

Quantenmechanisches Zweiteilchen-Problem im Doppelmuldenpotential

Studienarbeit im 1. Wahlfach

Theoretische Physik

Stefan Schumacher

8. Dezember 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Zweiteilchen-Zustände	3
2.2	Zweite Quantisierung	5
2.3	Symmetrie des Grundzustandes	6
3	Numerische Lösung des Zweielektronen-Problems	8
3.1	Grundlagen	8
3.1.1	Diskretisierung der Einteilchen-Schrödingergleichung	8
3.1.2	Diskretisierung der Zweiteilchen-Schrödingergleichung	9
3.2	Im Kastenpotential	12
3.3	Im Doppelmuldenpotential	18
3.3.1	Der Grundzustand	18
3.3.2	Grundzustand und niedrige angeregte Zustände	23
4	Hubbard-Modell	27
4.1	Theoretische Grundlagen	27
4.1.1	Einzelmulde	28
4.1.2	Doppelmulde	30
4.2	Anwendung des Hubbard-Modells und Ergebnisse	34
4.2.1	Einzelmulde	34
4.2.2	Doppelmulde	40
5	Rekapitulation	47
A	Anhang	48
A.1	Dimensionen und Einheiten	48
A.2	Algorithmen für die numerischen Berechnungen	48
A.3	Austauschintegral im Kastenpotential	49
A.4	Parameter zu den Abbildungen	49
	Literatur	50

1 Einleitung

Ein kompliziertes, aber wichtiges Problem der Physik, z.B. für die Anwendung in Festkörper- oder Molekülphysik, ist es ein quantenmechanisches Vielteilchen-Problem möglichst exakt zu lösen. Kompliziert wird das Lösen eines solchen Vielteilchen-Problems erst durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander, und ist dann im allgemeinen auch nicht mehr exakt möglich. Als einfachstes Beispiel soll in der folgenden Arbeit ein System aus zwei Elektronen im äußeren Potential in einer Dimension behandelt werden. Die noch relativ gute Überschaubarkeit dieses einfachsten Vielteilchen-Problems scheint besonders attraktiv zu sein, weil sich dadurch gut der Einfluß der Wechselwirkung auf die Lösungen des Systems untersuchen läßt. Als einfachstes Modell für ein Molekül, oder einen Festkörper, soll das Zweielektronen-Problem insbesondere für ein Doppelmuldenpotential behandelt werden.

Dieser kurzen Einleitung folgend, im zweiten Kapitel, *Theoretische Grundlagen*, sollen zunächst einige theoretische Grundlagen der Quantenmechanik über Zweiteilchen-Systeme, die zum Verständnis und zur Interpretation der Ergebnisse der folgenden Kapitel notwendig sind, zusammengestellt werden. Am Ende des Kapitels wird dann eine interessante, allgemein gültige Aussage über die Symmetrie des Grundzustands eines Zweielektronen-Systems gemacht, die sich in den später folgenden Ergebnissen mehrfach bestätigen wird.

Kapitel drei, *Numerische Lösung des Zweielektronen-Problems*, wird sich zunächst allgemein mit der numerisch exakten Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung für Ein- und Zweielektronen-Systeme im Ortsraum beschäftigen, um diese dann konkret in verschiedenen äußeren Potentialformen anwenden zu können. Die Coulomb-Wechselwirkung wird in diesem Kapitel in vollem Umfang, ohne Näherungen durch irgendwelche Modell-Annahmen, berücksichtigt. Es können dadurch numerisch exakte Eigenfunktionen und Eigenwerte zum vollen Zweiteilchen-Hamilton-Operator gefunden werden, und es kann in sehr anschaulicher Weise durch grafische Darstellungen der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf die Eigenfunktionen untersucht werden, sowohl für den Grundzustand, als auch für niedrige angeregte Zustände.

Im vierten Kapitel, *Hubbard-Modell*, soll nun noch das Zweielektron-Problem im Einzel- und Doppelmuldenpotential mit Hilfe eines aus der Festkörperphysik gut bekannten Näherungsverfahrens, dem Hubbard-Modell, gelöst werden. Mit der Möglichkeit das Problem anhand der Ergebnisse des vorherigen Kapitels exakt lösen zu können, ist dann eine direkte qualitative und quantitative Bewertung der Ergebnisse, die das Modell liefert, möglich. Es soll auch in diesem Kapitel die volle Elektron-Elektron-Wechselwirkung für das einfache Zweiteilchen-Modell berücksichtigt werden, im Gegensatz zum einfachen Hubbard-Modell, in dem von vornherein bestimmte Anteile vernachlässigt werden. Es werden aber trotzdem bei der Modellbildung gewisse Einschränkungen gemacht werden bezüglich der Struktur der zu findenden Lösungen. Der Vergleich mit den exakten Lösungen wird dann zeigen, inwieweit sich die gemachten Näherungen rechtfertigen lassen, und wie gut die Modell-Ergebnisse tatsächlich noch sind.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zweiteilchen-Zustände

Wesentlicher Bestandteil der folgenden Arbeit ist es ein quantenmechanisches Vielteilchen-Problem (Zweiteilchen-Problem) identischer Teilchen in einem zeitlich konstanten äußeren Potential zu lösen:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1)$$

Es soll sich bei den betrachteten Teilchen um einfach negativ geladene Spin-1/2-Teilchen handeln, also z.B. Elektronen¹. Es sollen hier nur Systeme ohne direkt Spin-abhängigen Hamilton-Operator behandelt werden, weswegen sich die Zweiteilchen-Zustände immer zusammensetzen als direktes Produkt aus Spin-Anteil und Ortsanteil. Es lassen sich im Spinraum folgende Zustände zu festem Gesamtspin S und fester z -Komponente S_z konstruieren:

Zustand	S	S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1

Hierbei ist der erste Zustand antisymmetrisch im Spinraum (Singulett), und die anderen drei symmetrisch unter Teilchenvertauschung (Triplet). Für Fermionen muß allerdings verlangt werden, daß die Gesamtwellenfunktion unter Teilchenvertauschung ihr Vorzeichen ändert, also antisymmetrisch ist. Ich werde in dieser Arbeit in den Kapiteln 2 und 3 ausschließlich die Lösung des Problems im Ortsraum betrachten, und die Spin-Wellenfunktion nur insofern berücksichtigen, als daß im Ortsraum entweder vollständig symmetrische oder vollständig antisymmetrische Zustände unter Teilchenvertauschung realisiert sind, je nachdem welche Einstellungen der beiden Spins zueinander möglich sind, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen.

Kompliziert wird das Lösen dieses Problems erst durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander, weil sich hierdurch der Zweiteilchen-Hamilton-Operator H nicht mehr einfach als Summe aus Einteilchen-Hamilton-Operatoren h_i darstellen läßt:

$$H = h_1 + h_2 + V_{1,2} \quad \text{mit} \quad h_i = \frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \quad i = 1, 2$$

Hierbei bezeichnen die V_i das äußere Potential, das die beiden Teilchen spüren, und $V_{1,2}$ das Wechselwirkungspotential zwischen den beiden Teilchen. Durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung $V_{1,2}$ zwischen den Teilchen ist also die Eigenwertgleichung (1) für einen echten Zweiteilchen-Operator zu lösen. Bezeichne $|n\rangle$ alle möglichen normierten Eigenzustände zu den h_i , also zu den Einteilchen-Hamilton-Operatoren, dann gilt:

$$h_i |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

Zu einem wechselwirkungsfreien System lassen sich dann Eigenzustände zu dem Zweiteilchen-Hamilton-Operator im Zweiteilchen-Hilbertraum konstruieren als direkte Produktzustände

¹Betrachtet wird allerdings nur die zeitunabhängige Schrödingergleichung, weil sich die Zeitabhängigkeit für nicht explizit zeitabhängiges äußeres Potential in voller Allgemeinheit abseparieren läßt

aus den Einteilchen-Zuständen:²

$$H_{\text{o.WW}} |\psi\rangle_{\text{o.WW}} = (h_1 + h_2) |n\rangle^{(1)} |m\rangle^{(2)} = (\varepsilon_n + \varepsilon_m) |n\rangle^{(1)} |m\rangle^{(2)}$$

Berücksichtigt man noch die quantenmechanische Ununterscheidbarkeit der identischen Teilchen, muß man symmetrisierte oder antisymmetrisierte Produktzustände aus Einteilchen-Zuständen als Eigenzustände des wechselwirkungsfreien Systems konstruieren:

$$|\psi\rangle_{\text{o.WW}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n\rangle^{(1)} |m\rangle^{(2)} \pm |n\rangle^{(2)} |m\rangle^{(1)} \right) \quad (2)$$

Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen bilden symmetrisierte bzw. antisymmetrisierte Produktzustände aus Einteilchen-Wellenfunktionen nur noch eine Basis des Hilbertraumes der exakten Zweiteilchen-Zustände, sind aber selbst keine Eigenzustände zum vollen Hamilton-Operator:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} + V_1 + V_2 + V_{1,2} \quad (3)$$

Der im folgenden betrachtete Zweiteilchen-Hilbertraum $\mathcal{H}^{(2)}$, in dem die gesuchten Lösungen des Eigenwertproblems (1) existieren, läßt sich darstellen als direktes Produkt der beiden Einteilchen-Hilberträume $\mathcal{H}_1^{(1)}$, $\mathcal{H}_2^{(1)}$:

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_2^{(1)}$$

Die exakten Eigenzustände zu einem Zweiteilchen-System identischer Fermionen mit Wechselwirkung in diesem Raum lassen sich konstruieren als Linearkombination der Zustände in Gleichung (2), entweder auf dem vollständig symmetrischen $\mathcal{H}_S^{(2)}$, oder dem vollständig antisymmetrischen Teilraum $\mathcal{H}_A^{(2)}$ (ohne Spins):

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_{\text{WW},S} &= \sum_{n,m} c_{n,m} \left(|n\rangle^{(1)} |m\rangle^{(2)} + |n\rangle^{(2)} |m\rangle^{(1)} \right) \\ \text{oder} \quad |\psi\rangle_{\text{WW},A} &= \sum_{n,m} d_{n,m} \left(|n\rangle^{(1)} |m\rangle^{(2)} - |n\rangle^{(2)} |m\rangle^{(1)} \right) \end{aligned}$$

Befinden sich beide Teilchen im gleichen Einteilchen-Zustand, verschwindet der räumlich antisymmetrische Zustand, was auch mit dem Pauli-Prinzip in Übereinstimmung ist. Um einen insgesamt antisymmetrischen Zustand zu konstruieren müßte die Spin-Wellenfunktion sonst symmetrisch sein, was aber ein Übereinstimmen aller Quantenzahlen beider Teilchen bedeuten würde, was nach dem Pauli-Prinzip für Fermionen bekanntlich "verboten" ist.

Wenn sich die Teilchen in einem Zustand befinden, so daß ihre Wechselwirkung nur noch gering ist, wird ein bestimmter Koeffizient $c_{n,m}$ oder $d_{n,m}$ stark dominieren, und man kann dann näherungsweise davon sprechen, daß sich eines der Teilchen in einem Einteilchen-Zustand befindet, und das andere in einem anderen. Diese Art der Interpretation werde ich bei der Auswertung der numerischen Ergebnisse mehrfach benutzen, es sei hier aber darauf hingewiesen, daß dieses im Allgemeinen eine vereinfachte Anschauung ist, und nur zu Interpretationszwecken dienen soll, es handelt sich bei meinen Rechnungen im Allgemeinen um "echte" Zweiteilchen-Zustände.

²_{n, m} numerieren jeweils alle möglichen Einteilchen-Zustände durch, (1), (2) numerieren die Teilchen durch

Der Hilbertraum im Falle von nur zwei Teilchen läßt sich aber auch als direkte Summe aus dem Teilraum der vollständig symmetrischen und dem der vollständig antisymmetrischen Zweiteilchen-Zustände darstellen:³

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}_S^{(2)} \oplus \mathcal{H}_A^{(2)}$$

d.h. es ist auch möglich das Zweiteilchen-Problem unabhängig voneinander auf den beiden in sich abgeschlossenen Teilräumen zu lösen. Diese Tatsache werde ich bei den numerischen Rechnungen in den folgenden Kapiteln ausnutzen, um den Rechenaufwand zu verringern.

2.2 Zweite Quantisierung

Der Formalismus der zweiten Quantisierung (Besetzungszahldarstellung) soll in Kapitel 4 in dieser Arbeit verwendet werden, weshalb hier ein kurzer Überblick gegeben werden soll. Für eine detailliertere Darstellung siehe gängige Lehrbücher der Quantenmechanik, oder z.B. [9]⁴. Oftmals ist es einfacher, nicht die vollständig antisymmetrischen, oder symmetrischen Zustände zur Beschreibung von Systemen identischer, wechselwirkender Teilchen anzugeben, sondern die Einteilchen-Zustände durchzunummerieren mit $i = 1 \dots \infty$, und nur die Anzahl n_i , der den Einteilchen-Zustand $|i\rangle$ besetzenden Teilchen, anzugeben. Für Fermionen, mit denen ich mich in dieser Arbeit ausschließlich beschäftige, gilt dabei $n_i = 0, 1$, d.h. jeder Einteilchen-Zustand kann maximal einfach besetzt sein, was Ausdruck des Pauli-Prinzips ist. Die totale Antisymmetrie der Vielteilchen-Zustände kann dabei gewährleistet werden, durch die Antikommutator-Relationen für die Erzeugungs(c_i^\dagger)- und Vernichtungs(c_i)-Operatoren, die bezüglich einer abzählbaren Einteilchen-Basis angegeben werden,

$$[c_i, c_j]_+ = 0 = [c_i^\dagger, c_j^\dagger]_+ \quad , \quad [c_i, c_j^\dagger]_+ = \delta_{i,j} \quad (4)$$

Einteilchen-Operatoren lassen sich immer entwickeln nach Paaren von Erzeugern und Vernichtern,

$$A^{(1)} = \sum_{ij} a_{ij} c_i^\dagger c_j$$

wobei die Koeffizienten gerade die Matrixelemente a_{ij} des Einteilchen-Operators bezüglich der Einteilchen-Basis sind:

$$a_{ij} = \langle i | A^{(1)} | j \rangle$$

Zweiteilchen-Operatoren lassen sich darstellen als,

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} a_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l$$

mit den Matrixelementen a_{ijkl} des Zweiteilchen-Operators bezüglich der Einteilchen-Basis:

$$a_{ijkl} = \langle i | \langle j | A^{(2)} | k \rangle | l \rangle$$

³Bei mehr als zwei Teilchen läßt sich nicht der gesamte Produkt-Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_2^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N^{(1)}$ als Summe aus total symmetrischem und total antisymmetrischem Teilraum darstellen, denn hier gibt es auch gemischte Zustände, die aber physikalisch nicht realisiert werden: $\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_S^{(N)} \oplus \mathcal{H}_A^{(N)} \oplus \mathcal{H}_{\text{rest}}^{(N)}$, siehe [3]

⁴Ab Seite 109

Die Eigenzustände des wechselwirkungsfreien N-Teilchen-Systems sind direkte Produktzustände aus Einteilchen-Zuständen, werden nun aber geschrieben als,

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle \quad \text{mit} \quad N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

es werden nur noch Einteilchen-Zustände durchnummeriert, und nicht mehr die Teilchen, wie in erster Quantisierung. Die Wirkung eines Erzeugers auf den Vakuum-Zustand ist folgende,

$$c_i^\dagger |0\rangle = |0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0\rangle$$

d.h. c_i^\dagger erzeugt ein Teilchen im Einteilchen-Zustand $|i\rangle$. So lassen sich durch Anwenden von Erzeugern auf den Vakuum-Zustand alle möglichen Vielteilchen-Zustände erzeugen. Die Wirkung der Erzeuger und Vernichter auf einen beliebigen Zustand ist,

$$\begin{aligned} c_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= (-1)^S n_i |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= (-1)^S (1 - n_i) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \end{aligned}$$

Das Vorzeichen $(-1)^S$ des jeweils resultierenden Zustands ist abhängig davon, welche Einteilchen-Zustände vor Anwendung des Operators bereits besetzt waren, und ist gerade Ausdruck der totalen Antisymmetrie der Vielteilchen-Zustände. Die exakten Vielteilchen-Zustände des wechselwirkenden Systems lassen sich entwickeln nach solchen Produktzuständen, wie in erster Quantisierung.

2.3 Symmetrie des Grundzustandes

Nachdem nun die wesentlichen Grundlagen bereitgestellt sind, um Lösungen zu einem Zweiteilchen-Problem in voller Allgemeinheit, zumindest formal, zu konstruieren, soll nun noch gezeigt werden, daß es sich bei dem Grundzustand eines eindimensionalen Zweielektron-Systems mit einem nicht explizit spinabhängigen Hamilton-Operator immer um einen im Ortsraum symmetrischen Zustand handelt, also um ein Spin-Singulett. Dabei muß von dem Potential $V(x_1, x_2)$ ⁵, in dem sich die beiden Elektronen bewegen, nur verlangt werden, daß es reell ist, und symmetrisch in den beiden Teilchenkoordinaten. Diese Behauptung läßt sich allgemein beweisen, wie folgt.

Für ein Zweiteilchen-System mit Wechselwirkung sei das folgende Eigenwertproblem zu lösen:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

In Ortsdarstellung läßt sich dann die Energie E des Systems als Erwartungswert des Hamilton-Operators bezüglich der normierten Zustände $\psi(x_1, x_2)$ berechnen:

$$E = \int dx_1 dx_2 \psi^*(x_1, x_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 \psi(x_1, x_2) + \nabla_2^2 \psi(x_1, x_2) \right) + V(x_1, x_2) \psi(x_1, x_2) \right]$$

Partielle Integration in beiden Ortskoordinaten x_1, x_2 , und die Tatsache, daß die Wellenfunktion im unendlichen verschwindet, damit sie normierbar ist, liefert:

$$E = \int dx_1 dx_2 \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(|\nabla_1 \psi(x_1, x_2)|^2 + |\nabla_2 \psi(x_1, x_2)|^2 \right) + V(x_1, x_2) |\psi(x_1, x_2)|^2 \right] \quad (5)$$

⁵Das Potential soll hier sowohl das äußere Potential, wie auch das Wechselwirkungs-Potential zwischen den beiden Elektronen enthalten

Ein möglicher Zustand eines Spin-Triplett für zwei Elektronen läßt sich mit antisymmetrischem Ortsanteil ganz allgemein angeben als

$$\psi = \psi_A(x_1, x_2) (|\uparrow\uparrow\rangle) \quad (6)$$

Es läßt sich dann auf jeden Fall ein Spin-Singulett-Zustand konstruieren, mit

$$\psi = |\psi_A(x_1, x_2)| \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (7)$$

Anhand von Gleichung (5) ist dann sofort klar, daß dieser Spin-Singulett-Zustand ein Zustand zur gleichen Energie ist, wie der oben angegebene Spin-Triplett-Zustand. Es bedeutet aber auch, daß sich immer ein Singulett-Zustand angeben läßt, für den das Funktional (5) die gleiche Energie liefert, wie für den niedrigsten Triplett-Zustand. Nun ist aber ein Zustand, konstruiert nach Gleichung (7), im allgemeinen kein physikalisch sinnvoller Eigenzustand zum Hamilton-Operator, da dieser eine Unstetigkeit der Ableitung aufweisen wird. Wie aber aus dem *Ritz'schen Variationsprinzip* bekannt ist, nimmt das Energiefunktional (5) sein absolutes Minimum an, für den tatsächlichen Grundzustand, einen exakten Eigenzustand des Systems.⁶ Es muß also auf jeden Fall ein Eigenzustand des Hamilton-Operators existieren, dessen Eigenenergie mindestens so niedrig ist, wie die von (6). Es folgt also ganz allgemein für den jeweils niedrigsten Zustand zu einem festen Gesamtspin:

$$E_{\text{singulett}} \leq E_{\text{triplett}}$$

Entartung des Grundzustandes kann nur auftreten, wenn das Potential $V(x_1, x_2)$ eine Singularität auf der x -Achse aufweist, an der die Grundzustands-Wellenfunktion verschwindet⁷, weil dann tatsächlich (7) als Eigenfunktion des Hamilton-Operators in Frage kommt. Das heißt, für ein nicht derart singuläres Potential gilt sogar (wieder nur für den jeweils niedrigsten Zustand zu festem Gesamtspin):

$$E_{\text{singulett}} < E_{\text{triplett}}$$

Dieses allgemeine Resultat läßt sich an mehreren Stellen anhand der numerischen Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigen, womit dann schon im voraus in voller Allgemeinheit begründet sei, warum der Grundzustand bei meinen Berechnungen, auch im wechselwirkenden System, immer ein im Ort symmetrischer Zustand unter Teilchen-Vertauschung ist. Zumindest in einer Dimension kann ganz allgemein gezeigt werden, daß es sich für den Grundzustand eines N -Elektronen-Systems, ohne explizit spinabhängige Wechselwirkung, immer um den Zustand mit niedrigstem Gesamtspin S handelt, siehe [8]. In mehreren Dimensionen ist dieses dann allerdings so allgemein nicht mehr gültig.

