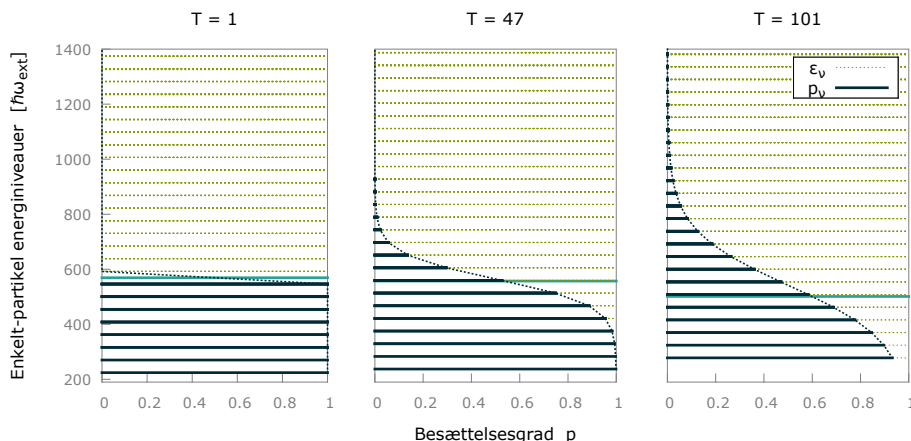
I figur 6 er det kemiske potential plottet for forskellige temperaturer. Det kemiske potential går stejlt nedad men over et kort interval fra meget lave temperature og til omkring ~ 5 , svarende til der hvor skaleffekter er udjævnet, og det stabiliseres en smule. Herfra falder μ efter en parabel-lignende form. At det kemiske potential falder med temperatur er forventeligt, idet højere temperatur betyder at der bliver plads for nye partikler i lavere energitilstande, dette ses på figur 7.



Figur 6: Det kemiske potential μ som funktion af temperatur, bestemt på tre måder. $\mu_{\text{analytisk}}$ er udregnet ved løsning af ligningerne (3.22) og (3.21). μ_{num} er beregnet med den numerisk iterative løsning fra afsnit 4 både med og uden exchange vekselvirkning.

Den numeriske udregnede kurve for det kemiske potential som funktion af temperaturen, når exchange vekselvirkningen negligeres, er i overensstemmelse med kurven fundet fra den analytiske løsning. Dette demonstrerer udregningernes nøjagtighed.

Idet exchange tages med i beregningerne afviger den numeriske løsning fra den analytiske med $|\mu_X^{\text{num}} - \mu_{\text{analytisk}}| \sim 1$ ved lave temperature $T \sim 0 - 20$. Forskellen udgør således kun 0,2% og mindskes yderligere ved stigende temperatur. Som det fremgår af grafen til venstre i figur 6 er exchange vekselvirkningen stort set ubetydelig for helhedsindtrykket.



Figur 7: Den termiske besætningsgrad $p_\nu \equiv p(\varepsilon_\nu)$ af enkelt-partikel energitilstande ε_ν fundet fra den numeriske løsning.

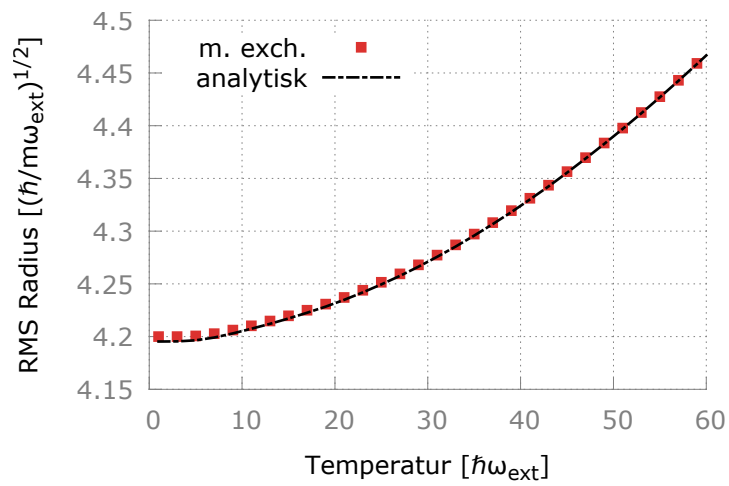
5.3 Systemets størrelse som funktion af temperaturen

Som mål for systemets udstrækning benyttes RMS radius $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$. Fra den numeriske løsning regnes RMS radius ved at integrere den radiale tæthed $\rho(r)$ med r^2 . Dette er gjort for temperature $T = 1, \dots, 59$ med og uden exchange vekselvirkningen – resultaterne er vist i figur 8. Når exchange vekselvirkningen medtages bliver r_{RMS} en smule større for lave temperature, men nærmer sig resultatet uden exchange for voksende temperatur.

