

Näherungsmethode für die Berechnung der Dichtematrix von Gitterelektronen

A. D. JANUSSIS *

Nuclear Research Center Democritus, Athens

(Z. Naturforsch. 22 a, 598—604 [1967]; eingegangen am 15. Juli 1966)

Es wird eine Näherungsmethode für die Berechnung der Dichtematrix von Gitterelektronen entwickelt. Das Gitterpotential wird als Störung betrachtet, und als ungestörte Funktion wird eine lineare Kombination von verschobenen GREEN-Funktionen des freien Teilchens verwendet. Diese Funktion berücksichtigt die Translations-Symmetrie des Gitters.

Die Näherungsmethode ist der BLOCHSchen Methode „Methode der Festbindung“ ähnlich, und in Analogie zur BLOCHSchen Summe von Atomeigenfunktionen treten die verschobenen GREEN-Funktionen des freien Teilchens auf.

Die Methode läßt sich erweitern für den Fall, daß ein äußeres homogenes Magnetfeld auftritt.

1. Einleitung

Allgemein definiert man die Dichtematrix eines durch den HAMILTON-Operator \mathcal{H} gekennzeichneten Problems durch den Ausdruck ¹

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}') \exp\{-b\mathcal{H}\} \psi_j(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Dabei ist $b = 1/kT$, k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur.

Die Funktion $\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b)$ erfüllt die BLOCHSche Gleichung ²

$$\frac{\partial \psi}{\partial b} + \mathcal{H} \psi = 0 \quad (2)$$

mit der Anfangsbedingung

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3)$$

Für $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ erhalten wir die Zustandssumme

$$Z(b) = \int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}, b) d\tau. \quad (4)$$

Wenn die Zustandssumme bekannt ist, dann können wir die freie Energie des Systems berechnen, das magnetische Moment und andere Zustandsgrößen,

also mit anderen Worten, wir können die thermodynamischen Eigenschaften des Systems beschreiben ³.

2. Lösung der Blochschen Gleichung für das Gitterelektron

Der HAMILTON-Operator für das Gitterelektron ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Dabei ist $V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = V(\mathbf{r})$ das Gitterpotential, und \mathbf{a}_j sind die Basisvektoren des Gitters. Für den Fall der freien Elektronen, d. h. $V(\mathbf{r}) = 0$, ist die Lösung der BLOCHSchen Gl. (2) bekannt ³, sie lautet:

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \quad (6)$$

und für $b = 0$ folgt

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Die Funktion (6) ist die GREENSche Funktion des freien Teilchens ⁴.

Aus der GREENSchen Funktion (6) bildet man die Funktionen:

$$\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_g)^2 \right\}, \quad (7)$$

wobei $\mathbf{r}_g (g_1 a_1, g_2 a_2, g_3 a_3)$ den Gittervektor bedeutet, und g_1, g_2, g_3 ganze Zahlen sind.

Ferner gilt

$$(\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = \psi(\mathbf{r}_g, \mathbf{r}_q, 2b) = \left(\frac{m}{4\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{4\hbar^2 b} (\mathbf{r}_g - \mathbf{r}_q)^2 \right\}. \quad (8)$$

* Zur Zeit Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München.

¹ A. H. WILSON, The Theory of Metals, second Edition, Cambridge Univ. Press, London 1953.

² F. BLOCH, Z. Phys. 74, 295 [1932].

³ A. MÜNSTER, Prinzipien der statistischen Mechanik, Handbuch der Physik, Bd. III/2, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 325, 331.

⁴ B. KURSUÑOĞLU, Modern Quantum Theory (W. H. FREEMAN and Co., San Francisco and London 1962).