⁶Siehe [1], Seite 143f

⁷Siehe [8]

3 Numerische Lösung des Zweielektronen-Problems

3.1 Grundlagen

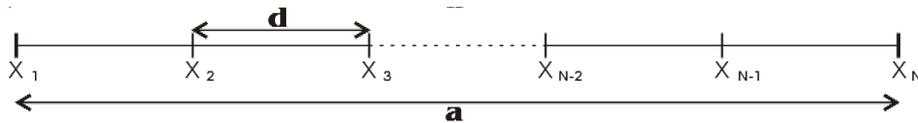
3.1.1 Diskretisierung der Einteilchen-Schrödingergleichung

Für die numerische Lösung des Einteilchen-Eigenwertproblems auf einem bestimmten Intervall im Ortsraum, in einem äußeren Potential V , ist es notwendig die Schrödingergleichung auf diesem Intervall in bestimmten Schritten zu diskretisieren. Das hat zur Folge, daß unter gegebenen Randbedingungen das Eigenwertproblem in Form einer Differentialgleichung zweiter Ordnung, nämlich der Schrödingergleichung, übergeht in das Eigenwertproblem einer hermiteschen $N \times N$ -Matrix, wobei N die Anzahl der Diskretisierungspunkte ist. Die Lösung des Problems ist dann beschränkt auf die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren dieser diskretisierten Hamilton-Matrix auf dem endlichen N -dimensionalen Hilbertraum.

Zu lösen sei also die zeitunabhängige Schrödingergleichung im Ortsraum,

$$H\phi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \phi(x) = E\phi(x)$$

unter der Randbedingung, daß die Wellenfunktion außerhalb des diskretisierten Intervalles verschwinden soll.⁸ Das Intervall, auf dem das Eigenwertproblem gelöst werden soll, wird in $N - 1$ äquivalente Intervalle der Länge d eingeteilt, und deren diskrete Endpunkte mit x_n , mit $n \in 1 \dots N$, bezeichnet:



Die Wirkung des Hamilton-Operators auf die diskretisierte Eigenfunktion $\phi(x)$ läßt sich dann also ausdrücken durch N Gleichungen der Art:

$$H\phi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \phi_n'' + V_n \phi_n \quad (8)$$

Wobei die $\phi_n = \phi(x_n)$ die gesuchte Wellenfunktion am Ort x_n bezeichnen, und die $V_n = V(x_n)$ das äußere Potential am Orte x_n . Die zweite Ableitung der Wellenfunktion am Orte x_n läßt sich dann ersetzen durch⁹:

$$\phi_n'' \approx \frac{\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - 2\phi_n}{d^2} \quad (9)$$

Damit kann nun also Gleichung (8), für jedes n , geschrieben werden als:

$$H\phi_n = a(\phi_{n+1} + \phi_{n-1}) + a_n \phi_n$$

mit $a = -\frac{\hbar^2}{2m_e d^2}$ und $a_n = \frac{\hbar^2}{m_e d^2} + V(x_n)$

⁸Diese Forderung muß hier gestellt werden, um die Normierbarkeit der numerisch gefundenen Eigenzustände zu gewährleisten, d.h. ihr ausreichend schnelles Verschwinden im Unendlichen, bzw. hier direkt außerhalb des diskretisierten Intervalles

⁹Gemäß ihrer Definition, jedoch nur näherungsweise auf Grund des endlichen d 's, also ohne Grenzübergang $d \rightarrow 0$

Es folgt dann näherungsweise für die Schrödingergleichung die durch Diskretisierung gewonnene Matrix-Gleichung (N gekoppelte lineare Gleichungen):

$$\begin{bmatrix} a_1\phi_1 + a\phi_2 \\ a\phi_1 + a_2\phi_2 + a\phi_3 \\ \vdots \\ a\phi_{N-2} + a_{N-1}\phi_{N-1} + a\phi_N \\ a\phi_{N-1} + a_N\phi_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a & & & \\ a & a_2 & a & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & & a & a_{N-1} & a \\ & & & a & a_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_{N-1} \\ \phi_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_{N-1} \\ \phi_N \end{bmatrix}$$

mit einer tridiagonalen diskreten Hamilton-Matrix. Die Lösung des Problems kann nun also näherungsweise gefunden werden durch Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren (Eigenzustände) der diskreten Hamilton-Matrix auf einem endlichen, N -dimensionalen Hilbertraum, aufgespannt durch die $\phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$. Die Randbedingungen sind hier automatisch berücksichtigt, da die Koeffizienten a_0 und a_{N+1} automatisch identisch 0 sind, weil diese in der endlichen Matrix nicht mehr berücksichtigt werden. Die zu bestimmenden Wellenfunktionen verschwinden also direkt außerhalb des diskretisierten Gebietes, $\phi_0 = \phi_{N+1} = 0$. Auf Grund der Hermizität der diskreten Hamilton-Matrix sind die Eigenvektoren automatisch orthogonal zueinander, müssen aber noch folgende Bedingung für die Normiertheit auf dem diskretisierten Intervall erfüllen:

$$1 = d \sum_{n=1}^N |\phi_n|^2$$

Die Genauigkeit der Ergebnisse ist dabei nur begrenzt durch den Rechenaufwand, welcher aber beim Einteilchen-Problem in einer Dimension (im Vergleich zum folgenden Zweiteilchen-Problem) noch gering ist.

3.1.2 Diskretisierung der Zweiteilchen-Schrödingergleichung

Die Diskretisierung der Zweiteilchen-Schrödingergleichung

$$\left(\frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} + V_1 + V_2 + V_{1,2} \right) \psi = E\psi$$

in Ortsdarstellung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_1) + V(x_2) + \frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu} \right) \psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \quad (10)$$

kann im Prinzip sehr ähnlich vorgenommen werden, wie die im vorigen Kapitel 3.1.1 beschriebene Diskretisierung der Einteilchen-Schrödingergleichung. Jedoch muß dabei berücksichtigt werden, daß in Ortsdarstellung beide Teilchenkoordinaten, x_1 und x_2 , in $N - 1$ diskrete Intervalle unterteilt werden müssen. Das daraus resultierende Matrix-Eigenwertproblem hat dann die Dimension N^2 . Die Einführung der Konstante μ ist an dieser Stelle auf Grund der numerischen Behandlung in nur einer Dimension notwendig, bei der man ansonsten auf Schwierigkeiten mit Divergenzen der Coulomb-Wechselwirkung stößt, siehe Diskussion dazu in [7]¹⁰. Sie wird in allen folgenden numerischen Rechnungen mit $\mu = 0.3$ angesetzt. Anschaulich bedeutet die Einführung der Konstanten μ , daß es sich bei dem Wechselwirkungspotential

¹⁰Seite 128

der Elektronen untereinander um ein abgeschnittenes Coulomb-Potential handelt, daß auch für sehr kleine Abstände $|x_1 - x_2|$ endlich bleibt. Weiter sei an dieser Stelle erwähnt, daß alle Berechnungen in atomaren Rydberg-Einheiten ¹¹ durchgeführt werden, weshalb man hier die Konstante μ dimensionslos einführen muß. Als Basis des Zweiteilchen-Hilbertraumes kann man zunächst symmetrisierte oder antisymmetrisierte Produktzustände ¹²,

$$\psi_{i,j}^{\text{produkt,S,A}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \pm \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)} \right)$$

aus normierten Einteilchen-Wellenfunktionen ϕ_i, ϕ_j ansetzen, um dann in diesem Raum die exakten Eigenvektoren (Linearkombinationen aus symmetrisierten oder antisymmetrisierten Produktzuständen aus Einteilchen-Zuständen) und Eigenwerte der diskreten Hamilton-Matrix zu bestimmen. In Ortsdarstellung folgt dann die Wirkung des Hamilton-Operators auf so einen Produkt-Zustand:

$$\begin{aligned} H \left(\phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \pm \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)} \right) = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\phi_j^{(2)} \phi_i^{(1)''} \pm \phi_i^{(2)} \phi_j^{(1)''} + \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)''} \pm \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)''} \right) \\ & + \left(V^{(1)} + V^{(2)} + V^{(1,2)} \right) \left(\phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \pm \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)} \right) \end{aligned}$$

Mit folgender Diskretisierung der Einteilchen-Wellenfunktionen ¹³

$$\begin{aligned} \phi(x_1) &= (\phi^{1(1)}, \phi^{2(1)}, \dots, \phi^{N(1)}) = \{\phi^n\} & n = 1 \dots N \\ \phi(x_2) &= (\phi^{1(2)}, \phi^{2(2)}, \dots, \phi^{N(2)}) = \{\phi^m\} & m = 1 \dots N \end{aligned}$$

und Ersetzen der Ableitungen gemäß Gleichung (9), ergeben sich N^2 gekoppelte lineare Gleichungen,

$$\begin{aligned} H \left(\phi_i^n \phi_j^m \pm \phi_j^n \phi_i^m \right) &= \underbrace{- \frac{\hbar^2}{2m_e d^2}}_a \left[\left(\phi_i^{n+1} \phi_j^m \pm \phi_j^{n+1} \phi_i^m \right) + \left(\phi_i^{n-1} \phi_j^m \pm \phi_j^{n-1} \phi_i^m \right) + \left(\phi_i^n \phi_j^{m+1} \pm \phi_j^n \phi_i^{m+1} \right) \right. \\ &+ \left. \left(\phi_i^n \phi_j^{m-1} \pm \phi_j^n \phi_i^{m-1} \right) \right] + \underbrace{\left(\frac{2\hbar^2}{m_e d^2} + V^{n,m} + V^n + V^m \right)}_{a_{n,m}} \left(\phi_i^n \phi_j^m \pm \phi_j^n \phi_i^m \right) \quad (11) \end{aligned}$$

anhand derer man die Gestalt des diskretisierten Hamilton-Operators ablesen kann, womit sich dann das Eigenwertproblem auf dem diskretisierten Intervall als Matrix-Gleichung schreiben läßt:

$$H\psi(x_1, x_2)_{\text{WW}} = E\psi(x_1, x_2)_{\text{WW}}$$

oder explizit ausgedrückt mit den Produkt-Basiszuständen des diskretisierten Zweiteilchen-Hilbertraumes,

$$\begin{aligned} H \sum_{i,j} c_{i,j} \psi_{i,j}^{\text{produkt,S}} &= E \sum_{i,j} c_{i,j} \psi_{i,j}^{\text{produkt,S}} \\ \text{oder} \quad H \sum_{i,j} d_{i,j} \psi_{i,j}^{\text{produkt,A}} &= E \sum_{i,j} d_{i,j} \psi_{i,j}^{\text{produkt,A}} \end{aligned}$$

¹¹Zu atomaren Rydberg-Einheiten siehe Erläuterungen in Anhang A.1

¹²Mit den hochgestellten Indizes (1), (2) meinen hier die Teilchen durchnummeriert, die Ableitungen beziehen sich dann natürlich auch auf die jeweilige Ortskoordinate x_1 oder x_2 , die tiefgestellten Indizes i, j bezeichnen die Einteilchen-Zustände

¹³Der Index n sei also der Ortskoordinate x_1 zugeordnete und der Index m der Ortskoordinate x_2

mit dem diskretisierten Hamilton-Operator,¹⁴

$$H = \begin{bmatrix} \begin{array}{ccc|ccc} a_{1,1} & a & & & & \\ a & a_{1,2} & \ddots & & & \\ & \ddots & \ddots & & & \\ & & & a & & \\ & & & & a_{1,N} & \\ \hline & & & 0 & & \\ \hline a & & & 0 & & \\ & a & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & & & \\ \hline & & & & a_{2,1} & a \\ & & & & a & a_{2,2} & \ddots \\ & & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & & & a \\ & & & & & & & a_{2,N} & \\ \hline & & & & & & & 0 & \\ \hline & & & & \ddots & & & & \\ & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & & a \\ & & & & & & & & & a \\ \hline & & & 0 & & & & & \\ & & & & \ddots & & & & \\ & & & & & \ddots & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & & a_{N,1} & a \\ & & & & & & & & a & a_{N,2} & \ddots \\ & & & & & & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & & & & & & & a \\ & & & & & & & & & & & a_{N,N} \end{array} \end{bmatrix} \quad (12)$$

und den Produkt-Basisvektoren für die exakten Eigenzustände,

$$\psi_{i,j}^{\text{produkt,S,A}} = \begin{bmatrix} \begin{array}{c} \phi_i^{1(1)} \phi_j^{1(2)} \pm \phi_j^{1(1)} \phi_i^{1(2)} \\ \phi_i^{1(1)} \phi_j^{2(2)} \pm \phi_j^{1(1)} \phi_i^{2(2)} \\ \phi_i^{1(1)} \phi_j^{3(2)} \pm \phi_j^{1(1)} \phi_i^{3(2)} \\ \vdots \\ \phi_i^{1(1)} \phi_j^{N(2)} \pm \phi_j^{1(1)} \phi_i^{N(2)} \\ \hline \phi_i^{2(1)} \phi_j^{1(2)} \pm \phi_j^{2(1)} \phi_i^{1(2)} \\ \phi_i^{2(1)} \phi_j^{2(2)} \pm \phi_j^{2(1)} \phi_i^{2(2)} \\ \vdots \\ \phi_i^{2(1)} \phi_j^{N(2)} \pm \phi_j^{2(1)} \phi_i^{N(2)} \\ \hline \vdots \\ \hline \phi_i^{N(1)} \phi_j^{1(2)} \pm \phi_j^{N(1)} \phi_i^{1(2)} \\ \vdots \\ \phi_i^{N(1)} \phi_j^{N(2)} \pm \phi_j^{N(1)} \phi_i^{N(2)} \end{array} \end{bmatrix} \begin{array}{l} n = 1 \quad m = 1 \dots N \\ \hline n = 2 \quad m = 1 \dots N \\ \hline \vdots \\ \hline n = N \quad m = 1 \dots N \end{array}$$

¹⁴Alle nicht gesetzten Einträge sind identisch Null

Die Lösung des vollen Zweiteilchen-Problems ist damit also beschränkt auf die numerische Bestimmung¹⁵ der Eigenwerte und Eigenvektoren der diskreten Hamilton-Matrix (12) auf dem hier endlichen N^2 -dimensionalen Zweiteilchen-Hilbertraum. Um die Randbedingungen korrekt zu berücksichtigen, muß man darauf achten, daß bestimmte Koeffizienten in der Hamilton-Matrix verschwinden müssen, und zwar die für $m = 0$ und $m = N + 1$ (In der Matrix rot gekennzeichnete Einträge). Die Koeffizienten für $n = 0$ und $n = N + 1$ sind automatisch nicht mehr in dieser Hamilton-Matrix enthalten. Es handelt sich also hier um eine Matrix, die nicht mehr ausschließlich Tridiagonalgestalt hat, sondern es sind noch zwei weitere Diagonalen besetzt, mit den Koeffizienten, die zu Termen mit ϕ^{n-1} und ϕ^{n+1} gehören (siehe Gleichung (11)). Die Orthogonalität der Eigenvektoren ist auch hier automatisch erfüllt, weil die diskrete Hamilton-Matrix hermitesch ist, ihre Normiertheit auf dem diskretisierten Intervall wird gewährleistet durch:¹⁶

$$1 = d^2 \sum_{n=1, m=1}^N |\psi^{n,m}|^2$$

Die Dimension des Eigenwertproblems läßt sich noch verringern, indem man die Symmetrie der Eigenzustände berücksichtigt. Es gilt, wie in Kapitel 2 erläutert:

$$\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \quad \text{oder} \quad \psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$$

Die Tatsache, daß die exakten Eigenzustände des Zweiteilchenproblems alle vollständig symmetrisch oder antisymmetrisch sind, läßt sich also ausnutzen, um den numerischen Aufwand bei der Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren stark zu verringern. Das Eigenwertproblem zerfällt dann in zwei unabhängig voneinander lösbare Eigenwertprobleme jeweils halb so großer Dimension. Die nachfolgenden numerischen Rechnungen sind alle nur auf den jeweiligen Teilräumen durchgeführt worden. Auch hier ist die Genauigkeit der numerischen Ergebnisse nur beschränkt durch den Rechenaufwand, der hier beim Zweiteilchen-Problem, wenn auch nur in einer Dimension, ganz erheblich werden kann. Die Anzahl der Diskretisierungsschritte geht nämlich wie oben erwähnt wie N^2 in die Dimension des Eigenwertproblems ein. Deshalb können in dieser Arbeit die Rechnungen nur mit maximal um die 200 Diskretisierungsschritten durchgeführt werden, was unter Ausnutzung der Symmetrie bereits eine Dimension von 20000 ergibt. Hier wird der Hamilton-Operator aber in voller Allgemeinheit berücksichtigt. Bis auf die Diskretisierung, und die Vernachlässigung von direkten Wechselwirkungen verursacht durch den Spin der Elektronen, sind die auf diese Weise durchgeführten Rechnungen exakt; es werden alle Zweiteilchen-Effekte, die in anderen Modellen teilweise vernachlässigt werden, berücksichtigt.¹⁷

3.2 Im Kastenpotential

In diesem Abschnitt sollen zunächst kurz die numerischen Ergebnisse beim Lösen der Zweiteilchen-Schrödingergleichung verglichen werden mit den exakt bekannten Ergebnissen anhand eines einfachen Beispiels. Dabei handelt es sich um den unendlich tiefen Potentialtopf, wobei ich zunächst die Wechselwirkung der Elektronen untereinander außer acht lasse. Für

¹⁵Siehe dazu Anhang A.2

¹⁶Mit den $\psi^{n,m}$ ist hier die diskretisierte, aber ansonsten, auf dem endlichen Hilbertraum, exakte Zweiteilchen-Wellenfunktion bezeichnet, jeweils an den Aufpunkten n und m , nicht zu verwechseln also mit den reinen Produktzuständen aus Einteilchen-Wellenfunktionen

¹⁷Siehe Kapitel 4 zum Hubbard-Modell

diesen, zumindest theoretisch leicht realisierbaren, Fall sind die exakten Eigenenergien des Zweiteilchen-Systems bekannt. Sie lassen sich bekanntlich einfach als Summe von Einteilchen-Energien darstellen, weil es sich hier um einen Einteilchen-Hamilton-Operator handelt, weswegen die Zweiteilchen-Zustände dann einfach symmetrisierte oder antisymmetrisierte Produktzustände aus Einteilchen-Wellenfunktionen sind (siehe Kapitel 2). Um den korrekten Vergleich mit den exakten Ergebnissen zu ermöglichen, habe ich hier allerdings numerisch mit anderen Randbedingungen als den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen gerechnet. Ich habe hier bereits das Verschwinden von ϕ_1 und ϕ_N gefordert, indem ich die entsprechenden Koeffizienten in der diskreten Hamilton-Matrix gleich Null gesetzt habe. Diese Randbedingungen machen es einfacher die Ergebnisse für einen Potentialkasten konstanter Breite mit unterschiedlicher Anzahl an Diskretisierungsschritten zu berechnen, weil dann die Wellenfunktion nur ungleich Null ist auf einem exakt konstanten Intervall, hier der Breite $a = 10a_0$. Die exakt bekannten Energieeigenwerte des wechselwirkungsfreien Systems sind dann gegeben durch:

$$E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} (n^2 + m^2) \quad \text{mit} \quad n, m \in \mathbf{N}$$

Weiterhin soll anhand dieses Beispiels der Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander untersucht werden. Dazu habe ich, was theoretisch auch leicht möglich ist, die Wechselwirkung langsam eingeschaltet, und das Verhalten der Energieeigenwerte dabei beobachtet. Die in Gleichung (10) eingeführte Coulomb-Wechselwirkung $\frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu}$ wird dazu einfach mit einem Vorfaktor κ versehen,

$$\kappa \frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu} \quad (13)$$

wobei für κ in den numerischen Rechnungen gilt $0 \leq \kappa \leq 1$. Das heißt, die Coulomb-Wechselwirkung kann über den Faktor κ variiert werden, wobei κ dann den Bruchteil an der realen Wechselwirkung $\frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu}$ angibt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt.

In der linken Hälfte ist zu erkennen, daß sich die numerisch berechneten Energieeigenwerte mit steigender Anzahl an Diskretisierungsschritten tatsächlich gut den exakten Ergebnissen annähern, und zwar um so schneller, je niedriger der betrachtete Eigenwert.

