



北京大学

PEKING UNIVERSITY

# Hartree-Fock方法

汇报人 林沛晗

# 目录

## CONTENTS

- 1 HF方法计算原理
- 2 HF方法在凝聚态中应用
- 3 HF方法局限性和改进

\*以下将Hartree-Fock简称HF

# PART 1

---

# HF方法计算原理

## 1.1 HF方法的历史发展

- 1926年，薛定谔提出了薛定谔方程。多电子的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r_1 \dots r_N)}{\partial t} = \left( \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(r_i) \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \psi(r_1 \dots r_N)$$

- 最难处理的是第二项库伦相互作用。
- 1927年，Hartree提出了将多电子薛定谔方程化为单电子方程的一种方法。
- 从半经典角度，每一个电子都在其他电子库伦势场中运动。假设多电子波函数可以分解为  $\psi(r_1 \dots r_N) = \psi_1(r_1) \dots \psi_N(r_N)$ ，那么单个电子的势能为

$$V_i(r_i) = V_{\text{ext}}(r_i) + \sum_j \int dr_j \frac{e^2 |\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|}$$

## 1.1 HF方法的历史发展

- 单电子的波函数由单电子薛定谔方程决定：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right) \psi_i(r_i) = E_i \psi_i(r_i)$$

- 这就是所谓自洽场（Self Consistent Field, SCF），每个电子波函数由其他电子的库伦势能决定，而库伦势能又由每个电子的波函数决定。

## 1.2 HF方程推导

- 1930年, Slater和Fock指出Hartree没有考虑波函数交换反对称。
- 多电子在**不考虑相互作用**时的波函数为Slater行列式:

$$\psi(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

- Fock将Slater行列式作为多电子试探解, 变分法得到**基态**:

$$\delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0$$

- 设  $H = \sum_i H(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j)$ , 则能量泛函

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_i \int dr \psi_i^*(r) H(r) \psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j^*(r') V(r, r') \psi_i(r) \psi_j(r')$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j^*(r') V(r, r') \psi_j(r) \psi_i(r')$$

## 1.2 HF方程推导

变分法:  $\delta(E[\psi] - \sum_i \epsilon_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle) = 0$ :

$$\sum_i \int dr \cdot \delta\psi_i^*(r) H(r) \psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint dr dr' \cdot (\delta\psi_i^*(r) \psi_j^*(r') + \delta\psi_j^*(r') \psi_i^*(r)) V(r, r') \psi_i(r) \psi_j(r') \\ - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint dr dr' (\delta\psi_i^*(r) \psi_j^*(r') + \delta\psi_j^*(r') \psi_i^*(r)) V(r, r') \psi_j(r) \psi_i(r') - \sum_i \epsilon_i \int dr \cdot \delta\psi_i^*(r) \psi_i(r) + h.c. = 0$$

HF自洽场方程为

$$H(r) \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' |\psi_j(r')|^2 V(r, r') \psi_i(r) - \sum_{j \neq i} \int dr' \psi_j^*(r') V(r, r') \psi_i(r') \psi_j(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

- 第一项为单电子哈密顿量
- 第二项为Hartree项, 即其他电子的有效相互作用
- 第三项为Fock项, 是交换相互作用 (exchange energy) 。

## 1.2 HF方程推导

- HF方程可以写作

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) \right) \psi_i(r) - \overset{\text{非定域项}}{\int dr' V_F(r, r') \psi_i(r')} = \epsilon_i \psi_i(r)$$

$$\rho(r, r') = \sum_j \psi_j^*(r') \psi_j(r)$$

$$V_H(r) = \int dr' V(r, r') \rho(r', r')$$

$$V_F(r, r') = V(r, r') \rho(r, r')$$

- $V_H$ 和 $V_F$ 均依赖于 $\psi(r)$ , 所以是**自洽场**。



## 1.3 HF实际计算 (化学)

HF在量子化学中用于多电子原子/分子体系的基态能量计算。

1. HF方程中 $\rho$ 是由 $\psi_i(r)$ 决定的,  $i = 1 \dots N$ 取遍所有粒子。
  - 计算中选取 $n$ 个基组波函数 $\chi_\mu$ 以展开单电子的波函数。
  - 对于原子分子体系, 基函数可以选取为原子轨道波函数 (STO-nG .etc) 。
2. HF方程是在实空间的本征值问题, 而计算机更适合计算矩阵本征值。
  - 取试探波函数 $\phi = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu$ , 能量泛函可以写作 $E = \sum_i f_i + \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})$

$$f_i = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int dr \chi_\mu^*(r) h(r) \chi_\nu(r)$$
$$J_{ij} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu i}^* c_{\lambda j} c_{\sigma j} \iint dr dr' \chi_\mu^*(r) \chi_\nu^*(r) V(r, r') \chi_\lambda(r') \chi_\sigma(r')$$
$$K_{ij} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu i}^* c_{\lambda j} c_{\sigma j} \iint dr dr' \chi_\mu^*(r) \chi_\sigma^*(r) V(r, r') \chi_\lambda(r') \chi_\nu(r')$$

