

Zur Spinwellentheorie des Ferromagnetismus

Von KLAUS MEYER

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Jena
(Z. Naturforschg. 11 a, 865—873 [1956]; eingegangen am 1. August 1956)

Es wird gezeigt, daß die angeregten Zustände eines ferromagnetischen Kristalls mit nur je einem Valenzelektron pro Atom in der HEITLER-LONDON-Näherung durch ein System von Quasiteilchen zu beschreiben sind, die der FERMİ-Statistik gehorchen. Ein Variationsverfahren, das dem HARTREE-FOCK-Verfahren nachgebildet ist, wird angegeben und für die lineare Kette unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn durchgeführt. Als Anwendung wird der Grundzustand des Systems für negatives Austauschintegral genähert berechnet.

Seit der BLOCHSchen Spinwellentheorie¹ stellt man im allgemeinen die angeregten Zustände eines ferromagnetischen Kristalls in der HEITLER-LONDON-Näherung durch ein System von Quasiteilchen (Spinwellen) dar, die der Bose-Statistik gehorchen. Es gibt allerdings Gründe für die Vermutung, daß dies nicht völlig den Tatsachen entspricht, und zwar die Divergenz der Ausdrücke für die spontane Magnetisierung der linearen Kette und der Flächengitter². Von MARSHALL³ wurde im Zusammenhang mit der Theorie des Antiferromagnetismus darauf hingewiesen, daß durch die Spinwellentheorie eine große Anzahl fiktiver Zustände geschaffen wird, die in Wirklichkeit nicht existieren. MARSHALL ist indessen der Meinung, daß diese fiktiven Zustände in der Theorie des Ferromagnetismus keine große Bedeutung haben, da sie seiner Ansicht nach zu hoch liegen, so daß sie bei tiefen Temperaturen im wesentlichen unbesetzt sind.

Man kann sich in der Tat davon überzeugen, daß die BLOCHsche Spinwellentheorie ernste Mängel enthält: Die Behauptung, daß die Spinwellen Bosonen sind, wird bei BLOCH nicht bewiesen. Zur genaueren Diskussion dieser Fragen wollen wir das von BLOCH behandelte Modell betrachten, einen Kristall aus $2N$ Atomen mit nur je einem Valenzelektron außerhalb abgeschlossener Schalen. Das Modell hat zwei wesentliche Merkmale: erstens sind die räumlichen Eigenfunktionen aller Valenzelektronen (bis auf eine Translation) untereinander gleich, zweitens sind die Valenzelektronen an ihren Gitterplätzen angebunden. Ferner wird angenommen, daß zu verschiedenen Gitterplätzen gehörige räumliche Eigenfunktionen orthogonal sind.

Wir zählen nun die Zustände ab, die das System haben kann. Dazu denken wir uns den HAMILTON-

Operator in der Schreibweise der zweiten Quantisierung in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_{n_p, s}^*$ und $a_{n_p, s}$ aufgeschrieben ($\nu = 1, 2, \dots, 2N$; $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), $a_{n_p, s}^*$ erzeugt ein Elektron mit dem Spin s am Ort n_p , $a_{n_p, s}$ beschreibt den inversen Prozeß. Die Vertauschungsregeln sind

$$\begin{aligned} [a_{n_p, s}^*, a_{n_q, s'}]_+ &= \delta_{n_p} \delta_{n_q} \delta_{s s'}, \\ [a_{n_p, s}^*, a_{n_q, s'}]_+ &= [a_{n_p, s}, a_{n_q, s'}]_+ = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Die genaue Gestalt des HAMILTON-Operators wird hier nicht benötigt, es wird nur angenommen, daß der Gesamtspin eine Konstante der Bewegung ist. Nun werden zur Diagonalisierung laut Voraussetzung nur solche Funktionen zugelassen, für die

$$a_{n_p, \frac{1}{2}}^* a_{n_p, \frac{1}{2}} + a_{n_p, -\frac{1}{2}}^* a_{n_p, -\frac{1}{2}} = 1 \quad (2)$$

ist.

Das bedeutet aber, daß ein Zustand mit dem magnetischen Moment $2\mu_B(N-n)$, (μ_B = BOHRSCHE MAGNETON) das statistische Gewicht $\binom{2N}{n}$ hat. Denn man kann aus dem Zustandsvektor

$$a_{n_1, -\frac{1}{2}}^* a_{n_2, -\frac{1}{2}}^* \dots a_{n_{2N}, -\frac{1}{2}}^* \Phi^{(0)}$$

($\Phi^{(0)}$ ist der Vakuumvektor) $\binom{2N}{n}$ verschiedene Basisvektoren erzeugen, indem man je n der $a_{n_p, -\frac{1}{2}}^*$ durch $a_{n_p, \frac{1}{2}}^*$ ersetzt. Insgesamt erhält man also 2^{2N} Zustände für das betrachtete System. Demgegenüber enthält die BLOCHsche Spinwellentheorie zu viele Zustände. Da nämlich die Spinwellen als Bosonen behandelt werden, kann man einen Zustand mit der Magnetisierung $2\mu_B(N-n)$ auf $\frac{(2N)!}{n!}$ Arten realisieren. Das bedeutet eine außerordentliche Verviel-

¹ F. BLOCH, Z. Phys. 61, 206 [1930].

² Handbuch der Physik, Bd. XXIV, 2. Berlin 1933.

³ W. MARSHALL, Proc. Roy. Soc., Lond. A 232, 69 [1955].



fachung der Zustände, sobald das magnetische Moment merklich von der Sättigung abweicht. Da nun aber bei der anschließend erfolgenden statistischen Behandlung nicht einmal die Beschränkung berücksichtigt wird, daß höchstens $2N$ Spinwellen angeregt sein können, ergeben sich zwangsläufig divergente Ausdrücke für die spontane Magnetisierung der Flächengitter und der linearen Kette.

In der Formulierung der Spinwellentheorie nach HOLSTEIN und PRIMAKOFF⁴ treten diese Mängel zunächst nicht auf, da die Homöopolaritätsbedingung (2) streng berücksichtigt wird. Sobald aber nun die Wurzeloperatoren in Reihen nach Potenzen von Besetzungszahloperatoren entwickelt werden, wird nachträglich der durch die Bedingung (2) eingeschränkte HILBERT-Raum in unzulässiger Weise erweitert, und zwar in dem gleichen Sinne wie in der ursprünglichen BLOCHSchen Theorie.

