

# Magnetische Wechselwirkung: homogenes Elektronengas

*S. Blügel*

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich

## 1 Einleitung

Im Vortrag "Magnetismus freier Atome" haben wir gehört, daß alle freien Atome mit nicht aufgefüllten Schalen (d. h. fast alle Atome) magnetisch sind. Dieses experimentelle Erkenntnis wurde systematisierend zusammengefaßt in den empirisch aufgestellten Hund'schen Regeln. Die erste und wichtigste Hund'sche Regel besagt, daß für Atome im Grundzustand die Spinmultiplizität maximal ist, soweit das Mehrfachbesetzungsverbot dies zuläßt. Ursache des Magnetismus freier Atome bzw. der ersten Hund'schen Regel ist die *Austauschwechselwirkung*, die auch für den kollektiven Magnetismus des Festkörpers, wie z. B. Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus oder Antiferromagnetismus, eine ganz zentrale Rolle spielt. Die Austauschwechselwirkung, genauer diskutiert im Vortrag "Magnetische Wechselwirkung I", ist rein elektrostatischer Natur und nicht

die Folge einer explizit spinabhängigen Wechselwirkung. Sie hat aber magnetische Felder zur Folge. Sie ist rein quantenmechanischen Ursprungs und ist klassisch nicht erklärbar. Sie ist die Folge von *Coulombwechselwirkung* und *Pauliprinzip*, d. h. es ist ganz wesentlich, daß die Matrixelemente der elektrostatischen Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen nicht mit Wellenfunktion unterscheidbarer Teilchen, sondern mit den *total antisymmetrisierten* Wellenfunktionen gültig für Fermionen zu bilden ist. Die, mit der total antisymmetrisierten Wellenfunktion, gebildeten Matrixelemente ergeben die klassischen Terme unterscheidbarer Teilchen und zusätzlich gibt es klassisch nicht verständliche Terme, die durch *Austausch der Indizes* aus Matrixelementen unterscheidbarer Teilchen hervorgehen. Die Austauschwechselwirkung vollstreckt das Pauliprinzip und sie sorgt dafür, daß sich Elektronen parallelen Spins nicht zu nahe kommen. Man spricht auch davon, daß ein Elektron ein *Austauschloch* mit sich führt (einfachster Fall eines Quasiteilchens in Analogon zum Polaron). Das Austauschloch führt zur Reduktion der Coulomb–Abstoßung der Elektronen und damit zum Gewinn der potentiellen Energie.

Obwohl Magnetismus der freien Atome eher die Regel darstellt, ist Magnetismus in Metallen eher die Ausnahme. Die Alkaliatome, Al oder Pb sind als freie Atome magnetisch, als Festkörper aber unmagnetisch. Dies liegt daran, daß im Festkörper die Fermienergie und damit die *kinetische Energie* durch den Magnetismus stark zunehmen kann.

Das zentrale Anliegen der Vorlesung ist das Verständnis zur Ursache des itineranten Magnetismus (Magnetismus der Leitungselektronen) in Metallen als Konkurrenz zwischen der Austauschwechselwirkung und der kinetischen Energie. Bei der Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper handelt es sich um ein kompliziertes Vielteilchenproblem, das man nur näherungsweise lösen kann. Wir werden das oben gesagte diskutieren in der wohl einfachsten Näherung des Vielelektronenproblems eines Metalls, das aber noch alle notwendigen physikalischen Elemente enthält: der *Hartree–Fock–Näherung* im *Modell unabhängiger Elektronen* (Ein–Elektronen Bild), angewandt auf das *homogene Elektronengas* (Jellium Modell).

## 2 Hamiltonoperator

Wir betrachten ein System  $N$  wechselwirkender Teilchen, die sich im externen Potential, d. h. im Gitter positiv geladener Atomkerne oder Atomrümpfe (Atomkerne abgeschirmt durch Rumpfelektronen), bewegen. Den Hamiltonoperator  $H$  des elektronischen Vielteilchensystems spalten wir dabei auf in zwei Teile:

$$H = (T + V) + U = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

(i) den Einteilchenoperator

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

setzt sich zusammen aus der Summe der kinetischen Energie  $-\hbar^2/2m \nabla_i^2$  der Elektronen und deren Energie im externen Potential  $v(\mathbf{r}_i)$ ;

(ii) den Zweiteilchenoperator

$$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

der die abstoßende Coulombwechselwirkung zweier Elektronen, die sich am Ort  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_j$  befinden, und einen Abstand  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  entfernt sind, beschreibt.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir die Spin-Bahnwechselwirkung vernachlässigt haben. Das bedeutet, daß der Hamiltonoperator  $H$  nicht explizit von den Spinkoordinaten  $\sigma_1, \dots, \sigma_N$  abhängt und deshalb sich zu  $H(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  vereinfacht.

## 3 Antisymmetrische Wellenfunktion im Modell unabhängiger Elektronen

Verschwundet die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen ( $U = 0$ ), so vereinfacht sich der Hamiltonoperator auf die Summe der Einteilchenoperatoren:

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i)$$

In diesem Falle sind die Ortsfreiheitsgrade separabel, die Elektronen sind von einander unabhängig bzw. wechselwirkungsfrei und die Gesamtwellenfunktionen  $\psi$  des Vielelektronenproblems lassen sich darstellen in der Form antisymmetrischer Produkte (Pauliprinzip für Fermionen) von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\phi$ :

$$\psi_{\nu_1, \dots, \nu_N}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} A(N) \{ \phi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1), \dots, \phi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \} \quad (4)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \dots & \phi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \dots & \phi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, daß die Einteilchenwellenfunktionen orthonormiert sind,  $\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu}$ . Dabei beschreibt die Einteilchen-Wellenfunktion  $\phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i\sigma_i)$  das Elektron  $i$  im Einteilchenzustand  $\nu_i$ . Die Elektronen sind aber ununterscheidbar bzw. Fermionen, deshalb ergibt sich die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination aller  $N!$  antisymmetrisch permutierten Produktwellenfunktionen  $\phi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) \dots \phi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N)$ . Die Antisymmetrisierung wird durch den Antisymmetrisierungsoperator  $A(N) = \sum_{\mathcal{P}} (-1)^p \mathcal{P}$  geleistet. Summiert wird über alle Permutationen  $\mathcal{P}$  (Elemente der Permutationsgruppe) der Koordinatenindizes  $(\mathbf{r}_i\sigma_i)$ .  $p$  ist die Zahl der Transpositionen in der Permutation. Die Gesamtwellenfunktion läßt sich auch darstellen in der Form einer *Slaterdeterminante* (5) (siehe auch Vortrag: "Zweite Quantisierung"). Hier erkennt man die totale Antisymmetrisierung der Wellenfunktion sofort, denn bei Vertauschung zweier Zeilen oder Spalten wechselt die Determinante ihr Vorzeichen. Außerdem verschwindet die Determinante identisch, wenn zwei Zeilen gleich sind, was bedeutet, daß zwei Elektronen im gleichen Zustand sind, was nach dem Pauliprinzip nicht sein kann.

Bei wechselwirkenden Elektronen also  $U \neq 0$  und großem  $N$  ist das exakte Auffinden der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Vielelektronenproblems unmöglich. Vereinfachende Näherungen sind unumgänglich. Im folgenden halten wir am Modell unabhängiger Elektronen auch für wechselwirkende Elektronen fest. D. h., auch für wechselwirkende Elektronen machen wir den Ansatz, daß sich Gesamtwellenfunktionen darstellen lassen in Form von Einteilchen-Wellenfunktionen. Diese Näherung ist umso besser je schwächer die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist.

## 4 Hartree– und Hartree–Fock–Näherung

In diesem Abschnitt wollen wir die Frage nach der besten Näherung des Grundzustandes  $|\psi_o\rangle$  zum Hamiltonoperator (1) im Modell unabhängiger Elektronen, d. h. unter Beibehaltung der Form (4), (5) für die Wellenfunktion beantworten. Dies führt uns zur Hartree–Fock–Näherung. Als Kriterium für die Güte der Wellenfunktion als beste Näherung zum Grundzustand dient bekanntlich der Erwartungswert der Energie. Je geringer der Wert des Erwartungswertes der Energie, desto besser ist die Näherung. Die beste Näherung  $|\psi_o\rangle$  muß deshalb die Bedingung

$$\delta E\{\psi\} = \delta \left( \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right) = 0 \quad (6)$$

erfüllen. Dies ist auch bekannt als *Ritz'sches Variationsprinzip*. Wir gehen also aus vom Erwartungswert für die Grundzustandsenergie  $E_o = \langle \psi_o | H | \psi_o \rangle$ , und wenden die totalantisymmetrische Wellenfunktion (4), (5) auf den Hamiltonoperator (1) an. Die Orthonormierung der Wellenfunktion  $\phi_\nu(\mathbf{r}\sigma)$ ,  $\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu}$  berücksichtigen wir als Nebenbedingung mittels dem Lagrangeparameter  $\epsilon_\nu$ <sup>†</sup>. Man erhält:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_\nu^*} \left\{ \langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | H | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle - \sum_i \epsilon_{\nu_i} (\langle \phi_{\nu_i} | \phi_{\nu_i} \rangle - 1) \right\} = 0 \quad (7)$$

**Matrizelemente:**  $\langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | H | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle$

Die Auswertung der Matrizelemente  $\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V | \psi \rangle + \langle \psi | U | \psi \rangle$  ist einfach, aber wegen des Permutationsoperators langwierig. Wir geben hier eine verkürzte Darstellung.