## 1.3 HF实际计算 (化学)

计算过程:

1. 对 $c_{\mu i}$ 使用变分法, 可以得到矩阵形式的Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0$$

其中 $F_{\mu\nu} = \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} [(\langle \mu\nu | V | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | V | \lambda\nu \rangle) \sum_{j \in \text{occ}} c_{\sigma j} c_{\lambda j}^*]$ ,  $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$

2. 迭代求解HFR方程 (矩阵形式 $Fc = Sc\epsilon$ ) 。

1. 选择初始 $c$ 矩阵, 构建 $F$ 矩阵
2. 求解HFR方程, 得到新的 $c$ 和 $\epsilon$
3. 计算新的 $F$ 矩阵并检查其收敛性, 直到误差小于要求。

## 1.4 HF的二次量子化形式

在理论中更常见的是HF的二次量子化形式。在这里HF是平均场理论。

- 二次量子化下粒子相互作用为场算符 $\psi, \psi^\dagger$ 的四次型，而可观测量为二次型。
- 后者的本征值更容易计算，而算符乘积的平均场可将前者分解为后者。

$$\begin{aligned} AB &= (\bar{A} + \delta A)(\bar{B} + \delta B) \\ &= \bar{A}\bar{B} + (A - \bar{A})\bar{B} + (B - \bar{B})\bar{A} + \delta A\delta B \quad \text{忽略涨落} \\ &= \bar{A}\bar{B} + B\bar{A} - \bar{A}\bar{B} \end{aligned}$$

动量空间二次量子化形式的哈密顿量

$$\begin{aligned} H &= \sum_k E_k c_k^\dagger c_k + \sum_{kk'q} V_q c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_k \\ &= \sum_k E_k c_k^\dagger c_k + \sum_{kk'q} \frac{1}{2} V_q (\delta_{q0} c_{k+q}^\dagger c_k - \delta_{q,k'-k} c_{k+q}^\dagger c_{k'} + c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} - c_{k+q}^\dagger c_{k'} c_{k'-q}^\dagger c_k) \end{aligned}$$

能谱的常数项，可以略去

## 1.4 HF的二次量子化形式

- 后两项的平均场分解（分别称作Hartree和Fock channel）：

$$c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \rightarrow \langle c_{k+q}^\dagger c_k \rangle c_{k'-q}^\dagger c_{k'} + c_{k+q}^\dagger c_k \langle c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \rangle - \langle c_{k+q}^\dagger c_k \rangle \langle c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \rangle$$

$$c_{k+q}^\dagger c_{k'} c_{k'-q}^\dagger c_k \rightarrow \langle c_{k+q}^\dagger c_{k'} \rangle c_{k'-q}^\dagger c_k + c_{k+q}^\dagger c_{k'} \langle c_{k'-q}^\dagger c_k \rangle - \langle c_{k+q}^\dagger c_{k'} \rangle \langle c_{k'-q}^\dagger c_k \rangle$$

- 而 $\langle c_k^\dagger c_{k'} \rangle = f_k \delta_{kk'}$ ，所以平均场下相互作用为

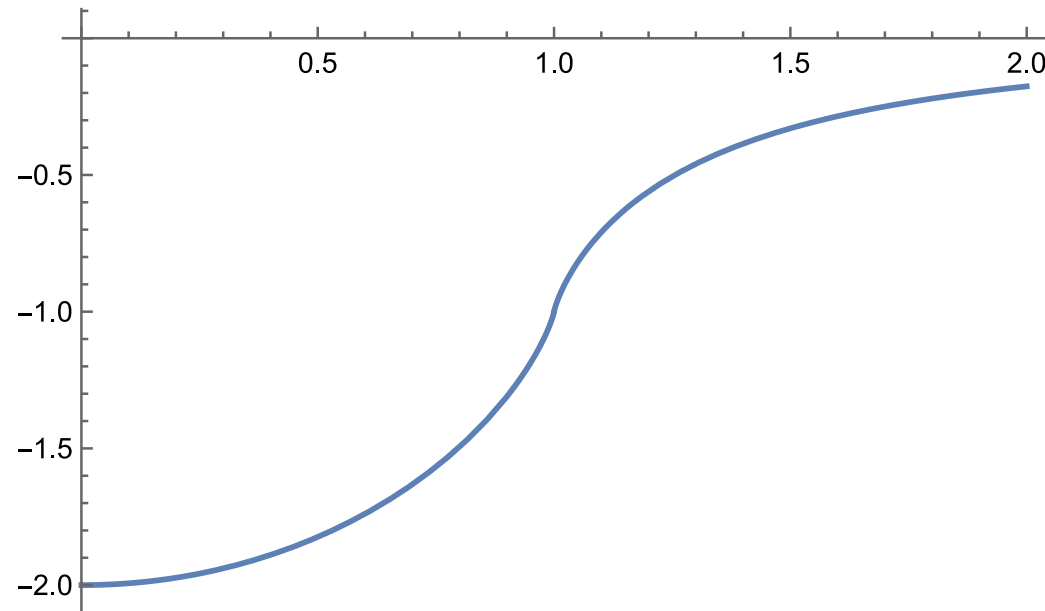
$$\sum_k \left( \sum_{k'} (V_0 - V_{k'-k}) f_{k'} \right) c_k^\dagger c_k = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k$$