Von FRANK⁵ wurde inzwischen gezeigt, daß für den betrachteten Fall (ein Valenzelektron pro Atom) die angeregten Zustände des Systems durch ein System von FERMI-Quasiteilchen zu beschreiben sind. Dadurch werden alle geschilderten Komplikationen vermieden, und man erhält automatisch die richtige Anzahl von Zuständen. Vorbehaltlich der praktischen Durchführbarkeit der gesamten notwendigen Rechenschritte scheint dies jedenfalls der richtige Ausgangspunkt für die Theorie zu sein. Soweit dem Verfasser bekannt ist, ist in der älteren Literatur nur in einer Arbeit von EPSTEIN⁶ der Gedanke der FERMI-Statistik für Spinwellen ausgesprochen worden. Da aber diese Idee anscheinend völlig in Vergessenheit geraten ist, erscheint es gerechtfertigt, nochmals von anderer Seite als EPSTEIN und FRANK darauf einzugehen.

1. Spinwellen und Fermi-Statistik

Unser Ausgangspunkt ist der DIRACsche Austauschoperator⁷. Wir werden zwei Varianten der Theorie angeben, die zum gleichen Resultat führen. Die erste ähnelt mehr der von FRANK angewandten Methode, die zweite mehr der konventionellen Spinwellentheorie mit dem Austauschoperator als Ausgangspunkt.

Wir führen zunächst die erste Variante durch. Dazu schreiben wir den HAMILTON-Operator des

⁴ T. HOLSTEIN u. H. PRIMAKOFF, Phys. Rev. **58**, 1098 [1940].

⁵ D. FRANK, Z. Phys., im Druck.

Systems unter Benutzung des DIRACschen Austauschoperators in der Form

$$\hat{H} = \mathfrak{H} \mu_B \sum_{k=1}^{2N} \vec{\sigma}_k - \frac{1}{4} \sum_{k,l} I(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_l \quad (3)$$

auf. Dabei ist $\mathfrak{H} = (0, 0, H)$ das äußere Magnetfeld, das nur eine Komponente in der z -Richtung eines rechtwinkligen kartesischen Koordinatensystems (x, y, z) haben soll, $\vec{\sigma}_k$ der Vektoroperator des Elektronenspins (PAULI-Matrix), der auf die Spinvariable des Elektrons mit der Nummer k wirkt, $I(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) = I(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|)$ ist das Austauschintegral zwischen zwei Elektronen, die am Ort \mathbf{r}_k bzw. \mathbf{r}_l sitzen; der Strich am Summenzeichen deutet an, daß bei der Summation stets $k \neq l$ ist. Die Vektoren \mathbf{r}_k sollen alle Gittervektoren \mathbf{n}_v ($v = 1, 2, \dots, 2N$) durchlaufen, die in irgendeiner passenden Weise durchnumeriert zu denken sind.

Die Eigenwerte des HAMILTON-Operators (3) ergeben sich aus einer SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi,$$

wobei man etwa die Eigenfunktion Ψ aus Determinanten von Einteilchenfunktionen aufbauen kann (Antisymmetrie, da die SCHRÖDINGER-Gleichung ein System von Elektronen beschreibt). Die wirklichen räumlichen Eigenfunktionen der Elektronen, die schon in den Austauschintegralen I enthalten sind, werden hier nicht mehr benötigt. Vielmehr ist hier entsprechend den Voraussetzungen des Modells der räumliche Anteil der Einelektroneneigenfunktionen einfach durch das KRONECKER-Symbol $\delta_{\mathbf{r}, \mathbf{n}_v}$ darzustellen, das nur in einem diskreten Ortsraum erklärt ist: Das Elektron ist genau an dem Gitterplatz \mathbf{n}_v festgebunden, an anderen Stellen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Null, außerdem sind die räumlichen Eigenfunktionen für verschiedene Gitterplätze orthogonal. Als Spineigenfunktionen der Elektronen wählen wir die Eigenfunktionen α und β der z -Komponente des Spinoperators σ_z mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} \sigma_z \alpha &= \alpha, \quad \sigma_z \beta = -\beta \\ \sigma_x \alpha &= \beta, \quad \sigma_x \beta = \alpha, \quad \sigma_y \alpha = i \beta, \quad \sigma_y \beta = -i \alpha. \end{aligned}$$

Die so konstruierten Einteilchenfunktionen

$$\psi_{\mathbf{n}_v, \frac{1}{2}}(\mathbf{r}, s) = \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{n}_v} \cdot \alpha,$$

$$\psi_{\mathbf{n}_v, -\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, s) = \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{n}_v} \cdot \beta$$

⁶ P. S. EPSTEIN, Phys. Rev. **41**, 91 [1932]. Jedoch findet man auch in einer sehr kurzen Note von H. ERNST, Phys. Rev. **80**, 122 [1950] einen diesbezüglichen Hinweis.

⁷ F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, New York 1940.

bilden ein vollständiges System orthogonaler Eigenfunktionen des Einheitsoperators, s ist die Spinvariable. Die Orthogonalitätsrelationen lauten

$$\int \psi_{n_\nu, l}^*(\mathbf{r}, s) \psi_{n_\varrho, k}(\mathbf{r}, s) d\tau = \delta_{\nu, \varrho} \cdot \delta_{l, k} ;$$

die Integration bedeutet eine Summation über die $2N$ diskreten Vektoren im Ortsraum und über die Spinvariable.

Wir führen nun den Operator (3) in die Schreibweise der zweiten Quantisierung über. Dazu hat man den Ausdruck

$$\mathcal{H} = H \mu_B \int \psi^* \sigma_z \psi d\tau - \frac{1}{4} \int \psi^*(\mathbf{r}_1, s_1) \psi^*(\mathbf{r}_2, s_2) \\ \cdot I(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2, s_2) \psi(\mathbf{r}_1, s_1) d\tau_1 d\tau_2$$

mit

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \sum_{\nu=1}^{2N} [a_{n_\nu, \frac{1}{2}} \psi_{n_\nu, \frac{1}{2}}(\mathbf{r}, s) + a_{n_\nu, -\frac{1}{2}} \psi_{n_\nu, -\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, s)]$$

zu bilden und $\psi(\mathbf{r}, s)$, $a_{n_\nu, \frac{1}{2}}$ und $a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}$ als Operatoren zu interpretieren. Die Operatoren $a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^*$ bzw. $a_{n_\nu, \frac{1}{2}}$ erzeugen bzw. vernichten je ein Elektron mit „Plusspin“ am Ort n_ν , $a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}^*$ bzw. $a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}$ erzeugen bzw. vernichten je ein Elektron mit „Minusspin“ am Ort n_ν . Die so definierten Operatoren gehorchen den Vertauschungsregeln (1), da das System aus Elektronen besteht. Außerdem ist $I(0) = 0$.