---

<sup>†</sup>Eigentlich berücksichtigen wir hier nur die Normierung. Das ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit ausreichend. Berücksichtigt man die Orthonormierung, so erhält man als Lagrangeparameter eine Matrix  $\lambda_{\nu\mu}$ , die dann durch Einführung der Transformation  $\phi'_\nu = \sum_\mu U_{\nu\mu} \phi_\mu$ , diagonalisiert werden kann:  $\lambda_{\nu\mu} = \epsilon_\nu \delta_{\nu\mu}$ .

(i) Einteilchenterm:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | T + V | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle &= \langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | \sum_{i=1}^N h_i | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}_\nu} \sum_{\mathcal{P}_\mu} (-1)^{p_\nu + p_\mu} \left\{ \langle \phi_{\nu_N}^{(N)} | \dots \langle \phi_{\nu_1}^{(1)} | \right\} \\
&\quad \mathcal{P}_\nu^+ \sum_{i=1}^N h_i \mathcal{P}_\mu \left\{ | \phi_{\mu_1}^{(1)} \rangle \dots | \phi_{\mu_N}^{(N)} \rangle \right\}
\end{aligned} \tag{8}$$

Durch Betrachtung von Gleichung (8) kann man sich klar machen, daß die Berechnung des Erwartungswertes eines Einteilchenoperators im  $N$ -dimensionalen Hilbertraum zerlegt werden kann in Erwartungswerte im eindimensionalen Hilbertraum und Skalarprodukte im  $(N-1)$ -dimensionalen Hilbertraum. Wegen der Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktion ergeben die Skalarprodukte nur dann einen Beitrag, wenn die Permutationen  $\mathcal{P}_\nu$  und  $\mathcal{P}_\mu$  gleich sind. Damit erhalten wir

$$\langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | \sum_{i=1}^N h_i | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{\mathcal{P}_\nu} \sum_i \langle \phi_{\nu_i}^{(i)} | h_i | \phi_{\nu_i}^{(i)} \rangle \tag{9}$$

Die verbleibenden  $N$  Vertauschungen von  $\mathcal{P}_\nu$  liefern stets denselben Beitrag, da durch Umbenennung der Integrationsvariablen und Vertauschung der Elemente der Summe  $\sum_i$  die Standardanordnung wiedererzeugt werden kann. Damit erhält man:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | \sum_{i=1}^N h_i | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle &= \sum_{\nu} \langle \phi_{\nu} | h | \phi_{\nu} \rangle \\
&= \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{\nu}(\mathbf{r}\sigma) h(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}\sigma)
\end{aligned} \tag{10}$$

Damit läßt sich das Matrixelement, gebildet mit  $N$ -Teilchenzuständen, allein durch Einteilchenzustände ausdrücken. Summiert wird über alle besetzten Zustände.

(ii) Zweiteilchenterm

Ganz analog verhält es sich mit dem zweiten Summanden, der Coulombenergie  $E_U = \langle \psi | U | \psi \rangle$ , dem  $N$ -Teilchen-Erwartungswert des Zweiteilchenoperators. Die Berechnung des Erwartungswertes wird zerlegt in Erwartungswerte des 2-dimensionalen Hilbertraums und Skalarprodukte im  $(N-2)$ -dimensionalen Hilbertraums. Folgen wir den obigen Argumenten, so bleiben nur Zweier-Permutationen übrig und ein  $N$ -Teilchenzustand kann durch Zweiteilchenzustände ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}
E_U &= \langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \phi_{\nu_i} \phi_{\nu_j} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_{\nu_i} \phi_{\nu_j} \rangle^{(-)}
\end{aligned} \tag{11a}$$

wobei  $\mathbf{r}_{1,2}$  der Ortsoperator des 1-ten bzw. 2-ten Teilchens ist.

Durch die übrig gebliebenen Zweier-Permutationen wird explizit die Antisymmetrie der Wellenfunktion und damit das Pauliprinzip berücksichtigt. Die Erwartungswerte (11a) werden mit zweidimensionalen Slaterdeterminanten gebildet:

$$\begin{aligned}
| \phi_{\nu_i} \phi_{\nu_j} \rangle^{(-)} &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_2 \sigma_2) - \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( | \phi_{\nu_i}^{(1)} \rangle | \phi_{\nu_j}^{(2)} \rangle - | \phi_{\nu_j}^{(1)} \rangle | \phi_{\nu_i}^{(2)} \rangle \right)
\end{aligned} \tag{11b}$$

Ohne Berücksichtigung der Antisymmetrie würde man nur den ersten Summanden erhalten. Setzt man nun die Slaterdeterminante in (11a) ein, um die Erwartungswerte zu bestimmen, erhält man vier Summanden von denen jeweils zwei den gleichen Beitrag liefern. Dieser Faktor 2 hebt sich gegen die Normierung  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2$  in (11b) weg und wir erhalten zwei Beiträge:

$$E_U = E_H^\ddagger + E_X^\S \tag{12}$$

(i) die *direkte Coulombenergie* oder *Hartree-Energie*

$$\begin{aligned}
E_H &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \phi_{\nu_i}^{(1)} | \langle \phi_{\nu_j}^{(2)} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_{\nu_i}^{(1)} \rangle | \phi_{\nu_j}^{(2)} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 | \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) |^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_2 \sigma_2) |^2
\end{aligned} \tag{13}$$

Dieser ist der klassische Term, den wir auch erhalten, wenn die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion nicht berücksichtigt wird. Interpretiert man  $\sum_\nu \sum_\sigma | \phi_\nu(\mathbf{r}\sigma) |^2$  als die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ , so ergeben die Matrixelemente in (13) gerade die elektrostatische

---

<sup>‡</sup>D.R. Hartree berücksichtigte bei der Bestimmung der unbekanntenen Ein-Elektronen-Funktionen  $\phi_\nu$  nicht die Antisymmetrie der Wellenfunktion. Deshalb erhielt er nur den ersten der zwei Beiträge.

<sup>§</sup>Die Abkürzung "X" steht für das englische Wort *exchange* und bedeutet *Austausch*.

Coulombenergie. Die Wechselwirkung ist dadurch ausgezeichnet, daß ein Teilchenindex (1,2) in bra- und ket-Zustand des Matrixelements gleich sind. Die Hartree-Energie liefert einen strikt positiven Energiebeitrag.

(ii) die *Austauschenergie*

$$\begin{aligned}
 E_X &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_{\nu_i}^{(1)} | \langle \phi_{\nu_j}^{(2)} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_{\nu_j}^{(1)} \rangle | \phi_{\nu_i}^{(2)} \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\nu_i}^*(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \phi_{\nu_j}^*(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_2 \sigma_2)
 \end{aligned} \tag{14}$$

Die Austauschenergie ist die direkte Folge der antisymmetrischen Wellenfunktion. Da es in der klassischen Physik den Begriff ununterscheidbarer Teilchen nicht gibt, besitzt dieser Energiebeitrag kein klassisches Pendant. Der Name des Energiebeitrages erklärt sich dadurch, daß die Teilchenindizes im bra- und ket-Zustand der Matrixelemente in (14) vertauscht sind. Außerdem weist das negative Vorzeichen daraufhin, daß bei entsprechender Form der Wellenfunktionen die Austauschwechselwirkung zur Energieabsenkung führt. Berücksichtigen wir, daß die Wechselwirkung  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  nur auf den Ortsraum, aber nicht auf den Spinraum wirkt, so kann man die Summation im Spinraum getrennt vom Ortsraum durchführen. Dabei ergeben sich nur von Null verschiedene Beiträge, wenn der Spinzustand  $\sigma_i$  des Zustandes  $\nu_i$  gleich dem Spinzustand  $\sigma_j$  des Zustandes  $\nu_j$  ist, d. h.:

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\nu_i}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu_j}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_2) \tag{15}$$

Obwohl der Hamiltonoperator nicht explizit spinabhängig ist, erhalten wir eine spinabhängige Wechselwirkung als Folge der Berücksichtigung der Symmetrie der Wellenfunktion. Man erhält nur dann einen Beitrag zur Austauschenergie, wenn die Elektronen im gleichen Spinzustand sind, z. B. im Falle parallel ausgerichteter Spins. Zusammen mit der Energieabsenkung läßt sich sehr leicht vermuten, daß sie die Ursache des Magnetismus im Festkörper ist.

Vernachlässigt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung so ist der *Hamiltonoperator nicht explizit spinabhängig*, d. h.  $H(\mathbf{r}_1 \sigma_1 \dots \mathbf{r}_N \sigma_N) = H(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$  und die Wellenfunktion  $\phi_\nu(\mathbf{r}\sigma)$  läßt sich darstellen als Produktwellenfunktion aus Ortsfunktion  $\phi_{ns}(\mathbf{r})$  und

Spinor  $\chi_s(\sigma)$  mit den Quantenzahlen  $n$  für den Ort und  $s$  für den Spin.

$$\phi_\nu(\mathbf{r}\sigma) = \phi_{n_s}(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma) \quad ; \quad s = \pm 1 \quad ; \quad \langle \chi_s | \chi_{s'} \rangle = \delta_{ss'} \quad (16)$$

Die oben diskutierten Matrixelemente  $\langle \phi_{\nu_i} | \dots | \phi_{\nu_j} \rangle$  können faktorisieren in Matrixelemente des Ortsraums  $\langle \phi_{n's'} | \dots | \phi_{n''s''} \rangle \cdot \langle \chi_{s'} | \chi_{s''} \rangle$  und Skalarprodukte im Spinraum.