- 其中 $\epsilon_k = \sum_{k'} (V_0 - V_{k'-k}) f_{k'}$ 为**自能项**，代表单粒子因为相互作用多余的能量。
- 单粒子的能谱为 $\tilde{E}_k = E_k + \epsilon_k$ 。

## 1.4 HF的二次量子化形式

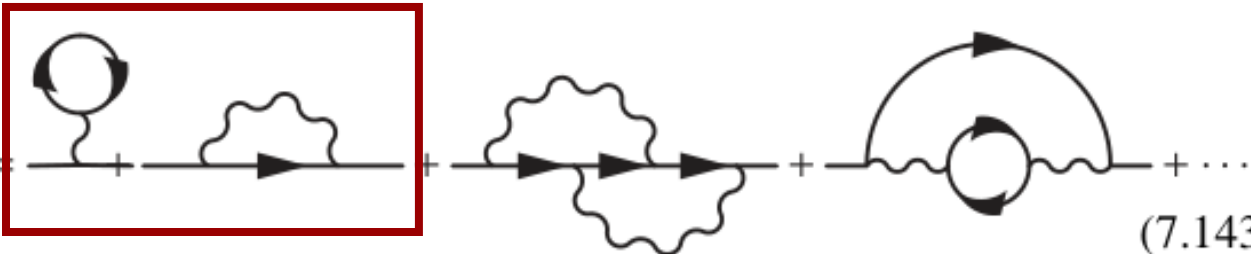
- 例子：电子气自能
- 相互作用为  $V(r, r') = \frac{e^2}{|r-r'|}$ ,  $V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$ 。
- 粒子数分布  $f_k = \theta(k_F - k)$ 。
- HF自能  $\epsilon_k = \sum_{k'} f_{k'} (V_0 - V_{k'-k})$ 。
  - Hartree项的发散  $V_0$  可以被均匀正电荷背景抵消掉。
  - 所以只有Fock项：

$$\epsilon_k = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{|k'| < k_F} \frac{4\pi e^2}{|k' - k|^2} d^3 k' = -\frac{e^2 k_F}{\pi} \left( 1 + \frac{1 - y^2}{2y} \ln \left| \frac{1 + y}{1 - y} \right| \right), y = \frac{k}{k_F}$$



## 1.4 HF的二次量子化形式

- HF不是精确的多体理论。
  - 从坐标空间来看，多电子波函数交换只要求反对称，**不要求它是Slater行列式**。
    - 实际上Slater行列式仍然是独立单电子的波函数。
  - 从动量空间来看，HF推导中的平均场分解一步就不是精确的。
    - HF只考虑了其中两项费曼图。
- 所以HF只是在**单电子近似下的最好结果**。

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\textcircled{\Sigma} = \boxed{\textcircled{\text{self-energy}} + \textcircled{\text{exchange}} + \textcircled{\text{polarization}} + \textcircled{\text{vertex}} + \dots} \quad (7.143)$$


# 第一部分总结

---

- HF推导
- 坐标形式的HF方程
- 量子化学实际计算：HFR方程（自洽场）
- 凝聚态理论计算：HF的二次量子化形式（平均场）

## PART 2

---

# HF方法在凝聚态中应用



## 2.1 HF对能带理论的修正

- 对于具有周期性晶格的材料，按照量子化学的计算方法需要处理无限多个原子轨道。
- 但是由于平移对称性，电子的能量和状态可以由Bloch波矢  $k$  描述。这就是能带理论。
- 所以我们自然会用动量空间的HF方法计算相互作用对能带影响。