Wenn die Gitterpunkte sehr weit auseinander liegen, dann ist das Resultat (8) im wesentlichen von Null verschieden für $g = q$, und zwar können wir schreiben:

$$(\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = \left(\frac{m}{4\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \delta_{g,q}. \quad (9)$$

Es existiert noch ein anderer Fall, nämlich der Fall großer Temperaturen, wobei die Funktionen (7) als orthogonal angesehen werden können. Somit ergibt sich

$$(\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = \delta(\mathbf{r}_g - \mathbf{r}_q). \quad (10)$$

Für nichtverschwindendes Potentialfeld $V(\mathbf{r})$ machen wir folgenden Ansatz

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \sum_g A_g(\mathbf{r}', b) \psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) \quad (11)$$

zur Lösung der Gl. (2). Der Index g bezeichnet ein Indextripel. Durch Einsetzen von (11) in (2) und unter Berücksichtigung von (6) bzw. (7) ergibt sich

$$\sum_g \left[\frac{\partial A_g}{\partial b} \psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) + \sum_q V_q \exp\{2\pi i(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}_q)\} \psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) A_g \right] = 0. \quad (12)$$

Dabei ist

$$V(\mathbf{r}) = \sum_q V_q \exp\{2\pi i(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}_q)\} \quad (13)$$

die FOURIER-Entwicklung des Gitterpotentials, und $\tilde{\mathbf{r}}_q(q_1/a_1, q_2/a_2, q_3/a_3)$ der reziproke Gittervektor.

Nun multiplizieren wir Gl. (12) mit $\psi^*(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{g'}, \mathbf{r}, b)$ und durch Integration über den ganzen Raum erhalten wir:

$$\sum_g \left[\frac{\partial A_g}{\partial b} + A_g \sum_q V_q \exp \left\{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) - \frac{\hbar^2 b \pi^2}{m} \tilde{\mathbf{r}}_q^2 + \pi i q(g + g') \right\} \right] \psi(\mathbf{r}_g, \mathbf{r}_{g'}, 2b) = 0. \quad (14)$$

Hiermit bedeutet $q(g + g') = q_1(g_1 + g_1') + q_2(g_2 + g_2') + q_3(g_3 + g_3')$.

Wegen (9) bzw. (10) ergibt sich aus (14) folgende Gleichung für die Koeffizienten A_g :

$$\frac{\partial A_g}{\partial b} + A_g \sum_q V_q \exp \left\{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) - \frac{\hbar^2 b \pi^2}{m} \tilde{\mathbf{r}}_q^2 \right\} = 0, \quad (15)$$

und nach Integration folgt

$$A_g \sim \exp \left[\sum_q V_q \frac{m}{\hbar^2 \pi^2 \tilde{\mathbf{r}}_q^2} \exp \left\{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) - \frac{\hbar^2 b \pi^2}{m} \tilde{\mathbf{r}}_q^2 \right\} \right]. \quad (16)$$

Zum Schluß erhalten wir die Näherungslösung:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \sum_g \exp \left\{ -\frac{u}{2\hbar^2 b} (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_g)^2 - V_0 b \right\} \\ &\cdot \exp \left[\sum_{q \neq 0} V_q \frac{m}{\hbar^2 \pi^2 \tilde{\mathbf{r}}_q^2} \exp \left\{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) - \frac{\hbar^2 b \pi^2}{m} \tilde{\mathbf{r}}_q^2 \right\} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Die Funktion (17) berücksichtigt die Translations-Symmetrie des Gitters.

Die oben eingeführte Methode ist nichts anderes als die BLOCHsche Methode⁵ „Methode der Festbindung“ mit dem Unterschied, daß in der BLOCHschen Summe an Stelle der Atomeigenschaften jetzt die GREENschen Funktionen (7) auftreten.

3. Cosinusförmiges dreidimensionales Potential

Die abgeleitete Formel (17) wollen wir jetzt auf den speziellen Fall eines dreidimensionalen cosinusförmigen Potentials anwenden in der Form:

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + 2V_1 \cos \frac{2\pi}{a_1} x + 2V_2 \cos \frac{2\pi}{a_2} y + 2V_3 \cos \frac{2\pi}{a_3} z. \quad (18)$$

⁵ F. BLOCH, Z. Phys. **52**, 555 [1928].