Rechts läßt sich zunächst erkennen, daß ohne Wechselwirkung bestimmte Energieeigenwerte entartet sind. Für bestimmte Zustände, bei denen sich die Elektronen in unterschiedlichen Einteilchen-Zuständen aufhalten, sind sowohl der symmetrische, als auch der antisymmetrische Zweiteilchen-Zustand realisiert. Ohne Wechselwirkung sind diese energetisch entartet, mit Wechselwirkung jedoch nicht mehr (hier ist dann allerdings auch die Interpretation nicht mehr korrekt, daß nur zwei bestimmte Einteilchen-Zustände den Zweiteilchen-Zustand bilden, sondern wie oben in Kapitel 2 beschrieben, eine symmetrische oder antisymmetrische Linearkombination aus Einteilchen-Produktzuständen). Außerdem existieren auch Zustände, bei denen nur ein symmetrischer realisiert ist. Dabei handelt es sich um Zustände die sich jeweils aus den gleichen Einteilchen-Zuständen zusammensetzen, weswegen nur die symmetrischen Produkte nicht verschwinden:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_{\text{WW,S}} &= \sum_n c_n \left(|n\rangle^{(1)} |n\rangle^{(2)} + |n\rangle^{(2)} |n\rangle^{(1)} \right) \\ |\psi\rangle_{\text{WW,A}} &= \sum_n d_n \underbrace{\left(|n\rangle^{(1)} |n\rangle^{(2)} - |n\rangle^{(2)} |n\rangle^{(1)} \right)}_{=0} = 0 \end{aligned}$$

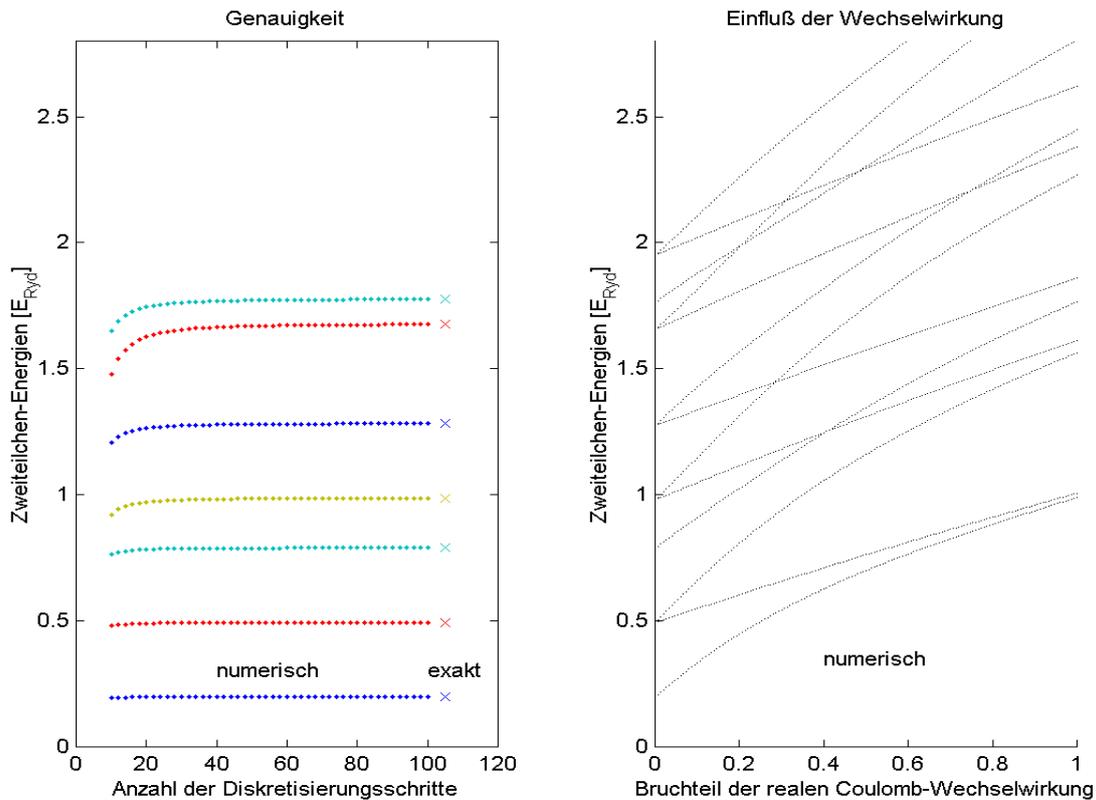


Abbildung 1:

links: Kontrolle der numerischen Ergebnisse

rechts: Einfluß der Wechselwirkung auf die Zweiteilchen-Eigenwerte (30 Diskretisierungsschritte)

Zu erkennen ist, daß jeweils einer der zunächst entarteten Eigenwerte stärker auf das Einschalten der Wechselwirkung reagiert, welches jeweils der symmetrische Zustand ist. Hier läßt sich das aus der Quantenmechanik bekannte Phänomen beobachten, daß in einem solchen System der jeweils antisymmetrische Zustand energetisch günstiger ist, weil sich dort aufgrund der Antisymmetrie die Teilchen nur mit geringer Wahrscheinlichkeit sehr nahe kommen. Für gleiche Ortskoordinaten der Teilchen verschwindet die antisymmetrische Wellenfunktion automatisch,

$$\lim_{x_1 \rightarrow x_2} \psi(x_1, x_2)_A = 0$$

für ähnliche Ortskoordinaten wird ihre Amplitude sehr gering, d.h. die beiden Teilchen halten sich nur mit geringer Wahrscheinlichkeit nahe beieinander auf. Dadurch spielt die Coulomb-Abstoßung eine nicht so große Rolle, wie im symmetrischen Zustand.

Diese eher anschauliche Interpretation läßt sich auch theoretisch etwas besser begründen, wenn man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen störungstheoretisch berücksichtigt, auch wenn die Wechselwirkung genaugenommen nicht als kleine Störung angesehen werden kann, wie die numerischen Ergebnisse zeigen (siehe Tabelle 1). Die energetische Korrektur zu einem wechselwirkungsfreien System ist dann in erster Ordnung gegeben durch den Erwartungswert

der Störung bzgl. des ungestörten Zustands:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_{0, \text{WW}} | V_{1,2} | \psi_{0, \text{WW}} \rangle$$

in Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \int dx_1 dx_2 [\phi_n^*(x_1)\phi_m^*(x_2) \pm \phi_m^*(x_1)\phi_n^*(x_2)] \frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu} [\phi_n(x_1)\phi_m(x_2) \pm \phi_m(x_1)\phi_n(x_2)] \\ &= e^2 \int dx_1 dx_2 \frac{|\phi_n(x_1)|^2 |\phi_m(x_2)|^2}{|x_1 - x_2| + \mu} + e^2 \int dx_1 dx_2 \frac{|\phi_m(x_1)|^2 |\phi_n(x_2)|^2}{|x_1 - x_2| + \mu} \\ &\quad \pm \underbrace{2e^2 \operatorname{Re} \left[\int dx_1 dx_2 \frac{\phi_n^*(x_1)\phi_m^*(x_2)\phi_m(x_1)\phi_n(x_2)}{|x_1 - x_2| + \mu} \right]}_{>0} \end{aligned} \quad (14)$$

¹⁸ Der symmetrische und der antisymmetrische Zustand unterscheiden sich also nach dieser einfachen Abschätzung energetisch um den Wert des letzten Integrals in Gleichung (14). Da dieses Integral (Austauschintegral) immer einen positiven Wert liefert ¹⁹, liegt der antisymmetrische Zustand bei Berücksichtigung der Wechselwirkung in dieser einfachen Abschätzung energetisch niedriger, als der entsprechende symmetrische.

Die Interpretation der Energieeigenwerte in Abbildung 1 soll noch einmal bestätigt werden, durch die zugehörigen sechs niedrigsten Eigenfunktionen des Systems. Abbildung 2 stellt die Zweiteilchen-Eigenzustände ohne Wechselwirkung dar. Hier ist zu erkennen, daß es sich bei dem niedrigsten Zustand um einen symmetrischen handelt, in dem sich beide Teilchen im Einteilchen-Grundzustand aufhalten ²⁰, bei dem zweiten und dritten jeweils um einen symmetrischen und antisymmetrischen zum gleichen Eigenwert. Dieser Zustand ist ein Produkt-Zustand aus Einteilchen-Grundzustand und erstem angeregten Einteilchen-Zustand. Bei dem vierten wiederum handelt es sich um einen symmetrischen Zustand, bei dem sich beide Teilchen im ersten angeregten Einteilchen-Zustand befinden (wieder ist natürlich nur der symmetrische Zustand realisiert), und bei dem fünften und sechsten um einen symmetrischen und einen antisymmetrischen zum gleichen Eigenwert, die sich zusammensetzen aus erstem und zweitem angeregten Einteilchen-Zustand.

Abbildung 3 stellt die Zweiteilchen-Eigenzustände mit voller Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen dar. Es ist zu erkennen, daß der Grundzustand stark auf das Einschalten der Wechselwirkung reagiert, die Teilchen haben jetzt nur noch eine geringe Wahrscheinlichkeit sich dicht beieinander aufzuhalten. Der erste angeregte Zustand hat sichtlich wesentlich weniger auf das Einschalten der Wechselwirkung reagiert, da dieser ein antisymmetrischer Zustand ist, und sich hier die Teilchen, wie oben erläutert, sowieso nur mit geringer Wahrscheinlichkeit sehr nahe kommen. Der dritte Zustand ist ein symmetrischer geblieben, wogegen der vierte Zustand jetzt aber im Gegensatz zu vorher ein antisymmetrischer ist, weil dieser mit eingeschalteter Wechselwirkung energetisch günstiger ist, als der nächste symmetrische. Dann folgt an fünfter Stelle ein symmetrischer Zustand, der sich aber ohne die Wechselwirkung energetisch an vierter Stelle befand. Der sechste Zustand ist wieder ein antisymmetrischer Zustand, der aber ohne Wechselwirkung energetisch erst an siebter Stelle kam. Wie man sieht,

¹⁸Um die Integrale soweit zusammenfassen zu können, habe ich die für komplexe Zahlen z gültige Relation $z + \bar{z} = 2\operatorname{Re}(z)$ benutzt

¹⁹Siehe Anhang A.3

²⁰Wie oben erläutert, ist hier nur der symmetrische Zustand realisiert, weil sich beide Teilchen im gleichen Einteilchen-Zustand befinden

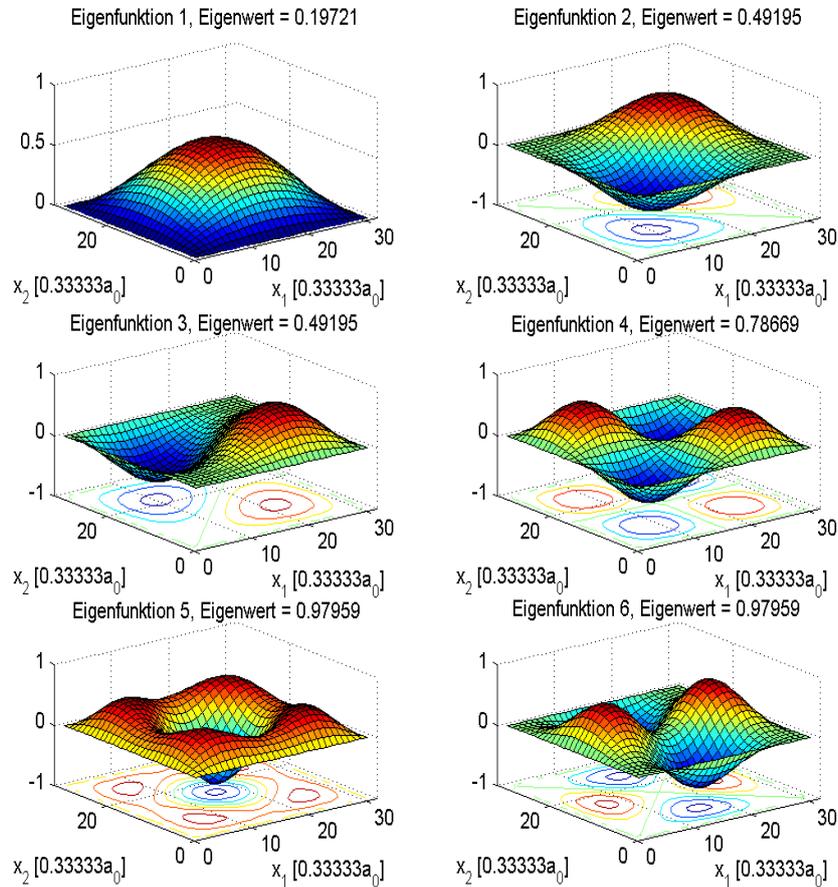


Abbildung 2: Erste 6 Zweiteilchen-Zustände ohne Wechselwirkung

werden durch das Einschalten der Wechselwirkung teilweise die antisymmetrischen Zustände energetisch günstiger, als die ohne Wechselwirkung tiefer liegenden Symmetrischen. Die Symmetrie der niedrigsten Zustände habe ich noch einmal in Tabelle 1 zusammengefasst, mit und ohne Wechselwirkung ²¹.

Anhand dieses Beispiels läßt sich das theoretische Ergebnis aus Kapitel 2.3 bestätigen, der Grundzustand eines eindimensionalen Zweiteilchen-Systems ist immer ein symmetrischer Zustand, auch im wechselwirkenden System. Der symmetrische Grundzustand in Abbildung 1 bleibt immer unterhalb des ersten angeregten Zustands, auch wenn man die Wechselwirkung, zumindest in der numerischen Behandlung, durch $\kappa > 1$ noch weiter erhöhen würde. Die beiden Eigenwerte nähern sich dann asymptotisch aneinander an, und werden irgendwann innerhalb der numerischen Genauigkeit gleich, auch wenn zunächst der symmetrische Zustand sehr viel stärker auf das Einschalten der Wechselwirkung reagiert hat, als der antisymmetrische.

²¹Die Zustände ohne Wechselwirkung sind jeweils mit den beteiligten Einteilchen-Zuständen indiziert, symmetrische und antisymmetrische Zustände mit gleichen Indizes sind dabei natürlich energetisch entartet und jeweils in einem Tabellen-Kasten zusammengefaßt

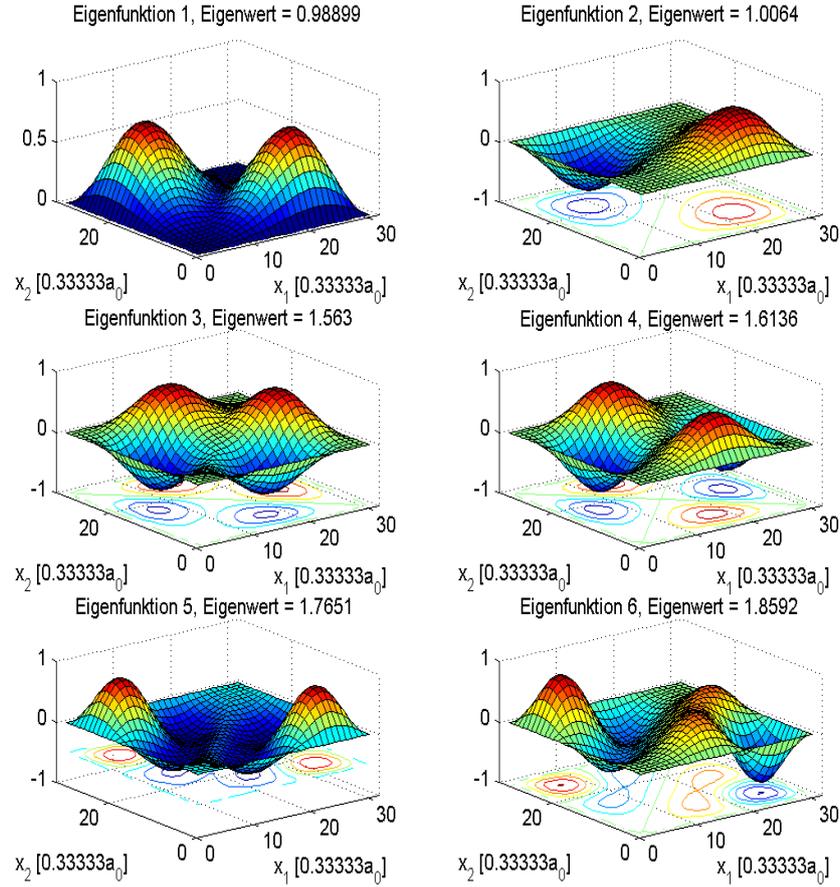


Abbildung 3: Erste 6 Zweiteilchen-Zustände mit realer Wechselwirkung

	ohne Wechselwirkung	Eigenwert [E_{Ryd}]	mit Wechselwirkung	Eigenwert [E_{Ryd}]
1. Zustand	symmetrisch _{1,1}	0,1972	symmetrisch	0,9890
2. Zustand	symmetrisch _{1,2}	0,4919	antisymmetrisch	1,0064
3. Zustand	antisymmetrisch _{1,2}	0,4919	symmetrisch	1,5630
4. Zustand	symmetrisch _{2,2}	0,7867	antisymmetrisch	1,6136
5. Zustand	symmetrisch _{1,3}	0,9796	symmetrisch	1,7651
6. Zustand	antisymmetrisch _{1,3}	0,9796	antisymmetrisch	1,8592
7. Zustand	symmetrisch _{2,3}	1,2743	symmetrisch	2,2675
8. Zustand	antisymmetrisch _{2,3}	1,2743	antisymmetrisch	2,3802
9. Zustand	symmetrisch _{1,4}	1,6548	symmetrisch	2,4468
10. Zustand	antisymmetrisch _{1,4}	1,6548	antisymmetrisch	2,6215
11. Zustand	symmetrisch _{3,3}	1,7620	symmetrisch	2,8042

Tabelle 1: Vergleich der niedrigsten Eigenzustände mit und ohne Wechselwirkung, mit direktem Bezug zu den Abbildungen 1, 2 und 3

3.3 Im Doppelmuldenpotential

3.3.1 Der Grundzustand

Zunächst sei an dieser Stelle erwähnt, daß das hier betrachtete Doppelmuldenpotential auf Grund der numerischen Rechnung verstanden werden muß als Doppelmuldenpotential in einem sehr viel größeren Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden, wie es in Abbildung 4 dargestellt ist. Dies ist notwendig, um die numerische Rechnung auf einem begrenzten In-

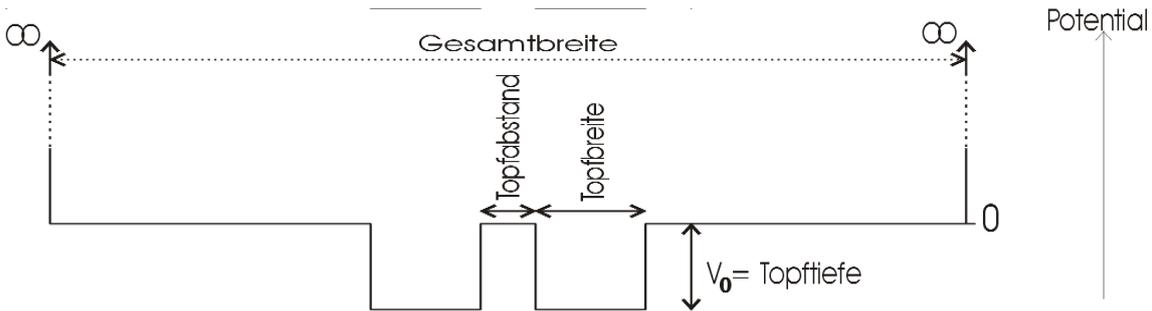


Abbildung 4: Doppelmuldenpotential

tervall durchführen zu können. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch klein, wenn die Wellenfunktionen am Rand bereits weit genug abgefallen sind, dadurch, daß die Elektronen an den Potentialtöpfen gebunden sind, was insbesondere leicht für die Grundzustände zu gewährleisten ist, und für tiefere Potentialmulden auch für angeregte Zustände. Ein kontinuierliches Spektrum von "ungebundenen" Zuständen kann es also im eigentlichen Sinne bei diesen Rechnungen nicht geben, sondern nur ein diskretes Eigenwertspektrum, das durch die starren Randbedingungen bei der Rechnung entsteht, und zugehörige Zustände, die ohne die Randbedingungen ungebunden wären. Für gebundene Zustände soll der durch die starren Randbedingungen verursachte Fehler im folgenden Beispiel am Ende mit abgeschätzt werden.

Im folgenden Teil sollen anhand der numerischen Ergebnisse die Grundzustandswellenfunktion und die Grundzustandsenergie eines Zweielektron-Systems im Doppelmuldenpotential für unterschiedliche Tiefen und Abstände der beiden Potentialtöpfe betrachtet werden. Zunächst seien die Potentialtöpfe $1E_{\text{Ryd}}$ tief gewählt, und jeweils $2a_0$ breit. In einem einzelnen Potentialtopf dieser Dimension existiert dann genau ein gebundener Zustand eines einzelnen Elektrons, wie man in Abbildung 5 sehen kann, oder daran, daß nur der niedrigste Energieeigenwert negativ ist: $E_0 \approx -0,399E_{\text{Ryd}}$, $E_1 \approx 0,0233E_{\text{Ryd}}$ (diese Werte sind mit dem gleichen Diskretisierungsintervall, und mit gleicher Genauigkeit berechnet, wie die folgenden Werte des Zweiteilchen-Systems, um den direkten Vergleich zu ermöglichen). Für den einzelnen Potentialtopf lassen sich die möglichen Eigenwerte aber auch analytisch angeben,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0$$

wobei die möglichen k -Werte anhand der transzendenten Gleichung

$$ka \tan ka = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} a^2 V_0 - (ka)^2} \quad \text{mit } a = \text{Topfbreite}/2$$

numerisch zu bestimmen sind. a bezeichnet hier nur die halbe Topfbreite, also $a = a_0$. Für die hier gewählten Parameter ergibt sich dann für die Grundzustands-Energie $E_0 \approx -4,524E_{\text{Ryd}}$.

Die große Abweichung zu dem oben angegebenen Wert läßt sich dadurch begründen, daß der rechteckige Potentialtopf der Breite $2a_0$ bei der numerischen Berechnung, durch das insgesamt sehr breite Diskretisierungsgebiet, nur mit wenigen Diskretisierungspunkten angenähert wird. Das diskretisierte Gebiet ist hier mit $40a_0$ relativ groß gewählt, um auch bei größerem Topfabstand den Einfluß der starren Randbedingungen auf das System möglichst klein zu halten. Die Zahl der Diskretisierungsschritte beträgt 160.