- 先考虑一条能带  $E^{(0)}(k)$  的情况，实空间波函数为  $\psi(k, r)$ ，则相互作用哈密顿量为

$$H_I = \sum_k E^{(0)}(k) c_k^\dagger c_k + \sum_{kk'q} V(kk'q) c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_k$$

- 其中  $V(kk'q) = \iint dr dr' V(r, r') \psi^*(k+q, r) \psi^*(k'-q, r') \psi(k', r') \psi(k, r)$

## 2.1 HF对能带理论的修正

1. 首先根据 $E^{(0)}(k)$ 和单位体积电子数 $n$ （通过原子价态确定）得出费米能量 $E_F^{(0)}$ ：

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{E^{(0)}(k) < E_F^{(0)}} d^3k = n$$

2. 使用HF得出一阶能带结构

$$E^{(1)}(k) = E^{(0)}(k) + \sum_{k'} (V(kk', 0) - V(kk', k' - k)) f_{k'}^{(0)}$$
$$f_k^{(0)} = \theta(E_F^{(0)} - E^{(0)}(k))$$

3. 计算新的 $E_F^{(1)}$ ，进而得出 $E^{(2)}(k)$ ，以此类推。

## 2.1 HF对能带理论的修正

一般情况下，能带数目和元胞内原子数目相同，所以需要考虑多能带的HF。

- 将能带指标视作内禀自由度 $\alpha$ ，能带和实空间波函数为 $E_{\alpha}^{(0)}(k)$ ,  $\psi_{\alpha}(k, r)$
- 相互作用的哈密顿量为

$$H_I = \sum_{\alpha k} E_{\alpha}^{(0)}(k) c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\alpha} + \sum_{kk'q, \alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta}(kk'q) c_{k+q, \alpha}^{\dagger} c_{k'-q, \beta}^{\dagger} c_{k'\gamma} c_{k\delta}$$

- 单粒子哈密顿量

$$H_{\alpha\beta}(k) = E_{\alpha}^{(0)}(k) \delta_{\alpha\beta} + \sum_{kk', \gamma\delta} \left( V_{\alpha\gamma\delta\beta}(kk', 0) - V_{\gamma\alpha\delta\beta}(kk', k' - k) \right) O_{k'\gamma\delta}^{(0)}$$

- 平均场序参量为密度矩阵 $O_{k\alpha\beta}^{(0)} = \langle \text{GS}_0 | c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\beta} | \text{GS}_0 \rangle = \delta_{\alpha\beta} \theta(E_F^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)}(k))$ 。
- 在零阶时密度矩阵对角，但更高阶的 $|\text{GS}_{i>0}\rangle$ 不一定是 $n_{k\alpha}$ 的本征态，所以不一定是对角矩阵。

## 2.1 HF对能带理论的修正

- 对角化得出一阶能带 $E_m^{(1)}(k)$ ,  $\tilde{c}_{km}^{\dagger(1)} = \sum_{\alpha} u_{m\alpha}^{(1)}(k) c_{k\alpha}^{\dagger}$

- 相互作用导致能带混合

- 得出费米能量 $E_F^{(1)}$

- 密度矩阵

$$O_{k\alpha\beta}^{(1)} = \langle \text{GS}_1 | c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\beta} | \text{GS}_1 \rangle = \sum_{mm'} u_{m\alpha}^{*(1)} u_{m'\beta}^{(1)} \langle \text{GS}_1 | \tilde{c}_{km}^{(1)\dagger} \tilde{c}_{km'}^{(1)} | \text{GS}_1 \rangle = \sum_m u_{m\alpha}^{*(1)} u_{m\beta}^{(1)} \theta(E_F^{(1)} - E_m^{(1)})$$

- 得出新的 $H_{\alpha\beta}^{(2)}(k)$ 和 $E^{(2)}(k)$

- 循环以上步骤直到收敛。

## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

- 1960s, 实验上发现某些过渡金属化合物电子不满足能带理论。
- Hubbard提出了Hubbard模型, 以描述窄电子带中的电子关联。
- **Hubbard模型**: 紧束缚晶格上电子, 考虑格点间跃迁和格点上库伦相互作用。

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}$$

- 最初提出Hubbard模型是为了解释金属-绝缘体转变, 但后来发现Hubbard模型中出现的物理现象不止于此。

## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

**铁磁性** ( $M = n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \neq 0$ )

- 考虑Hubbard term在Hartree channel的decouple:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}$$