Unter Berücksichtigung von (2) erhält man dann den HAMILTON-Operator als

$$\mathcal{H} = H \mu_B \sum_{\nu} \left(a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, \frac{1}{2}} - a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}} \right) \\ - \frac{1}{4} \sum_{\nu \neq \varrho} I_{\nu\varrho} \left(a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, \frac{1}{2}} - a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}} \right) \\ \cdot \left(a_{n_\varrho, \frac{1}{2}}^* a_{n_\varrho, \frac{1}{2}} - a_{n_\varrho, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\varrho, -\frac{1}{2}} \right) \\ - \sum_{\nu \neq \varrho} I_{\nu\varrho} a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}} a_{n_\varrho, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\varrho, \frac{1}{2}} \quad (4)$$

mit $I_{\nu\varrho} = I(n_\nu - n_\varrho)$.

Dabei ist nun noch zu berücksichtigen, daß der Operator (4) auch Zustände zuläßt, bei denen 0 oder 2 Elektronen an einem Gitterplatz sitzen; diese sind aber durch die Voraussetzungen des Modells ausgeschlossen. Daher hat man noch die Nebenbedingung (2) hinzunehmen, die die polaren Zustände automatisch ausscheidet.

Das bedeutet etwa, daß man bei der Diagonalisierung von (4) nur diejenigen Eigenfunktionen der

Besetzungszahlen berücksichtigen darf, die homöopolaren Zuständen entsprechen. Man kann diesen Sachverhalt aber auch anders interpretieren und kommt auf diesem Wege direkt zur FERMI-Statistik für Spinwellen. Es sei bemerkt, daß der HAMILTON-Operator bis auf c -Zahlen, die den Nullpunkt der Energie festlegen, mit dem von FRANK⁵ benutzten übereinstimmt.

Wir führen nun neue hermitesch konjugierte Operatoren

$$p_\nu = a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}, \quad q_\nu = a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}} \quad (5)$$

ein, p_ν erzeugt ein Elektron mit Plusspin und vernichtet ein Elektron mit Minusspin am Ort n_ν , q_ν beschreibt den inversen Prozeß. Man beweist unter Benutzung der Vertauschungsrelationen für die Operatoren $a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^*$, $a_{n_\nu, \frac{1}{2}}$ usw. und der Nebenbedingung (2), daß für die Operatoren p_ν und q_ν folgende Vertauschungsrelationen gelten:

$$[p_\nu, q_\nu]_- = \delta_{\nu\nu'} U_\nu, \quad [p_\nu, p_\nu]_- = [q_\nu, q_\nu]_- = 0 \quad (6 \text{ a})$$

mit

$$U_\nu = 2 p_\nu q_\nu - 1 ; \quad (6 \text{ b})$$

ferner bestehen die Relationen

$$p_\nu^2 = q_\nu^2 = 0, \quad (7 \text{ a})$$

$$p_\nu q_\nu = a_{n_\nu, \frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, \frac{1}{2}}, \quad q_\nu p_\nu = a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}^* a_{n_\nu, -\frac{1}{2}}. \quad (7 \text{ b})$$

Es ist nicht schwierig, die Operatoren (5) so zu transformieren, daß man Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen erhält, wenn man auf das von JORDAN und WIGNER benutzte Verfahren zur Quantisierung von Wellengleichungen für FERMI-Teilchen zurückgreift⁸. Dazu benötigen wir eine Reihe von weiteren Relationen, die man unter Benutzung von (6 a) – (7) leicht beweisen kann:

$$[p_\nu, U_{\nu'}]_- = [q_\nu, U_{\nu'}]_- = 0 \quad \text{für } \nu \neq \nu', \quad (8) \\ [U_\nu, U_{\nu'}]_- = 0, \quad U_\nu^2 = 1 ;$$

$$U_\nu p_\nu = p_\nu, \quad p_\nu U_\nu = -p_\nu, \quad [p_\nu, U_\nu]_+ = 0 ; \quad (9) \\ U_\nu q_\nu = -q_\nu, \quad q_\nu U_\nu = q_\nu, \quad [q_\nu, U_\nu]_+ = 0 .$$

Dann werden neue Operatoren definiert:

$$b_\nu = U_1 U_2 \dots U_{\nu-1} q_\nu (-1)^{\nu-1}, \quad (10) \\ b_\nu^* = U_1 U_2 \dots U_{\nu-1} p_\nu (-1)^{\nu-1},$$

wobei eine bestimmte ein für allemal durch die Numerierung der Gitterpunkte festgelegte Reihen-

⁸ W. WEIZEL, Lehrbuch der theoretischen Physik, Berlin 1950.

folge der Operatoren U_ϱ ($\varrho = 1, 2, \dots, 2N$) einzuhalten ist. Unter Benutzung der Relationen (6 a) bis (9) zeigt man, daß die Vertauschungsregeln der durch (10) definierten Operatoren b_r^* , b_r lauten

$$[b_r^*, b_{r'}]_+ = \delta_{rr'}, \quad [b_r^*, b_{r'}^*]_+ = [b_r, b_{r'}]_+ = 0, \quad (11)$$

diese also Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Fermionen sind. Insbesondere gilt

$$b_r^* b_r = p_r q_r$$

und daher $U_r = 2 b_r^* b_r - 1$.

hat und erhält damit einen HAMILTON-Operator, in dem nur noch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_r^* , b_r von FERMI-Teilchen vorkommen:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & H \mu_B \sum_r (2 b_r^* b_r - 1) - \frac{1}{4} \sum_{r \neq \mu} I_{r\mu} (2 b_r^* b_r - 1) (2 b_\mu^* b_\mu - 1) - \sum_{r < \mu} I_{r\mu} b_r^* U_r U_{r+1} \dots U_{\mu-1} b_\mu (-1)^{\mu-r} \\ & - \sum_{r > \mu} I_{r\mu} b_\mu U_\mu U_{\mu+1} \dots U_{r-1} b_r^* (-1)^{\mu-r}. \end{aligned} \quad (12)$$

Diese Operatoren b_r^* , b_r beziehen sich auf „Spinabweichungen“ vom Zustand mit maximalem Minusspin, b_r^* erzeugt und b_r vernichtet eine Spinabweichung am Gitterplatz n_r ; die Änderung der Spinquantenzahl des Kristalls bei einem dieser Prozesse hat also den Betrag 1.