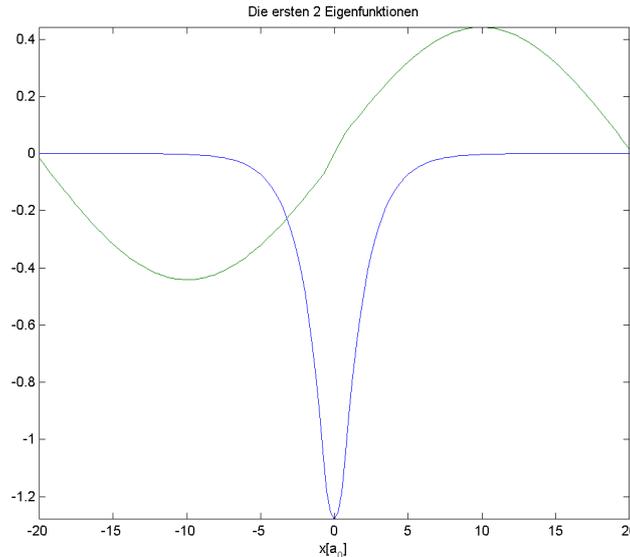


Abbildung 5:

Erste 2 Zustände eines Elektrons im Potentialtopf der Tiefe $1E_{\text{Ryd}}$ und der Breite $2a_0$

Zunächst ist in Abbildung 6 der Grundzustand für verschiedene Topfabstände grafisch dargestellt. Interessant ist dabei die unterschiedliche Struktur der Wellenfunktionen. Für den Topfabstand $1a_0$ ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß sich eines der Elektronen in dem Doppelmuldenpotential aufhält, und das andere weit außerhalb. Das eine Elektron geht dabei in einen gebundenen Zustand an das Doppelmuldenpotential ein, wie der Vergleich mit Abbildung 7, in der der niedrigste Einteilchen-Zustand in diesem Doppelmuldenpotential dargestellt ist, plausibel macht. Dieser Zweiteilchen-Zustand wäre ohne die starren Randbedingungen ein Zustand, in dem nur eines der Elektronen an die Doppelmulde gebunden wäre, weil die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen dominiert. Es ist energetisch günstiger, daß das eine Elektron in einen gebundenen Zustand am Doppelmuldenpotential geht, und das andere ungebunden bleibt. Bei einem Topfabstand von $1,5a_0$ ist bereits zu erkennen, daß es eine hohe Wahrscheinlichkeit gibt, das eine Elektron in einem Topf anzutreffen, und das andere gleichzeitig in dem anderen Topf. Bei einem Topfabstand von $2a_0$ ist zu erkennen, daß die Elektronen im wesentlichen jedes einzeln an einen der Potentialtöpfe gebunden sind. Der gegenseitige Einfluß der Wellenfunktionen in den Potentialtöpfen hat bei diesem Topfabstand also bereits so weit abgenommen, daß die Elektronen beide an einen der Töpfe gebunden sind, wie es nach den Betrachtungen des Einteilchen-Problems in Töpfen dieser Dimension für ausreichend großen Topfabstand für den Grundzustand auch zu erwarten ist, weil der Überlapp der stark lokalisierten Grundzustands-Wellenfunktionen dann gering wird. Anhand von Abbildung 8 läßt sich abschätzen, ab welchem Topfabstand insgesamt ein gebundener Zweiteilchen-Zustand ausgebildet wird.

Dazu ist zusätzlich zu der Zweiteilchen-Grundzustands-Energie (rote Kurve) auch noch die Einteilchen-Grundzustands-Energie (blaue Kurve) in der Doppelmulde in Abhängigkeit vom Topfabstand dargestellt. Ein Zweiteilchen-Zustand in dem beide Teilchen an die Potentialmulden gebunden sind müßte sich ausbilden, wenn dieser energetisch günstiger wird, als ein Zustand, in dem das eine Elektron frei ist, und nur das andere an das Doppelmuldenpotential gebunden. Der Topfabstand, ab dem beide Teilchen gebunden sind, müßte sich also, in einem unendlich ausgedehnten System ohne starre Randbedingungen, ablesen lassen als Schnittpunkt der beiden Kurven in Abbildung 8, also etwa bei einem Topfabstand von $3 - 4a_0$. Da aber hier auf Grund der starren Randbedingungen kein "freies" Teilchen existieren kann, weil beide Teilchen in dem Diskretisierungsgebiet eingesperrt bleiben, müßte die blaue Kurve etwas nach oben verschoben sein, um die Energie eines gebundenen Teilchens und eines "freien" Teilchens wiedergeben zu können. Der Start der beiden Kurven müßte dann für den Topfabstand $0a_0$ auf der Energie-Achse in etwa zusammenfallen. Dadurch verschiebt sich der Schnittpunkt der Kurven zu kleineren Topfabständen, weswegen sich ein gebundener Zweiteilchen-Zustand bereits ab einem Topfabstand von etwa $2a_0$ ausbildet, wie die Abbildung 6 zeigt. (Die obige Diskussion anhand von Abbildung 8 sollte nur der Anschauung und Interpretation dienen, und nicht, um tatsächlich den Schnittpunkt der beiden Kurven exakt abzulesen.)

Als Bestätigung dafür, daß bei ausreichend großem Topfabstand jedes Elektron im wesentlichen einen gebundenen Einteilchen-Zustand an einem der Töpfe eingeht, und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander gering wird, weil der Überlapp ihrer Wellenfunktionen verschwindet, ist in Abbildung 8 das Verhalten der Zweiteilchen-Grundzustandsenergie dargestellt. Die Zweiteilchen-Grundzustandsenergie nähert sich, wie die Grafik deutlich zeigt, mit zunehmendem Topfabstand immer weiter der Summe der zwei Einteilchen-Grundzustandsenergien in einer Einzelmulde, die als horizontale gestrichelte Linie eingetragen ist. Der Topfabstand konnte auf Grund des endlichen Intervalles nicht noch größer gewählt werden, bis eine noch bessere Übereinstimmung erreicht ist.

Um den Einfluß der starren Randbedingungen abschätzen zu können habe ich einen für eine Gesamtbreite von $40a_0$ berechneten Energieeigenwert mit denen für Gesamtbreiten von $80a_0$ und $120a_0$ bei gleicher Schrittweite der Diskretisierung verglichen. Diese Rechnungen sind dann aber schon sehr zeitintensiv, weswegen ich nicht alle Berechnungen in solchen großen Töpfen durchführen konnte. Wie man an den folgenden Werten sieht, verschiebt sich aber der niedrigste Eigenwert durch Vergrößern des Gesamtkastens nur unwesentlich nach unten (obwohl hier der Topfabstand schon recht groß gewählt ist): ²²

Gesamtbreite [a_0]	Anzahl der Disk.Schritte	Topfabstand [a_0]	Eigenwert [E_{Ryd}]
40	160	27	-0,72755
80	320	27	-0,72895
120	480	27	-0,72895

²²Ich habe hier die Werte für einen Topfabstand von $27a_0$ verglichen, weil bei einer Gesamtbreite von $40a_0$ für noch größere Topfabstände die Energiewerte durch die starren Randbedingungen schon leicht angehoben werden, wie Abbildung 8 zeigt

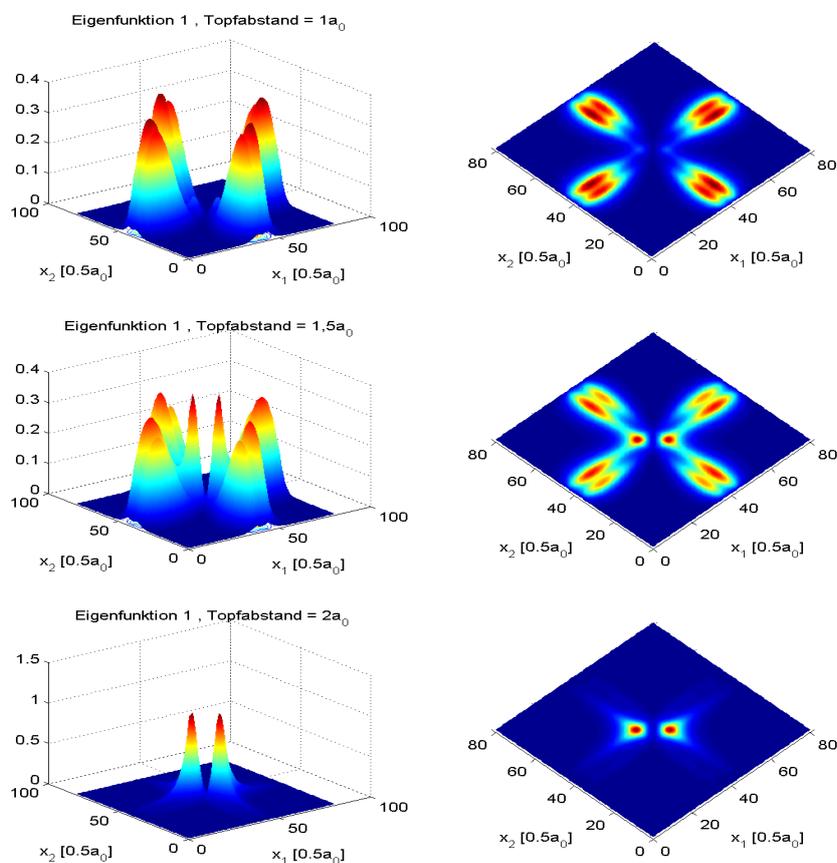


Abbildung 6:

Grundzustand für verschiedene Topfabstände, links perspektivisch, rechts Draufsicht, Topfbreite $2a_0$, Topftiefe $1E_{\text{Ryd}}$

Wenn man die Töpfe in einem größeren Diskretisierungsgebiet noch weiter von einander entfernt, nähert sich die Zweiteilchen-Energie weiter der Summe aus zwei Einteilchenenergien, wie die folgenden Werte bestätigen:

Gesamtbreite [a_0]	Anzahl der Disk.Schritte	Topfabstand [a_0]	Eigenwert [E_{Ryd}]
40	160	27	-0,72755
80	320	60	-0,76527
120	480	90	-0,77574

Doppelte Einteilchen-Grundzustandsenergie: $-0,7974 E_{\text{Ryd}}$

Ein Rest an Wechselwirkung zwischen den Elektronen bleibt aber natürlich auf diesem endlichen Intervall immer vorhanden, weswegen keine genaue Übereinstimmung mit der doppelten Einteilchen-Grundzustandsenergie bei diesen Rechnungen erreicht werden kann.

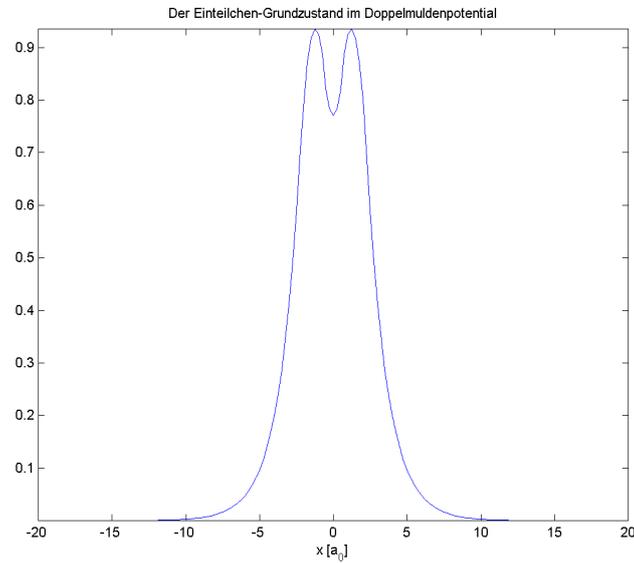


Abbildung 7:
Einteilchen-Grundzustand im Doppelmuldenpotential, Topfbreite $2a_0$, Topfabstand $1a_0$, Topftiefe $1E_{\text{Ryd}}$

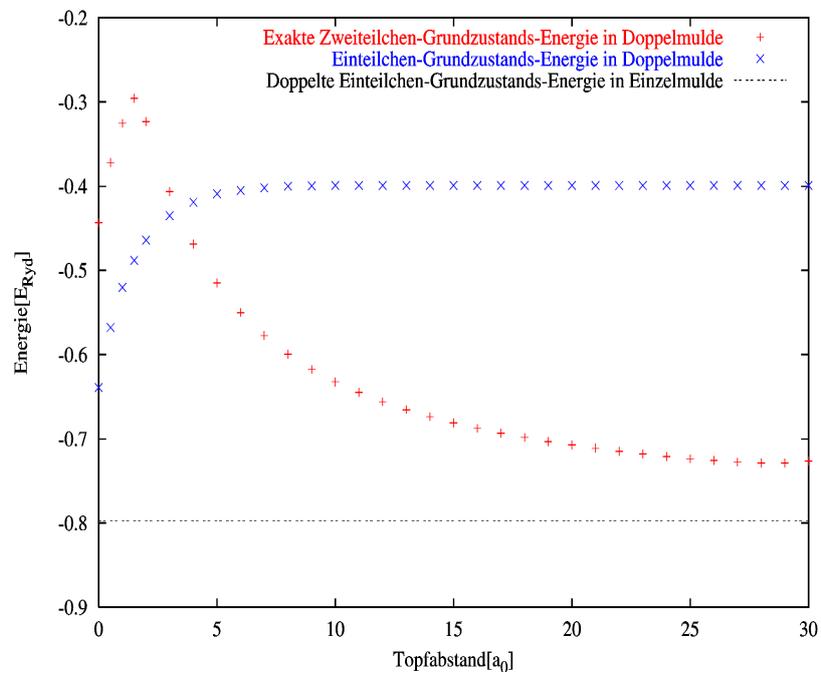


Abbildung 8:
Energieeigenwerte in Abhängigkeit der Entfernung der Potentialtöpfe voneinander (Topftiefe $1E_{\text{Ryd}}$, Topfbreite $2a_0$, Gesamtbreite des Diskretisierungsgebietes $40a_0$)

3.3.2 Grundzustand und niedrige angeregte Zustände

Um in diesem Teil nun auch die niedrigsten angeregten Zustände eines Zweielektron-Systems im Doppelmuldenpotential untersuchen zu können, wähle ich eine Topftiefe von $5E_{\text{Ryd}}$, weil dann bereits in einem Einzeltopf auch der erste angeregte Einteilchen-Zustand gebunden ist, siehe Abbildung 9, oder die niedrigsten drei Energieeigenwerte: $E_0 \approx -3,671E_{\text{Ryd}}$, $E_1 \approx -0,496E_{\text{Ryd}}$, $E_2 \approx 0,041E_{\text{Ryd}}$.

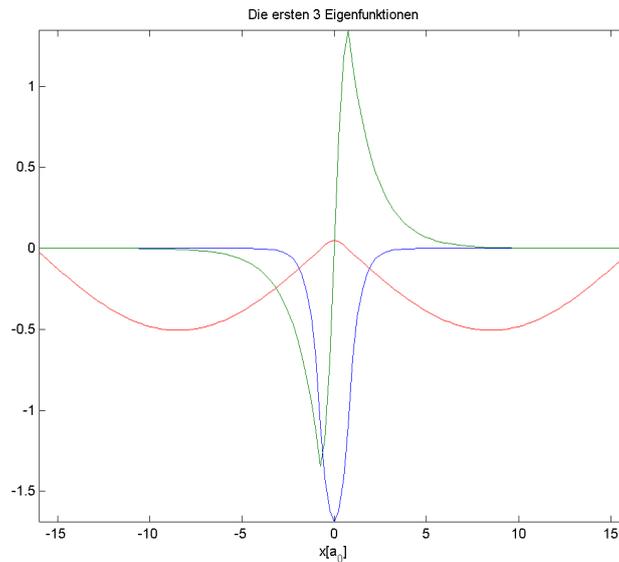


Abbildung 9:

Erste 3 Zustände eines Elektrons im Potentialtopf der Tiefe $5E_{\text{Ryd}}$ und der Breite $2a_0$

Da in diesen tiefen Potentialtöpfen die Einteilchen-Wellenfunktionen ziemlich stark lokalisiert sind, und ich deshalb für meine Auswertung die Potentialtöpfe nicht so weit auseinanderschieben muß, wie im vorigen Beispiel, habe ich hier insgesamt als diskretisiertes Intervall $32a_0$ gewählt. Zunächst sind in Abbildung 10 die niedrigsten sechs Zweiteilchen-Zustände für einen Topfabstand von $0,5a_0$ dargestellt. Die niedrigsten Zustände sind auch hier einfach zu interpretieren, weil die Elektronen jeweils stark an unterschiedliche Einzeltöpfe gebunden sind. Die etwas höher angeregten Zustände sind aber "echte" Zweiteilchen-Zustände, weil hier der Überlapp der beiden Einteilchen-Wellenfunktionen nicht mehr gering bleibt, und die exakten Zweiteilchen-Zustände nicht einmal mehr näherungsweise durch ein Produkt aus Einteilchen-Zuständen beschrieben werden können. Die Interpretation der ersten angeregten Zustände im Einteilchen-Bild ist also schwierig, es handelt sich eben um Zweiteilchen-Zustände im Doppelmuldenpotential. Der sechste abgebildete Zustand ist auch mit diesen tiefen Potentialtöpfen bereits ein Zustand, in dem nur das eine Elektron an dem Doppelmuldenpotential lokalisiert ist, und das andere "frei" (vgl. vorheriges Kapitel 3.3.1).

Wenn man die Potentialtöpfe weit auseinander schiebt, lassen sich jedoch auch einige höhere Energieeigenwerte des Zweiteilchen-Systems aus Eigenwerten des Einteilchen-Spektrums im einzelnen Potentialtopf konstruieren. In Abbildung 11 sind die sechs niedrigsten Zweiteilchen-Zustände bei einem Topfabstand von $19a_0$ dargestellt. Die ersten beiden Zustände sind so zu interpretieren, daß sich die Elektronen jeweils an unterschiedlichen Potentialtöpfen loka-

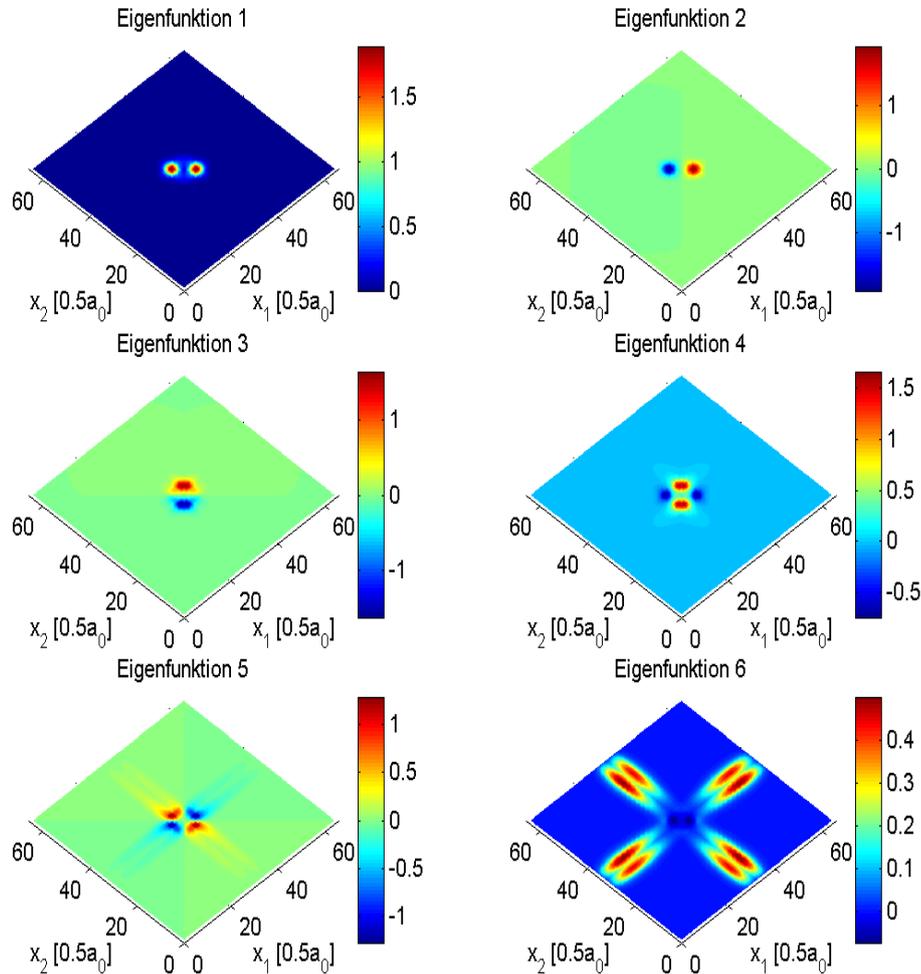


Abbildung 10:

Erste sechs Eigenzustände bei einem Topfabstand von $0,5a_0$, Topftiefe $= 5E_{\text{Ryd}}$

lisiert aufhalten, einmal im symmetrischen Zweiteilchen-Zustand, einmal im antisymmetrischen. In den nächsten beiden angeregten Zuständen, halten sich die beiden Elektronen im wesentlichen im gleichen Potentialtopf im Grundzustand auf, weswegen hier auch nur die symmetrischen Zustände realisiert sind. Diese Zweiteilchen-Energien lassen sich nicht durch Addition von Einteilchen-Energieeigenwerten gewinnen, weil in diesen Zuständen natürlich die Wechselwirkung der Elektronen untereinander groß ist. In den beiden letzten abgebildeten Zuständen halten sich die beiden Elektronen im wesentlichen in unterschiedlichen Töpfen auf, das eine jedoch überwiegend im Einteilchen-Grundzustand, das andere überwiegend im ersten angeregten Einteilchen-Zustand. Diese Interpretation des Zweiteilchen-Systems (für große Topfabstände) anhand der Einteilchen-Zustände läßt sich gut durch die Energieeigenwerte rechtfertigen, die in Abbildung 12 dargestellt sind. Wie man deutlich sieht nähern sich der erste und zweite Energieeigenwert mit steigendem Topfabstand der Summe aus zwei Einteilchen-Grundzustandsenergien, und der fünfte und sechste Energieeigenwert der Summe

aus Einteilchen-Grundzustandsenergie und der ersten angeregten Energie des Einteilchen-Spektrums in einer Einzelmulde.