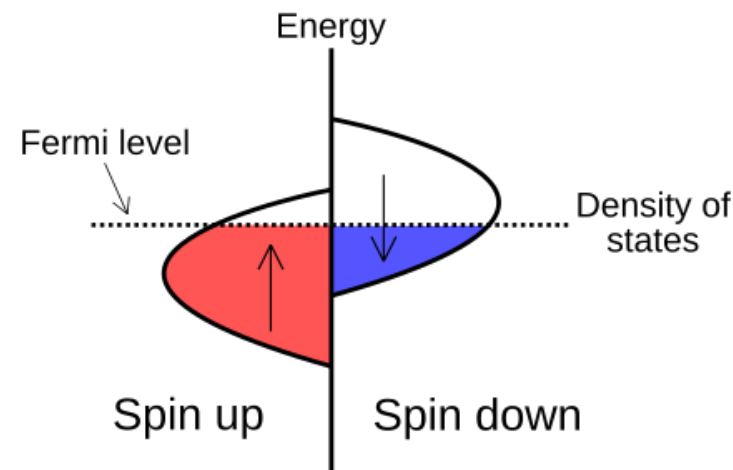
$$H_{H,i} = U c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} = U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

$$\rightarrow U \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + U n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle - U \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle$$

- 假设 $\langle n_{i\sigma} \rangle = n_\sigma$ , 则相当于自旋向上和向下能带被劈裂开:

$$E_{\uparrow k} = E_{k0} + U n_\downarrow, E_{\downarrow k} = E_{k0} + U n_\uparrow$$

- 其中 $E_{k0}$ 为紧束缚项 $-t c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ 产生的能带。



## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

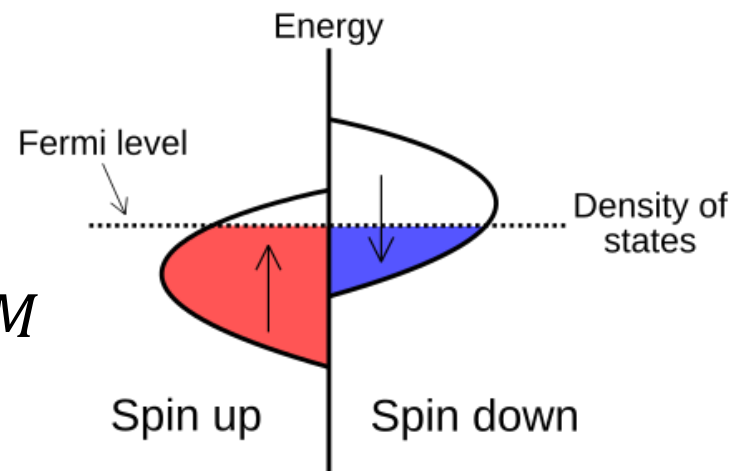
- $M = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ , 则  $E_{\downarrow} - E_{\uparrow} = UM$
- 自旋上下粒子数差:

$$n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \approx (E_{\downarrow} - E_{\uparrow}) \cdot \rho(E_F) = \rho(E_F) \cdot UM$$

- 所以出现铁磁态的条件为Stoner判据:

$$U\rho(E_F) > 1$$

- 第四周期过渡金属铁、钴、镍的d轨道电子Hubbard U很大, 容易突破Stoner判据, 所以具有铁磁性。



## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

**反铁磁性** (两种sublattice,  $M = n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow} = n_{2\downarrow} - n_{2\uparrow} \neq 0$ )

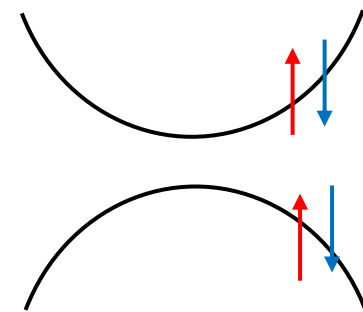
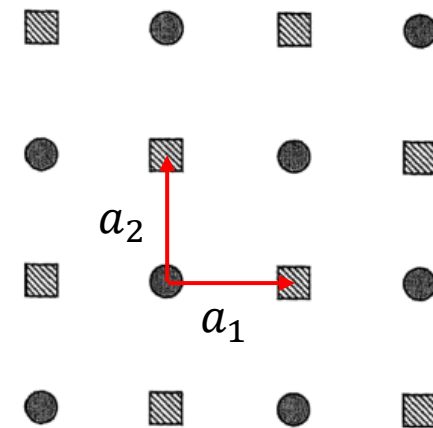
- 仍然在Hartree channel中decouple:

$$H_\sigma = -t \sum_{\langle ij \rangle} (c_{1i\sigma}^\dagger c_{2j\sigma} + h.c.) + U \sum_i (n_{1\bar{\sigma}} c_{1i\sigma}^\dagger c_{1i\sigma} + n_{2\bar{\sigma}} c_{2i\sigma}^\dagger c_{2i\sigma})$$

$$\rightarrow H_\sigma(k) = \begin{pmatrix} U n_{1\bar{\sigma}} & -t\gamma_k \\ -t\gamma_k^* & U n_{2\bar{\sigma}} \end{pmatrix}, \gamma_k = 2 \left( \cos \frac{k \cdot a_1}{2} + \cos \frac{k \cdot a_2}{2} \right)$$