For både det kemiske potential (figur 6) og RMS radius (figur 8) observeres det, at ses der bort fra exchange vekselvirkningen afviger tallene med $\sim 0,2\%$, samt at betydningen af exchange vekselvirkningen mindskes med øget temperatur. At exchange vekselvirkningen mindskes ved højere temperatur kan forstås fra udtrykket (2.64), der giver exchange vekselvirkningen som en sum af bidrag på formen

$$(2\lambda + 1)p_{\nu\lambda}u_{\nu\lambda} \sum_k \begin{pmatrix} \lambda & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int dr' u'_{\nu\lambda} R_k u'_{nl}. \quad (5.1)$$

Integralet i (5.1) afhænger af overlappet mellem tilstandene $u_{\nu\lambda}$ og u_{nl} . For højere temperatur eksiteres højere (ν, λ) -tilstande, der har et mindre overlap med (n, l) end tilstande tættere på (n, l) . Foruden er $k = 0, 1$ for den harmoniske oscillator jvf. formel (3.15). For $k = 1$ bliver Wigner-3j symbolet nul på nær når $\lambda \in \{|l-1|, \dots, l+1\}$.



Figur 8: RMS radius af gassen for forskellige temperature, er udregnet fra ligning (3.23). Uden exchange passer de numeriske udregninger med den analytiske kurve og er derfor ikke gengivet i grafen.

6 Afslutning

I projektet er der arbejdet med den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation samt anvendelsen af approksimationen på et simpelt system: En gas af harmonisk vekselvirkende fermioner i en harmonisk fælde. I det følgende konkluderes på de opnåede resultater og mulige udvidelser diskuteres.

Den temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation er motiveret, defineret i det grandkanoniske ensemble og THF ligningerne er udledt. I modsætning til litteraturen [1–3, 5] er THF ligningerne (2.45) her udledt i koordinatrumrepræsentationen og formen af det statistiske kvantemekaniske ensemble givet ved tæthedsoperatoren (2.12), er motiveret på baggrund af Hartree-Fock approksimationen som den bedste uafhængige partikel model. Ved yderligere at antage centralfeltapproksimationen er den radielle temperaturafhængige Hartree-Fock approksimation opnået (2.62).

For en harmonisk vekselvirkende Fermi gas i en harmonisk fælde er THF ligningerne løst analytisk, såfremt der ses bort fra exchangeleddet. Løsningerne bliver harmonisk oscillator bølgefunktioner for enkelt-partikel tilstandene (3.5) og enkelt-partikel energierne er givet ved ligning (3.20), altså harmonisk oscillator energier forskubbet med et temperaturafhængigt bidrag $k(T)$, der er den gennemsnitlige potentielle energi i 2-partikel oscillatoren $\frac{1}{2}m\omega^2\langle r^2 \rangle$. Fra den analytiske løsning uden exchange er $\mu(T)$ og $k(T)$ (figur 1) samt r_{RMS} (figur 2) udregnet.

For at undersøge THF approksimationen for det betragtede system yderligere, og herunder undersøge gyldigheden af antagelse om exchange vekselvirkningens neglige effekt, er der udarbejdet en OCTAVE-funktion der implementerer en numerisk iterativ løsningsmetode. I overblik er metoden gengivet i figur 3, der er en simpel udvidelse af standard metoden til numerisk at løse Hartree-Fock ligningerne e.g. for kerner [12] eller atomer [9]. Det er demonstreret af koden virker efter hensigten, i hvert fald når der ses bort fra exchangeleddet, og dermed vil tid alene være nok til at producere mere præcise tal. At medtage exchange vekselvirkningen er imidlertid ganske tidskrævende, idet implementeringen af FOR-løkker i OCTAVE er notorisk langsom. En mere farbar vej vil være helt eller delvist at genskrive koden i et kompileret sprog så som C++.