### Gesamtenergie:

Sammelt man die Einteilchen (10) und Zweiteilchen (13,14) Beiträge der Energie zusammen und berücksichtigt die Vereinfachung aufgrund der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ( $\nu_i \rightarrow n's'$ ,  $\nu_j \rightarrow n''s''$ ), so erhält man für die Gesamtenergie im Modell unabhängiger Elektronen:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} | H | \psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \rangle \\ &= \sum_{s'} \sum_{n'}^N \langle \phi_{n's'} | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v | \phi_{n's'} \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{s's''} \sum_{n'n''}^N \langle \phi_{n's'} \phi_{n''s''} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{n's'} \phi_{n''s''} \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{s's''} \delta_{s's''} \sum_{n'n''}^N \langle \phi_{n's'} \phi_{n''s''} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_{n''s''} \phi_{n's'} \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Führen wir die Variation (7) durch, so erhalten wir die

### Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) - V_X(\mathbf{r} | ns) \right) \phi_{ns}(\mathbf{r}) = \epsilon_{ns} \phi_{ns}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

deren Lösung die beste Wellenfunktion  $\phi_{ns}(\mathbf{r})$  für den Grundzustand liefert. Das Hartreepotential

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left\{ \sum_{s'n'}^N |\phi_{n's'}(\mathbf{r}')|^2 \right\} = \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') \quad (19)$$

beschreibt die klassische Coulombwechselwirkung eines Elektrons im Feld aller anderen Elektronen einschließlich der Wechselwirkung mit sich selbst. Die Einteilchendichte der

Elektronen

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \sum_n^N |\phi_{ns}(\mathbf{r})|^2 = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$\text{und} \quad \int d^3r n_{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r}) = N_{\uparrow(\downarrow)} \quad \text{mit} \quad N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$$

ist die Summe der Spindichten  $n_{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r})$ . Das Integral der Spindichte ist gerade die Anzahl der Elektronen  $N_{\uparrow(\downarrow)}$  der jeweiligen Spinrichtung. Im paramagnetischen Fall ist  $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ . Der letzte Term der linken Seite von (18) ist das nichtlokale Austauschpotential.

$$V_X(\mathbf{r} | ns) = \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \underbrace{\left\{ \sum_{n'} \frac{\phi_{ns}^*(\mathbf{r}) \phi_{n's}(\mathbf{r}) \phi_{n's}^*(\mathbf{r}') \phi_{ns}(\mathbf{r}')}{|\phi_{ns}(\mathbf{r})|^2} \right\}}_{n_X^{ns}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (21)$$

Variiert man die Austauschenergie nach  $\phi_{ns}(\mathbf{r})$ , so erhält man das Austauschpotential proportional zu  $\phi_{n's}^*(\mathbf{r}') \phi_{ns}(\mathbf{r}') \phi_{n's}(\mathbf{r})$ . Die Form (21) geht auf die Erweiterung mit  $|\phi_{ns}(\mathbf{r})|^2$  zurück. Um den nichtlokalen Charakter klarer hervorzuheben, haben wir die nichtlokale  $ns$  zustandsabhängige Austauschdichte  $n_X^{ns}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  eingeführt. Diese hat folgende Eigenschaften:

- (a) Für  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  stimmt sie mit der Spindichte  $n_s(\mathbf{r})$  überein:

$$n_X^{ns}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n |\phi_{ns}(r)|^2 = n_s(\mathbf{r}) \quad (22a)$$

- (b) Sie genügt der Summenregel.

$$\int d^3r' n_X^{ns}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 \quad (22b)$$

Sie besagt, daß in der Nähe eines herausgegriffenen Elektrons mit Spin  $s$  genau ein Elektron mit dem gleichen Spin  $s$  fehlt. Das Fehlen dieses Elektrons bei kurzen Abständen bezeichnet man als *Austauschloch* oder *Fermiloch*. Eine weitere Diskussion wird zurückgestellt bis zum Kapitel: "Homogenes Elektronengas".

Damit ist offensichtlich, daß die Elektronen, die durch die Hartree–Fock–Gleichungen beschrieben werden, mit Ladungsverteilungen wechselwirken, die abhängig sind von der Position und Spin des Elektrons. Wegen des Pauliprinzips sind nur Elektronen gleichen Spins miteinander korreliert. Obwohl die Hartree–Fock–Gleichungen ein System von Ein–Elektronen–Gleichungen darstellen, benötigt man zur Konstruktion des Potentials

die Lösungen zu allen besetzten Zuständen, also der Lösungen, die wir gerade finden möchten. Im allgemeinen findet man die Lösung iterativ im Rahmen eines *Selbstkonsistenzverfahrens*: Man rät gute Startlösungen  $\phi_{ns}$ , mit denen man  $V_H$  und  $V_X$  bestimmt. Mit diesen Potentialen löst man die Hartree–Fock–Gleichungen und erhält verbesserte Lösungen für  $\phi_{ns}$ . Mit den so gewonnenen Lösungen berechnet man neue Potentiale. Diesen Zyklus wiederholt man so lange, bis die Eingabewellenfunktion und die Ausgabewellenfunktion übereinstimmen (selbstkonsistent sind). Dabei stellt das Austauschpotential eine erhebliche Komplikation dar. Es hängt explizit vom Zustand  $ns$  ab, was bedeutet, daß für jedes Elektron eine andere Hartree–Fock–Gleichung gelöst werden muß. Damit wird selbst beim heutigen Stand moderner Supercomputer das Lösen dieser Gleichungen für reale Systeme zu einem nichttrivialen Unterfangen.

Am Ende sei noch vermerkt, daß bei Vernachlässigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion, das Austauschpotential verschwindet ( $V_X = 0$ ) und Gleichung (18) wird zur *Hartreegleichung* reduziert. Dabei muß man aber die Selbstwechselwirkung, d. h. die Coulombwechselwirkung eines herausgegriffenen Elektrons mit seiner eigenen Raumladungswolke noch zusätzlich subtrahieren. Für die Hartree–Fock–Gleichung hebt sich die Selbstwechselwirkung in der Hartree–Energie und der Austauschenergie ( $n = n'$  in (21)) identisch auf.

## 5 Homogenes Elektronengas in Hartree–Fock–Näherung

Wie im vorherigen Kapitel besprochen, ist die Lösung der Hartree–Fock–Gleichungen sehr aufwendig. Eine Ausnahme bildet die Anwendung der Hartree–Fock–Gleichungen auf das homogene Elektronengas (Jellium–Modell). Dem Jellium–Modell liegen folgende Modellannahmen zugrunde:

- (a) Die  $N_e$  Elektronen im Volumen  $V$  wechselwirken miteinander mittels Coulombwechselwirkung.
- (b) Die Ionenladung  $n_i(\mathbf{r})$  ist *homogen verschmiert*

$$n_i(\mathbf{r}) = \frac{N_i}{V} = \text{const}$$

daraus folgt für das gitterperiodische Potential:

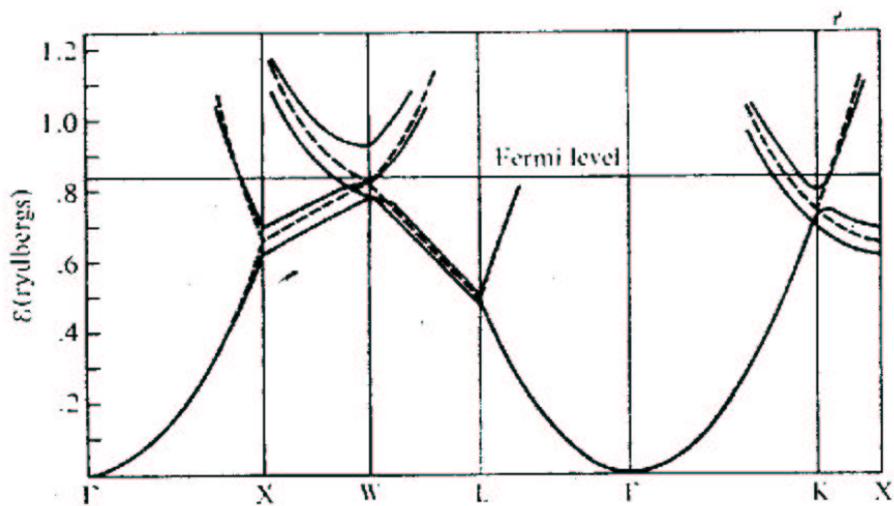
$$v(\mathbf{r}) = \text{const}$$

(c) Ionen sind einfach positiv geladen. Es gilt Ladungsneutralität.

$$N_e = N_i = N$$

(d) Es gelten periodische Randbedingungen auf  $V$ .

Wegen der drastischen Annahme (b) hat dieses Modell nur einen beschränkten quantitativen Gültigkeitsbereich für reale Metalle. Es sind vorwiegend die einfachen Metalle, z. B. Na, K, Rb, Cs, Mg, Al, Ag, Au. Dies wird bestätigt durch Abb. 1, die die berechnete Bandstruktur (siehe Vortrag Herrn Sturm) von realem Al (durchgezogene Linie) im Vergleich zum Jellium-Modell (gestrichelte Linie) zeigt.