- 分裂成两条**自旋二重简并**的能带。
- 由于 $M$ 由sublattice上粒子数决定, 所以也有相应的Stoner判据。

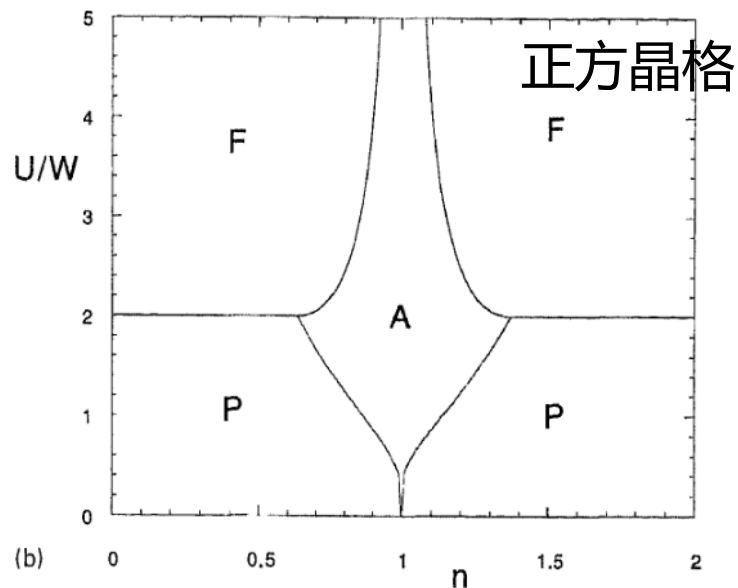
$$\frac{U}{S_{BZ}} \int \frac{d^2 k}{2t|\gamma_k|} (\theta(E_F - E_{k-}) - \theta(E_F - E_{k+})) = 1$$





## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

- Hubbard模型具有顺磁性P, 铁磁性F, 反铁磁性AF三种磁性相。
- 可以根据Stoner判据画出不同 $U$ 和 $n$ 下基态磁性相图。
  - 对于正方晶格, 半满填充是严格的反铁磁基态。