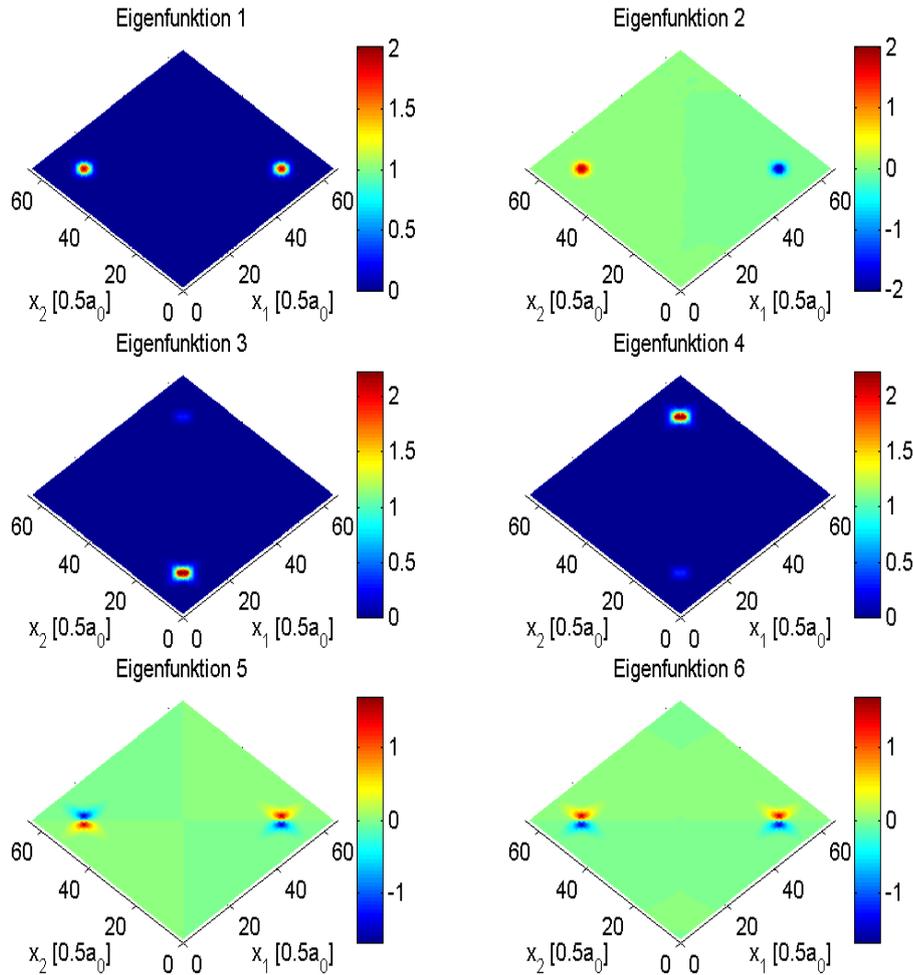


Abbildung 11:

Erste sechs Eigenzustände bei einem Topfabstand von $19a_0$, Topftiefe = $5E_{\text{Ryd}}$

Wie schon erwähnt sind der dritte und vierte Zweiteilchen-Eigenwert nicht aus dem Einteilchen-Spektrum zu gewinnen, auf Grund der starken Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wenn sie sich im wesentlichen im gleichen Topf aufhalten.

Vorgriff auf Kapitel 4.1.1: Mit den theoretischen Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.1 läßt sich die Zweiteilchen-Energie für die Zustände drei und vier in Abbildung 11 im einfachsten Fall aber abschätzen als:

$$2E_0 + U \approx -4,4295E_{\text{Ryd}}$$

wobei E_0 die Einteilchen-Grundzustandsenergie in einer einzelnen Potentialmulde bezeichnet, und U das Wechselwirkungs-Matrixelement zweier Elektronen im Grundzustand in einer einzelnen Potentialmulde ist. Mit dem in Kapitel 4.1.1 noch zu entwickelnden 2-Niveau-Modell

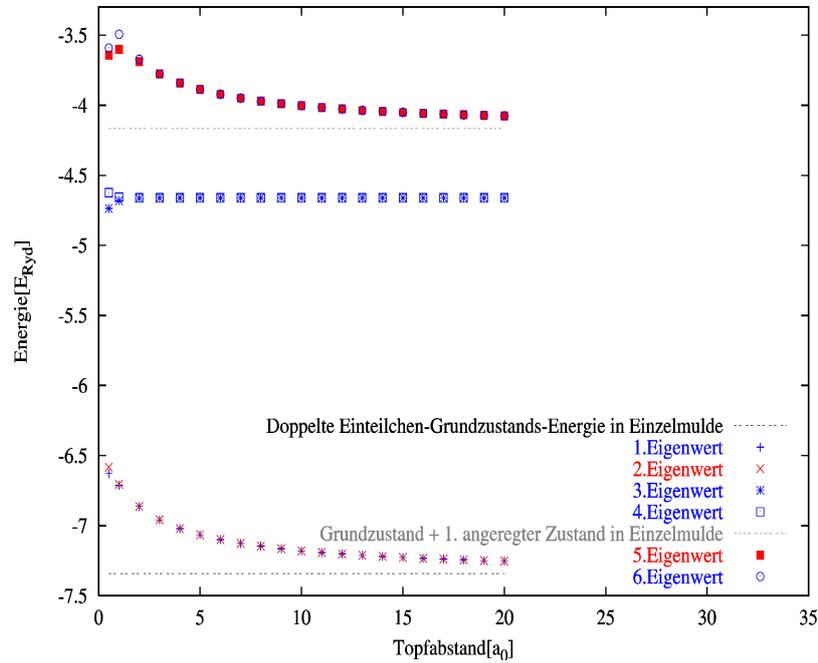


Abbildung 12:

Energieeigenwerte in Abhängigkeit der Entfernung der Potentialtöpfe voneinander (Topftiefe $5E_{\text{Ryd}}$, Topfbreite $2a_0$, Gesamtbreite des Diskretisierungsgebietes $32a_0$)

ergibt sich dann sogar ein Eigenwert von $-4,4987E_{\text{Ryd}}$, der noch etwas niedriger liegt. Diese beiden Eigenwerte liegen jedoch noch deutlich über dem exakten Ergebnis, wie der Vergleich mit Abbildung 12 zeigt. Das liegt zum einen daran, daß das hier angewandte Modell keine exakten Lösungen für das Zweiteilchen-System liefert, was noch im Detail in Kapitel 4.2.1 untersucht werden soll, und zum anderen daran, daß die Elektronen sich in Zustand drei und vier in Abbildung 11 nicht ausschließlich nur in einer Potentialmulde aufhalten, wie es für die Modellbildung angenommen wurde, sondern auch noch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der anderen Potentialmulde haben, was den exakten Eigenwert noch etwas gegenüber dem Modell-Wert absenkt.

Die Eigenwerte zu antisymmetrischen Ortsraum-Zuständen sind in Abbildung 12 rot eingetragen, die zu symmetrischen blau. Es läßt sich erkennen, daß für kleine Topfabstände der Grundzustand symmetrisch ist, und der erste angeregte antisymmetrisch. Der dritte und vierte und der fünfte und sechste Zustand unterscheiden sich für kleine Topfabstände aber auch noch deutlich sichtbar, wogegen für große Topfabstände jeweils zwei Eigenwerte entartet sind, zumindest insoweit, wie es die grafische Darstellung wiedergeben kann. Genaugenommen bleibt aber natürlich zumindest der Grundzustand ein im Ortsraum symmetrischer Zustand.

4 Hubbard-Modell

Nachdem in den vorherigen Kapiteln ausführlich die exakten²³ numerischen Lösungen der Zweiteilchen-Schrödingergleichung untersucht worden sind, soll in dem folgenden Kapitel ein vielfältig angewandtes Modell der theoretischen Festkörperphysik zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern, das *Hubbard-Modell*, speziell für ein Zweielektronen-System im Doppelmulden-Potential, untersucht werden. Es soll hier untersucht werden, inwieweit die Eigenschaften des Zweiteilchen-Systems von diesem Modell widergegeben werden, oder ob hier die Modellbildung eklatante Fehler zur Folge hat. Die Untersuchung dieses einfachsten Vielteilchen-Problems erscheint besonders interessant, als daß das Vorliegen der exakten numerischen Ergebnisse der vorherigen Kapitel eine direkte Bewertung des Modells ermöglicht. Zunächst sollen aber die dazu notwendigen theoretischen Grundlagen des Hubbard-Modells kurz erläutert werden.

4.1 Theoretische Grundlagen

Das Hubbard-Modell, ist ein bereits über mehrere Jahrzehnte intensiv untersuchtes Modell der theoretischen Festkörperphysik. Es ist ein Modell, mit dem elektronische Eigenschaften von Festkörpern untersucht werden, ausgehend von einer Basis von gut an den Gitterplätzen lokalisierten Wellenfunktionen, den Wannierfunktionen. Im einfachsten Fall, nur unter Berücksichtigung eines möglichen elektronischen Zustandes im Ortsraum (also zwei inkl. Spin) pro Gitterplatz, und nur unter Berücksichtigung einer gitterplatzdiagonalen Coulomb-Wechselwirkung, dem sogenannten Hubbard-U, läßt sich der Hamilton-Operator²⁴ für dieses Modell in zweiter Quantisierung dann folgendermaßen schreiben:²⁵

$$H = E_0 \sum_{\vec{R}\sigma} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}\sigma} + t \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}n.N.} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + U \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}\uparrow}^\dagger c_{\vec{R}\uparrow} c_{\vec{R}\downarrow}^\dagger c_{\vec{R}\downarrow} \quad (15)$$

Hierbei bezeichnet \vec{R} alle möglichen Gittervektoren, und σ die möglichen Spin-Einstellungen. In diesem Modell ist berücksichtigt, daß es eine Wahrscheinlichkeit gibt, daß sich ein Elektron von einem Gitterplatz zum nächsten Nachbarn (n.N.) bewegt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür gibt das "Hüpf"-Matrixelement t an. Um dieses einfache Modell rechtfertigen zu können, muß man sich statt der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen eine durch innere "core"-Elektronen abgeschirmte Wechselwirkung vorstellen. Eine einfache Erweiterung zu diesem Modell, ist die Annahme, daß die Elektronen nicht nur einer gitterplatzdiagonalen Wechselwirkung unterliegen, sondern auch mit Elektronen auf nächsten Nachbar (n.N.) Gitterplätzen wechselwirken. Der Hamilton-Operator dieses *erweiterten Hubbard-Modells* ist dann:

$$H = E_0 \sum_{\vec{R}\sigma} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}\sigma} + t \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}n.N.} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + U \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}\uparrow}^\dagger c_{\vec{R}\uparrow} c_{\vec{R}\downarrow}^\dagger c_{\vec{R}\downarrow} + \frac{1}{2}V \sum_{\vec{R}\vec{\Delta}n.N.} \sum_{\sigma\sigma'} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}\sigma} c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}$$

²³exakt zumindest innerhalb der numerischen Genauigkeit, beschränkt durch die Anzahl der Diskretisierungsschritte, wodurch es sich nur um Lösungen in einem endlichen Hilbertraum handelt

²⁴Es soll auch hier keine explizite Spin-Abhängigkeit des Hamilton-Operators vorliegen

²⁵Siehe [9], Seite 118

Als weitere Ergänzung können dann auch mehrere mögliche Zustände pro Gitterplatz in einem sogenannten *Mehrband-Hubbard-Modell* berücksichtigt werden.

In der konkreten Anwendung des Hubbard-Modells in dieser Arbeit auf einfache Zweielektronen-Modellsysteme im Doppelmuldenpotential, soll als Erweiterung zu den oben beschriebenen Modellen die volle Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen in zweiter Quantisierung berücksichtigt werden, also der volle Zweiteilchen-Anteil des Hamilton-Operators:

$$H = E_0 \sum_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + t \sum_{i \neq j, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl, \sigma\sigma'} u_{ijkl} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} \quad (16)$$

Die i, j, k, l nummerieren die möglichen Einteilchen-Orts-Zustände durch, σ, σ' die Spin-Einstellungen.

4.1.1 Einzelmulde

Um ein Gespür für das Modell zu entwickeln, und dessen Grenzen und Einschränkungen zu untersuchen, soll es in Kapitel 4.2.1 zunächst nur auf eine einzelne Potentialmulde mit zwei Elektronen angewandt werden. Dazu sollen nun zunächst die theoretischen Ergebnisse kurz entwickelt werden.

Der Hamilton-Operator für das Hubbard-Modell, angewandt auf eine einzelne Potentialmulde mit zwei Elektronen, mit (inkl. Spin) zwei möglichen Einteilchen-Zuständen, lautet:

$$H = E_0 \sum_{\sigma} c_{\sigma}^\dagger c_{\sigma} + U c_{\uparrow}^\dagger c_{\uparrow} c_{\downarrow}^\dagger c_{\downarrow}$$

Der Energieeigenwert, also der Erwartungswert dieses Hamilton-Operators bezüglich des einzigen in diesem einfachen System möglichen Zweielektronen-Zustandes in zweiter Quantisierung $|11\rangle$ ist natürlich: $2E_0 + U$. Das bedeutet, die Elektronen halten sich beide im gleichen Einteilchen-Ortszustand auf, mit Eigenenergie E_0 , unterscheiden sich, auf Grund ihres Fermionen-Charakters im Spin, und unterliegen der Coulomb-Wechselwirkung U . Das mit diesem Modell berechnete Ergebnis entspricht sicherlich nicht dem realen Ergebnis, da hier nur ein sehr geringer Teil des Hilbertraumes berücksichtigt wurde, nämlich nur der Einteilchen-Grundzustand. Wenn man die Wechselwirkung zwischen den Teilchen berücksichtigt, werden sicherlich noch weitere Einteilchen-Zustände eine wichtige Rolle für den exakten Zweiteilchen-Zustand spielen. Deshalb soll jetzt das Modell erweitert werden, indem auch noch der erste angeregte Einteilchen-Zustand für die Berechnung der Zweiteilchen-Energien berücksichtigt wird, also sozusagen ein Zwei"band"-Hubbard-Modell. Der Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators ist dann:

$$H^{(1)} = \varepsilon_1 \sum_{\sigma} c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma} + \varepsilon_2 \sum_{\sigma} c_{2\sigma}^\dagger c_{2\sigma}$$

Die lateinischen Indizes bezeichnen hierbei die beiden Ortsraum-Zustände, σ die beiden möglichen Spin-Einstellungen, ε_1 und ε_2 bezeichnen die Einteilchen-Energien. Der Zweiteilchen-Anteil läßt sich schreiben als:²⁶

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} u_{ijkl} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma}$$

mit $u_{ijkl} = \int dx dx' \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') \frac{1}{|x - x'| + \mu} \phi_k(x') \phi_l(x)$

²⁶Die Matrixelemente werden nur bezüglich der Ortswellenfunktionen gebildet, da der Spin-Anteil ja unabhängig von der Coulomb-Wechselwirkung ist, d.h. $i, j, k, l = 1, 2$

Zu berechnen ist jetzt die Hamilton-Matrix bezüglich einer Zweiteilchen-Basis dieses endlichen Hilbertraumes, deren Diagonalisierung dann die Zweiteilchen-Energien im Rahmen dieses Modelles liefert. Wenn man die möglichen Einteilchen-Zustände bezeichnet mit $1 \uparrow$, $1 \downarrow$, $2 \uparrow$, $2 \downarrow$, läßt sich eine Zweiteilchen-Basis in Besetzungszahl-Darstellung angeben:

- 1) $c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 2) $c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 3) $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 4) $c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 5) $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$
- 6) $c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$

Durch explizites Einsetzen kann man sich davon überzeugen, daß von den Matrixelementen u_{ijkl} tatsächlich nur fünf verschieden sind, weil die Einteilchen-Wellenfunktionen auf jeden Fall in diesem eindimensionalen System reell gewählt werden können:

$$\begin{aligned}
 u_{1111} &= U_1 \\
 u_{2222} &= U_2 \\
 u_{1221} &= u_{2112} = V \\
 u_{1122} &= u_{1212} = u_{2211} = u_{2121} = U_c \\
 u_{1112} &= u_{1121} = u_{1211} = u_{2111} = u_{2221} = u_{2212} = u_{2122} = u_{1222} = U_b
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Tatsache, daß das Matrixelement U_b in den konkreten Berechnungen in Kapitel 4.2.1 um mehrere Größenordnungen kleiner ist, als alle anderen, soll dieses im folgenden vernachlässigt werden. Der Hamilton-Operator läßt sich dann schreiben als:

$$\begin{aligned}
 H &= \varepsilon_1 (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}) + \varepsilon_2 (c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}) \\
 &+ U_1 c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + U_2 c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \\
 &+ V (c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}) \\
 &+ U_c (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} c_{1\uparrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} c_{2\uparrow} \\
 &+ c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\downarrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\uparrow}) \quad (17)
 \end{aligned}$$

Dessen Matrix-Darstellung bezüglich der oben angegebenen Zweiteilchen-Basis läßt sich dann explizit berechnen: ²⁷

$$H = \begin{bmatrix} 2\varepsilon_1 + U_1 & U_c & 0 & 0 & 0 & 0 \\ U_c & 2\varepsilon_2 + U_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V & U_c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_c & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c \end{bmatrix}$$

²⁷Dieses Ergebnis läßt sich nachrechnen unter Berücksichtigung der Antikommutator-Relationen aus Gleichung (4)

Das Eigenwertproblem zerfällt also offensichtlich in das dreier 2×2 -Matrizen auf abgeschlossenen Unterräumen:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2\varepsilon_1 + U_1 & U_c \\ U_c & 2\varepsilon_2 + U_2 \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V & U_c \\ U_c & \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V \end{bmatrix}$$

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators (17) lassen sich nun analytisch angeben:²⁸

$$\begin{aligned} EW_1 &= \frac{A+B}{2} - \sqrt{\frac{(A+B)^2}{4} - AB + U_c^2} \\ EW_2 &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c \\ EW_3 &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c \\ EW_4 &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V - U_c \\ EW_5 &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V + U_c \\ EW_6 &= \frac{A+B}{2} + \sqrt{\frac{(A+B)^2}{4} - AB + U_c^2} \end{aligned}$$

$$\text{mit } A = 2\varepsilon_1 + U_1 \text{ und } B = 2\varepsilon_2 + U_2$$

Die explizite numerische Berechnung der Eigenwerte und der verschiedenen Matrixelemente erfolgt dann in Kapitel 4.2.1. Die Eigenwerte zwei bis fünf gehören hierbei zu Zuständen, bei denen sich ein Elektron im Einteilchen-Grundzustand befindet und das andere im ersten angeregten Einteilchen-Zustand. Die ersten drei Eigenwerte, EW_2 , EW_3 und EW_4 , gehören dabei zum Triplet-Zustand, und der letzte, EW_5 , zum Singulett Zustand. Die Austausch-Wechselwirkung U_c senkt den Triplet Zustand gegenüber dem Singulett Zustand energetisch ab, vorausgesetzt es gilt $U_c > 0$, was aber in den konkreten numerischen Berechnungen immer der Fall ist.

4.1.2 Doppelmulde

In diesem Kapitel sollen die notwendigen theoretischen Ergebnisse für ein Zweielektronen-System im Doppelmuldenpotential im Rahmen des Hubbard-Modells kurz zusammengestellt werden, um diese dann im folgenden Kapitel verwenden zu können.