Der Operator für das magnetische Moment ist

$$\begin{aligned} \hat{M} = & \mu_B \sum_r \left[a_{n_r - \frac{1}{2}}^* a_{n_r + \frac{1}{2}} - a_{n_r + \frac{1}{2}}^* a_{n_r - \frac{1}{2}} \right] \\ = & \mu_B \sum_r [1 - 2 p_r q_r] = \mu_B = \sum_r (1 - 2 b_r^* b_r). \end{aligned}$$

Man überzeugt sich leicht davon, daß ein Zustand, für den der Erwartungswert von \hat{M}

$$\langle \Psi | \hat{M} | \Psi \rangle = 2 \mu_B (N - n)$$

ist, genau auf $\binom{2N}{n}$ Arten realisiert werden kann, also die richtige Vielfachheit hat. Somit erhält man auf diesem Wege automatisch die richtige Anzahl von Zuständen ohne besondere Zusatzannahmen, da alle Einschränkungen bereits in den Formalismus hineingearbeitet sind.

Um nun den Operator (12) in Spinwellenoperatoren darzustellen, hat man (mit einer Periodizitätsbedingung als Randbedingung) die Operatoren b_r^* , b_r zu ersetzen durch

$$b_r = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_k e^{ikn_r} b_k, \quad b_r^* = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_k e^{-ikn_r} b_k^*.$$

Die Operatoren b_k^* und b_k sind natürlich auch wie der FERMI-Operatoren.

Wegen (8) gilt ferner

$$\begin{aligned} q_r &= U_1 U_2 \dots U_{r-1} (-1)^{r-1} b_r, \\ p_r &= U_1 U_2 \dots U_{r-1} (-1)^{r-1} b_r^*. \end{aligned}$$

Man kann diese Operatoren nun in den HAMILTON-Operator (4) einsetzen, der, in den Operatoren p_r , q_r geschrieben, die Gestalt

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & H \mu_B \sum_r (2 p_r q_r - 1) - \frac{1}{4} \sum_{r \neq \mu} I_{r\mu} (2 p_r q_r - 1) \\ & \cdot (2 p_\mu q_\mu - 1) - \sum_{r \neq \mu} I_{r\mu} p_r q_\mu \end{aligned}$$

2. Eine andere Methode

Eine weitere Möglichkeit, zu den im vorigen Abschnitt erhaltenen Resultaten zu gelangen, ergibt sich, wenn man den DIRACschen Austauschoperator in der Form verwendet, wie er in der Formulierung der Spinwellentheorie nach HOLSTEIN und PRIMAKOFF⁴ benutzt wird:

$$\mathcal{H} = 2 H \mu_B \sum_r \mathfrak{S}_r^z - \sum_{r \neq \mu} I_{r\mu} \mathfrak{S}_r \mathfrak{S}_\mu. \quad (13)$$

\mathfrak{S}_r ist der Spinoperator des an dem Gitterplatz n_r sitzenden Elektrons in der Einheit \hbar , der den Vertauschungsrelationen

$$\mathfrak{S}_r \times \mathfrak{S}_\mu = i \delta_{r\mu} \mathfrak{S}_r$$

gehört. Es werden nun neue Operatoren

$$\mathfrak{S}_r^\pm = \mathfrak{S}_r^x \pm i \mathfrak{S}_r^y$$

eingeführt, für diese lauten die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\mathfrak{S}_r^+, \mathfrak{S}_\mu^-]_- &= 2 \delta_{r\mu} \mathfrak{S}_r^z, \quad [\mathfrak{S}_r^-, \mathfrak{S}_\mu^z]_- = \delta_{r\mu} \mathfrak{S}_r^-, \\ [\mathfrak{S}_\mu^z, \mathfrak{S}_r^-] &= \delta_{r\mu} \mathfrak{S}_r^+, \end{aligned}$$

alle anderen Größen sind vertauschbar.

Ferner besteht die Operatoridentität

$$\mathfrak{S}_r^z = \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^- - \mathfrak{S}_r^2 + (\mathfrak{S}_r^z)^2,$$

die wegen $\mathfrak{S}_r^2 = S(S+1)$, $(\mathfrak{S}_r^z)^2 = S^2$ (hier geht die Voraussetzung ein, daß die Elektronen an ihren Gitterplätzen angebunden sind), die z-Komponente des Spinoperators durch die Operatoren \mathfrak{S}_r^+ und \mathfrak{S}_r^- auszudrücken gestattet:

$$\mathfrak{S}_r^z = \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^- - \frac{1}{2}$$

wegen $S = \frac{1}{2}$. Somit kann man den HAMILTON-Operator (13) in \mathfrak{S}_r^+ und \mathfrak{S}_r^- alleine ausdrücken:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & H \mu_B \sum_r (2 \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^- - 1) \\ & - \frac{1}{4} \sum_{r \neq \mu} I_{rr} (2 \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^- - 1) (2 \mathfrak{S}_{\mu}^+ \mathfrak{S}_{\mu}^- - 1) \\ & - \sum_{r \neq \mu} I_{rr} \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^-, \end{aligned} \quad (14)$$

während die Vertauschungsrelationen lauten

$$[\mathfrak{S}_r^+, \mathfrak{S}_{\mu}^-]_- = \delta_{r\mu} (2 \mathfrak{S}_r^+ \mathfrak{S}_r^- - 1),$$

$$[\mathfrak{S}_r^+, \mathfrak{S}_{\mu}^+]_- = [\mathfrak{S}_r^-, \mathfrak{S}_{\mu}^-]_- = 0,$$

und außerdem gilt

$$(\mathfrak{S}_r^+)^2 = (\mathfrak{S}_r^-)^2 = 0.$$

Schreibt man nun

$$\mathfrak{S}_r^+ = p_r, \quad \mathfrak{S}_r^- = q_r, \quad (15)$$

so geht der HAMILTON-Operator (14) in (11) über, während die Vertauschungsregeln für die durch (15) definierten p_r und q_r genau die Regeln (6 a) – (7 a) sind. Die weitere Rechnung verläuft wie im vorigen Abschnitt.