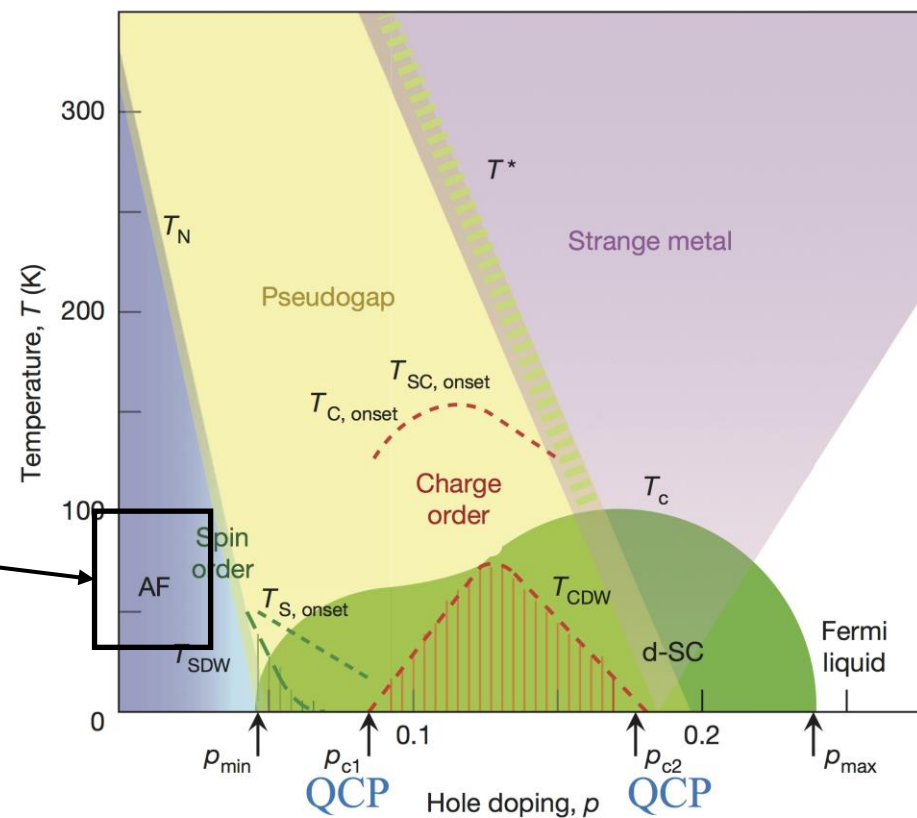
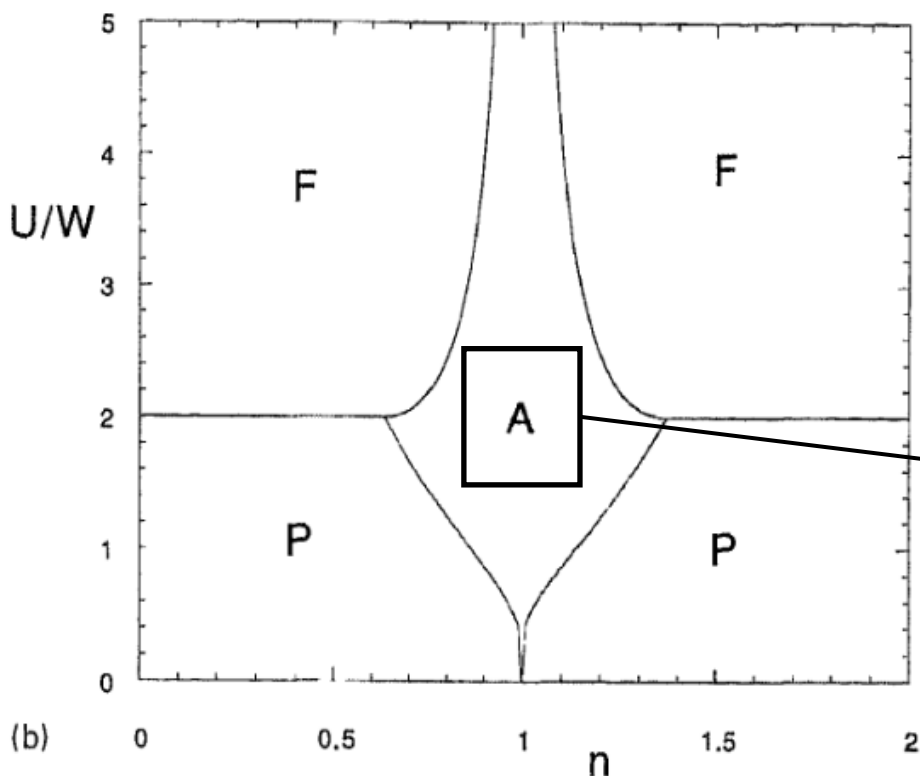
半满填充反铁磁基态

## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

- 以上分析均为在Hartree channel中分解。
- 平均场分解中产生的c-number称为配对序参量。
  - Hartree channel的配对序参量即为 $n_{i\sigma} = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$ 。
- 除了Hartree还有很多不同的配对通道
  - Fock channel  $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle$
  - Bogoliubov channel  $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle$
  - 电荷/自旋密度波 (CDW/SDW) channel  $\langle c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle, \langle c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \rangle$
- 这些配对通道都有对应的不同基态和Stoner判据，导致Hubbard模型相图非常丰富。

## 2.2 HF研究Hubbard模型的磁性

- 现在对于Hubbard模型完整的严格相图（超越HF） 仍无定论。
- 由于铜氧化物超导体结构可以视作二维正方晶格上的Hubbard模型，所以Hubbard模型中可能蕴含着高温超导的起源。



## PART 3

---

# HF方法局限性和改进

## 3.1 局限性和改进

- HF交换相互作用只是对库伦势能的粗糙平均，有时不精确。
- 在量子化学计算中，post-HF方法显性地加入了电子关联作用。
  - 配置相互作用（configuration interaction, CI）：基态波函数为所有满足总量子数要求的Slater行列式的线性叠加。
  - 耦合簇（coupled cluster, CC）：将波函数写成 $\psi_0 = e^T \phi_0$ 的形式， $T$ 包含场算符的二次型、四次型等，从而表示多粒子态。利用正交关系求解严格的薛定谔方程。
- 密度泛函理论（DFT）：考虑了更为复杂的交换相互作用 $V_{xc}(r)$ 。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \psi(r) = \epsilon \psi(r)$$