Der er produceret numeriske resultater for $\omega = 4,2$. Numerisk er det kemiske potentials afhængighed af antallet af partikler undersøgt for forskellige temperature både med og uden exchange vekselvirkning. Skalstrukturen for den harmoniske oscillator overlever medregningen af exchange vekselvirkningen, i hvert fald op til og med 120. Temperaturen udviser imidlertid skaleffekterne ganske hurtigt $T \sim 5 - 10 \frac{\hbar\omega_{\text{ext}}}{k_{\text{B}}}$. For $N = 120$ partikler er det kemiske potential som funktion af temperaturen udregnet med/uden exchange (se figur 6) og RMS radius (se figur 8). Exchange vekselvirkningen findes at have en lille betydning ($\sim 0,2\%$ afvigelse) for små temperature men effekter forsvinder for højere temperatur. Alt i alt er det fundet at systemet stort set er analytisk løsbart, idet exchange vekselvirkningen har forsvindende effekt.

Det formodes at en Fermi gas med 2-partikel oscillator er et simpelt system, dels fordi systemet uden exchange er analytisk løsbart og fordi Legendreekspansionen af potentialet kun indeholder 2 koefficienter R_k . Dette betyder at temperaturen hurtigt får flyttet partikler så langt fra hinanden, at Wigner-3j symbolet effektivt dræber exchange vekselvirkningen mellem dem. Af samme grund ville det være interessant at forsøge med et andet potential, e.g. gaussisk $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = V_0 e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2/a^2}$. Computertekniske komplikation har betydet, at der ikke været tid til sådanne udregninger.

Litteratur

- [1] M. Brack, P. Quentin, *The Strutinsky Method and its foundation from the Hartree-Fock-Bogoliubov approximation at finite temperature*, Nuclear Physics A361, 1981.
- [2] N. D. Mermin, *Stability of the Thermal Hartree-Fock Approximation*, Annals of Physics: 21, 99-121, 1963.
- [3] J. Sokoloff, *Some Consequences of the Thermal Hartree-Fock Approximation at Zero Temperature*, Annals of Physics: 45, 186-190, 1967.
- [4] T. Sjöström, F. E. Harris, S. B. Trickey, *Temperature-dependent behavior of confined many-electron systems in the Hartree-Fock approximation*, Physical Review B 85, 045125, 2012.
- [5] J. des Cloizeaux, *Approximation de Hartree-Fock et Approximation de Phase Aléatoire à Température Finie*, Problème à N Corps - Many-Body Physics, Proceedings Annuals Les Houches, 1967.
- [6] P. J. Siemens & A. S. Jensen, *Elements of Nuclei, Many-Body Physics with the Strong Interaction*, Westview Press, 1994.
- [7] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2. udg., Pearson Prentice Hall, 2005.
- [8] J. J. Sakurai, J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 2. udg., Addison-Wesley, 2011.
- [9] B. H. Bransden & C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, 2. udg., Pearson Prentice Hall, 2003.
- [10] F. Mandl, *Statistical Physics*, 2. udg., Wiley, 2010.
- [11] M. Plischke, B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, 3. udg., World Scientific, 2007.
- [12] K. Langanke, J. A. Maruhn, S. E. Koonin, *Computational Nuclear Physics 1: Nuclear Structure*, Springer-Verlag, 1991.
- [13] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 10. print, 1972.

Bilag

A Forventningsværdi af en- og to-partikels operatorer for en HFS tilstand

I det følgende udregnes forventningsværdien af Hamiltonoperatoren (2.2) i en HFS-tilstand. Udregningerne deles i to, først udregnes bidraget fra enkelt-partikel operatorleddet $\langle \sum_i \hat{h}_i \rangle$ og dernæst bidraget fra to-partikel vekselvirkningen $\langle \sum_{i < j} V_{i,j} \rangle$.

HFS tilstanden er det antisymmetriserede produkt

$$\Psi_{\text{HFS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} (-1)^\sigma \prod_{j=1}^N \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) \quad (\text{A.1})$$

hvor S_N betegner mængden af permutationer af $1, \dots, N$, $(-1)^\sigma$ betegner fortegnet, eller pariteten, af permutationen og ϕ er enkelt-partikel bølgefunktioner.

Forventningsværdien af en en-partikel operator

I det følgende betragter vi en mere general situation end blot den kinetiske energi af samlingen af N identiske partikler i en HFS-tilstand.