3. Einige allgemeine Bemerkungen

Es erscheint nun angebracht, das Ergebnis der beiden vorhergehenden Abschnitte nochmals von etwas allgemeinerer Seite her zu diskutieren. Nach den gewonnenen Resultaten ist es zwingend, die angeregten Zustände des betrachteten HEITLER-LONDON-Modells für ein Ferromagnetikum durch ein System von FERMI-Quasiteilchen darzustellen, wenn man schon die Quasiteilchenvorstellung benutzen will. Diese Darstellung folgt zwangsläufig aus der Antisymmetrie der Elektroneneigenfunktionen in Verbindung mit der Bedingung (2), die die polaren Zustände ausschließt. Dies ist um so bemerkenswerter, als der Anregung eines Quasiteilchens eine Änderung des Gesamtspins des Systems um den Betrag 1 entspricht, man also formal sagen könnte, daß das Quasiteilchen ganzzahligen Spin hat. Man muß jedoch beachten, daß der „Spin“ eine skalare Eigenschaft dieser Quasiteilchen ist; infolgedessen ist die Regel, nach der Teilchen mit Spin 1 der BOSE-Statistik gehorchen, für diesen Fall überhaupt nicht anwendbar. Hier ist die Verletzung dieser Regel geradezu eine Folge der FERMI-Statistik für die Elektronen, wie die Rechnung zeigt.

Der entscheidende Punkt, der von BLOCH übersehen wurde, ist nach Meinung des Verfassers der Symmetriecharakter der Eigenfunktionen, während EPSTEIN⁶ durch die strenge Lösung der Säkulargleichung automatisch zu dem richtigen Resultat geführt wird. In den BLOCHschen Eigenfunktionen¹ darf nämlich die Vertauschung zweier Gitterplätze nichts ausmachen, daraus folgt aber sofort, daß die Koeffizienten, die nichts anderes als die Eigenfunktionen der Spinwellen darstellen, antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Gitterplätze sind. In diesem Sinne aber würde auch die angenäherte Lösung von BLOCH zu dem (statistisch) richtigen Resultat führen. Es versteht sich von selbst, daß die Eigenschaft der gesamten Wellenfunktion der Elektronen, gegen Vertauschungen der Elektronenkoordinaten antisymmetrisch zu sein, nicht davon berührt wird.

Unsere eingangs durchgeföhrte Abzählung der Zustände zeigt, daß die Anzahl der in der BLOCHschen Theorie eingeführten fiktiven Zustände für kleine Abweichungen von der Sättigung zunächst nicht allzu groß ist, so daß man mit MARSHALL der Meinung sein kann, daß sie für die Theorie des Ferromagnetismus keine allzu große Rolle spielen. Indessen ist zweierlei zu beachten. Erstens entsprechen diese fiktiven Zustände solchen, bei denen Mehrfachbesetzungen von Spinwellenzuständen der strengen Theorie vorkommen. Infolgedessen werden sicher tiefliegende Zustände in großer Anzahl eingeführt. Zweitens wird bei der statistischen Berechnung der spontanen Magnetisierung so verfahren, als ob man tatsächlich Bosonen vor sich hätte und demzufolge jeder Spinwellenzustand unendlich oft besetzt werden kann. Das bedeutet abermals eine unzulässige Erweiterung der Zahl der Zustände des Systems, die grob gesagt unendlich viele weitere fiktive Zustände mit sich bringt. In der Formulierung der Spinwellentheorie nach HOLSTEIN und PRIMAKOFF werden diese beiden angedeuteten unzulässigen Schritte auf einmal durchgeföhr, da von Anfang an mit Bose-Operatoren gerechnet und später die Energie als Funktion von Besetzungszahloperatoren der BOSE-Statistik ausgedrückt wird, die bekanntlich keiner Einschränkung bezüglich ihrer Eigenwerte unterliegen. Die statistische Berechnung der spontanen Magnetisierung macht davon ganz entscheidend Gebrauch und führt dann zu den bekannten Resultaten.

Wie nun die exaktere Rechnung zeigt (vgl. Anm.⁵), erhält man bei tiefen Temperaturen für

dreidimensionale Gitter im wesentlichen die gleichen Resultate wie nach der BLOCHSchen Theorie. Daraus ist jedoch nicht zu folgern, daß es eine Geschmacksfrage ist, ob man die angeregten Niveaus mittels BOSE- oder FERMI-Quasiteilchen darstellt; einerseits läßt sich nämlich nur mit der FERMI-Teilchenvorstellung die Theorie für beliebige Gittertypen geschlossen darstellen, und andererseits dürften die durch die BOSE-Teilchenvorstellung eingeführten überzähligen Niveaus auch bei dreidimensionalen Gittern die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bei hohen Temperaturen stark modifizieren. DYSON kommt in einer neueren Arbeit⁹ zu dem Schluß, daß diese Abweichungen ungefähr von der Größenordnung $\exp[-\alpha T_c/T]$ sind, T_c ist etwa die CURIE-Temperatur, α von der Größenordnung 1.

Wäre das Problem streng lösbar (einschließlich der Berechnung der Zustandssumme), würde natürlich die Frage nach der Statistik der Quasiteilchen gegenstandslos werden. Man ist aber in jedem praktischen Falle gezwungen, irgendwelche Näherungen zu machen, sei es bei der Berechnung der Energieniveaus oder der Zustandssumme. Die Quasiteilchenvorstellung hat dabei eine große praktische Bedeutung, insofern sie die Energieniveaus, die durch eine sehr große Anzahl von Quantenzahlen gekennzeichnet sind, in möglichst einfacher Weise darzustellen gestattet und die Berechnung der statistischen Mittelwerte gegebenenfalls wesentlich erleichtert.