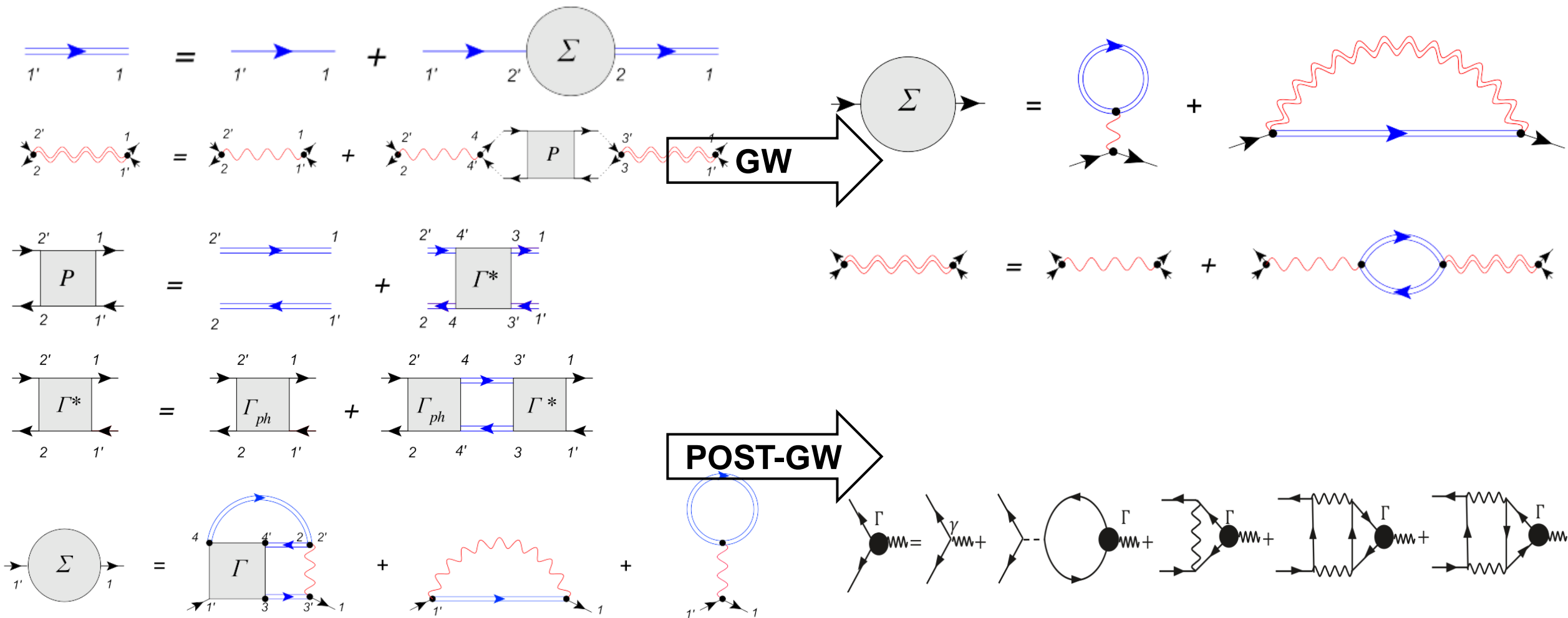
- 基本上都是在HF平均场/自洽场基础上改进。

## 3.1 局限性和改进

- 物理上对于强关联材料如过渡和稀土金属，HF以及DFT都遇到了问题。
  - 需要考虑涨落项 $\delta A \delta B$ 或者更高阶费曼图
- 强关联需要超越HF平均场/自洽场的计算方法。

# 3.1 局限性和改进

- 方法1: Hedin方程+合适截断计算更高阶费曼图



## 3.1 局限性和改进

- 方法2：动力学（含时）平均场DMFT
  - 局域格点上电子位于自洽平均场之中
  - 自能 $\Sigma(k, \omega)$ 是频率依赖的，所以描述的是动力学平均场
  - 金属-绝缘体转变、赅能隙
  - 材料计算：DFT + DMFT, DFT + U
- 方法3：量子蒙特卡洛QMC
  - 统计手段精确处理量子涨落，超越平均场。
  - “符号问题”



- HF距离提出已经有近100年历史了，但在实际计算中仍然被广泛使用。
  - 在量子化学中，HF及post-HF仍然是计算静态分子结构的主要工具。
  - 在凝聚态物理中，DFT广泛用于计算材料。
- 对于强关联系统，有无正确的超越HF自洽场/平均场近似的统一方法？
  - HF的自洽场/平均场和朗道的费米液体理论本质上是相同的。
  - 对于非费米液体，目前还没有统一的理论，所以我们自然不知道如何超越HF。

- 量子力学II（第五版），曾谨言
- 量子化学：基本原理和从头计算法（第二版）中册，徐光宪
- 固体理论（第二版），李正中
- Many-Particle Physics, Mahan
- 现代量子力学, Sakurai
- Introduction to Many-Body Physics, Coleman
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree-Fock\\_method](https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree-Fock_method)
- <https://www.cond-mat.de/events/correl11/manuscripts/held.pdf>
- arxiv 2409.16762v1



# 感谢大家的聆听

量子力学讨论班

---

林沛晗