Die entsprechenden Werte von q_1, q_2, q_3 in (13) bzw. (17) sind

$$\begin{array}{lll} q_1 = \pm 1, & q_1 = 0, & q_1 = 0, \\ q_2 = 0, & q_2 = \pm 1, & q_2 = 0, \\ q_3 = 0, & q_3 = 0, & q_3 = \pm 1. \end{array} \quad (19)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (17)

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{V_1}{E_1} e^{-2E_1 b} \cos \frac{2\pi}{a_1} x' + \frac{V_2}{E_2} e^{-2E_2 b} \cos \frac{2\pi}{a_2} y' + \frac{V_3}{E_3} e^{-2E_3 b} \cos \frac{2\pi}{a_3} z' \right\} \sum_g \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_g)^2 - V_0 b \right\} \quad (20)$$

oder

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \exp \left\{ -V_0 b + L_1(b) \cos \frac{2\pi}{a_1} x' + L_2(b) \cos \frac{2\pi}{a_2} y' + L_3(b) \cos \frac{2\pi}{a_3} z' \right\} \sum_g \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_g)^2 \right\}. \quad (21)$$

Dabei ist gesetzt

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_j} \right)^2, \quad L_j(b) = \frac{V_j}{E_j} e^{-2E_j b}. \quad (22)$$

4. Berechnung der Zustandssumme und der freien Energie

Aus der Definition der Zustandssumme Gl. (4) und aus (21) folgt:

$$\begin{aligned} Z(b) &= Z_0(b) \int_{-\frac{1}{2}a_1}^{\frac{1}{2}a_1} \int_{-\frac{1}{2}a_2}^{\frac{1}{2}a_2} \int_{-\frac{1}{2}a_3}^{\frac{1}{2}a_3} d\tau \exp \left\{ L_1(b) \cos \frac{2\pi}{a_1} x + L_2(b) \cos \frac{2\pi}{a_2} y + L_3(b) \cos \frac{2\pi}{a_3} z \right\} \\ &= Z_0(b) I_0(L_1(b)) I_0(L_2(b)) I_0(L_3(b)) \Omega_0. \end{aligned} \quad (23)$$

Dabei bedeutet $\Omega_0 = a_1 a_2 a_3 / (2\pi)^3$ das Volumen der Elementarzelle, $I_0(x)$ die modifizierte BESSEL-Funktion und

$$Z_0(b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \sum_g \exp \left\{ -V_0 b - \frac{\pi^2}{4b} \left[\frac{g_1^2}{E_1} + \frac{g_2^2}{E_2} + \frac{g_3^2}{E_3} \right] \right\}. \quad (24)$$

Die Zustandssumme pro Volumeneinheit lautet:

$$Z(b) = Z_0(b) I_0(L_1(b)) I_0(L_2(b)) I_0(L_3(b)). \quad (25)$$

Für den Fall $E_j b \ll 1$ und $V_j \ll E_j$ ergibt sich

$$Z(b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{1}{16} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{V_j}{E_j} \right)^2 e^{-4E_j b} \right]. \quad (26)$$

Ferner ist gesetzt $V_0 = 0$.

Da die Zustandssumme bekannt ist, läßt sich nach SONDHEIMER-WILSON⁶ die freie Energie einfach durch folgende Formel berechnen:

$$F = n\zeta + 2 \int_0^\infty Z(E) \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE. \quad (27)$$

Die Funktion $f_0(E) = [1 + \exp\{(E - \zeta)/kT\}]^{-1}$ bedeutet die FERMI-Funktion und ζ die FERMI-Energie. Ferner ist n die Zahl der Elektronen pro Volumen-Einheit und $Z(E)$ ist die LAPLACE-Transformierte von $Z(S)$, also:

$$Z(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{ES} \frac{Z(S)}{S^2} dS. \quad (28)$$

⁶ E. H. SONDHEIMER u. A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc. London A **210**, 173 [1951].

c hat dieselbe Bedeutung wie bei SONDHEIMER–WILSON. Für den Fall (26) ergibt sich

$$Z(E) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{e^{ES}}{S^{7/2}} dS + \frac{1}{16} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{V_j}{E_j} \right)^2 \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\exp\{(E-4E_j)S\}}{S^{7/2}} dS \quad (29)$$

Die Integration bei (29) ist leicht durchzuführen mit Hilfe des Integrals ⁶:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{e^{\lambda S}}{S^{7/2}} dS = \begin{cases} \frac{\lambda^{5/2}}{\Gamma(7/2)} & \text{für } \lambda > 0, \\ 0 & \text{für } \lambda < 0. \end{cases} \quad (30)$$

Somit erhalten wir

$$Z(E) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left[E^{5/2} + \frac{1}{16} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{V_j}{E_j} \right)^2 (E-4E_j)^{5/2} \right]. \quad (31)$$