Für das Zweielektron-Problem im Doppelmuldenpotential kann tatsächlich der Hamilton-Operator so verwendet werden, wie in Gleichung (16) angegeben. Die einzige vereinfachende Annahme, die also gemacht wird, ist, daß auch jetzt wieder nur im Rahmen des Hubbard-Modells auf einem sehr kleinen Teilraum des gesamten Hilbertraumes die Lösungen berechnet werden sollen. Als Einteilchen-Basis soll jetzt ein Orthonormal-System aus jeweils an den Potentialmulden lokalisierten Zuständen verwendet werden. Diese Zustände lassen sich leicht als

²⁸Die Reihenfolge der oben aufgeführten Eigenwerte ist im Prinzip an dieser Stelle noch ziemlich willkürlich, ich habe die Eigenwerte aber bereits so angeordnet, wie es die späteren numerischen Berechnungen ergeben

Wannier-artige Zustände aus den niedrigsten zwei Einteilchen-Zuständen $|a\rangle$, $|s\rangle$ im Doppelmuldenpotential konstruieren:

$$\begin{aligned} |r\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle + |a\rangle) \\ |l\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle - |a\rangle) \end{aligned}$$

Es wird zur Berechnung der Zweiteilchen-Energien und -Zustände nur ein Zustand pro Potentialmulde berücksichtigt, es handelt sich also um eine Rechnung im Einband"-Hubbard-Modell. Der Hamilton-Operator läßt sich dann schreiben als:

$$H = \varepsilon_0 \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + t \sum_{i \neq j, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl, \sigma\sigma'} u_{ijkl} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma}$$

wenn i, j, k, l die Ortsraumzustände $|r\rangle$, $|l\rangle$ kennzeichnen, und σ, σ' die Spin-Einstellung. Die Matrixelemente ε_0 und t lassen sich als Matrixelemente bezüglich eines Einteilchen-Hamilton-Operators h_i berechnen. Hierbei ist ε_0 die Einteilchen-Energie in einem der lokalisierten Wannier-Zustände, und t das oben beschriebene Hüpfmatrixelement:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \langle l | h_{1,2} | l \rangle = \langle r | h_{1,2} | r \rangle = \frac{1}{2} (\varepsilon_s + \varepsilon_a) \\ t &= \langle r | h_{1,2} | l \rangle = \langle l | h_{1,2} | r \rangle = \frac{1}{2} (\varepsilon_s - \varepsilon_a) \end{aligned}$$

mit $h_i |a\rangle = \varepsilon_a |a\rangle$ und $h_i |s\rangle = \varepsilon_s |s\rangle$. Auch bei diesem Beispiel unterscheiden sich nur vier der Zweiteilchen-Matrixelemente u_{ijkl} , weil die Wannier-Zustände in Ortsdarstellung wieder reell gewählt werden können:

$$\begin{aligned} u_{1111} = u_{2222} &= U \\ u_{1221} = u_{2112} &= V \\ u_{1122} = u_{1212} = u_{2211} = u_{2121} &= U_c \\ u_{1112} = u_{1121} = u_{1211} = u_{2111} = u_{2221} = u_{2212} = u_{2122} = u_{1222} &= U_b \end{aligned}$$

Der Hamilton-Operator kann dann geschrieben werden als,

$$\begin{aligned} H &= \varepsilon_0 \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + t \sum_{\sigma, i \neq j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\ &+ V (n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} + n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} + n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} + n_{1\downarrow} n_{2\downarrow}) \\ &+ U_c (c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\downarrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\uparrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{2\uparrow} \\ &+ c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} c_{1\uparrow} + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{1\uparrow}) \\ &+ U_b (c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{1\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{1\downarrow} \\ &+ c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}) \end{aligned}$$

mit den Besetzungszahl-Operatoren $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$, und hat dann bezüglich

der Zweiteilchen-Basis,

- 1) $c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger |0\rangle$
- 2) $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 3) $c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$
- 4) $c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$
- 5) $c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$
- 6) $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle$

die Matrix-Darstellung ²⁹

$$H = \begin{bmatrix} 2\varepsilon_0 + U & -t - U_b & t + U_b & U_c & 0 & 0 \\ -t - U_b & 2\varepsilon_0 + V & -U_c & -t - U_b & 0 & 0 \\ t + U_b & -U_c & 2\varepsilon_0 + V & t + U_b & 0 & 0 \\ U_c & -t - U_b & t + U_b & 2\varepsilon_0 + U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon_0 + V - U_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon_0 + V - U_c \end{bmatrix} \quad (18)$$

Das Eigenwertproblem zerfällt also in ein vierdimensionales und ein zweidimensionales Eigenwertproblem, jeweils auf niedriger dimensionalen Teilräumen. Die Lösung des vierdimensionalen Eigenwertproblems erfordert eine etwas längere Rechnung, die hier nicht explizit durchgeführt werden soll, alle Eigenwerte lassen sich aber leicht analytisch angeben ³⁰. Die des zweidimensionalen Problems lassen sich direkt ablesen: ³¹

$$\begin{aligned} EW_1 &= -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \\ EW_2 &= 2\varepsilon_0 + V - U_c \\ EW_3 &= 2\varepsilon_0 + V - U_c \\ EW_4 &= 2\varepsilon_0 + V - U_c \\ EW_5 &= 2\varepsilon_0 + U - U_c \\ EW_6 &= -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \end{aligned}$$

$$\text{mit } p = -4\varepsilon_0 - V - U - 2U_c$$

$$\text{und } q = 2\varepsilon_0(2\varepsilon_0 + U + V + 2U_c) + VU + U_c^2 - 4(t + U_b)^2 + U_c(U + V)$$

²⁹Dieses Ergebnis läßt sich nachrechnen unter Berücksichtigung der Antikommutator-Relationen aus Gleichung (4)

³⁰Geschicktes Addieren von Spalten verkürzt hier die Rechnung wesentlich; es lassen sich dann direkt zwei weitere Eigenwerte ablesen, und übrig bleibt nur das Eigenwertproblem einer 2×2 -Matrix

³¹Die Reihenfolge der oben aufgeführten Eigenwerte ist im Prinzip an dieser Stelle noch ziemlich willkürlich, ich habe die Eigenwerte aber bereits so angeordnet, wie es die späteren numerischen Berechnungen ergeben

Die explizite numerische Berechnung der verschiedenen Matrixelemente und der Eigenwerte erfolgt dann in Kapitel 4.2.2. Interessant ist noch die Gestalt der Eigenvektoren, weil diese zur Interpretation der Ergebnisse in Kapitel 4.2.2 herangezogen werden sollen. In Tabelle 2 sind die zu den oben aufgeführten Eigenwerten gehörigen Eigenvektoren mit Gesamtspin und z -Komponente des Spins zusammengestellt.

Eigenwert	Zustand	S	S_z	
EW_1	$\frac{1}{\sqrt{a}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{b}} (c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle$	0	0	Spin-Singulett
EW_2	$c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger 0\rangle$	1	1	
EW_3	$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle$	1	0	Spin-Triplett
EW_4	$c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger 0\rangle$	1	-1	
EW_5	$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger - c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle$	0	0	Spin-Singulett
EW_6	$\frac{1}{\sqrt{a}} (c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{b}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) 0\rangle$	0	0	Spin-Singulett

Tabelle 2: Zustände

Die Konstanten a und b sollen hier nicht explizit angegeben werden, weil sie unübersichtliche Funktionen der verschiedenen Matrixelemente sind. Für die konkreten numerischen Berechnungen in Kapitel 4.2.2 gilt aber immer $a < b$, d.h. bei den Zuständen eins und sechs dominiert jeweils der vordere Summand gegenüber dem hinteren. Die Differenz der beiden Konstanten nimmt mit steigender Topftiefe zu, was auch anschaulich sinnvoll ist, weil sich die Teilchen im Grundzustand dann überwiegend in unterschiedlichen Potentialmulden aufhalten. Exemplarisch sind $1/\sqrt{a}$ und $1/\sqrt{b}$ in den Tabellen 5 und 6 auf Seite 41 für verschiedene Topftiefen angegeben, wobei aus Normierungsgründen natürlich gelten muß $2 \cdot \frac{1}{a} + 2 \cdot \frac{1}{b} = 1$. Der Gesamtspin und die z -Komponente der Zustände zwei und vier sind offensichtlich, daß der dritte Zustand Gesamtspin $S = 1$, und z -Komponente $S_z = 0$ hat, läßt sich durch Anwenden des Spin-Absteige-Operators

$$S^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow})$$

auf Zustand zwei leicht nachrechnen. Nach den Überlegungen aus Kapitel 2.3 ist bekannt, daß der Grundzustand auf jeden Fall von einem Spin-Singulett gebildet werden muß, was ein Kriterium liefert, um die Ergebnisse in Kapitel 4.2.2 schon einmal qualitativ zu bewerten.

Die in Tabelle 2 angegebenen Eigenzustände sollen nun noch zumindest qualitativ mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.2 verglichen werden, insbesondere mit der Abbildung 10 auf Seite 24. In diesem Kapitel soll das Hubbard-Modell zwar für Sinus-förmige Potentialmulden untersucht werden, und nicht für Kastenpotentiale, aber zumindest qualitativ sollten sich einige der Zustände in Abbildung 10 wiedererkennen lassen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß sich die Ergebnisse in Abbildung 10 nur auf den Ortsraum beziehen, die drei Zustände des Triplett-Zustands des Hubbard-Modells werden sich also nur als ein Zustand in der Abbildung wiederfinden lassen. Insgesamt sind also höchstens die ersten vier der Zustände aus der Abbildung im Hubbard-Modell enthalten, was auch insofern klar ist, als daß im Hubbard-Modell nur zwei Einteilchen-Ortszustände berücksichtigt sind. Qualitativ richtig vom Hubbard-Modell beschrieben werden offensichtlich der zweite, dritte und vierte Zustand in der Abbildung. Der zweite Zustand ist ein im Ort antisymmetrischer Zustand,

welcher dem Spin-Triplett des Hubbard-Modells entspricht. Die Teilchen halten sich überwiegend in unterschiedlichen Mulden auf, wie es auch im Hubbard-Modell der Fall ist. Der dritte Zustand der Abbildung ist im Ortsraum symmetrisch, und entspricht dem fünften Zustand im Hubbard-Modell. Vom Modell richtig beschrieben halten sich die Teilchen überwiegend in der selben Mulde auf, wie die Abbildung deutlich zeigt. Der vierte Zustand der Abbildung entspricht dem letzten Zustand im Hubbard-Modell, es ist ein im Ortsraum symmetrischer, in dem sich die Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit in der gleichen Mulde aufhalten, und mit einer geringen Wahrscheinlichkeit in der selben. Der Grundzustand ist dem Ergebnis des Hubbard-Modells zur Folge ein Zustand, in dem sich die Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit in unterschiedlichen Mulden aufhalten, und mit geringer Wahrscheinlichkeit in der selben Mulde. Der Abbildung 10 zur Folge halten sich die Elektronen im Grundzustand aber fast ausschließlich in unterschiedlichen Mulden auf. Allerdings handelt es sich in der Abbildung mit $5E_{\text{Ryd}}$ bereits um relativ tiefe Potentialmulden. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Teilchen in der selben Potentialmulde aufhalten, ist dann auch im Hubbard-Modell gering, weil dann die Konstante $\frac{1}{\sqrt{b}}$ klein wird ³².

4.2 Anwendung des Hubbard-Modells und Ergebnisse

Um einen Vergleich der exakten numerischen Lösung der Zweiteilchen-Schrödingergleichung, durch Diskretisierung des Hamilton-Operators, mit dem in den letzten beiden Kapiteln vorgestellten Hubbard-Modell zu ermöglichen, müssen auf jeden Fall die Parameter so gewählt werden, daß sich tatsächlich als Grundzustand ein an den Potentialmulden gebundener Zweiteilchen-Zustand ergibt. Andererseits sollten die Parameter auch so gewählt werden, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen einen wesentlichen Einfluß auf die Gestalt der Eigenzustände hat, um die Qualität des Näherungsverfahrens für dieses einfache Zweiteilchen-System sinnvoll untersuchen zu können. Für die numerischen Berechnungen in diesem Teil sollen außerdem sinusförmige Potentialmulden verwendet werden. Diese Potentialform bietet vor allem den Vorteil ihres "glatten" Verlaufs, wodurch die numerischen Fehler beim Vergleich der verschiedenen Rechnungen, gegenüber den einfachen Kastenpotentialen, verringert werden können. Zum Vergleich müssen nämlich einerseits Matrixelemente durch Integration berechnet werden, andererseits können zumindest die Einteilchen-Energien auch aus dem diskretisierten Hamilton-Operator, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, berechnet werden. Der Vergleich dieser beiden Werte legt nahe, für das externe Potential besser eine glatte Form zu wählen, und nicht ein Kastenpotential. Außerdem kann im folgenden Kapitel das besondere Verhalten der Einteilchen-Energien in einer Einzelmulde dieser Form zur Interpretation ausgenutzt werden.

4.2.1 Einzelmulde

Zwei Gebundene Einteilchen-Zustände, die zumindest für das 2-Niveau-Hubbard-Modell benötigt werden, existieren in einem Sinus-Potential der Breite $3a_0$ etwa ab einer Topftiefe von $5E_{\text{Ryd}}$. Das Modell wird demnach hauptsächlich für Topftiefen untersucht, die größer sind als $5E_{\text{Ryd}}$, damit ein Vergleich des 1-Niveau-Modells mit dem 2-Niveau-Modell immer möglichst sinnvoll ist. Alle Berechnungen werden durchgeführt mit einer Gesamtbreite von $10a_0$ und 200 Diskretisierungsschritten. Die niedrigsten zwei Einteilchen-Zustände und das externe Potential sind in Abbildung 13 dargestellt (Topfbreite = $3a_0$, Topftiefe = $5E_{\text{Ryd}}$). Um die Größenordnung der verschiedenen Matrixelemente besser abschätzen zu können, sind diese in den Tabellen

³²Siehe Tabelle 6 auf Seite 41

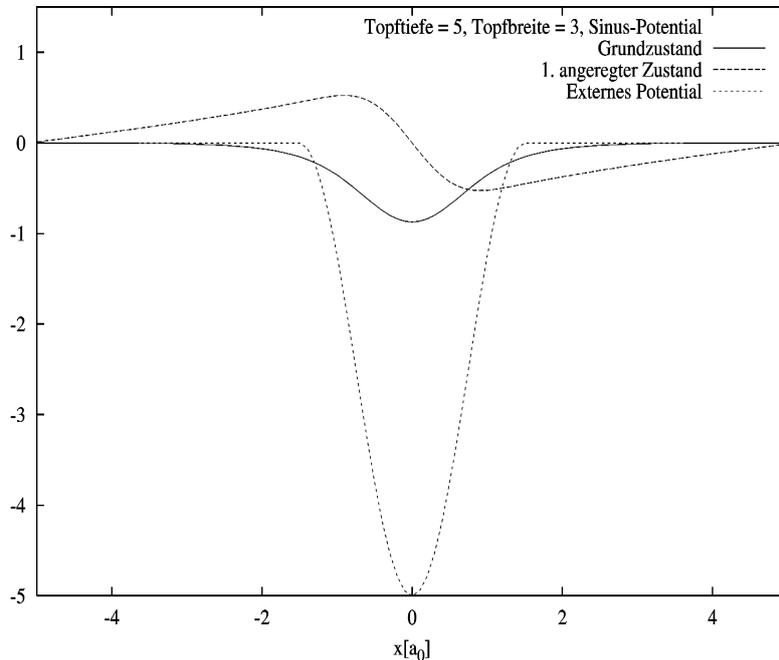


Abbildung 13:

Einteilchen-Wellenfunktionen und Potentialverlauf im Sinus-Potential mit Topftiefe = $5E_{\text{Ryd}}$ und Topfbreite = $3a_0$

3 und 4 exemplarisch für zwei verschiedene Topftiefen angegeben. Außerdem sind jeweils die niedrigsten exakten Zweiteilchen-Energien mit angegeben.

Zunächst soll nun untersucht werden, wie gut das Modell das System wiedergeben kann. Dazu ist in Abbildung 14 die Abweichung des im Rahmen des Modells berechneten niedrigsten Eigenwertes von der exakten Grundzustands-Energie gegenüber der Topftiefe aufgetragen. Es zeigt sich, daß sich das Modell-Ergebnis immer weiter dem exakten nähert, je tiefer die Potentialmulde wird. Das läßt sich folgendermaßen verstehen: Die Ursache für die Abweichung vom exakten Ergebnis liegt darin, daß in dem Modell nur ein sehr kleiner Teil des gesamten Hilbertraumes berücksichtigt wird. Der tatsächliche Grundzustand läßt sich aber nach Produkten aller Einteilchen-Zustände entwickeln. Es sind tatsächlich noch höhere Einteilchen-Zustände am exakten Grundzustand beteiligt, die im Modell nicht berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung eines zweiten Einteilchen-Zustandes im Modell bewirkt bereits eine deutliche Verbesserung des Ergebnisses, wie Abbildung 14 zeigt. Je weiter jedoch die niedrigsten Einteilchen-Zustände energetisch auseinanderliegen, desto geringer wird die Beteiligung der höheren Niveaus am Zweiteilchen-Zustand. Der Abstand der niedrigsten drei Einteilchen-Eigenwerte ist in Abbildung 15 dargestellt. Ihr Abstand vergrößert sich also zu tieferen Potentialmulden hin in dem hier betrachteten Sinus-Potential. Das dominierende Wechselwirkungs-Matrixelement U_1 nimmt jedoch nur langsam zu, durch die stärkere Lokalisierung der Zustände in der Potentialmulde. Es wird also mit zunehmender Tiefe der Potentialmulde energetisch günstiger, wenn der Anteil der niedrigsten Zustände am Zweiteilchen-Zustand zunimmt. Damit läßt sich verstehen, daß die einfache Näherung im Rahmen des Hubbard-Modells, bei der ja nur die niedrigsten Zustände berücksichtigt werden, hier bessere Ergebnisse für große Topftiefen liefert.

Verschiedene Matrixelemente:

Matrixelement	Wert[E_{Ryd}]
ε_1	-2,98251
ε_2	-0,06930
U_1	2,82572
U_2	1,49537
V	1,53396
U_c	0,36279
U_b	0,00000

Exakte Zweiteilchen-Energien:

Eigenwert	Wert[E_{Ryd}]	Symmetrie
1	-3,3774	Singulett
2	-2,0329	Triplett

Tabelle 3: Topfbreite = $3a_0$, Topftiefe = $5E_{\text{Ryd}}$

Verschiedene Matrixelemente:

Matrixelement	Wert[E_{Ryd}]
ε_1	-6,99890
ε_2	-1,85318
U_1	3,15455
U_2	2,20749
V	2,23129
U_c	0,57857
U_b	0,00000

Exakte Zweiteilchen-Energien:

Eigenwert	Wert[E_{Ryd}]	Symmetrie
1	-10,9787	Singulett
2	-7,2506	Triplett

Tabelle 4: Topfbreite = $3a_0$, Topftiefe = $10E_{\text{Ryd}}$

Bei Berücksichtigung nur des Einteilchen-Grundzustandes im Modell ändert sich der Eigenwert linear mit dem Einschalten der Coulomb-Wechselwirkung³³. Ein nichtlineares Verhalten liegt bereits bei dem Grundzustand des 2-Niveau-Modells vor. Ein Anteil noch höherer Einteilchen-Zustände im tatsächlichen Grundzustand müßte ein davon abweichendes Verhalten beim Einschalten der Wechselwirkung zur Folge haben. Dazu ist in Abbildung 16 und 17 das Verhalten der Grundzustands-Energien für zwei verschiedene Topftiefen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß das nichtlineare Verhalten des exakten Eigenwertes deutlich stärker ausgeprägt ist bei der geringeren Topftiefe von $5E_{\text{Ryd}}$, was die weiter oben angestellten Überlegungen bestätigt. Der Einfluß der höheren Zustände nimmt mit zunehmender Topftiefe ab, weil dann die Einteilchen-Energieniveaus weiter auseinander liegen, und ihr Einfluß zunehmend energetisch ungünstiger wird.

In Abbildung 18 ist zum Abschluß dieses Kapitels noch dargestellt, wie gut der erste angeregte Zustand vom Hubbard-Modell in Abhängigkeit der Topftiefe wiedergegeben wird. Dieser Zustand ist natürlich nur im Zwei-Niveau-Modell enthalten. Wie der Vergleich der Abbildungen 18 und 14 zeigt, läßt sich der Eigenwert des ersten angeregten Zweiteilchen-Zustands sogar etwas genauer mit dem Hubbard-Modell berechnen, als die Grundzustands-Energie. Diese Tatsache hängt damit zusammen, daß in dem ersten angeregten Zustand, also dem Triplett-Zustand, das größte Wechselwirkungs-Matrixelement U_1 keine Rolle spielt. Dadurch ist der Anteil höherer Einteilchen-Zustände, die im Modell nicht berücksichtigt werden, am exakten ersten angeregten Zustand nicht so groß, wie im exakten Grundzustand. Der Fehler, der hier durch die Modellbildung, das Vernachlässigen höherer Einteilchen-Zustände, verursacht wird, ist für den ersten angeregten Zustand dadurch offensichtlich nicht ganz so groß, wie für den Grundzustand.

³³„Einschalten“ der Coulomb-Wechselwirkung soll hier und im folgenden wieder so verstanden werden, wie auf Seite 13 bereits beschrieben, durch Ersetzen der Coulomb-Wechselwirkung durch $\kappa \frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu}$ bei der Berechnung aller Zweiteilchen-Matrixelemente, mit $0 \leq \kappa \leq 1$.