**Fig. 1: Bandstruktur von Al. Beschreibung siehe Text.**

Abbildung 1: Bandstruktur von Al. Beschreibung siehe Text.

Auf der anderen Seite führt die homogene Verschmierung (b) zur drastischen Vereinfachung der Hartree-Fock-Gleichungen. Wegen der homogenen Verschmierung der Ionenladung ist kein Punkt  $\mathbf{r}$  des Ortsraumes ausgezeichnet und damit wird nicht nur

das gitterperiodische Potential  $v(r)$  ortsunabhängig, sondern auch das Hartreepotential  $V_H(\mathbf{r}) = \text{const}$ , das Austauschkorrelationspotential  $V_X(\mathbf{r} | ns) = V_X(ns)$  und die Ladungsdichte  $n(\mathbf{r}) = n$ . Als Folge der Ladungsneutralität

$$n = n_e = n_i \quad \text{bzw.} \quad \rho_e = -|e| n_e = -\rho_i = +|e| n_i$$

gilt für das Hartree-Potential<sup>¶</sup>

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' = - \left\{ -e^2 \int \frac{n_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right\} = -v(r) \quad (23)$$

D. h., das Hartreepotential hebt sich gegen das äußere Potential der Ionen exakt weg:  $V_H + v = 0$ . Damit werden die Hartree-Fock-Gleichungen (18) reduziert auf den Operator der kinetischen Energie  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  und das Austauschpotential  $V_X(ns)$ . Das Austauschpotential ist ortsunabhängig und die ebenen Wellen  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , Eigenfunktion zur kinetischen Energie, sind die exakten Lösungen  $\phi_{ns}(\mathbf{r})$  der Hartree-Fock-Gleichungen für das homogene Elektronengas.

$$\phi_{ns}(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad ; \quad |\mathbf{k}| \leq k_F \quad (24)$$

Die Wellenfunktionen  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sind nicht explizit spinabhängig. Die Bloch ( $\mathbf{k}$ )-Vektoren indizieren die diskreten Zustände. Jeder Zustand ist wegen der Spinentartung zweifach besetzt. Die erlaubten  $\mathbf{k}$ -Vektoren erhält man aus der periodischen Randbedingung:  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L})$ . Diese ist nur erfüllbar für  $\mathbf{k}$ -Vektoren für die  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{L})}$ , bzw.  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{L} = 2\pi m$  mit  $m \in \mathbb{Z}$  gilt. Im Grundzustand nehmen die  $N$  Elektronen alle Zustände ( $\mathbf{k}$ -Vektoren) innerhalb der sogenannten *Fermikugel* ein. Der Radius der Fermikugel definiert den Fermiwellenvektor  $k_F$ . Dieser ist festgelegt durch die Anzahl der Elektronen  $N$ . Es gilt nämlich

$$N = 2 \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 1 = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{k_F} d^3 k = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3$$

und man erhält für  $k_F$  in Abhängigkeit der Elektronendichte  $n$ :

$$k_F = \left( 6\pi^2 \frac{N}{2} \frac{1}{V} \right)^{1/3} = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = \left( 3\pi^2 n \right)^{1/3} \quad (25)$$

---

<sup>¶</sup>Die Coloumbintegrale (23) sind divergent. Durch Einführung konvergenzerzeugender Faktoren kann es auch mathematisch exakt formuliert werden. Darauf verzichten wir der Kürze wegen.

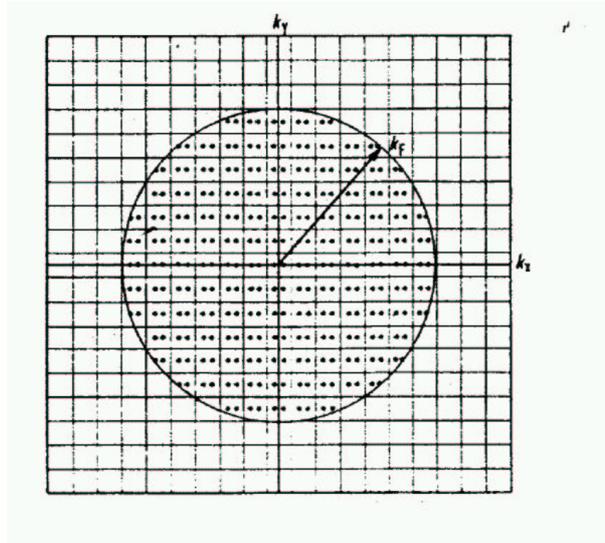


Abbildung 2: Fermikugel

Da die Integration einfacher zu handhaben ist als die Summation sind wir vom diskreten  $\mathbf{k}$ -Raum in den kontinuierlichen  $\mathbf{k}$ -Raum übergegangen  $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int d^3k$ . Dabei haben wir berücksichtigt, daß jedem Blochvektor ein Volumenelement  $V_k = \frac{(2\pi)^3}{V}$  zugeordnet ist ( $\det(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}) = \det(\Delta\mathbf{k}) \cdot \det(\mathbf{L}) = V_k \cdot V = \det(2\pi \cdot \mathbf{I}_3) = (2\pi)^3$ ).

Berücksichtigt man die Indizierung der Zustände durch  $\mathbf{k}$ -Vektoren auch für das Austauschpotential ( $V_X(ns) \rightarrow V_X(\mathbf{k})$ ) und die Austauschdichte ( $n_X^{ns}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ), erhält man für die

**Hartree-Fock-Gleichungen**, angewandt auf das homogene Elektronengas:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (26a)$$

mit

$$n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'}^{|\mathbf{k}'| \leq k_F} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (26b)$$

Wegen der Homogenität des Ortsraumes ist die Austauschdichte nur von den Relativabständen  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  abhängig. In (26b) wird über alle Zustände parallelen Spins summiert, deshalb bleibt die zweifache Spinartung unberücksichtigt. Substituiert man (26b) in (26a), liefert die Ortsraumintegration die Fouriertransformierte der Coulombwechselwirkung  $\sim \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}$ . Die Summe wird wieder ersetzt durch ein Integral, dessen Lösung elementar aber langwierig ist. Für das Eigenwertspektrum erhält man:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_k &= \epsilon_{\text{Kin}}(k) + \epsilon_X(k) \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{e^2}{\pi} k_F \left\{ 1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right\}
\end{aligned} \tag{27}$$

Da keine Richtung ausgezeichnet ist, ist die Energiedispersion isotrop. Vernachlässigt man die Coulombwechselwirkung und das Pauliprinzip, so erhält man für das Eigenwertspektrum die Energieparabel  $\epsilon_k \sim k^2$  des wechselwirkungsfreien Elektronengases mit der Fermienergie  $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$ . Berücksichtigt man die Austauschwechselwirkung, so bewirkt das Austauschpotential  $\epsilon_X(k)$  eine drastisch veränderte Dispersion mit einer veränderten Fermienergie.

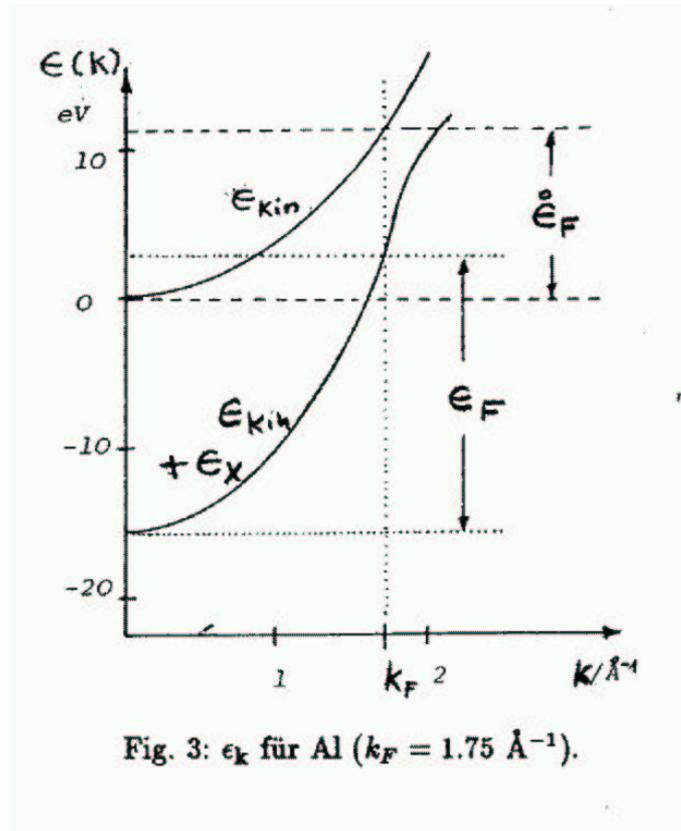


Abbildung 3:  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  für Al ( $k_F = 1.75 \text{ r\AA}^{-1}$ ).

$$\epsilon_F = \epsilon_{k_F} - \epsilon_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 + \frac{e^2}{\pi} k_F \tag{28}$$

Die Dispersionsrelation (27) beinhaltet eine logarithmische Divergenz von  $d\epsilon_k/dk$  für  $k = k_F$ . Dies führt zu einer Anomalie der Zustandsdichte (Anzahl der zur Anregung verfügbaren Elektronen pro Energieintervall und Volumen) an der Fermienergie, die experimentell nicht bestätigt wurde. Dieses unphysikalische Verhalten wird durch die langreichweitige  $r^{-1}$  Abhängigkeit der Coulombwechselwirkung verursacht. Korrelationseffekte, auf die wir etwas näher im Abschnitt Austauschloch eingehen, führen zur Abschirmung des  $r^{-1}$  Verhaltens und korrigieren die Energiedispersion  $\epsilon_k$ .