Bei der Summe gilt die Bedingung $E-4E_j \geq 0$. Durch Einsetzen von (31) in (27) folgt:

$$F = n\zeta + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{16}{15\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^\infty E^{5/2} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE + \frac{1}{16} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{V_j}{E_j} \right)^2 \int_{4E_j}^\infty (E-4E_j)^{5/2} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE \right\} \quad (32)$$

oder

$$F = F^{(0)} - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{6\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{V_j}{E_j} \right)^2 F_{3/2} \left(\frac{\zeta-4E_j}{kT} \right). \quad (33)$$

Dabei ist

$$F^{(0)} = n\zeta + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{16}{15\sqrt{\pi}} \int_0^\infty E^{5/2} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE \quad (34)$$

die freie Energie der freien Elektronen, und

$$F_\nu(x) = \int_0^\infty \frac{t^\nu}{e^{t-x}+1} dt \quad (35)$$

die FERMI–DIRAC-Funktion.

Die Funktion $F_\nu(x)$ ist für halbzahlige Werte von ν von McDUGAL–STONER ⁷ und für ganzzahlige Werte von RHODES ⁸ tabelliert worden.

5. Die Dichtematrix der Gitterelektronen im Magnetfeld

Die BLOCHSche Gl. (2) für das Gitterpotential $V(\mathbf{r})$ und das äußere homogene Magnetfeld $H(0, 0, H)$ mit dem entsprechenden Vektorpotential $\mathbf{A}(-\frac{1}{2}Hy, \frac{1}{2}Hx, 0)$ hat das Aussehen:

$$\frac{\partial \psi}{\partial b} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V(\mathbf{r}) + i \frac{\hbar e H}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) - \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \right] \psi. \quad (36)$$

Für $V(\mathbf{r})=0$ ist die Lösung von (31) die Dichtematrix (GREENSche Funktion) der freien Elektronen im Magnetfeld. Sie lautet:

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = Z_1(b) \exp \left\{ -i \frac{B}{2} (x'y - xy') - \frac{B}{4} \coth \mu H b [(x-x')^2 + (y-y')^2] - \frac{m}{2\hbar^2 b} (z-z')^2 \right\}. \quad (37)$$

Dabei bedeutet $B = eH/\hbar c$, μ das BOHRsche Magneton und

$$Z_1(b) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 b} \right)^{3/2} \frac{\mu H b}{\sinh \mu H b} \quad (38)$$

die Zustandssumme der freien Elektronen im Magnetfeld. Die Lösung (37) erfüllt die Anfangsbedingung $\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ und für $B=0$ geht sie in die (6) über. In Analogie zu (7) bilden wir wieder folgende

⁷ J. McDUGALL u. E. STONER, Phil. Trans. A **237**, 67 [1938].

⁸ P. RHODES, Proc. Roy. Soc. London A **204**, 396 [1950].

Funktionen:

$$\begin{aligned} \psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) = Z_1(b) \exp \left\{ i \frac{B}{2} [y(x - x' - g_1 a_1) - x(y - y' - g_2 a_2)] \right. \\ \left. - \frac{B}{4} \coth \mu H b [(x - x' - g_1 a_1)^2 + (y - y' - g_2 a_2)^2] - \frac{m}{2 \hbar^2 b} (z - z' - g_3 a_3)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (39)$$

Ferner gilt:

$$(\psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi_H^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = \exp \left\{ -i \frac{B}{2} [(g_1 - q_1) a_1 y' - (g_2 - q_2) a_2 x'] \right\} \psi(\mathbf{r}_g, \mathbf{r}_q, 2b). \quad (40)$$

Dieses Resultat unter denselben Voraussetzungen, die wir für die Gleichung (8) gemacht haben, ist im wesentlichen von Null verschieden für $g = q$, damit können wir schreiben

$$(\psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi_H^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = Z_1(2b) \delta_{g,q}. \quad (41)$$

Auch für große Temperaturen können wir die Funktionen (39) wieder als orthogonal ansehen, und zwar können wir schreiben:

$$(\psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b), \psi_H^*(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_q, \mathbf{r}, b)) = \delta(\mathbf{r}_g - \mathbf{r}_q). \quad (42)$$

Zur Lösung der Gl. (36) für nichtverschwindendes Potentialfeld machen wir folgenden Ansatz:

$$\psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \sum_g A_g(\mathbf{r}', b, H) \psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b). \quad (43)$$