Betragt forventningsværdien af en operator af formen $\sum_i \hat{h}_i$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{HFS}} | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i | \Psi_{\text{HFS}} \rangle &= \int d^{3N} \mathbf{r} \left(\Psi_{\text{HFS}}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi_{\text{HFS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right) \\ &= \frac{1}{N!} \int \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma+\sigma'} \prod_{j=1}^N \phi_j^*(\mathbf{r}_{\sigma'(j)}) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \prod_{j=1}^N \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N!} \int \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma+\sigma'} \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \phi_j^*(\mathbf{r}_{\sigma'(j)}) \hat{h}_i \prod_{j=1}^N \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) d^{3N} \mathbf{r} \end{aligned}$$

Da både σ og σ' er permutationer af tallene $1, \dots, N$ findes der k og k' således at $\sigma(k) = \sigma'(k') = i$ og vi kan da omskrive forrige udtryk til

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \int \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma+\sigma'} \sum_{i=1}^N \phi_{k'}^*(\mathbf{r}_i) \hat{h}_i \phi_k(\mathbf{r}_i) \phi_k^*(\mathbf{r}_{\sigma'(k)}) \phi_{k'}(\mathbf{r}_{\sigma(k')}) \prod_{j \neq k, k'}^N \phi_j^*(\mathbf{r}_{\sigma'(j)}) \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma+\sigma'} \sum_{i=1}^N \int \phi_{k'}^*(\mathbf{r}_i) \hat{h}_i \phi_k(\mathbf{r}_i) d^3 \mathbf{r}_i \int \phi_k^*(\mathbf{r}_{\sigma'(k)}) \phi_{k'}(\mathbf{r}_{\sigma(k')}) \prod_{j \neq k, k'}^N \phi_j^*(\mathbf{r}_{\sigma'(j)}) \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) d^{3(N-1)} \mathbf{r} \end{aligned}$$

Idet produktet under det sidste integraltegn numereres ved indekset for deres \mathbf{r} -argument kan det sidste integral omskrives til et produkt af Kroneckerdeltaer

$$\begin{aligned}
& \int \phi_k^*(\mathbf{r}_{\sigma'(k)}) \phi_{k'}(\mathbf{r}_{\sigma(k')}) \prod_{j \neq k, k'}^N \phi_j^*(\mathbf{r}_{\sigma'(j)}) \phi_j(\mathbf{r}_{\sigma(j)}) d^{3(N-1)} \mathbf{r} \\
&= \int \prod_{j \neq i}^N \phi_{\sigma'^{-1}(j)}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\sigma^{-1}(j)}(\mathbf{r}_j) d^{3(N-1)} \mathbf{r} \\
&= \prod_{j \neq i}^N \int \phi_{\sigma'^{-1}(j)}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\sigma^{-1}(j)}(\mathbf{r}_j) d^3 \mathbf{r} \\
&= \prod_{j \neq i}^N \delta_{\sigma'^{-1}(j), \sigma^{-1}(j)} = \begin{cases} 1 & \text{hvis } \sigma = \sigma' \\ 0 & \text{ellers} \end{cases}
\end{aligned}$$

Hvor det sidste lighedstegn følger da produktet er 1 hvis $\sigma^{-1}(j) = \sigma'^{-1}(j)$ for alle $j \neq i$ og 0 ellers, da bølgefunktionerne er ortonormale. Hvis permutationerne¹ stemmer overens på alle p n r et element må de være identiske $\sigma^{-1} = \sigma'^{-1}$. Følgelig er altså $\sigma' = \sigma$ netop n r produktet er 1

Følgelig kan summerne udregnes og forventningsværdien skrives

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{\text{HFS}} | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i | \Psi_{\text{HFS}} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} ((-1)^{\sigma})^2 \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h}_i \phi_i(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \\
&= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{h}_i \phi_i(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \tag{A.2}
\end{aligned}$$

Forventningsværdien af en to-partikel operator

Betragt forventningsværdien af en to-partikel operator, i.e. en operator der virker p  to partiklers tilstand. Ved inds ttelse af udtrykket for en HFS tilstand (A.1) f s umiddelbart at

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{\text{HFS}} | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_{ij}) | \Psi_{\text{HFS}} \rangle &= \frac{1}{2N!} \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma + \sigma'} \int \prod_{k=1}^N \phi_k^*(\mathbf{r}_{\sigma'(k)}) \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_{ij}) \prod_{k=1}^N \phi_k(\mathbf{r}_{\sigma(k)}) d^{3N} \mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2N!} \sum_{\sigma, \sigma'} (-1)^{\sigma + \sigma'} \sum_{i \neq j} \int \phi_{\sigma'^{-1}(i)}^*(\mathbf{r}_i) \phi_{\sigma'^{-1}(j)}^*(\mathbf{r}_j) V(\mathbf{r}_{ij}) \phi_{\sigma^{-1}(i)}(\mathbf{r}_i) \phi_{\sigma^{-1}(j)}(\mathbf{r}_j) d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{r}_j \\
&\quad \cdot \int \prod_{k \neq i, j}^N \phi_{\sigma'^{-1}(k)}^*(\mathbf{r}_k) \phi_{\sigma^{-1}(k)}(\mathbf{r}_k) d^3 \mathbf{r}_k.
\end{aligned}$$

¹Den inverse af en permutation er en permutation.