## Gesamtenergie

Die homogene Verschmierung der positiven Ionenladung führt ebenfalls zu einer drastischen Vereinfachung der Gesamtenergie. In dieser Näherung heben sich die Hartree-Energie, die Coulombenergie der homogen verschmierten Ionenladung und die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Ionen exakt auf. Damit wird die Gesamtenergie in der Hartree-Fock-Näherung für das homogene Elektronengas, bestehend aus dem elektronischen Anteil der Gesamtenergie (17), erweitert um die Energie der Coulombwechselwirkung der Ionen, reduziert auf den Beitrag der kinetischen Energie und der Austauschenergie. Übersetzt man Gl. (17) auf das hier vorliegende System mit  $\sum_s \rightarrow 2$ ,  $\sum_n^N \rightarrow \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F}$  erhält man für die Gesamtenergie:

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{1}{2} \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (29)$$

Mit der Definition (26b) für die Austauschdichte  $n_X^{\mathbf{k}}$  und mit anschließender Ortsraumintegration erhält man analog zur Bestimmung der Dispersion (27) die Austauschenergie  $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}$ . Ersetzt man die  $\mathbf{k}$ -Summation wieder durch die Integration über die Fermikugel erhält man für die Gesamtenergie des homogenen Elektronengases in Hartree-Fock Näherung:

$$E = N \{ \bar{\epsilon}_{\text{Kin}} + \bar{\epsilon}_X \} = N \left\{ \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 - \frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F \right\} \quad (30a)$$

$$= V \left\{ \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} - \frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} n^{4/3} \right\} \quad (30b)$$

$$= N \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right\} \text{ [in Rydberg]} \quad (30c)$$

$$\text{mit: } r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{1}{n} \right)^{1/3} \text{ [in Bohr'schen Radien]}$$

Die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus zwei Summanden. Der erste Summand beschreibt die mittlere kinetische Energie ( $\bar{\varepsilon}_{\text{Kin}}$ ), der zweite Summand die mittlere Austauschenergie ( $\bar{\varepsilon}_X$ ). Die kinetische Energie ist strikt positiv und führt zur Zunahme der Gesamtenergie. Diesen Beitrag erhält man auch für das wechselwirkungsfreie Elektronengas. Die Austauschwechselwirkung verringert die Gesamtenergie. Für die typischen Elektronendichten in realen Metallen sind beide Terme von gleicher Bedeutung. Für hohe Dichten  $n$  überwiegt stets die kinetische Energie. Mit geringer werdender Dichte nimmt die Bedeutung der Austauschwechselwirkung zu und führt schließlich zur Bindung. Bei niedriger Dichte diktiert der Austauschterm die Physik. Der Vollständigkeit wegen geben wir die Gesamtenergie auch in der weitverbreiteten Form (30c) an. Der mittlere Radius pro Elektron,  $r_s$ , ist ein Maß für die Elektronendichte, und definiert den Radius einer Kugel, in deren Volumen sich genau ein Elektron befindet ( $\frac{4\pi}{3} r_s^3 \cdot n = 1$ ). Die Energie erhält man in Einheiten von Rydberg ( $1Ry = me^4/2\hbar^2 = \frac{e^2}{2a_B} \cong 13.6eV$ ) und  $r_s$  wird in Einheiten von Bohr'schen Radien ( $1a_B = \hbar^2/me^2 \cong 0.529\text{\AA}$ ) angegeben.

## Austauschloch

Um ein besseres Verständnis für die Absenkung der Energie durch die Austauschwechselwirkung zu gewinnen, ist es instruktiv die Austauschdichte  $n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  näher zu betrachten, die für das homogene Elektronengas die Form (26b) annimmt. Diese ist abhängig von den  $\mathbf{k}$ -Vektoren. Es ist zweckmäßig, eine über alle  $\mathbf{k}$ -Zustände der Fermikugel ( $\sum_{\mathbf{k}} = N/2$ ) gemittelte, mittlere Austauschdichte  $\bar{n}_X(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \bar{n}_X(\mathbf{R})$  einzuführen.

$$\begin{aligned} \bar{n}_X(\mathbf{R}) &:= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F} n_X^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \\ &= \frac{2}{N} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} = 2 \frac{V}{N} \left| \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right|^2 \\ &= n \frac{9}{2} \left( \frac{k_F R \cos(k_F R) - \sin(k_F R)}{(k_F R)^3} \right)^2 = n \frac{9}{2} \left( \frac{j_1(k_F R)}{k_F R} \right)^2 \end{aligned} \quad (31)$$

Die gemittelte Austauschdichte (31) ist isotrop im Ortsraum und damit  $\bar{n}_X(\mathbf{R}) = \bar{n}_X(R)$ . Die Ladungsdichte, die mit einem willkürlich herausgegriffenen Hartree-Fock-Elektron wechselwirkt, ist die Paardichte  $n^{(2)}(R)$

$$n^{(2)}(R) = n - \bar{n}_X(R) = n \cdot g(R) = n \left[ 1 - \frac{9}{2} \left( \frac{j_1(k_F R)}{k_F R} \right)^2 \right] \quad (32)$$

und  $g(R)$  bezeichnet die radiale Paarkorrelationsfunktion oder radiale Paarverteilungsfunktion.

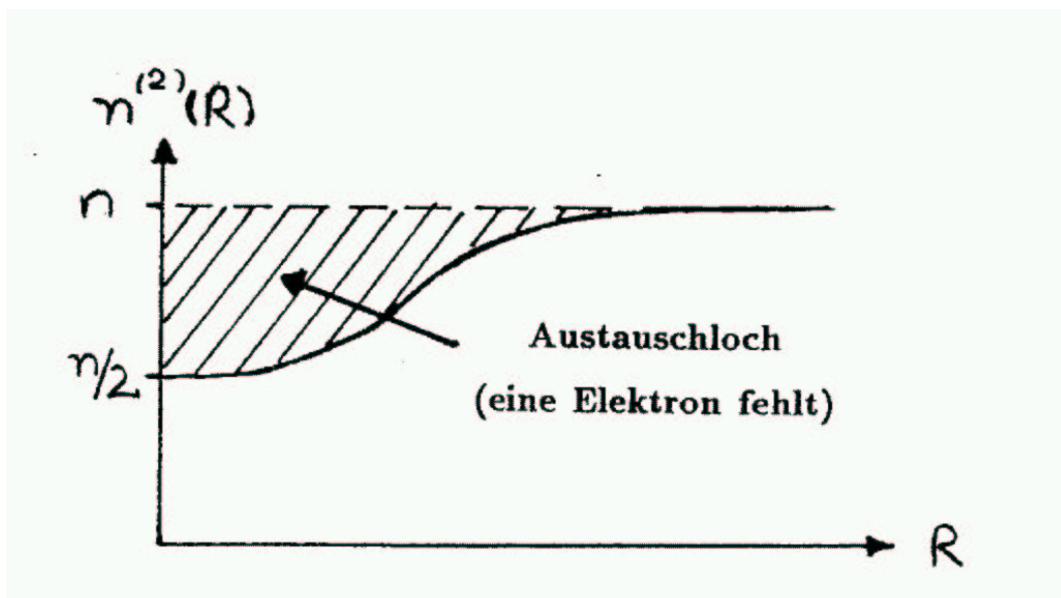


Abbildung 4: Austauschloch in der Umgebung eines willkürlich herausgegriffenen Elektrons in Hartree-Fock-Näherung für das homogene Elektronengas ohne Spinpolarisation.

Die Paardichte ist graphisch dargestellt in Abb. 4. Die Oszillationen der radialen Besselfunktion  $j_1$  in (32), eine Folge der auf die endliche Fermikugel beschränkten  $\mathbf{k}$ -Zustände, sind in Abb. 4 graphisch nicht mehr aufzulösen. Wie schon in (22a) geschehen, werden aufgrund des Pauliprinzips Elektronen, die den gleichen Spinzustand haben wie ein herausgegriffenes Elektron, aus dessen umgebenden Volumen mit dem mittleren Radius  $\bar{R}_{Xh} = \langle R \rangle = \frac{2}{k_F} \sim r_s$  herausgedrängt. Für  $R = 0$  sinkt die Elektronendichte auf  $n/2$  ab. In diesem Raumvolumen befinden sich nur noch Elektronen mit entgegen-

gesetzten Spinzuständen. Diese sind in der Hartree–Fock–Näherung nicht miteinander korreliert, bleiben gleichförmig verteilt und können sich beliebig nahe kommen. Dies bestätigt das Bild, daß in der Hartree–Fock Näherung nur Elektronen gleichen Spins miteinander korreliert sind. Die Paardichte  $n^{(2)}(R)$  ist auf  $(N-1)$ -Elektronen, die mit dem herausgegriffenen Elektron wechselwirken, normiert. Damit wird aus der Umgebung genau ein Elektron herausgedrängt (siehe 22b) und jedes Elektron ist von einem kurzreichweitigen *Austauschloch* bzw. *Fermiloch* umgeben. Das Austauschloch bewegt sich mit dem Elektron und bildet mit ihm ein Quasiteilchen. Die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen ist abstoßend. Aufgrund des Austauschloches wird die Coulombwechselwirkung verringert und die Gesamtenergie abgesenkt. Die Coulombenergie im Austauschloch ist gerade

$$E_{Xh} = e^2 n \int d^3r \frac{g(r) - 1}{r} = -\frac{6}{\pi} e^2 k_F \int_0^\infty dx \frac{j_1(x)^2}{x} = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F$$

Der Energiegewinn, verknüpft mit dem Austauschloch, ist also gerade die Austauschenergie  $E_X = N \cdot \bar{\varepsilon}_X$ .