Durch Einsetzen von (43) in (36) und unter Berücksichtigung von (37) und nach Integration über den ganzen Raum erhalten wir folgende Gleichung für die Koeffizienten $A_g(\mathbf{r}', b, H)$:

$$\frac{\partial A_g}{\partial b} + A_g \sum_q V_q \exp \left\{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) - \frac{\hbar^2 b \pi^2}{m} \left[\frac{q_3^2}{a_3^2} + \frac{\operatorname{tgh} \mu H b}{\mu H b} \left(\frac{q_1^2}{a_1^2} + \frac{q_2^2}{a_2^2} \right) \right] \right\} = 0. \quad (44)$$

Diese Gleichung hat die Lösung:

$$A_g \sim \exp \left\{ \sum_q V_q \exp \{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) \} \int \exp \left\{ -2E_3 b q_3^2 - 2 \frac{E_1 q_1^2 + E_2 q_2^2}{\mu H} \operatorname{tgh} \mu H b \right\} db \right\}. \quad (45)$$

Damit erhalten wir zum Schluß die Näherungslösung der Gl. (36), also:

$$\begin{aligned} \psi_H(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \sum_g \psi_H(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) \exp \left\{ - \sum_q V_q \exp \{ 2\pi i(\mathbf{r}', \tilde{\mathbf{r}}_q) \} \right. \\ \left. \cdot \int \exp \left\{ -2E_3 b q_3^2 - 2 \frac{E_1 q_1^2 + E_2 q_2^2}{\mu H} \operatorname{tgh} \mu H b \right\} db \right\}, \end{aligned} \quad (46)$$

wobei die E_j definiert sind bei (22). Die Lösung (46) für verschwindendes Magnetfeld geht in die (17) über.

6. Dreidimensionales cosinusförmiges Potential im Magnetfeld

Interessant ist wieder, den Fall des cosinusförmigen Potentials (18) zu diskutieren.

Für die entsprechenden q_1, q_2, q_3 Werte aus (19) erhalten wir für die Koeffizienten A_g die Lösung

$$A_g(\mathbf{r}', b, H) \sim \exp \left\{ -V_0 b + L_1^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_1} x' + L_2^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_2} y' + L_3(b) \cos \frac{2\pi}{a_3} z' \right\} \quad (47)$$

mit der Abkürzung

$$L_j^*(b) = -2V_j \int \exp \left\{ -\frac{2E_j}{\mu H} \operatorname{tgh} \mu H b \right\} db \quad (j = 1, 2). \quad (48)$$

Die Näherungslösung für das cosinusförmige Potential (18) lautet:

$$\psi_H(\mathbf{r}', \mathbf{r}, b) = \sum_g \psi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_g, \mathbf{r}, b) \exp \left\{ -V_0 b + L_1^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_1} x' + L_2^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_2} y' + L_3(b) \cos \frac{2\pi}{a_3} z' \right\}, \quad (49)$$

und für $B = 0$ geht sie in die (21) über.

7. Anwendungen auf den Diamagnetismus

Für die Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität muß man wieder die Zustandssumme der Gitterelektronen im Magnetfeld kennen. Aus der Formel (27) läßt sich die freie Energie bestimmen, und durch Differentiation nach der Magnetfeldstärke wird das magnetische Moment und die diamagnetische Suszeptibilität berechnet. Aus Gl. (49) folgt:

$$Z(b) = Z_1(b) \sum_g \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} [\mu H b \coth \mu H b (g_1^2 a_1^2 + g_2^2 a_2^2) + g_3^2 a_3^2] \right\} \cdot \int d\tau \exp \left\{ -i \frac{B}{2} [g_1 a_1 y - g_2 a_2 x] + L_1^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_1} x + L_2^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_2} y + L_3^*(b) \cos \frac{2\pi}{a_3} z \right\}, \quad (50)$$

und pro Volumeneinheit ergibt sich:

$$Z(b) = Z_1(b) I_0(L_3(b)) \sum_g I_{g_2}(L_1(b)) I_{g_1}(L_2(b)) \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 b} [\mu H b \coth \mu H b (g_1^2 a_1^2 + g_2^2 a_2^2) + g_3^2 a_3^2] \right\}. \quad (51)$$

Dabei ist gesetzt:

$$I_{g_2}(L_1^*(b)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp \left\{ \frac{iB}{4\pi} a_1 a_2 g_2 t + L_1^*(b) \cos t \right\} dt, \\ I_{g_1}(L_2^*(b)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp \left\{ -\frac{iB}{4\pi} a_1 a_2 g_1 t + L_2^*(b) \cos t \right\} dt. \quad (52)$$

Die Integrale (52) für $g_1 = 0, g_2 = 0$ gehen in die modifizierte BESSEL-Funktionen von nullter Ordnung über.