Den sidste faktor kan skrives som et produkt af overlap mellem bølgefunktionerne $\phi_{\sigma'-1(k)}$ og $\phi_{\sigma-1(k)}$ ved

$$\prod_{k \neq i, j}^N \int \phi_{\sigma'-1(k)}^*(\mathbf{r}) \phi_{\sigma-1(k)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & \text{hvis } \sigma'(k) = \sigma(k) \text{ for } k \in \{1, \dots, N\} \setminus \{i, j\}, \\ 0 & \text{ellers} \end{cases},$$

idet bølgefunktionerne ϕ antages ortonormale.

I summen over permutationer σ' er der således kun to muligheder for et ikke trivielt bidrag. Givet en permutation $\sigma \in S_N$, findes der netop to permutationer der opfylder at $\sigma'(k) = \sigma(k)$ for $k \in \{1, \dots, N\} \setminus \{i, j\}$, nemlig at $\sigma' = \sigma$ eller at deres værdier på i og j er ombyttede: $\sigma'(i) = \sigma(j)$ og $\sigma'(j) = \sigma(i)$.

Udtrykket for forventningsværdien reducerer da til

$$\frac{1}{2N!} \sum_{\sigma} \int \sum_{i \neq j} \left(\phi_{\sigma-1(i)}^*(\mathbf{r}') \phi_{\sigma-1(j)}^*(\mathbf{r}) \phi_{\sigma-1(i)}(\mathbf{r}') \phi_{\sigma-1(j)}(\mathbf{r}) - \phi_{\sigma-1(j)}^*(\mathbf{r}') \phi_{\sigma-1(i)}^*(\mathbf{r}) \phi_{\sigma-1(i)}(\mathbf{r}') \phi_{\sigma-1(j)}(\mathbf{r}) \right) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}.$$

Der benyttes notationen: $\sum_{i \neq j} \sim \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N$. Minus-tegnet mellem de to bidrag betyder, at vi blot kan lade begge summer løbe over alle mulige $i, j = 1, \dots, N$, derved bliver permutationerne overflødige idet leddene blot kan omarrangeres til

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2N!} \sum_{\sigma} \sum_{i, j=1}^N \int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) - \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}. \\ & = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^N \int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) - \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Altså bliver forventningsværdien af to-partikel vekselvirkningsoperatoren

$$\langle \Psi_{\text{HFS}} | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_{ij}) | \Psi_{\text{HFS}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^N (D_{ij} - X_{ij}), \quad (\text{A.3})$$

hvor D_{ij} , givet ved ligning (A.4), kaldes den direkte vekselvirkning

$$D_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}') \left(\int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\phi_j(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \right) \phi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (\text{A.4})$$

og giver et bidrag til den samlede energien af formen; forventningsværdien i en tilstand ϕ_i af en gennemsnitsvekselvirkning med en fordeling, der er givet ved sandsynlighedstætheden for en partikel i tilstanden ϕ_j .

Og X_{ij} , givet ved ligning (A.5), kaldes udvekslingsvekselvirkningen

$$X_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{A.5})$$

Denne udvekslingseffekt tillader ikke nogen umiddelbar fortolkning af samme karakter som den direkte vekselvirkning og oprinder fra det faktum at HFS tilstanden (A.1), som en fysisk mulig tilstand for identiske fermioner, er antisymmetrisk under ombytning af partikler.

B Udregning af variationen af $D_{\alpha\beta}$ og $X_{\alpha\beta}$ mht. ϕ_ν

Udtrykke for den direkte $D_{\alpha\beta}$ og exchange $X_{\alpha\beta}$ vekselvirkningsenergi er jvf. bilag A givet ved

$$D_{\alpha\beta} = \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi_\alpha^*(\mathbf{r})\phi_\beta^*(\mathbf{r}')\phi_\alpha(\mathbf{r})\phi_\beta(\mathbf{r}'),$$

$$X_{\alpha\beta} = \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi_\alpha^*(\mathbf{r})\phi_\beta^*(\mathbf{r}')\phi_\alpha(\mathbf{r}')\phi_\beta(\mathbf{r}).$$