Die Behauptung, daß Elektronen ungleicher Spinzustände nicht miteinander korreliert sind und sich beliebig nahe kommen können, ist schon im Rahmen der klassischen Elektrodynamik recht unglaubwürdig. Betrachteten wir das Jellium, greifen ein Elektron heraus, das wir uns näher ansehen, und betrachten seine Wirkung auf alle anderen Elektronen. Wenn wir die Tatsache vernachlässigen, daß unser Jellium ein Quantensystem ist, dann werden sich unter den klassischen, elektrostatischen Kräften alle anderen Elektronen wegbewegen, so lange bis sich eine gleiche, aber positive Untergrundladung, verursacht durch die Ionen, herausgebildet hat, so daß die elektrischen Felder in größeren Entfernungen verschwinden. Anders ausgedrückt, die Elektronen werden ihre Bewegung so korrelieren, daß die elektrischen Felder abgeschirmt werden. Das Elektron wird also von einem Loch, einem *Korrelationsloch* positiver Ladung umgeben sein. Beim Übergang zum Quantensystem wird sich diese Situation nicht allzu drastisch ändern. Die Grenze zwischen Korrelationsloch und dem Rest des Systems wird diffuser sein, aber in einem Korrelationsloch mit dem mittleren Radius  $\bar{R}_{Ch}$  wird gerade soviel positive Ladung enthalten sein, um die elektronische Ladung abzuschirmen.

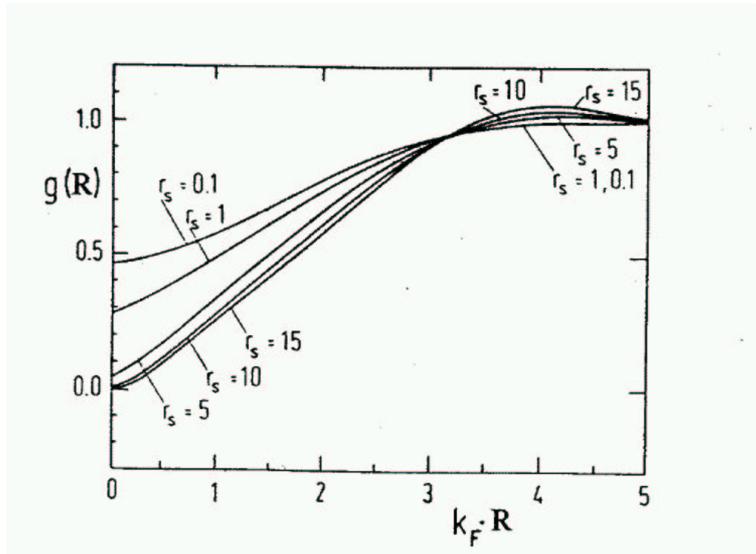


Abbildung 5: Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  des homogenen Elektronengases unter Berücksichtigung von Austausch und Korrelation in der Näherung nach Utsumi und Ichimaru [1] für Parameter  $r_s = 0.1, 1, 5, 10$  und  $15a_B$ .

Abb. 5 zeigt die radiale Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  für Austausch und Korrelation für verschiedene Werte  $r_s$ . Offensichtlich dominiert bei hohen Dichten ( $r_s < 1$ ) die Austauschwechselwirkung. Für Elektronendichten, so wie man sie im Festkörper findet ( $1.8 \leq r_s/a_B \leq 5.6$ ), ist  $\bar{R}_{Ch} \sim \bar{R}_{Xh}$  und die Elektronen kommen einfach nicht mehr nahe genug, daß die Austauschwechselwirkung die Elektron–Elektron Wechselwirkung dominiert. An dieser Stelle wird eine weitere Diskussion der Korrelationseffekte abgebrochen. Man sollte sich aber merken, daß in der Hartree–Fock–Näherung Korrelationseffekte aufgrund der Abschirmung vernachlässigt werden und deshalb die Austauschwechselwirkung überschätzt wird.

## 6 Spinpolarisiertes homogenes Elektronengas in Hartree–Fock–Näherung

Die Austauschwechselwirkung, die Elektronen gleichen Spins miteinander korreliert, verringert die Gesamtenergie. In diesem Abschnitt wird die Frage verfolgt, ob durch zusätzliche Parallelstellung der Spins weitere Austauschenergie gewonnen werden kann, bis hin zu dem Extremum des ferromagnetischen Grundzustandes, d. h. dem vollständig polarisierten homogenen Elektronengas. Betrachtet man das homogene Elektronengas unter einem äußeren Magnetfeld  $B \neq 0$ , so wird eine Magnetisierung(sdichte)  $m = \frac{M}{V} = (-\mu_B) \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{V}$  mit  $\mu_B = \frac{|e|\hbar^2}{2mc}$  induziert, und die Anzahl der Elektronen der beiden Spinrichtungen  $N_\uparrow$  und  $N_\downarrow$  sind verschieden groß, bzw.  $N_\uparrow \neq N_\downarrow$ .  $N_{\uparrow(\downarrow)}$  bezeichnet die Anzahl der Elektronen mit (anti)parallelem Spin zum Feld  $B$  mit  $(m_s = +(-)\frac{1}{2})$ . Beim homogenen Elektronengas bleibt die Dichte  $n = \frac{N}{V} = \frac{N_\uparrow + N_\downarrow}{V}$  aus Gründen der Ladungsneutralität fest und die Gesamtenergie reduziert sich wie im paramagnetischen Fall auf die kinetische Energie und die Austauschenergie, jedoch erweitert um die Energie des externen Magnetfeldes  $\mu_B \cdot \langle \psi | \sum_i^N \sigma_{zi} B | \psi \rangle$ . Diese führt in der Hartree–Fock–Gleichung für das spinpolarisierte homogene Elektronengas zu dem zusätzlichen Beitrag  $\mu_B \sigma_z B$ , positiv für  $\uparrow$ -Elektronen, negativ für  $\downarrow$ -Elektronen. Im Ortsraum ist er konstant. Damit bleibt die ebene Welle (24) auch für den spinpolarisierten Fall Eigenfunktion zum Zustand  $\mathbf{k}$ . Im Grundzustand nehmen die  $N$  Elektronen alle  $\mathbf{k}$ -Zustände innerhalb der Fermikugel ein. Im Gegensatz zum paramagnetischen Fall führt die Abweichung in der Besetzung der beiden Spinrichtungen zu zwei Fermikugeln mit zwei unterschiedlichen Kugelradien  $k_F^\uparrow = (6\pi^2 N_\uparrow / V)^{1/3}$  und  $k_F^\downarrow = (6\pi^2 N_\downarrow / V)^{1/3}$ , illustriert in Abb. 6. Bei der Ableitung der Gesamtenergie aus Gl. (17) muß, im Gegensatz zum unmagnetischen Fall ( $\sum_s \sum_n \rightarrow 2 \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F}$ , 2 steht für die Spinartung), die Spinabhängigkeit der Fermikugel explizit berücksichtigt werden ( $\sum_s \sum_n \rightarrow \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F^{s,\downarrow}}$ ). Dies führt zu einer spinabhängigen Austauschdichte

$$n_X^{\mathbf{k}\uparrow,\downarrow}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{|\mathbf{k}| \leq k_F^{\uparrow,\downarrow}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (33)$$

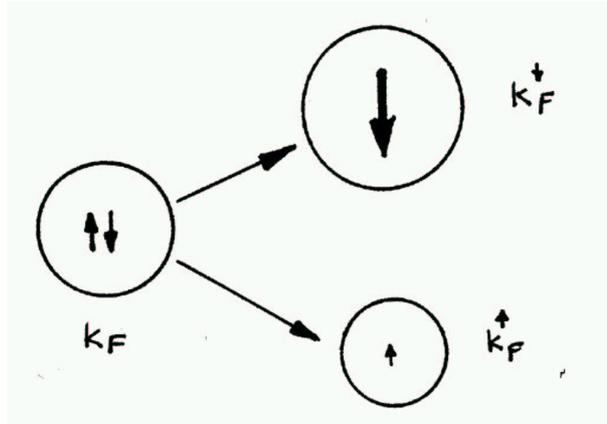


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Änderung der Fermikugeln beim Übergang vom paramagnetischen zum spinpolarisierten homogenen Elektronengas.