Für den Fall $E_j b \ll 1$ ergibt sich aus (51)

$$Z(b) = Z_1(b) I_0(L_3(b)) I_0(L_1^*(b)) I_0(L_2^*(b)). \quad (53)$$

Um die konstante Suszeptibilität zu berechnen, braucht man das quadratische Glied des Magnetfeldes. Die Entwicklungen der Integrale $L_1^*(b)$ und $L_2^*(b)$ nach Potenzen des Magnetfeldes lauten:

$$L_j^*(b) = -2 V_j \int \exp \left\{ -\frac{2 E_j}{\mu H} \frac{\sinh \mu H b}{\cosh \mu H b} \right\} db \approx -2 V_j \int \exp \left\{ -2 E_j b \left(1 - \frac{1}{3} (\mu H b) \right) \right\} db \\ = \frac{V_j}{E_j} e^{-2 E_j b} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\mu H}{2 E_j} \right)^2 (2 E_j b)^3 + 3 (2 E_j b)^2 + 6 (2 E_j b) + 6 \right]. \quad (54)$$

Die Zustandssumme (53) bis zum quadratischen Glied lautet:

$$Z(b) = Z_1(b) I_0 \left(\frac{V_1}{E_1} e^{-2 E_1 b} \right) I_0 \left(\frac{V_2}{E_2} e^{-2 E_2 b} \right) I_0 \left(\frac{V_3}{E_3} e^{-2 E_3 b} \right) \\ \left\{ 1 + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^2 \left(\frac{\mu H}{2 E_j} \right)^2 \frac{V_j}{E_j} e^{-2 E_j b} P_3(2 E_j b) \frac{I_0[(V_j/E_j) e^{-2 E_j b}]}{I_1[(V_j/E_j) e^{-2 E_j b}]} \right\}, \quad (55)$$

wobei $P_3(x)$ das Polynom bedeutet

$$P_3(x) = x^3 + 3x^2 + 6x + 6. \quad (56)$$

Für die BOLTZMANN-Statistik ist die freie Energie pro Volumeneinheit durch die Formel

$$F = -n k T \log Z(b) \quad (57)$$

gegeben, und das magnetische Moment M pro Volumeneinheit durch $-\partial F / \partial H$. Ferner ist die konstante Suszeptibilität gegeben durch die Formel:

$$\chi = \frac{M}{H} = \left[\frac{n k T}{H} \cdot \frac{\partial \log Z(b)}{\partial H} \right]_{H=0}. \quad (58)$$

Durch Einsetzen von (55) in (58) ergibt sich:

$$\chi = \chi_0 \left[1 - 2 \sum_{j=1}^2 \frac{V_j}{E_j} e^{-2 E_j b} \frac{P_2(2 E_j b)}{(2 E_j b)^2} \frac{I_1[(V_j/E_j) e^{-2 E_j b}]}{I_0[(V_j/E_j) e^{-2 E_j b}]} \right]. \quad (59)$$

Dabei bedeutet $\chi_0 = -\frac{1}{3} \cdot (\mu^2 n)/kT$ die konstante diamagnetische Suszeptibilität pro Volumeneinheit der freien Elektronen im Magnetfeld.

Die Formel (59) zeigt eine Verminderung der Konstante der diamagnetischen Suszeptibilität der freien Elektronen im Magnetfeld durch den Einfluß des Gitterpotentials.

⁹ A. JANUSSIS, Phys. Status Solidi **7**, 765 [1964].

Eine ähnliche Formel wie (59) ist vom Autor ⁹ in einer früheren Arbeit entwickelt.