Hvorved den funktional afledede med hensyn til bølgefunktionerne er

$$\frac{\delta D_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} \int d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2)$$

Produktet af bølgefunktioner giver da

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} (\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)) &= \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \frac{\delta\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} + \frac{\delta\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \\ &= \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\delta_{\beta\nu}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) + \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\delta_{\alpha\nu}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Således bliver den funktionalafledede af $D_{\alpha\beta}$ mht ϕ_ν^* :

$$\begin{aligned} \frac{\delta D_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} &= \int d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\delta_{\beta\nu}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) \\ &\quad + \int d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\delta_{\alpha\nu}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) \\ &= \delta_{\beta\nu}\phi_\beta(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \\ &\quad + \delta_{\alpha\nu}\phi_\alpha(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\phi_\beta(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

For exchangeleddet $X_{\alpha\beta}$ fås

$$\begin{aligned} \frac{\delta X_{\alpha\beta}}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta\phi_\nu^*(\mathbf{r})} \int d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\beta(\mathbf{r}_1) \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\delta_{\beta\nu}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) + \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\delta_{\alpha\nu}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}))\phi_\alpha(\mathbf{r}_2)\phi_\beta(\mathbf{r}_1) \\ &= \phi_\alpha(\mathbf{r})\delta_{\beta\nu} \int d^3\mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})\phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1)\phi_\beta(\mathbf{r}_1) + \phi_\beta(\mathbf{r})\delta_{\alpha\nu} \int d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)\phi_\beta^*(\mathbf{r}_2)\phi_\alpha(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Summeres ovenstående udtryk for $X_{\alpha\beta}$ og $D_{\alpha\beta}$ med $p_\alpha p_\beta$ over α, β fås

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \frac{\delta D_{\alpha\beta}}{\delta \phi_\nu^*} &= \sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \delta_{\beta\nu} \phi_\beta(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \\
&+ \sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \delta_{\alpha\nu} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \phi_\beta(\mathbf{r}_2) \\
&= p_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) \sum_\alpha p_\alpha \int d^3 \mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \\
&+ p_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) \sum_\beta p_\beta \int d^3 \mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \phi_\beta(\mathbf{r}_2) \\
&= 2p_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) \sum_\alpha p_\alpha \int d^3 \mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\alpha^*(\mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}') \\
&= 2p_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}) V_D(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \frac{\delta X_{\alpha\beta}}{\delta \phi_\nu^*} &= \sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \phi_\alpha(\mathbf{r}) \delta_{\beta\nu} \int d^3 \mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \phi_\beta(\mathbf{r}_1) \\
&+ \sum_{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta \phi_\beta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\nu} \int d^3 \mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \phi_\alpha(\mathbf{r}_2) \\
&= \sum_\alpha p_\alpha p_\nu \phi_\alpha(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}_1 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&+ \sum_\beta p_\nu p_\beta \phi_\beta(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}_2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \phi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \phi_\nu(\mathbf{r}_2) \\
&= 2p_\nu \sum_\alpha p_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\alpha^*(\mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}') \\
&= 2p_\nu \int d^3 \mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_\nu(\mathbf{r}')
\end{aligned}$$

C Løsning af den kvantemekaniske isotrope harmoniske oscillator

Hamiltonoperatoren for den isotrope harmoniske oscillator er givet ved

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \quad (\text{C.1})$$

Den tidsuafhængige Schrödingerligning, $H\psi = E\psi$, er separabel så energien er bare summen af tre dekomblede oscillatorer $E = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega$ hvor $N = \sum_{i \in \{x,y,z\}} n_i$. Imidlertid ønskes udtrykket i sfæriske koordinater, hvor bølgefunktionerne er karakteriserede ved kvantetallene (n, l, m) . Vinkeldelen er de sfæriske harmoniske funktioner, og det eneste der skal bestemmes er radialdelen.