und einer spinabhängigen Energiedispersion

$$\epsilon_k^\sigma = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{e^2}{\pi} k_F^\sigma \left\{ 1 + \frac{k_F^{\sigma^2} - k}{2k k_F^\sigma} \ln \left| \frac{k_F^\sigma + k}{k_F^\sigma - k} \right| \right\} + Z^\sigma \mu_B B \quad (34)$$

mit

$$Z^\sigma = \begin{cases} 1 & \text{für } \sigma = \uparrow \\ -1 & \text{für } \sigma = \downarrow \end{cases} \quad (35)$$

Für die Gesamtenergie des spinpolarisierten homogenen Elektronengases erhalten wir in Analogie zum unpolarisierten Fall (30a):

$$E = N_\uparrow \left\{ \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^{\uparrow 2} - \frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F^\uparrow \right\} + N_\downarrow \left\{ \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^{\downarrow 2} - \frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi} k_F^\downarrow \right\} + \mu_B B (N_\uparrow - N_\downarrow) \quad (36)$$

mit

$$k_F^{\downarrow(\uparrow)} = \left( 6\pi^2 \frac{N_{\downarrow(\uparrow)}}{V} \right)^{1/3} = \left( 6\pi^2 n_{\downarrow(\uparrow)} \right)^{1/3} \quad (37)$$

Es ist eleganter, die Gesamtenergie als Funktion des Polarisationsgrades  $P$  zu diskutieren.

$$P := \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N} \quad ; \quad |P| \leq 1 \quad \text{und} \quad N_{\downarrow(\uparrow)} = \frac{N}{2} \left( 1 + (-)P \right) \quad (38)$$

$P = 0$  entspricht dem unmagnetischen Zustand  $N_\uparrow = N_\downarrow$ , während  $P = \pm 1$  der Sättigungsmagnetisierung  $M = \pm N\mu_B$  entspricht. Die Gesamtenergie ergibt umgeformt:

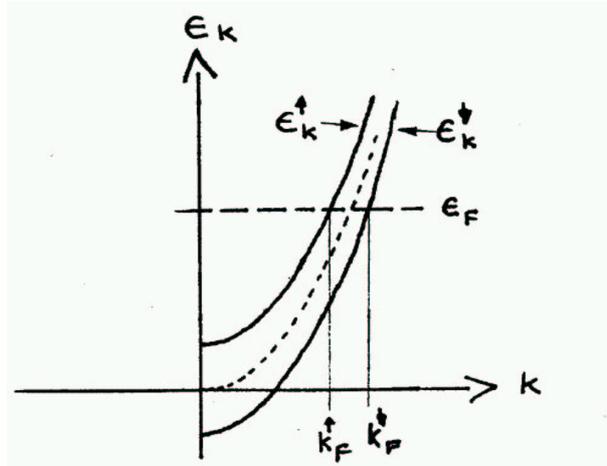


Abbildung 7: Schematische Darstellung der spinabhängigen Energiedispersion  $\epsilon_k^{\uparrow,\downarrow}$  (siehe auch Abb. 3). Im Grundzustand ( $T = 0$ ) sind alle Elektronen unterhalb der Fermienergie  $\epsilon_F$  besetzt. Offensichtlich ist  $N_{\downarrow} \geq N_{\uparrow}$ . Deshalb nennt man auch die  $\downarrow$ -Elektronen die Majoritätselektronen und die  $\uparrow$ -Elektronen die Minoritätselektronen.

$$E(P) = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[ (1+P)^{5/3} + (1-P)^{5/3} \right] - \alpha \frac{5}{4} \left[ (1+P)^{4/3} + (1-P)^{4/3} \right] \right\} - \mu_B BNP \quad (39)$$

mit

$$\alpha := \frac{2}{5} \frac{\bar{\epsilon}_X}{\bar{\epsilon}_{\text{Kin}}} = \frac{e^2 k_F}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2 k_F^2} = \frac{e^2 m}{\pi \hbar^2} \frac{1}{k_F} = \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3} \frac{r_s}{a_B} \geq 0 \quad (40)$$

Für  $P = 0$  ist Gl. (39) identisch mit dem Ergebnis (30) des unpolarisierten Elektronengases.  $k_F$  ist der Fermi-Wellenvektor (25) des unmagnetischen Elektronengases ( $N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = N/2$ ). Der erste Summand der geschweiften Klammer beschreibt die Abhängigkeit der kinetischen Energie vom Grad der Polarisation. Dieses Ergebnis ist gleich dem freien, nicht wechselwirkenden Elektronengas. Durch die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung und dem Pauliprinzip erhalten wir zusätzlich die Austauschenergie, welche negativ ist und deren Abhängigkeit vom Grad der Polarisation durch den zweiten Summanden der geschweiften Klammer in (39) beschrieben wird. Realistische externe Magnetfelder  $B$  sind stets klein, gemessen an den übrigen Energiebeiträgen. Deshalb erwarten wir auch eine kleine Polarisation  $P(B)$ , so daß sich für

die weitere Diskussion von  $E(P)$  (39) eine Reihenentwicklung anbietet. Entwickelt man  $E(P)$  bis zum quadratischen Beitrag in  $P$  erhält man:

$$E(P) \cong N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \left\{ \left[ 1 + \frac{5}{9} P^2 \right] - \alpha \frac{5}{2} \left[ 1 + \frac{2}{9} P^2 \right] \right\} - \mu_B BNP \quad (41)$$

Diese Gleichung\*\* zeigt, daß durch zusätzliche Parallelstellung von Elektronenspins die kinetische Energie stets zunimmt. Denn  $\uparrow$ -Elektronen, die im paramagnetischen Zustand die  $\mathbf{k}_\uparrow$ -Zustände  $k_F^\uparrow < |\mathbf{k}| \leq k_F$  einnehmen, werden nach Parallelstellung der Spins Majoritäts- $\downarrow$ -Elektronen, die aufgrund des Pauli'schen Doppelbesetzungsverbotes die bisher unbesetzten  $\mathbf{k}_\downarrow$ -Zustände  $k_F < |\mathbf{k}| \leq k_F^\downarrow$  einnehmen. Dies erhöht die kinetische Energie. Im Extremfall der vollständigen Spinpolarisation wächst  $k_F^\downarrow$  auf  $k_F^\downarrow = 2^{1/3} k_F$  und die kinetische Energie um den Faktor  $2^{2/3}$ . Damit wird klar, daß durch Aufhebung der zweifachen Spinartung der Energieniveaus die kinetische Energie dem Auftreten des Magnetismus im Festkörper entgegenwirkt. Die Austauschenergie verringert die Gesamtenergie durch Parallelstellung der Elektronenspins. Die Stärke hängt ab vom dimensionslosen positiven Parameter  $\alpha \sim (\frac{1}{n})^{1/3} \sim r_s$ . Man erwartet, daß für Elektronendichten  $n$  ( $r_s$ ), kleiner (größer) als die kritische Dichte  $n_c$  ( $r_{sc}$ ),  $n < n_c$  ( $r_s > r_{sc}$ ), die durch Parallelstellung der Spins gewonnene Austauschenergie groß genug wird, um die durch die Parallelstellung erhöhte kinetische Energie auszugleichen. In diesem Fall tritt der spontane Übergang zum ferromagnetischen Zustand ein.

In Gln. (36) bzw. (39) sind  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$  bekannt, aber  $N_\uparrow(B)$  und  $N_\downarrow(B)$  bzw.  $P(B)$  als Funktion des Feldes  $B$  noch unbekannt. Im Gleichgewicht wird sich die Grundzustandspolarisation  $P_o(T=0)$  einstellen, für die  $E(P_o)$  minimal wird. Diese Polarisation  $P_o$  definiert auch die Fermienergie  $\epsilon_F(B)$ , für die gelten muß:

$$\epsilon_F(B) = \epsilon_{k=k_F^\uparrow}^\uparrow = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^{\uparrow 2} - \frac{e^2}{\pi} k_F^\uparrow + \mu_B B = \epsilon_{k=k_F^\downarrow}^\downarrow = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^{\downarrow 2} - \frac{e^2}{\pi} k_F^\downarrow - \mu_B B \quad (42)$$

Wendet man die Bedingung  $\frac{dE}{dP} = 0$ , die aus der Forderung  $\min_P E(P)$  folgt, auf (41) an, so erhält man in der Näherung kleiner Polarisationen für den Zusammenhang zwischen der Grundzustandspolarisation  $P_o$  und dem Magnetfeld  $B$ :

$$P_o = \frac{3}{2} \frac{\mu_B}{\epsilon_F} \frac{1}{1-\alpha} B \quad ; \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (43)$$

---

\*\*Die Aussage wird durch zusätzliche Glieder der Reihenentwicklung nicht revidiert, da für die kinetische – und die Austauschenergie nur die positiven Terme  $\sim (P^2)^n$ ,  $n \geq 0$  überleben.