Aus der Formel (51) zeigt sich wieder, daß die Singularitäten der Zustandssumme, die für die Berechnung des HAAS-VAN ALPHEN-Effektes ¹⁰ erforderlich sind, genau an der Stelle der freien Elektronen auftreten und unabhängig von der Bindung des Festkörpers sind.

¹⁰ A. H. WILSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. **49**, 292 [1953].

Näherungsansätze zum Ising-Modell nach einer neueren Diagrammentwicklung I

H. HARTMANN und H. P. NEUMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **22 a**, 604—612 [1967]; eingegangen am 17. September 1966)

Die „Selbstenergien“ G_n in ¹ wurden durch näherungsweise Auswertung einer größeren Klasse von Selbstenergiadiagrammen approximativ berechnet. Das Gleichungssystem (3.3) in ¹ für die renormierten Semiinvarianten wurde umgeformt und durch zusätzliche Näherungsannahmen vereinfacht. Durch Näherungsansätze für die Semiinvarianten M_2, M_3, \dots konnten einfache Gleichungen für die Magnetisierung M_1 hergeleitet werden. Diese Gleichungen wurden numerisch gelöst. Auf der Grundlage der Beziehungen (3.5) und (4.8) in ¹ wurden ferner die innere Energie, die freie Energie und die Atomwärme des zweidimensionalen ISING-Ferromagneten sowie die Druck-Dichte-Isothermen des zweidimensionalen Gittergases numerisch ausgerechnet.

In einer Serie moderner Arbeiten ¹⁻³ wurde eine ältere Reihenentwicklung ⁴ der freien Energie f_c des ISING-Modells nach dem Parameter $\beta = 1/kT$ (T = absolute Temperatur) mit THIELESchen Semiinvarianten als Koeffizienten zu einer Clusterentwicklung aller wichtigen thermodynamischen Funktionen des ISING-Modells ausgebaut. Besonders in ¹ wird ausführlich dargelegt, wie sich die Magnetisierung M_1 , die innere Energie ε und die freie Energie f_c als folgende Funktionen der Selbstenergien G_n und der renormierten Semiinvarianten M_n darstellen lassen:

$$M_1 = \exp \left[\sum_{K=1} G_K \frac{\partial K}{\partial x^K} \right] M_1^0(x), \quad (1)$$

$$M_n = \exp \left[\sum_{K=1} G_K \frac{\partial K}{\partial x^K} \right] M_n^0(x) \quad (1a)$$

mit

$$M_n^0(x) = \frac{d^n}{dx^n} [\ln(2 \cosh x)], \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

$$-\varepsilon = \frac{1}{2\beta} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n M_n G_n \right] \quad (3)$$

$$-\beta f_c = M_0 - \sum_{n=1}^{\infty} M_n G_n + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{dz}{z} n M_n G_n. \quad (4)$$

Eine Selbstenergie G_n ist dabei die Summe aller vertexirreduziblen Diagramme, die mit n Linien an einem Fixpunkt aufgehängt sind. Jedem Diagramm entspricht ein Produkt der Form

$$(\beta v_{ij})^{l_1} (\beta v_{kh})^{l_2} \dots (M_{m_1}(x))^{r_1} (M_{m_2}(x))^{r_2} \dots$$

(v_{ij} = Wechselwirkung zwischen Spin i und Spin j , $\beta = 1/kT$, $x = \beta H$, H = Magnetfeldstärke). Jeder Linie im Diagramm korrespondiert ein Faktor βv_{ij} und jedem Schnittpunkt von l Linien eine Semiinvariante $M_l(x)$.

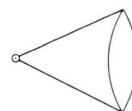


Abb. 1. Selbstenergiadiagramm aus G_2 .

Jedes Diagramm mit n Linien und dem topologischen Index t erhält noch einen Symmetriefaktor $1/G(n, t)$, wobei $G(n, t)$ die Ordnungszahl der vollen Symmetriegruppe des Graphs ist.

Die Selbstenergien G_n sind also Funktionen der renormierten Semiinvarianten M_n .

¹ F. ENGLERT, Phys. Rev. **129**, 567 [1963].

² R. BROUT u. M. COOPERSMITH, Phys. Rev. **130**, 253 [1963].

³ H. B. CALLEN u. G. HORWITZ, Phys. Rev. **124**, 1757 [1961].

⁴ J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. **6**, 70 [1938].