Allerdings darf man nicht übersehen, daß das BLOCHSche Modell die physikalische Wirklichkeit sehr stark idealisiert, so daß es fraglich ist, ob man mit seiner Hilfe den Ferromagnetismus wirklich verstehen kann (man vergleiche z. B. die Kritik SLATERS¹⁰). Immerhin hat sich aber die Theorie für viele Zwecke als recht brauchbar erwiesen und ist auch andererseits als Modellfall von Interesse, an dem man Wechselwirkungseffekte studieren kann.

4. Ein Variationsverfahren

Als Anwendung soll abschließend ein Variationsverfahren angegeben werden, das sich zwar für den allgemeinen Fall im Augenblick nicht streng durchführen läßt, aber immerhin Aussicht auf Verallgemeinerung bietet. An dem praktisch uninteressanten Fall der linearen Kette, für den sich dieses Variationsverfahren in übersichtlicher Weise zu Ende führen läßt, wollen wir seine Brauchbarkeit zeigen.

Zunächst betrachten wir die Eigenvektoren von (12). Sie lassen sich aufbauen aus Eigenzuständen der Besetzungszahloperatoren für die Spinabweichungen

$$\Psi = \sum_{K_1 \dots K_r} c_{K_1 \dots K_r} \Phi_{K_1 \dots K_r} \quad (16)$$

mit

$$\Phi_{K_1 \dots K_r} = b_{K_1}^* \dots b_{K_r}^* \Phi^{(0)};$$

die Summation läuft in (16) unbeschränkt

$$(K_1, \dots, K_r = 1, \dots, 2N),$$

$\Phi^{(0)}$ ist der Vakuumvektor. In (16) sind je $r!$ Zustandsvektoren linear abhängig, die Einführung der überflüssigen Anteile geschieht nur aus Bequemlichkeitsgründen. Den Ausdruck (16) kann man unter Benutzung der Antisymmetrie der $\Phi_{K_1 \dots K_r}$ gegen Teilchenvertauschung umformen zu

$$\Psi = \sum_{K_1 < \dots < K_r} \sum_P \varepsilon(P) c_{P(K_1 \dots K_r)} \Phi_{P(K_1 \dots K_r)}$$

Dabei bedeutet $P(K_1, \dots, K_r)$ eine Permutation der Indizes $K_1 \dots K_r$, $\varepsilon(P)$ ist +1 oder -1, je nachdem, ob die Permutation P gerade oder ungerade ist. Die innere Summe läuft über alle Permutationen P einer vorgegebenen Verteilung der Indizes K_1, \dots, K_r . Indem man nun

$$C_{K_1 \dots K_r} = \sum_P \varepsilon(P) c_{P(K_1 \dots K_r)}$$

setzt, erhält man

$$\Psi = \sum_{K_1 < \dots < K_r} C_{K_1 \dots K_r} \Phi_{K_1 \dots K_r}$$

mit Entwicklungskoeffizienten $C_{K_1 \dots K_r}$, die gegen Vertauschung irgend zweier der Gitterplätze $K_1 \dots K_r$ antisymmetrisch sind. Ψ soll normiert sein. Das bedeutet

$$1 = \sum_{K_1 < \dots < K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 = \frac{1}{r!} \sum_{K_1 \dots K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2.$$

Zur Durchführung des Variationsverfahrens wird zunächst der Erwartungswert der Energie bezüglich des durch (16) beschriebenen Zustands gebildet. Dazu wird der HAMILTON-Operator (12) in zwei Anteile aufgespalten:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2,$$

⁹ F. J. DYSON, Phys. Rev. **102**, 1217 und 1230 [1956].

¹⁰ J. C. SLATER, Rev. Mod. Phys. **25**, 119 [1953].

$$\mathcal{H}_1 = H \mu_B \sum_v (2 b_v^* b_v - 1) + \sum_{v \neq \mu} I_{v\mu} b_v^* b_v - \frac{1}{4} \sum_{v \neq \mu} I_{v\mu} - \sum_{v \neq \mu} I_{v\mu} b_v^* b_v b_\mu^* b_\mu,$$

$$\mathcal{H}_2 = - \sum_{v < \mu} I_{v\mu} b_v^* U_v U_{v+1} \dots U_{\mu-1} b_\mu (-1)^{\mu-v} - \sum_{v > \mu} I_{v\mu} b_\mu U_\mu U_{\mu+1} \dots U_{v-1} b_v (-1)^{v-\mu}.$$

Man erhält zunächst ziemlich leicht

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle &= -2(N-r) H \mu_B - \frac{1}{4} \sum_{v \neq \mu} I_{v\mu} \\ &\quad + \sum_v \sum_{K_1 < \dots < K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 \sum_{j=1}^r I_{v K_j} - \sum_{K_1 < \dots < K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 \sum_{i,j=1}^r I_{K_i K_j} \end{aligned} \quad (17)$$

Eine langwierige Rechnung liefert

$$\begin{aligned} -\langle \Psi | \mathcal{H}_2 | \Psi \rangle &= \left(\sum_{v < K_1 < \dots < K_r} C_{v K_2 \dots K_r} + \sum_{K_1 < v < \dots < K_r} C_{v K_2 \dots K_r} + \dots + \sum_{K_1 < \dots < K_r < v} C_{K_2 \dots K_r v} \right) I_{K_1 v} C_{K_1 \dots K_r}^* \\ &+ \left(\sum_{v < K_1 < \dots < K_r} C_{v K_1 K_3 \dots K_r} + \sum_{K_1 < v < \dots < K_r} C_{K_1 v K_3 \dots K_r} + \dots + \sum_{K_1 < \dots < K_r < v} C_{K_1 K_3 \dots K_r v} \right) I_{K_2 v} C_{K_1 \dots K_r}^* \quad (18) \\ &\quad + \dots \\ &+ \left(\sum_{v < K_1 < \dots < K_r} C_{v K_1 \dots K_{r-1}} + \sum_{K_1 < v < \dots < K_r} C_{K_1 v K_2 \dots K_{r-1}} + \dots + \sum_{K_1 < \dots < K_r < v} C_{K_1 \dots K_{r-1} v} \right) I_{K_r v} C_{K_1 \dots K_r}^*. \end{aligned}$$