Mit

$$m = (-\mu_B) \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{V} = \frac{N}{V} \mu_B P_o = \chi B \quad \text{oder} \quad \chi = - \frac{\mu_B}{V} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B^2} \right)_{P=P_o} \quad (44)$$

können wir die **Suszeptibilität**

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\epsilon_F} \frac{1}{1-\alpha} = \chi_{Pauli} \frac{1}{1-\alpha} \quad (45)$$

berechnen.  $\chi_{Pauli}$  ist die Pauli-Spinsuszeptibilität freier, nicht wechselwirkender Elektronen.  $\epsilon_F$  ist die Fermienergie freier Elektronen. In der Hartree-Fock-Näherung führt die gegenseitige Coulombwechselwirkung der Elektronen, in Verbindung mit dem Pauliprinzip, durch die daraus resultierende Austauschwechselwirkung zu einer Erhöhung der Suszeptibilität um den Faktor  $S = \frac{1}{1-\alpha}$  (vergleiche mit Stonerfaktor, siehe Vortrag R. Zeller). Falls  $\alpha \rightarrow 1^-$  bzw.  $r_s/a_B \rightarrow (\frac{3\pi^2}{2})^{\frac{2}{3}} \cong 6$  strebt, divergiert die Suszeptibilität  $\chi$  und damit die Magnetisierung  $m$ . Das bedeutet, es gibt eine magnetische Instabilität des homogenen, unpolarisierten Elektronengases für  $\alpha \geq 1$  bzw.  $r_s/a_B \geq 6$ . Zur genaueren Analyse der spontanen Magnetisierung betrachten wir für den feldfreien Fall  $B = 0$  die Differenz der Gesamtenergie (39)  $\Delta E(P) = E(P) - E(P=0)$ .

$$\Delta E(P) = N \bar{\epsilon}_{Kin} \left\{ \frac{1}{2} \left[ (1+P)^{5/3} + (1-P)^{5/3} - 2 \right] - \frac{5}{4} \alpha \left[ (1+P)^{4/3} + (1-P)^{4/3} - 2 \right] \right\} \quad (46)$$

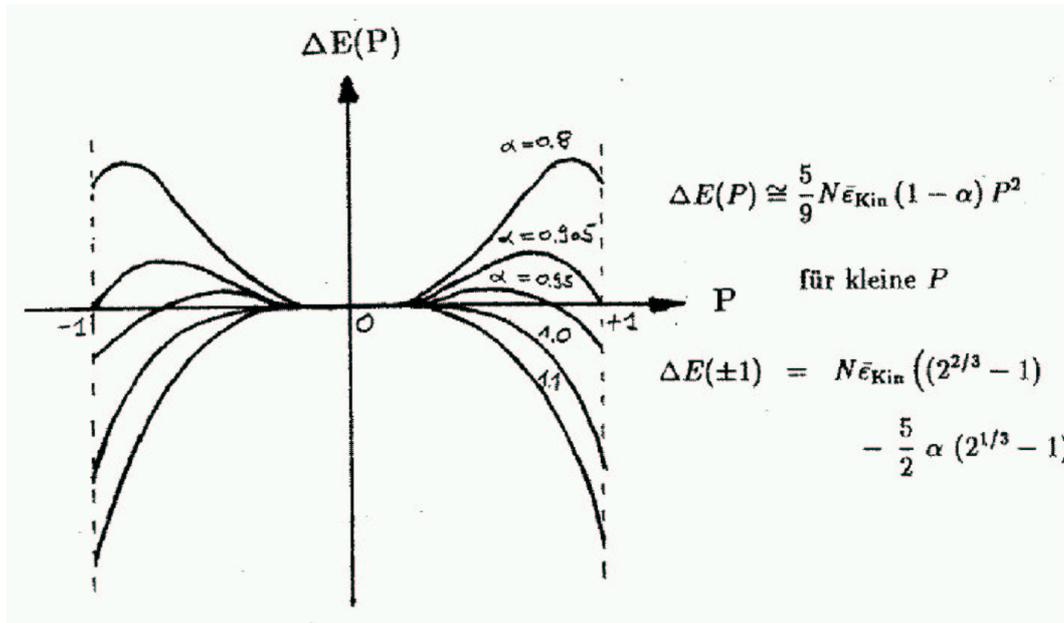


Abbildung 8: Die Energiedifferenz  $\Delta E(P) = E(P) - E(0)$  als Funktion der Polarisation für verschiedene Werte von  $\alpha$  für  $B = 0$ .

In Abb. 8 ist der Verlauf von  $\Delta E(P)$  als Funktion der Polarisation  $P$  für verschiedene Werte von  $\alpha$  aufgetragen. Für eine kleine Polarisation  $P$  ist  $\Delta E(P) \sim (1 - \alpha) P^2$ . Damit folgt  $\frac{d^2 E}{dP^2}|_{P=0} \sim 1 - \alpha$  und der unmagnetische Zustand  $P = 0$  ist lokal stabil ( $\frac{d^2 E}{dP^2}|_{P=0} > 0$ ) für  $\alpha < 1$ . Er ist lokal instabil ( $\frac{d^2 E}{dP^2}|_{P=0} \leq 0$ ) für  $\alpha \geq 1$ . In diesem Fall überwiegt der Betrag der negativen Austauschenergie den der positiven kinetischen Energie für alle Werte der Polarisation,  $|P| \leq 1$ . Die Energie wird minimal für die vollständige Polarisierung des Jelliums,  $P = \pm 1$ . Der kritische Wert  $\alpha_c$  für den die Austauschdichte die kinetische Energie kompensiert ( $\Delta E(P = \pm 1) = 0$ ) tritt allerdings schon früher auf. In der hier verwendeten Hartree-Fock-Näherung ist  $\alpha_c = \frac{2}{5}(2^{1/3} + 1) \cong 0.905$  und für alle  $\alpha$ -Werte mit  $\alpha > \alpha_c$  bzw. für alle Dichten  $r_s/a_B > \frac{2}{5}(2^{1/3} + 1)(\frac{2}{3\pi})^{2/3}$  d. h.  $r_s/a_B > 5.45$  tritt eine spontane, vollständige Magnetisierung des Jelliums ein. Dies zeigt, daß die Austauschwechselwirkung die Ursache des Magnetismus ist. Wird die durch die Parallelstellung der Spins gewonnene Austauschenergie  $\bar{\epsilon}_X$  groß genug, so ist der Grundzustand ferromagnetisch. Darauf, daß in der Hartree-Fock-Theorie, einzig durch die gegenseitige Coulombwechselwirkung, Ferromagnetismus auftreten kann, hat vor langer Zeit zum ersten Mal Felix Bloch [2]

hingewiesen. Experimentelle Elektronendichten für Valenzelektronen realer Metalle liegen zwischen  $1.8 \leq r_s/a_B \leq 5.6$ . Damit müßten nach den hier vorliegenden Ergebnissen alle Metalle mit der Ausnahme von Cs unmagnetisch sein. Dies ist natürlich nicht richtig. Vielmehr ist es so, daß Fe, Co und Ni magnetisch sind, aber Cs unmagnetisch. Wie wir schon gesehen haben, wurden in der hier vorgestellten Theorie Korrelationseffekte durch die Abschirmung der Coulombwechselwirkung vollkommen vernachlässigt. Dies ist nur dann sinnvoll, wenn das Korrelationsloch  $R_{Ch}$  viel größer ist als das Austauschloch  $R_{Xh}$ ,  $R_{Ch} \gg R_{Xh}$ , also im Regime hoher Dichten. Für den Fall der hier vorliegenden Dichten ist die Abschirmung mindestens von gleicher Bedeutung wie das Pauliprinzip. Die Vernachlässigung führt zu einer Überschätzung der Austauschwechselwirkung und jede Verbesserung der Hartree–Fock–Theorie führt zu einer drastischen Veränderung der Vorhersagen. Tatsächlich hat die Vorhersage des Phasenüberganges eine lange Tradition [1]. Die quantitativ besten Ergebnisse für den Phasenübergang stammen aus Green’s–Funktions–Rechnungen von Ceperley and Alder [3]. Er wird bei  $r_s/a_B = 79 \pm 1$  gefunden. Bei geringfügig geringeren Dichten  $r_s/a_B = 84 \pm 4$  tritt ein weiterer Phasenübergang zum Wigner Kristall [4] auf, dessen Beschreibung innerhalb dem Modell unabhängiger Elektronen nicht möglich ist.

In dem hier vorgestellten Modell des homogenen Elektronengases sind wir in der Lage qualitativ den itineranten Magnetismus zu verstehen, aber quantitativ überschätzen wir den Magnetismus um eine Größenordnung in  $r_s$ . Als Modell zur quantitativen Beschreibung des Magnetismus realer itineranter Systeme ist es hoffnungslos überfordert, weil jede Berücksichtigung von Bandstruktureffekten (siehe Vorträge: Bandmagnetismus I und II von Herrn Zeller und Herrn Blügel) fehlt.

## Literatur

Das hier besprochene Thema wird in vielen Lehrbüchern der Festkörperphysik behandelt. Eine Auswahl wird hier angegeben.

[1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rhinehart and Wilson,

New York (1976).

- [2] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- [3] L. Hedin, S. Lundqvist, in: *Solid State Physics*, Vol. **23**, S. 75ff, Acad. Press, New York (1969).
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1978).
- [5] G.D. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum Press, New York and London (1981).
- [6] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 1*, B.G. Teubner, Stuttgart (1986).

## Referenzen

- [1] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
- [2] F. Bloch, *Z. Phys.* **57**, 545 (1929).
- [3] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980); D.M. Ceperley, *Monte Carlo Methods in Quantum Problems*, ed. by M.H. Kalos (Reidel, Dordrecht), p. 47 (1984); F. Herman, N.H. March, *Solid State Comm.* **50**, 725 (1984).
- [4] E.P. Wigner, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 678 (1938).