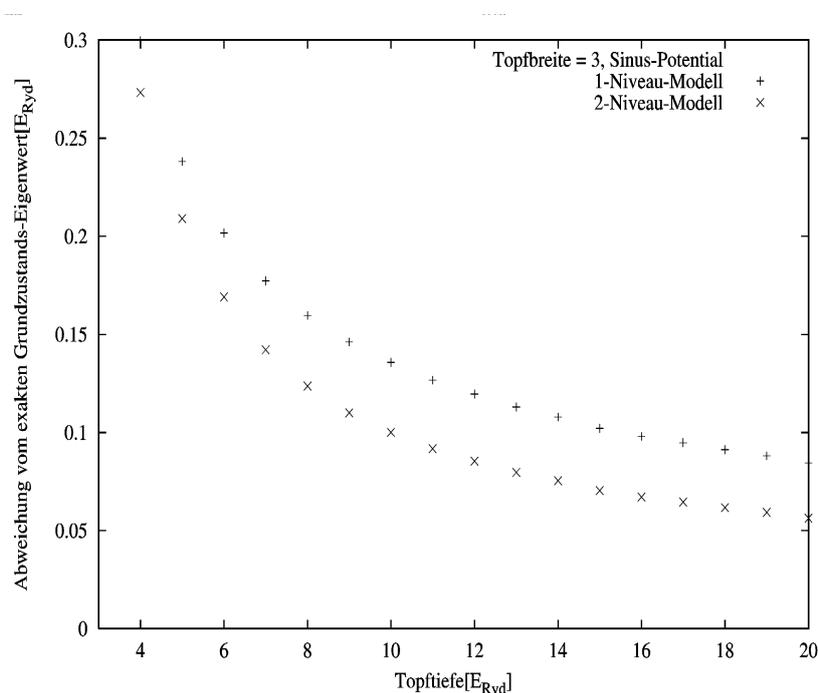


Abbildung 14:
Abweichung der Grundzustandsenergie im Hubbard-Modell von der exakten Grundzustandsenergie für 1- und 2-Niveau-Hubbard-Modell in Abhängigkeit von der Topftiefe

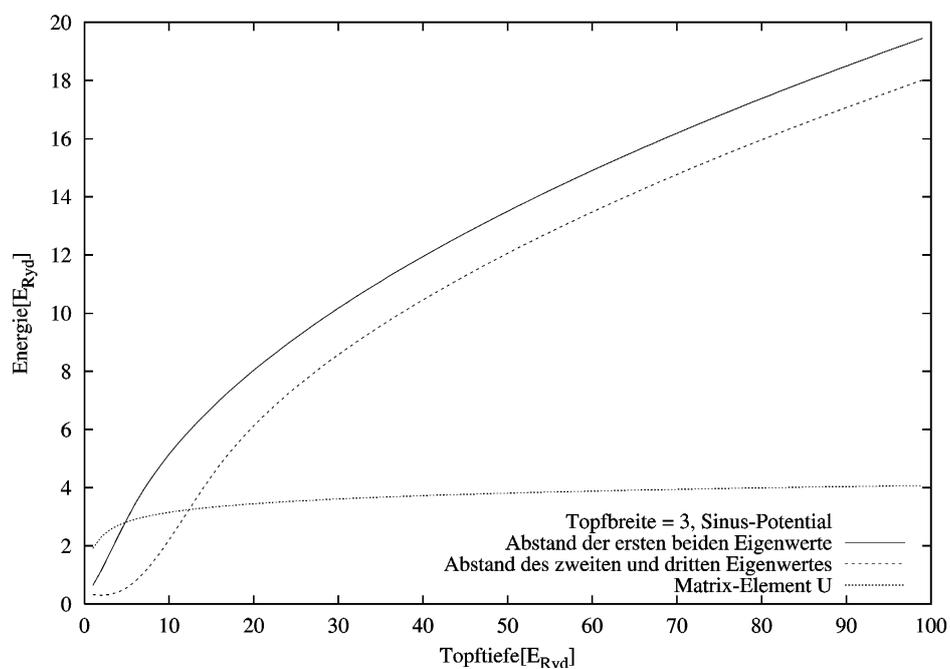


Abbildung 15:
Abstand der niedrigsten Einteilchen-Energien zueinander in Abhängigkeit der Topftiefe, und Matrixelement U_1 in Abhängigkeit der Topftiefe

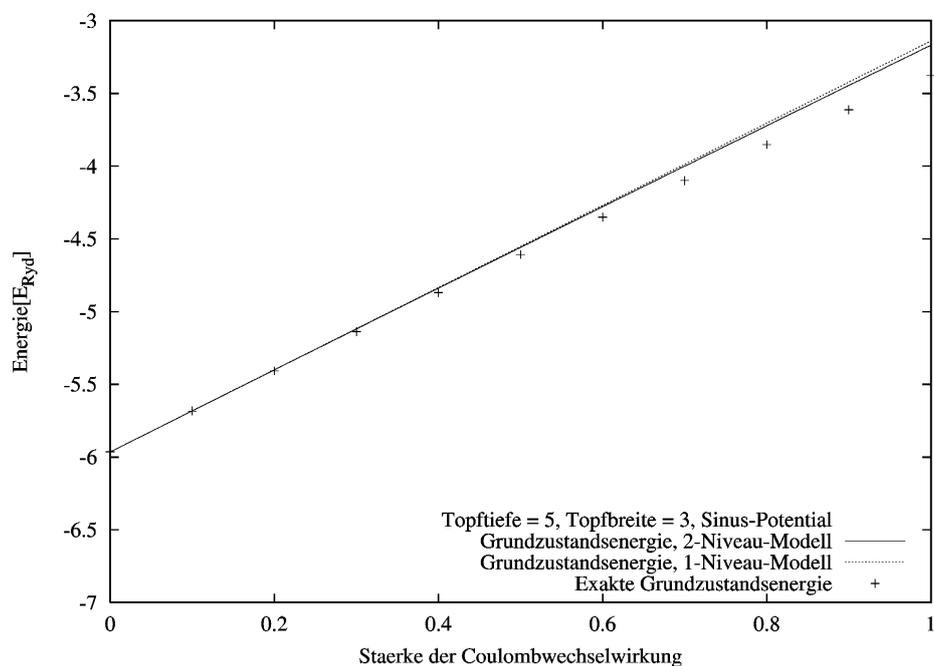


Abbildung 16:
 Verhalten der Grundzustands-Energie beim Einschalten der Wechselwirkung, für 1- und 2-Niveau-Hubbard-Modell und exakt, Topftiefe $5E_{\text{Ryd}}$

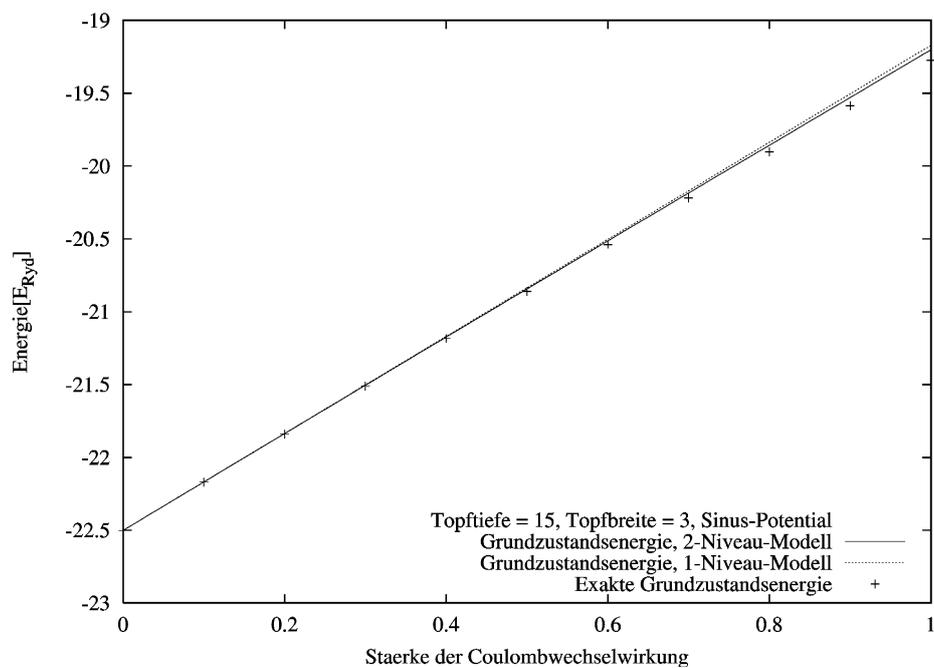


Abbildung 17:
 Verhalten der Grundzustands-Energie beim Einschalten der Wechselwirkung, für 1- und 2-Niveau-Hubbard-Modell und exakt, Topftiefe $15E_{\text{Ryd}}$

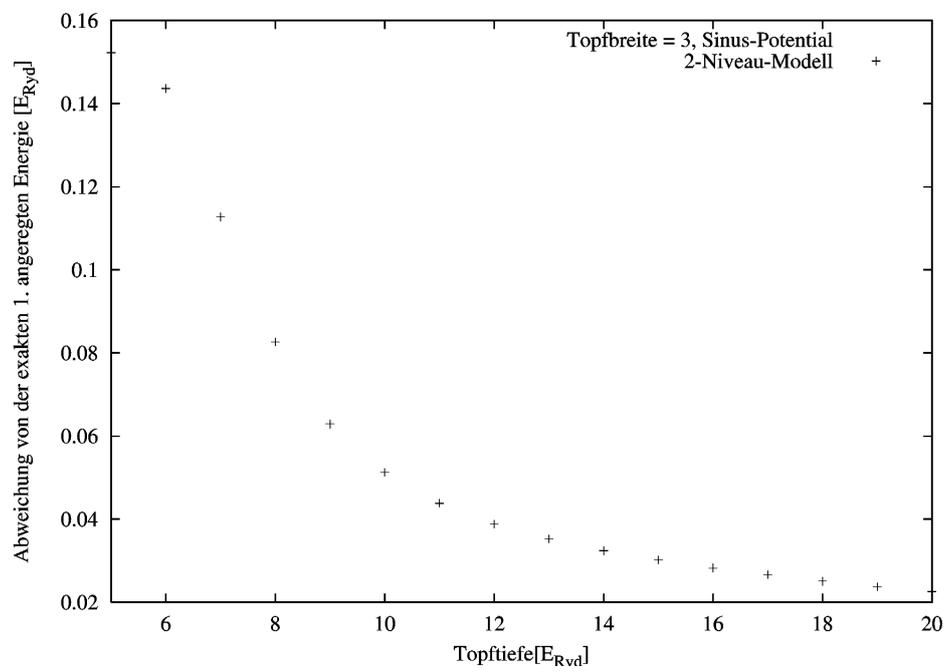


Abbildung 18:
Abweichung der Energie des Triplett-Zustandes im Hubbard-Modell von der exakten Energie des ersten angeregten Zustands in Abhängigkeit von der Topftiefe

4.2.2 Doppelmulde

Um die an den Potentialmulden lokalisierten Wannier-Zustände konstruieren zu können, ist es notwendig, daß mindestens zwei gebundene Einteilchen-Zustände in der Doppelmulde existieren. Bei einer Topfbreite von $2a_0$ und einem Topfabstand von $0.5a_0$ ist dies bei den sinusförmigen Potentialtöpfen ab einer Topftiefe etwas unter $1E_{\text{Ryd}}$ der Fall. Die Untersuchung des Modells ist also sinnvoll für Töpfe, die tiefer als $1E_{\text{Ryd}}$ sind. Alle Berechnungen werden durchgeführt mit einer Gesamtbreite von $10a_0$ und 200 Diskretisierungsschritten. Die niedrigsten beiden Einteilchen-Zustände, das externe Potential, und die lokalisierten Zustände sind in Abbildung 19 dargestellt (Topfbreite= $2a_0$, Topfabstand= $0.5a_0$, Topftiefe= $3E_{\text{Ryd}}$).

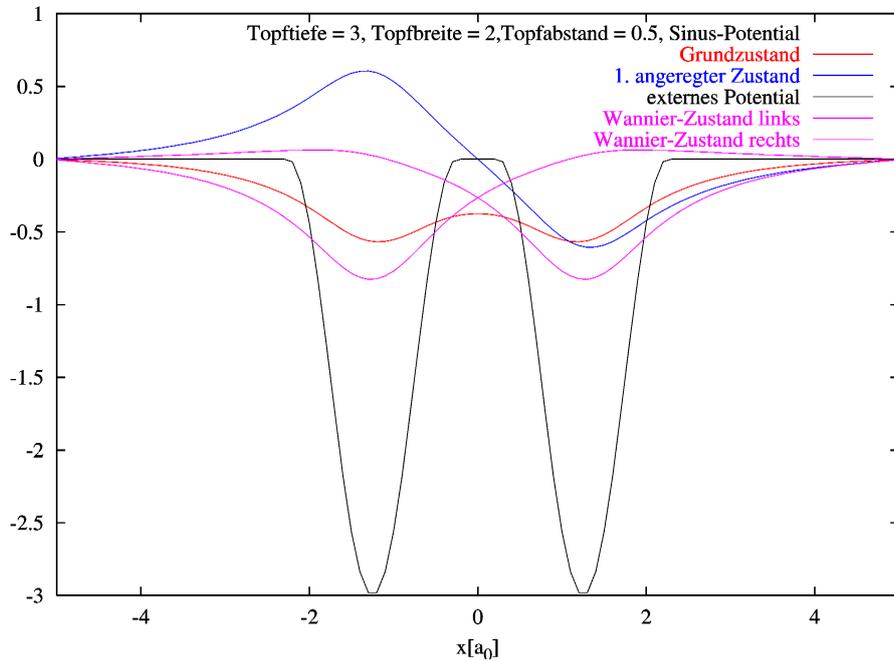


Abbildung 19:

Niedrigste zwei Einteilchen-Zustände, lokalisierte Wannier-Zustände, externes Potential, Topftiefe = $3E_{\text{Ryd}}$

Um die Größenordnung der verschiedenen Matrixelemente besser abschätzen zu können, sind diese für verschiedene Topftiefen in den Tabellen 5 und 6 explizit angegeben. Außerdem sind die niedrigsten exakten Zweiteilchen-Energien jeweils noch mit angegeben.

Verschiedene Matrixelemente:

Matrixelement	Wert[E_{Ryd}]
ε_0	-0,51708
t	-0,21867
U	2,33277
V	0,77925
U_c	0,04921
U_b	0,04130

Exakte Zweiteilchen-Energien:

Eigenwert	Wert[E_{Ryd}]	Symmetrie
1	-0,40849	Singulett
2	-0,34904	Triplett

Konstanten von Seite 33:

Konstante	Wert
$\frac{1}{\sqrt{a}}$	-0,6909
$\frac{1}{\sqrt{b}}$	-0,1503

Tabelle 5: Topfbreite = $2a_0$, Topftiefe = $2E_{\text{Ryd}}$, Topfabstand = $0,5a_0$

Verschiedene Matrixelemente:

Matrixelement	Wert[E_{Ryd}]
ε_0	-2,25391
t	-0,15400
U	2,91799
V	0,77664
U_c	0,01078
U_b	0,00588

Exakte Zweiteilchen-Energien:

Eigenwert	Wert[E_{Ryd}]	Symmetrie
1	-3,7935	Singulett
2	-3,7575	Triplett

Konstanten von Seite 33:

Konstante	Wert
$\frac{1}{\sqrt{a}}$	-0,7007
$\frac{1}{\sqrt{b}}$	-0,0951

Tabelle 6: Topfbreite = $2a_0$, Topftiefe = $5E_{\text{Ryd}}$, Topfabstand = $0,5a_0$

GRUNDZUSTAND:

Zunächst soll untersucht werden, wie gut das Ergebnis ist, das das Hubbard-Modell für die Grundzustands-Energie des Zweielektron-Systems im Doppelmuldenpotential liefert. Dazu ist in Abbildung 20 der Abstand des niedrigsten Singulett-Eigenwertes des Hubbard-Modells zu der exakten Grundzustand-Energie in Abhängigkeit der Topftiefe dargestellt.

Interessant ist an dieser Stelle, daß im Rahmen des Hubbard-Modells nicht immer der Singulett-Zustand den niedrigsten Eigenwert hat, sondern daß für bestimmte Parameterwahl für das externe Potential der Triplett-Zustand energetisch günstiger ist. Dieses Phänomen ist bei den hier gewählten Parametern bis zu einer Topftiefe von ca. $2.5E_{\text{Ryd}}$ aufgetreten, z.B. also für die Werte in Tabelle 5. Wie aber aus den Überlegungen aus Kapitel 2.3 bekannt ist, handelt es sich hierbei um ein nicht nur quantitativ falsches Ergebnis, das Modell liefert in diesem Bereich sogar ein physikalisch nicht sinnvolles Ergebnis. Für relativ flache Potentialtöpfe scheint der Einfluß der höheren Einteilchen-Zustände, die im Modell nicht berücksichtigt sind, von so großer Bedeutung zu sein, daß hier die Modell-Bildung wesentliche Fehler zur Folge hat, und der Triplett-Zustand dadurch energetisch günstiger wird als der niedrigste Singulett-Zustand. Wenn man das Verhalten der niedrigsten Einteilchen-Energien in Abhängigkeit der Topftiefe beobachtet wird das verständlich, siehe Abbildung 21. Dargestellt ist der Abstand der niedrigsten beiden Eigenwerte, und der Abstand vom zweiten zum dritten Eigenwert. Mit steigender Topftiefe wird der Abstand der niedrigsten beiden Eigenwerte immer geringer, während der Abstand vom zweiten zum dritten Eigenwert stark anwächst. Die ersten beiden Zustände

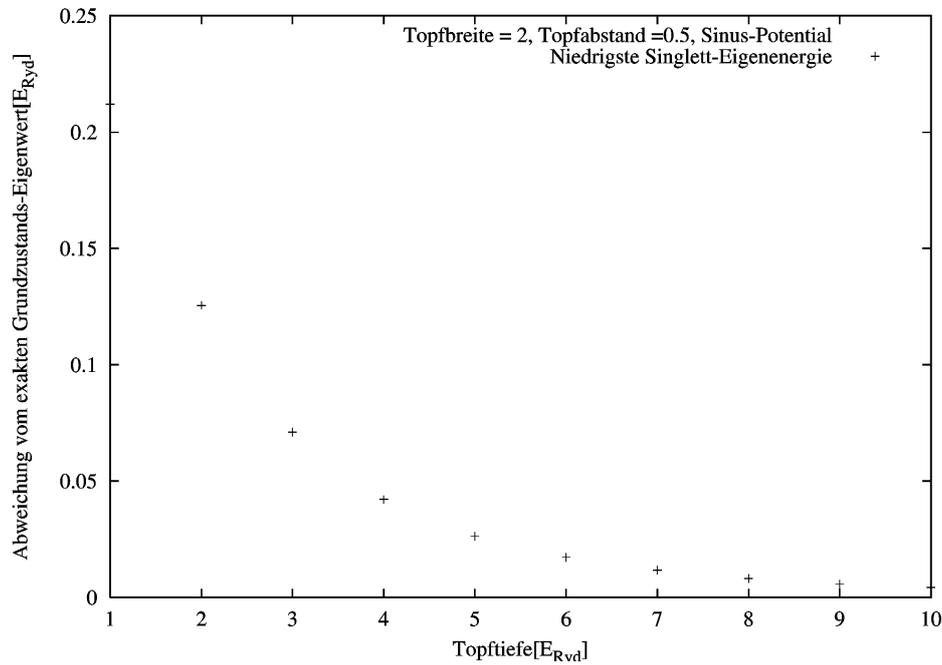


Abbildung 20:

Abweichung der niedrigsten Singulett-Energie im Hubbard-Modell von der exakten Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von der Topftiefe

sind in dem hier gebildeten Hubbard-Modell berücksichtigt, der dritte, und alle höheren, werden mit zunehmender Topftiefe an Bedeutung verlieren, da diese energetisch schnell sehr ungünstig werden. Der exakte Grundzustand kann dann für große Topftiefen gut durch das Hubbard-Modell wiedergegeben werden. Außerdem nimmt mit steigender Topftiefe auch die Lokalisierung der Wannier-Zustände an den Potentialmulden zu, wodurch sich die Größe der verschiedenen Matrixelemente verändert. Die Gitterplatz-diagonale Wechselwirkung nimmt dadurch zu, wogegen die nicht-diagonalen Elemente kleiner werden. Die Zunahme der diagonalen Wechselwirkung überwiegen muß hier aber die Zunahme des Abstandes zu den höheren Einteilchen-Energien, da die Beschreibung durch das Modell besser wird mit steigender Topftiefe. Es erfolgt hier bereits eine relativ gute Annäherung für kleine Topftiefen, im Vergleich zum Einzelmulden-Modell (vergleiche Abbildung 14 und Abbildung 20).

Für eine Topftiefe von $3E_{\text{Ryd}}$ ist in Abbildung 22 das Verhalten der Grundzustands-Energie beim Einschalten der Coulomb-Wechselwirkung dargestellt. Für die hier klein gewählte Topftiefe wird das nichtlineare Verhalten des exakten Eigenwertes nicht vollständig wiedergegeben, weil hier auch höhere Einteilchen-Zustände eine Rolle spielen, die in diesem Hubbard-Modell nicht berücksichtigt werden. Für eine größere Topftiefe von $10E_{\text{Ryd}}$ wird das Verhalten aber aus den oben beschriebenen Gründen sehr gut vom Modell wiedergegeben, siehe dazu Abbildung 23.

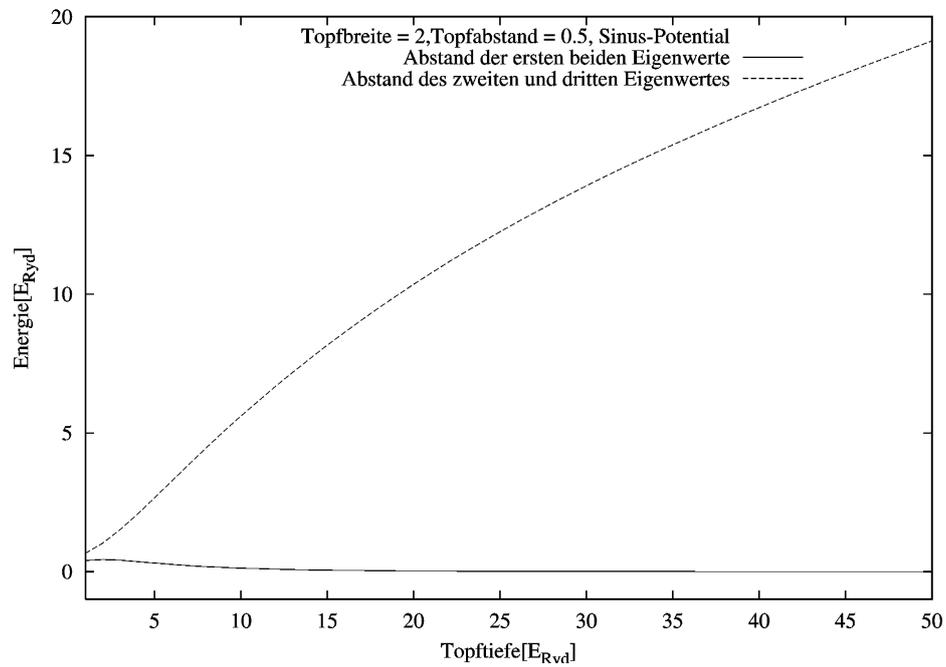


Abbildung 21:
 Abstand der niedrigsten Einteilchen-Energien zueinander in Abhängigkeit der Topftiefe

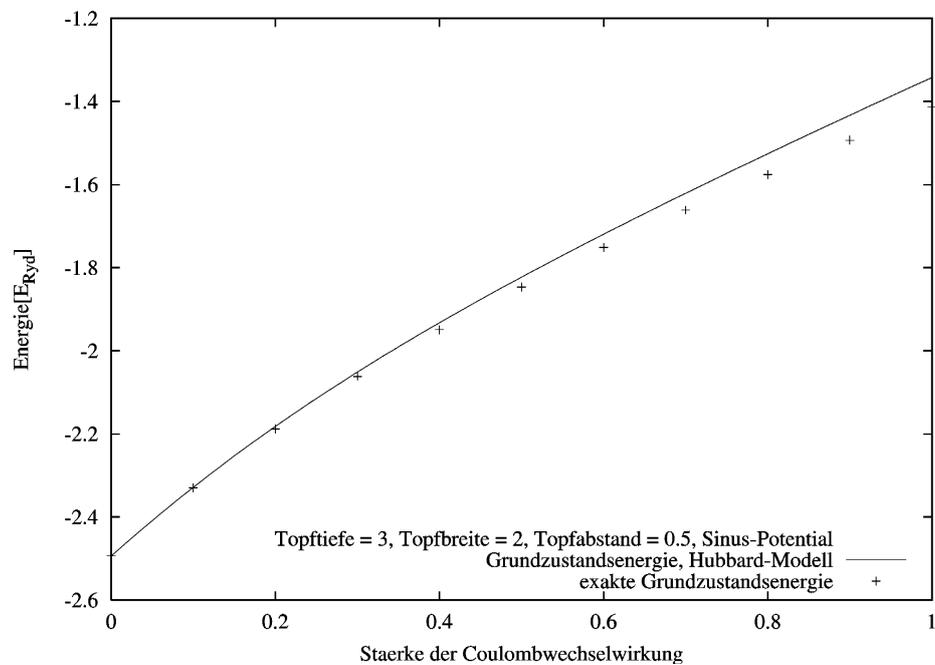


Abbildung 22:
 Verhalten der Grundzustands-Energie beim Einschalten der Wechselwirkung, für Hubbard-Modell und exakt, Topftiefe $3E_{\text{Ryd}}$