Es scheint ziemlich schwierig zu sein, den letzten Ausdruck für den allgemeinen Fall weiter umzuformen; der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die Numerierung der Gitterplätze mit ihrer räumlichen Lage in keiner Beziehung steht. Für die lineare Kette sind die entsprechenden Umformungen jedoch ohne weitere Schwierigkeiten möglich, wenn man sich

darauf beschränkt, nur die Wechselwirkung nächster Nachbarn zu berücksichtigen. Ferner stellen wir die übliche Periodizitätsbedingung als Randbedingung (siehe Anm.⁵). Wenn man sich die Gitterpunkte in ihrer natürlichen Reihenfolge durchnumeriert denkt, bedeuten die Voraussetzungen:

$$I_{v\mu} = I(\delta_{v,\mu+1} + \delta_{v,\mu-1}) \quad (19)$$

und

$$C_{K_1 + 2N, \dots, K_r + 2N} = C_{K_1 \dots K_r}. \quad (20)$$

Zunächst kann man (17) weiter vereinfachen, indem man die Summationsindizes $K_1 \dots K_r$ auf alle möglichen Arten vertauscht. Man erhält

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle &= -2(N-r) H \mu_B - \frac{1}{4} \sum_{v \neq \mu} I_{v\mu} + \frac{1}{(r-1)!} \sum_v \sum_{K_1 \dots K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 I_{v K_1} \\ &\quad - \frac{1}{(r-2)!} \sum_{K_1 \dots K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 I_{K_1 K_2}. \end{aligned}$$

Unter Benutzung von (19) erhält man weiter

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle &= -2(N-r) H \mu_B - \left(N - \frac{1}{2} \right) I + \frac{2I}{(r-1)!} \left(\sum_{K_1 \dots K_r} |C_{K_1 \dots K_r}|^2 - \frac{1}{2} \sum_{K_2 \dots K_r} |C_{1, K_2 \dots K_r}|^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{K_2 \dots K_r} |C_{2N, K_2 \dots K_r}|^2 \right) - \frac{J}{(r-2)!} \sum_{K_3 \dots K_r} \left(\sum_{K_2=1}^{2N-1} |C_{K_2+1, K_2 \dots K_r}|^2 + \sum_{K_2=2}^{2N} |C_{K_2-1, K_2 \dots K_r}|^2 \right). \end{aligned}$$

Entsprechend vereinfacht sich (18) zu

$$\langle \Psi | \mathcal{H}_2 | \Psi \rangle = - \frac{I}{(r-1)!} \sum_{K_2 \dots K_r} \left(\sum_{K_1=1}^{2N-1} C_{K_1+1, K_2 \dots K_r} + \sum_{K_1=2}^{2N} C_{K_1-1, K_2 \dots K_r} \right) C_{K_1 \dots K_r}^*.$$

Damit ist $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ im Prinzip berechnet. Das Variationsverfahren besteht nun darin, daß $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ bezüglich einer geeignet gewählten Klasse von Vergleichsfunktionen zum Minimum gemacht und dieses Minimum bestimmt wird. Die Vergleichsfunktionen sollen hier so gewählt werden, daß die antisymmetrischen Koeffizienten $C_{K_1 \dots K_r}$ Determinanten von „Einteilchenfunktionen“ sind:

$$C_{K_1 \dots K_r} = \| \varphi_a(K_\beta) \|.$$

Von diesen Einteilchenfunktionen verlangen wir,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &= -2(N-r) H \mu_B - \left(N - \frac{1}{2} \right) I + 2 I r - I \sum_{a=1}^r [|\varphi_a(1)|^2 + |\varphi_a(2N)|^2] \\ &\quad - I \sum_{a,\beta=1}^r \left\{ \sum_{K=1}^{2N} [|\varphi_a(K+1) \varphi_\beta(K)|^2 + |\varphi_a(K-1) \varphi_\beta(K)|^2] \right. \\ &\quad \left. - \varphi_a^*(K+1) \varphi_\beta(K+1) \varphi_\beta^*(K) \varphi_a(K) - \varphi_a^*(K-1) \varphi_\beta(K-1) \varphi_\beta^*(K) \varphi_a(K) \right] \\ &\quad - 2 |\varphi_a(1) \varphi_\beta(2N)|^2 + 2 \varphi_a^*(1) \varphi_\beta(1) \varphi_\beta^*(2N) \varphi_a(2N) \Big\} \\ &\quad - I \sum_{a=1}^r \sum_{K=1}^{2N} \varphi_a^*(K) [\varphi_a(K+1) + \varphi_a(K-1)] \\ &\quad + I \sum_{a=1}^r [\varphi_a^*(2N) \varphi_a(1) + \varphi_a(2N) \varphi_a^*(1)]. \end{aligned} \quad (22)$$

Nun wird gebildet

$$\delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = 0$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (21). Man erhält nach bekannten Methoden

$$\begin{aligned} \varepsilon_a \varphi_a(K) &= -2I \sum_{\beta=1}^r \{ |\varphi_\beta(K+1)|^2 + |\varphi_\beta(K-1)|^2 \} \varphi_a(K) \\ &\quad + 2I \sum_{\beta=1}^r \{ \varphi_\beta^*(K+1) \varphi_a(K+1) + \varphi_\beta^*(K-1) \varphi_a(K-1) \} \varphi_a(K) \\ &\quad - I [\varphi_a(K+1) + \varphi_a(K-1)] + G_a(K) \end{aligned} \quad (23)$$

mit $G_a(K) = -I(\delta_{K,2N} + \delta_{K,1}) \varphi_a(K) + I(\delta_{K,2N} \varphi_a(K+1) + \delta_{K,1} \varphi_a(K-1))$

$$\begin{aligned} &\quad - 2I \sum_{\beta=1}^r [|\varphi_\beta(K+1)|^2 \delta_{K,2N} + |\varphi_\beta(K-1)|^2 \delta_{K,1}] \varphi_a(K) \\ &\quad + 2I \sum_{\beta=2}^r [\varphi_\beta^*(K+1) \varphi_a(K+1) \varphi_\beta(K) \cdot \delta_{K,2N} + \varphi_\beta^*(K-1) \varphi_a(K-1) \varphi_\beta(K) \cdot \delta_{K,1}]. \end{aligned}$$

Ohne den Zusatz $G_a(K)$ wird (23) gelöst durch

$$\varphi_a(K) = \frac{e^{ik_a K}}{\sqrt{2N}}, \quad \frac{N k_a}{\pi} = 1, 2, \dots, 2N. \quad (24)$$