Radialligningen bliver

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \right] u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r) \quad (\text{C.2})$$

indføres nu enhedsløse parametre for radialkoordinaten og energien ved

$$\rho = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r, \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad (\text{C.3})$$

kan den afledede mht. r omskrives til ρ ved kædereglen

$$\frac{d}{d\rho} = \frac{dr}{d\rho} \frac{d}{dr} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dr}. \quad (\text{C.4})$$

Den anden afledede bliver således

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\rho^2}. \quad (\text{C.5})$$

Følgelig tager radialligningen formen

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \rho^2 - 2\lambda \right] u(\rho) = 0. \quad (\text{C.6})$$

For at tage den asymptotiske adfærd ud af ligningen defineres $u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} f(\rho)$, hvormed haves en ligning for f givet ved

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + 2 \left(\frac{l+1}{\rho} - \rho \right) \frac{df}{d\rho} + (2\lambda - (2l+3)) f = 0. \quad (\text{C.7})$$

Skiftes endnu engang variabel til $x = \rho^2$ og skrives $\tilde{f}(x) = f(\sqrt{x})$ fås differential-ligningen

$$x \frac{d^2 \tilde{f}}{dx^2} + \left(\left(l + \frac{1}{2} \right) + 1 - x \right) \frac{d\tilde{f}}{dx} + \frac{1}{2} \left(\lambda - l - \frac{3}{2} \right) \tilde{f} = 0 \quad (\text{C.8})$$

Dette er den generaliserede Laguerre ligning, der har løsninger $L_k^{l+\frac{1}{2}}(x)$ for $k = \frac{1}{2}(\lambda - l - \frac{3}{2})$, hvor $k = 0, 1, \dots$ [13, 22.6.15]. Følgelig er de mulige energiniveauer

$$E_{kl} = \left(2k + l + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega \quad (\text{C.9})$$

Løsningerne er $f(\sqrt{x}) = L_k^{l+\frac{1}{2}}(x)$, så

$$u_{nl}(\rho) \propto \rho^{l+1} e^{-\rho^2/2} L_k^{l+\frac{1}{2}}(\rho^2) \quad (\text{C.10})$$

Normeringsfaktoren kan bestemmes idet vi ønsker at $\int dr u_{nl}^2 = 1$. Her kan ortogonalitetsrelationen for de generaliserede Laguerre polynomier udnyttes [13, 22.2.12] efter et skift af integrationsvariabel $x = \rho^2$, hermed fås at

$$N_{nl}^2 = \left(\int dr (\rho^2)^{l+1} e^{-\rho^2} \left[L_k^{l+\frac{1}{2}}(\rho^2) \right]^2 \right)^{-1} = \frac{2\gamma^{\frac{1}{2}} k!}{\Gamma(k + l + \frac{3}{2})}. \quad (\text{C.11})$$

D Octave funktion til numerisk løsning

Dette bilag indeholder OCTAVE koden til min implementering af en iterativ selvkonsistent løsningsstrategi for RTHF ligningerne. Den interesserede læser kan finde alt den benyttede kode på <http://owww.phys.au.dk/~kev/thf> eller skrive en forespørgsel om udlevering til kev@phys.au.dk.