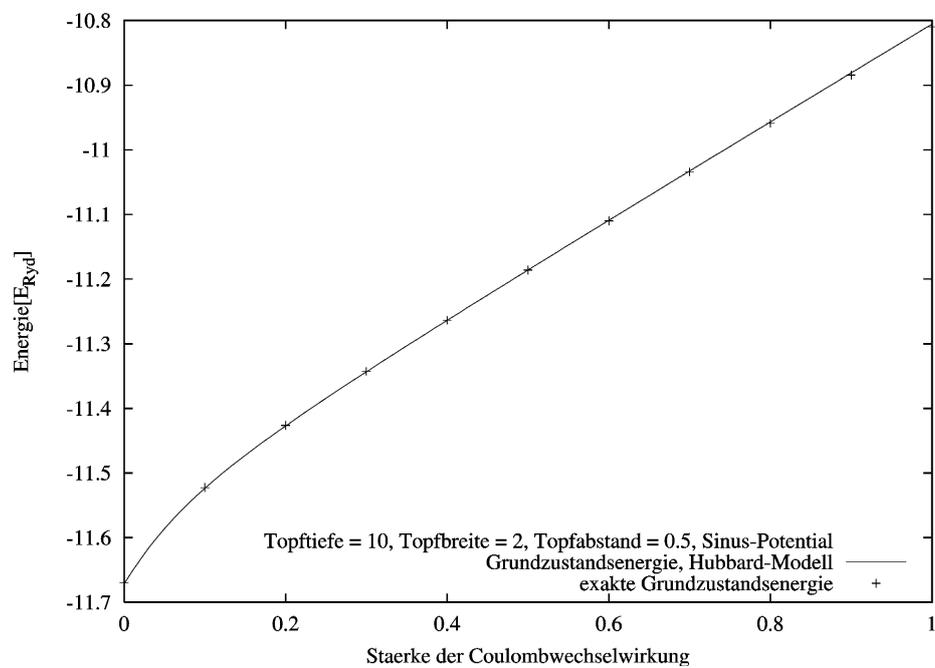


Abbildung 23:
Verhalten der Grundzustands-Energie beim Einschalten der Wechselwirkung, für Hubbard-Modell und exakt, Topftiefe $10E_{\text{Ryd}}$

ERSTER ANGEREGTER ZUSTAND:

Bei der oben getroffenen Parameterwahl, ab einer Topftiefe von ca. $2E_{\text{Ryd}}$, ist der erste angeregte Zweiteilchen-Zustand ebenfalls ein an den Potentialmulden gebundener Zustand. Deshalb soll nun noch untersucht werden, wie gut das Ergebnis, das das Hubbard-Modell für diesen Zustand liefert, mit der exakten Rechnung übereinstimmt. Zunächst ist dazu in Abbildung 24 der Abstand des entsprechenden Eigenwertes, den das Hubbard-Modelle liefert, von dem exakten Eigenwert in Abhängigkeit der Topftiefe dargestellt.

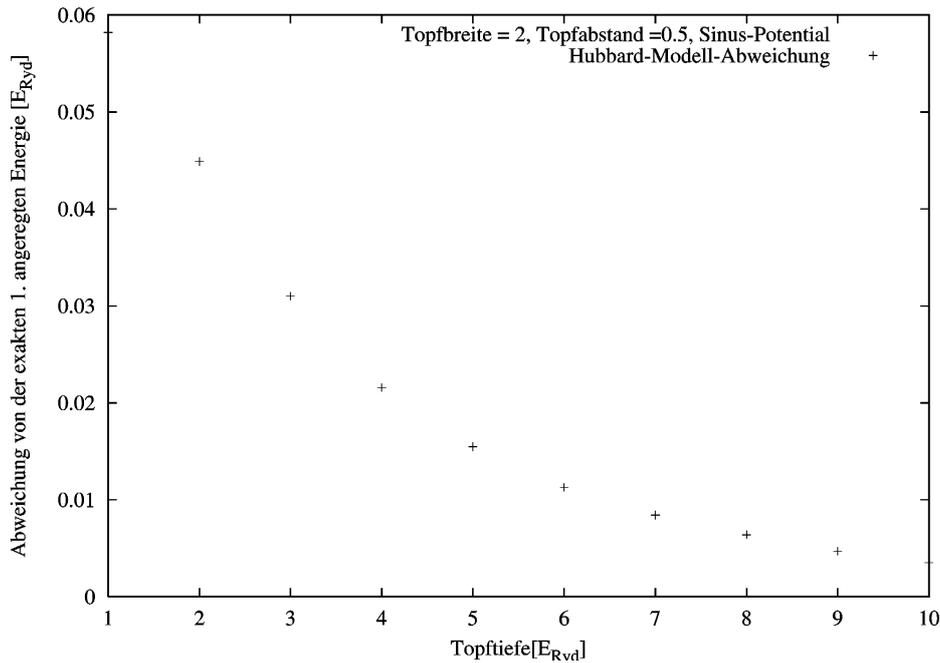


Abbildung 24:

Abweichung der Energie des Triplett-Zustandes im Hubbard-Modell von der exakten Energie des ersten angeregten Zustands in Abhängigkeit von der Topftiefe

Offensichtlich stimmt der Eigenwert des ersten angeregten Zustands, also der des Triplett-Zustands, besser mit dem exakten Ergebnis überein, als der Grundzustand (vergleiche Abbildung 24 und 20). Das läßt sich folgendermaßen verstehen: Der Triplett-Zustand ist ein im Spin symmetrischer Zustand, das mit Abstand größte Wechselwirkungs-Matrixelement, U , spielt also für diesen Zustand keine Rolle, da sich die Elektronen nicht im gleichen Topf, im gleichen Einteilchen-Zustand, aufhalten können. Dadurch spielt die Coulomb-Wechselwirkung hier eine relativ geringe Rolle, weswegen der Einfluß der höheren Einteilchen-Zustände nicht so groß ist. Um diese Interpretation zu bestätigen, ist in Abbildung 25 noch das Verhalten der Eigenwerte beim Einschalten der Coulomb-Wechselwirkung dargestellt.

Man sieht deutlich, daß das Verhalten dieses Eigenwertes vom Hubbard-Modell recht gut wiedergegeben wird, der nichtlineare Anteil im Verhalten des exakten Eigenwertes, und die Differenz zum Ergebnis des Hubbard-Modells, ist hier erheblich geringer, als beim Grundzustand (vergleiche Abbildung 25 und 22, Achtung: unterschiedliche Einteilung der Y-Achsen). Auf Grund der Symmetrie dieses Zustands ist es also eher ausreichend, nur die niedrigsten beiden Einteilchen-Zustände zu seiner Beschreibung zu berücksichtigen, als beim Grundzustand. Hier liefert die Rechnung in einem sehr kleinen Unterraum des gesamten Hilbertraumes ein recht gutes Ergebnis.

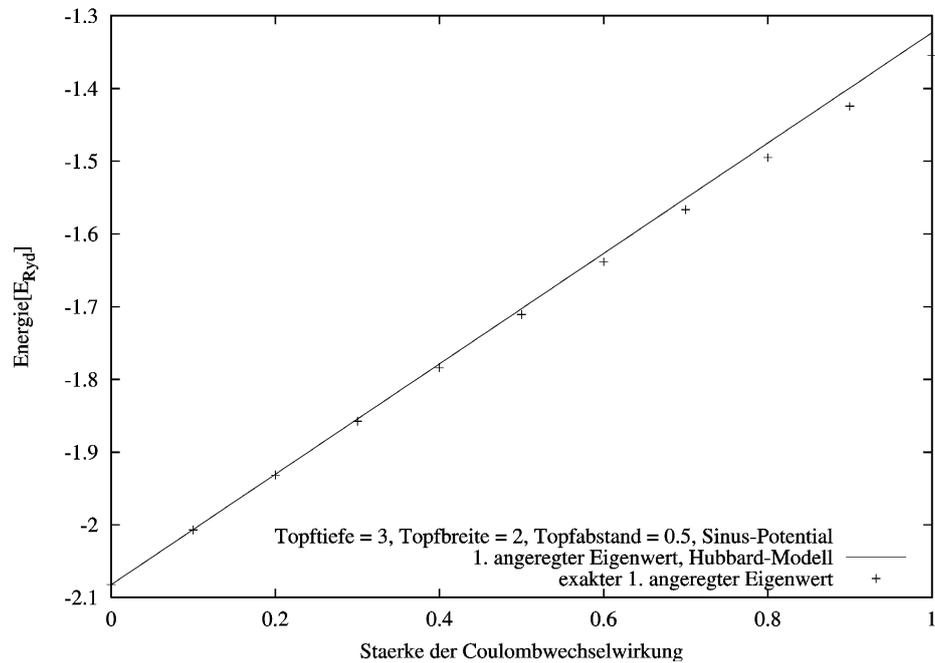


Abbildung 25:

Verhalten der Energie des ersten angeregten Zustands beim Einschalten der Wechselwirkung, für Hubbard-Modell und exakt, Topftiefe $3E_{\text{Ryd}}$

Die Untersuchung weiterer angeregter Zustände im Rahmen dieses Modelles erscheint wenig sinnvoll, da es sich dabei nur noch um Singulett-Zustände handelt, bei denen die höheren Einteilchen-Zustände, die im Modell nicht berücksichtigt sind, eine noch größere Rolle spielen werden, als im Grundzustand.

5 Rekapitulation

Zunächst habe ich in Kapitel 3.1 ein Verfahren entwickelt, mit dem sich auf einem endlichen Intervall im Ortsraum numerisch die exakten Lösungen der Zweiteilchen-Schrödingergleichung berechnen lassen. Daß die konkrete Umsetzung dieser Rechnungen korrekte Ergebnisse liefert, ist anhand des einfachen, exakt lösbaren Beispiels zweier Elektronen, zunächst ohne Wechselwirkung, im unendlich tiefen Potentialkasten in Kapitel 3.2 überprüft worden. Außerdem ist an dem selben System durch langsames "Einschalten" der Wechselwirkung ihr Einfluß auf die Eigenfunktionen untersucht worden. Insbesondere hat sich hier erstmals das theoretische Ergebnis aus Kapitel 2.3, daß der Grundzustand eines solchen Systems im Ortsraum immer symmetrisch unter Teilchen-Vertauschung ist, bestätigen lassen. In Kapitel 3.3 ist dann das Verhalten eines Zweielektronen-Systems im externen Doppelmuldenpotential untersucht worden, wobei die Interpretation der Ergebnisse anhand von grafischen Darstellungen der gefundenen Eigenfunktionen, sowohl vom Grundzustand, als auch von niedrigen angeregten Zuständen, zu physikalisch sehr sinnvollen, und anschaulich einleuchtenden Ergebnissen geführt hat. Außerdem ist bestätigt worden, daß für großen Abstand der beiden Potentialmulden zueinander eine Interpretation der Zweiteilchen-Zustände, und der Zweiteilchen-Energien in einem Einteilchen-Bild gerechtfertigt ist, sofern sich die Teilchen überwiegend in unterschiedlichen Potentialmulden aufhalten.

Vor dem Hintergrund der numerisch exakten Lösungen der ersten Kapitel habe ich in Kapitel 4 Lösungen eines Zweielektronen-Systems im Rahmen des Hubbard-Modells, sowohl für eine einzelne Potentialmulde, als auch für eine Doppelpotentialmulde, untersucht.

Anhand der Einzelmulde ist ein 1-Niveau-Modell und ein 2-Niveau-Modell als systematische Verbesserung entwickelt worden zur approximativen Berechnung der niedrigsten Zweiteilchen-Energien. Es hat sich gezeigt, daß das Modell trotz der Vernachlässigung höherer Einteilchen-Zustände für tiefe Potentialmulden recht gute Ergebnisse für die niedrigsten zwei Zweiteilchen-Energien liefert, wogegen sich für flache Potentialmulden der Einfluß der höheren Einteilchen-Zustände am exakten Ergebnis stärker bemerkbar macht, und die Ergebnisse des Hubbard-Modells schlechter werden. Dieses Ergebnis ließ sich für die hier gewählte sinusförmige Potentialmulde gut verstehen, anhand der Abstände der niedrigsten Eigenwerte des Einteilchen-Spektrums in Abhängigkeit der Tiefe der Potentialmulde. Außerdem ist für verschiedene Tiefen der Potentialmulde untersucht worden, wie gut das Verhalten der niedrigsten zwei Eigenwerte beim "Einschalten" der Coulomb-Wechselwirkung von den Modellen wiedergegeben wird, um den Einfluß der höheren Einteilchen-Zustände für die exakten Ergebnisse besser abschätzen zu können. Das etwas komplexere 2-Niveau-Modell hat bei allen Berechnungen erwartungsgemäß etwas bessere Ergebnisse geliefert als das einfache 1-Niveau-Modell.

Die Anwendung des Hubbard-Modells auf ein Zweielektronen-Problem im Doppelmuldenpotential hat qualitativ sinnvolle Zweiteilchen-Zustände im Vergleich zu den exakten Ergebnissen aus Kapitel 3.3 geliefert. Quantitativ läßt sich aber sagen, daß zumindest für flache Potentialmulden die Modell-Bildung, also das Vernachlässigen höherer Einteilchen-Zustände, ein physikalisch falsches Ergebnis zur Folge hatte. Für flache Potentialmulden wird der Grundzustand im Rahmen des Hubbard-Modells durch einen Triplet-Zustand gebildet, was aber im Widerspruch zu dem theoretischen Ergebnis aus Kapitel 2.3 steht. Für tiefere Potentialmulden wird der Einfluß der höheren Einteilchen-Zustände aber zunehmend energetisch ungünstiger, so daß das Hubbard-Modell dann zumindest für die niedrigsten beiden Zweiteilchen-Energien quantitativ bessere Ergebnisse liefert, aber auch qualitativ richtige, was die Symmetrie der Zustände betrifft. Für tiefe Potentialmulden wurde sogar das Verhalten der Grundzustand-Energie beim "Einschalten" der Coulomb-Wechselwirkung fast exakt vom Modell wiedergege-

ben. Im allgemeinen wurde für das Doppelmudnenpotential der erste angeregte Zweiteilchen-Zustand auf Grund seiner Symmetrie etwas besser vom Hubbard-Modell wiedergegeben, als der Grundzustand.

A Anhang

A.1 Dimensionen und Einheiten

Ich verwende in dieser Arbeit das in der theoretischen Physik übliche Gauß'sche Einheiten-System (äußert sich z.B. in der Form der Coulomb-Wechselwirkung in Gleichung (10)). In meinen numerischen Berechnungen werde ich zusätzlich "atomare Rydberg-Einheiten" verwenden, in denen gilt: $\hbar = 2m_e = \frac{e^2}{2} = 1$. In atomaren Rydberg-Einheiten gilt außerdem für die Rydberg-Energie und den Bohr'schen Radius $E_{\text{Ryd}} = a_0 = 1$. Diese sind nämlich definiert über: ³⁴

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,52917\text{\AA} \quad E_{\text{Ryd}} = \frac{e^2}{2a_0} \approx 13,605\text{eV}$$

Das heißt, alle Energien werden in der Basis-Einheit E_{Ryd} angegeben, und alle Längen in Bohr'schen Radien a_0 . In den numerischen Rechnungen treten sie dann nur noch dimensionslos als Zahlen auf.

Anmerkung: Die atomaren Rydberg-Einheiten sind nicht zu verwechseln mit atomaren Hartree-Einheiten, bei denen die Basis-Einheit der Energie ein Hartree ist. Diese atomaren Hartree-Einheiten bauen nämlich auf dem SI-Einheitensystem auf und nicht auf dem Gauß'schen. ³⁵

A.2 Algorithmen für die numerischen Berechnungen

Die Eigenvektoren und Eigenwerte der großen diskretisierten Hamilton-Matrizen, wurden mit Matlab aus *sparse*-Matrizen mit der Matlab-Funktion *eigs* berechnet. Die Funktion *eigs* benutzt Algorithmen, die auf *Arnoldi* zurückgehen, um nach bestimmten Kriterien (z.B. kleinster Realteil oder kleinster Betrag der Eigenwerte) nur ein paar Eigenwerte und Eigenvektoren zu berechnen. Ähnliche Algorithmen unter *Fortran* oder *C++* stellt die Bibliothek *Arpack* bzw. *Arpack++* zur Verfügung. Diese Algorithmen bieten einen großen Vorteil bei dünn besetzten (*sparse*), großen Matrizen, weil sie viel Arbeitsspeicher und Rechenzeit sparen. Es ist sehr viel zeitaufwendiger mit anderen gängigen Algorithmen das gesamte Eigenwertspektrum einer Matrix zu berechnen, zumindest, wenn das Problem nicht in den Arbeitsspeicher paßt.

³⁴siehe [2], Seite 129

³⁵siehe [6], Seite 341/342

A.3 Austauschintegral im Kastenpotential

Die analytische Berechnung des Integrals

$$\operatorname{Re} \left[\int dx_1 dx_2 \frac{\phi_n^*(x_1) \phi_m^*(x_2) \phi_m(x_1) \phi_n(x_2)}{|x_1 - x_2|} \right]$$

ist recht kompliziert, weswegen hier nur plausibel gemacht werden soll, daß das Integral, für die im unendlich tiefen Potentialtopf der Breite a bekannten Einteilchen-Eigenfunktionen $\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$, immer einen positiven Wert liefert. Wenn die Teilchenkoordinaten x_1 und x_2 einen ähnlichen Wert annehmen divergiert der Integrand

$$\frac{\sin\left(\frac{n\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x_2\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a}x_2\right)}{|x_1 - x_2|}$$

zu positiven Werten, wegen

$$\lim_{x_1 \rightarrow x_2} \left[\sin\left(\frac{n\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x_2\right) \sin\left(\frac{m\pi}{a}x_2\right) \right] = \left| \sin\left(\frac{n\pi}{a}x_2\right) \right|^2 \left| \sin\left(\frac{m\pi}{a}x_2\right) \right|^2 \geq 0$$

und liefert dadurch in Bereichen $x_1 \approx x_2$ sehr hohe positive Funktionswerte. Dadurch nimmt das gesamte Integral für beliebige n, m positive Werte an. Die eigentliche Divergenz ist zwar in dem Integral in Gleichung (14) durch den Parameter μ aufgehoben, aber der Integrand nimmt für $x_1 \approx x_2$ immer noch hohe positive Werte an. Dadurch nimmt das Austauschintegral auch für das "abgeschnittene" Coulomb-Potential $\frac{e^2}{|x_1 - x_2| + \mu}$ insgesamt immer einen positiven Wert an.

A.4 Parameter zu den Abbildungen

Abb. Nr.	Gesamtbreite [a_0]	Diskret.- Intervalle	Topftiefe [E_{Ryd}]	Topfbreite [a_0]	Topfabstand [a_0]	Kommentar
2	10	30	-	-	-	Kastenpotential
3	10	30	-	-	-	Kastenpotential
5	40	160	1	2	-	Ein Topf (Rechteck)
6	40	160	1	2	1, 1.5, 2	Doppelmulde (Rechteck)
7	40	160	1	2	1	Doppelmulde (Rechteck)
8	40	160	1	2	x-Achse	Doppelmulde (Rechteck)
9	32	128	5	2	-	Ein Topf (Rechteck)
10	32	128	5	2	0.5	Doppelmulde (Rechteck)
11	32	128	5	2	19	Doppelmulde (Rechteck)
12	32	128	5	2	x-Achse	Doppelmulde (Rechteck)
13	10	200	5	3	-	Ein Topf (Sinus)
14	10	200	x-Achse	3	-	Ein Topf (Sinus)
15	10	200	x-Achse	3	-	Ein Topf (Sinus)
16	10	200	5	3	-	Ein Topf (Sinus)
17	10	200	15	3	-	Ein Topf (Sinus)
19	10	200	3	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
20	10	200	x-Achse	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
21	10	200	x-Achse	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
22	10	200	3	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
23	10	200	10	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
24	10	200	x-Achse	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)
25	10	200	3	2	0.5	Doppelmulde (Sinus)

Literatur

- [1] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, 5 Quantenmechanik, Teil 2: Methoden und Anwendungen, Vieweg Verlag, 1997
- [2] F.Schwabl, Quantenmechanik I, 5. Auflage, Springer Verlag, 1998
- [3] F.Schwabl, Quantenmechanik II, Springer Verlag, 1997
- [4] Ashcroft/Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976
- [5] Ch. Kittel, Festkörperphysik, 12. Auflage, Oldenbourg Verlag, 1999
- [6] H. Primas, U. Müller-Herold, Elementare Quantenchemie, Teubner Studienbücher, 1990
- [7] H. Haug, S. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electric Properties of Semiconductors, 1993
- [8] E. Lieb, D. Mattis, *phys. Rev.* 125, 164(1962)
- [9] G.Czycholl, Skript, Theoretische Festkörperphysik I und II, 1999, Universität Bremen
- [10] W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, Numerical Recipes in C, 1988