Da wir sowieso nur an einer genäherten Lösung interessiert sind, begnügen wir uns mit (24) und setzen die gefundene Lösung in (22) ein. Damit erhält man im Sinne des Variationsverfahrens zwar Energieniveaus, die über den wahren liegen, trotz des relativ einfachen Verfahrens aber schon sehr befriedigend zu sein scheinen. Man erhält für die Energiezustände in der Näherung des Variationsverfahrens Gl. (25):

dass sie ein orthonormiertes System bilden

$$\sum_{K=1}^{2N} \varphi_a^*(K) \varphi_\beta(K) = \delta_{ab} \quad (21)$$

und der Periodizitätsbedingung

$$\varphi_a(K+2N) = \varphi_\beta(K)$$

genügen. Der Ansatz entspricht also völlig dem des HARTREE-FOCK-Verfahrens. Man übersieht leicht, daß Ψ normiert ist. Unter Benutzung dieses Ansatzes erhält man nun

$$E = -2 \left(N - \sum_k n_k \right) H \mu_B - \left(N - \frac{1}{2} \right) I + 2I \left(1 - \frac{1}{2N} \right) \sum_k n_k (1 - \cos k) \\ - \frac{I}{N} \left(1 - \frac{1}{2N} \right) \sum_{k,k'} n_k n_{k'} [1 - \cos(k - k')] . \quad (25)$$

Dabei ist einfach k statt k_a geschrieben und die n_k sind Besetzungszahlen der nullten Näherung, die nur die Werte 0 oder 1 annehmen können. Bemerkenswerterweise erscheint das Austauschintegral I so, als ob es um einen Faktor $1 - \frac{1}{2N}$ verkleinert wäre. Die „Einteilchenfunktionen“ (24) könnte man natürlich mit störungstheoretischen Methoden weiter verbessern und so den für die dem Verfahren zugrundeliegende Klasse von Vergleichsfunktionen bestmöglichen Energiewerten näherkommen.

Damit sind die Energiezustände der linearen Kette in der HEITLER-LONDON-Näherung durch die Zustände von wechselwirkenden Spinwellen ausgedrückt, die der FERMI-Statistik gehorchen. Man überzeugt sich leicht davon, daß der Ausdruck (25) jedenfalls zu der richtigen Anzahl von Zuständen für das System führt. Das bekannte Ergebnis der Energieschwerpunktmethoden erhält man, wenn man in (25) die k -abhängigen trigonometrischen Funktionen durch ihren Mittelwert 0 ersetzt:

$$E = -2 \left(N - \sum_k n_k \right) H \mu_B - \frac{I}{N} \left(1 - \frac{1}{2N} \right) \left(N - \sum_k n_k \right)^2 .$$

5. Anwendung des Variationsverfahrens auf die lineare Kette bei negativem Austauschintegral

Die Güte des im vorigen Abschnitt dargelegten Variationsverfahrens soll nun an dem Fall des Grundzustands des Systems bei negativem Austauschintegral und verschwindendem äußeren Feld erprobt werden. Für $I > 0$ ist das Problem trivial, da für diesen Fall der Grundzustand durch (25) exakt wiedergegeben wird. Wir werden das Problem so angehen, daß wir einen ausgezeichneten Zustand so zu bestimmen versuchen, daß seine Energie unter den aus der Literatur^{11, 12} bekannten Werten für den Grundzustand, die durch Variationsverfahren ermittelt wurden, liegt. Es wird nicht versucht, zu beweisen, daß dies tatsächlich der tiefste Zustand von (25) ist, da dieser Beweis anscheinend nicht einfach ist. Immerhin kann man sicher sein, daß der Grundzustand nicht über dem so ermittelten liegt.

Zur Ausführung der Überlegungen beachtet man folgendes: Für $I < 0$ entspricht der Grundzustand einem verschwindenden magnetischen Moment für den gesamten Kristall, d. h. es muß gelten

$$\sum n_k = N .$$

Einen sehr tiefen Wert von E kann man sicher dadurch erreichen, daß man den dritten Term in (25) stark negativ d. h. $\cos k \leq 0$ macht. Das geht für $\frac{\pi}{2} \leq k \leq \frac{3\pi}{2}$, das bedeutet aber, daß man $N+1$ Zustände zu besetzen hat, wenn man die an $\cos k$ ge-

stellte Bedingung erfüllen will. Wir wählen den Zustand, dessen Energie wir berechnen wollen so, daß alle N Zustände besetzt sind, für die gilt $\frac{\pi}{2} < k \leq \frac{3\pi}{2}$; nebenbei bemerkt, existiert dann ein zweiter Zustand, dessen Energie gleich hoch liegt, nämlich der, für den alle Zustände besetzt sind, für die $\frac{\pi}{2} \leq k < \frac{3\pi}{2}$ gilt. Man erhält also für diesen Zustand

$$E_0 = -I \left(1 - \frac{1}{2N} \right) \sum_{n=N/2+1}^{3N/2} (e^{i(\pi/N)n} + e^{-i(\pi/N)n}) \\ + \frac{I}{2N} \left(1 - \frac{1}{2N} \right) \sum_{n,m=N/2+1}^{3N/2} (e^{i(\pi/N)(n-m)} + e^{-i(\pi/N)(n-m)}) ;$$

unter Vernachlässigung von Größen, die von der Ordnung $1/N$ sind, ergibt sich daraus

$$E_0 = \frac{4NI}{\pi} \left(1 + \frac{1}{\pi} \right) = 1,765 NI ,$$

während das Resultat von MARSHALL¹¹ für den Grundzustand, auf unseren Fall umgerechnet

$$E_0 = 1,6312 NI \quad \text{ist und KUBO}^{12}$$

$$E_0 = 1,396 NI \quad \text{angibt.}$$

Herrn Prof. Dr. G. HEBER, Jena, danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und für eine Mitteilung über ein Gespräch mit Herrn WERNER im Institut für Theoretische Physik der Universität München, das im Januar 1955 stattfand. Herr WERNER, angeregt durch Herrn Professor BOPP, äußerte damals schon die dieser Arbeit zugrundeliegende Idee. Diese Mitteilung ermutigte mich, meine diesbezüglichen Untersuchungen fortzusetzen.

¹¹ W. MARSHALL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **232**, 48 [1955].

¹² R. KUBO, Rev. Mod. Phys. **25**, 344 [1953].