Kode D.1: octave script.

```
1  ## Author: Kasper E. Vardinghus (kev@phys.au.dk)
2  ## Keywords: physics, Hartree-Fock, Quantum Statistical Mechanics
3  ## Octave version: 3.6.4
4
5  ## usage: rthf_solve(TEMP, N, COEFR, VEXT, EXCH)
6  ##
7  ## Iteratively solves the temperature-dependent Hartree-Fock equations
8  ## in the central field approximation. The statistical ensemble is
9  ## defined given the temperature TEMP, and the grand canonical
10 ## mean number of particles N. The physical setup is defined by
11 ## the 2-body interaction, given by coefficients COEFR
12 ## of its expansion as Legendre polynomials
13 ## and the external potential in which they move VEXT, It is possible
14 ## to run the calculations w/w.o. exchange interaction by setting EXCH
15 ## which can be with "exch" (default) or without "uexch"
16
17 function rthf_solve(Temperature, nParticles, coefR, Vext, exch = "exch")
18
19     ## settings
20     nGridpoints = 600;
21     maxRadius = 10;
22     maxIterations = 150;
23     err_abs = .001; # convergence critia
24     err_rel = .001; # |new-old| < abs+rel*|new|
25     maxl = 40;
26     maxn = 40;
27     maxk = 1;
28
29     ## -----
30
31     ## convenient definitions
32     betaTemp = 1/Temperature;
33     nStates = (maxl+1)*(maxn+1); # maxn+1 states for each l=0,..,maxl
34
35     ## construct radial grid
36     deltaR = maxRadius/nGridpoints;
37     R = deltaR*(0:l:nGridpoints);
38
39     ## set second derivative matrix
40     D2 = zeros(nGridpoints);
41     ## central 5-point precision for almost all points
42     for i=3:(nGridpoints-2)
```

```

43     D2(i,i-2)=-1/12; D2(i,i-1)=4/3;
44     D2(i,i)=-5/2;
45     D2(i,i+1)=4/3; D2(i,i+2)=-1/12;
46     endfor
47     ## the first two and last two points are special
48     ## central 3-point finite difference
49     D2(1,1)=-2; D2(1,2)=1;
50     D2(2,2)=-2; D2(2,1)=1; D2(2,3)=1;
51     D2(end-1,end-1)=-2; D2(end-1,end)=1; D2(end-1,end-2)=1;
52     ## backward 4-point finite difference
53     D2(end,end)=2; D2(end,end-1)=-5;
54     D2(end,end-2)=4; D2(end,end-3)=-1;
55     D2/=deltaR^2;
56
57     ## calculate external potential matrix
58     Vext_mtx = diag(Vext(R(2:end)));
59
60     R2inv_mtx = diag(1./R(2:end).^2);
61     L = zeros(1,nStates);
62     for l=0:maxl
63         L((maxn+1)*l+1:(maxn+1)*(l+1)) = (2*l+1)*ones(1,maxn+1);
64     endfor
65
66     ## allocate memory for Vdir, wavefcts, energies, etc...
67     Vdir_mtx = zeros(nGridpoints);
68     Vexc_mtx = zeros(nGridpoints);
69     fock_mtx = zeros(nGridpoints);
70     wavefcts = zeros(nGridpoints+1,nStates);
71     energies = zeros(1,nStates);
72     fermifct = zeros(1,nStates);
73     new_mu = 0;
74
75     ## -----
76
77     iteration = 0;
78     do
79         old_mu = new_mu;
80
81         ## calculation of the direct interaction matrix
82         [R1,R2] = meshgrid(R(2:end));
83         Vdir_mtx = diag(sum((coefR(0,R1,R2)*wavefcts(2:end,:).^2\
84             *deltaR)*diag(L.*fermifct), 2));
85
86         ## solves the equation for each L upto MAXL and
87         ## saves the MAXN smallest eigenvalues and -vectors
88         ## in packaging scheme:
89         ##     <----- l = 0 -----> <--- l = 1 ---> ...
90         ##     [ n = 1, n = 2, ... ,n = maxn, n = 1, n = 2, ... ]
91         for l=0:maxl
92             ## calculation of the exchange interaction matrix
93             Vexc_mtx*=0;
94             if (strcmp(exch,"exch")) # if the exchange option is chosen (default)
95         for s=1:nStates
96             for k=0:maxk
97                 Ls = 2*floor((s-1)/(maxn+1))+1;
98                 Vexc_mtx = Vexc_mtx + Ls*fermifct(s)*wigner3j((Ls-1)/2,k,1)^2\
99                 *deltaR*coefR(k,R1,R2).*(wavefcts(2:end,s)*wavefcts(2:end,s)');
100             endfor
101         endfor
102         endif
103
104         ## formation of the fock matrix

```

```

105     fock_mtx = -D2/2+1*(1+1)/2*R2inv_mtx+Vext_mtx+Vdir_mtx-Vexc_mtx;
106     ## sorts the eigenvalues smallest to largest by flipping
107
108     [tmp_vect,tmp_eig] = eig(fock_mtx);
109     ns = (maxn+1)*1+1:(maxn+1)*(1+1);
110     [tmp_sorted_eig, id] = sort(diag(tmp_eig));
111     tmp_vect=tmp_vect(:,id);
112     energies(ns) = real(tmp_sorted_eig(1:maxn+1));
113     wavefcts(2:nGridpoints+1,ns) = tmp_vect(:,1:maxn+1);
114     endfor
115
116     ## normalisation of wavefcts
117     wavefcts = wavefcts*diag(1./sqrt(sum(wavefcts.^2*deltaR)));
118     ## calculation of chemical potential MU &
119     ## fermi probability factors FERMIFCT
120
121     new_mu = fzero(@(x) sum(L.*1./(1+exp(betaTemp*(energies-x)))) \
122     -nParticles,[-1000000000,1000000000]);
123     fermifct = 1./(1+exp(betaTemp*(energies-new_mu)));
124
125     until( (++iteration==maxIterations) \
126     || (abs(new_mu-old_mu)<(err_abs+err_rel*abs(new_mu))) );
127
128
129     if (iteration==maxIterations&&abs(new_mu-old_mu)>=convCrit)
130         printf("Warning: Iteration has not converged\n");
131     endif
132
133     ## -----
134
135     ## rapport the findings in the format used by gnuplot
136
137     endfunction

```