

wobei der Querstrich eine Mittelbildung über die Zustände an der FERMI-Kante bedeutet. Hier ist noch über die möglichen räumlichen Verteilungen der Fremdatome zu mitteln. Wenn die Konzentration der Fremdatome nicht zu groß ist, erhält man offenbar mit

$$\overline{N_0 |w_k(\mathbf{r})|^2} = N(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 28})$$

dieselbe u. U. ortsabhängige Zustandsdichte wie im sauberen Leiter [vgl. Gl. (A. 11)].

Schließlich läßt sich die  $\omega$ -Summe in Gl. (A. 22) ausführen; man erhält

$$B(\mathbf{r}) = \frac{7 \zeta(3) N(\mathbf{r})}{8 (\pi T)^2} \quad (\text{A. 29})$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat von GORKOV<sup>9</sup>. Aus Gl. (5) folgt, daß  $\Phi^{(4)}$  in der Näherung Gl. (A. 23) zur elektrischen Stromdichte nicht beiträgt; diese ist also auch in der vollständigen GINZBURG-LANDAU-Näherung durch Gl. (26) gegeben.

## Überlegungen zum verallgemeinerten Heisenberg—Diracschen Austauschoperator (Anwendung auf Nickel)

U. LINDNER, R. GRUNER und G. HEBER

Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 22 a, 856—859 [1967]; eingegangen am 20. Februar 1967)

By comparing theory and experiment we try to find out, if the effective Spin-HAMILTONIAN (2) is applicable for a metal like Nickel. We get no contradictions.

Es ist schon sehr viel darüber diskutiert worden, ob der HEISENBERG-DIRACsche Austauschoperator

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

$\mathbf{S}_i$  = Spinoperator des  $i$ -ten Atoms,

$J_{ij}$  = Austauschintegral,

$\Sigma$  = Summe über alle Paare von Atomen,

auf ferromagnetische Metalle anwendbar ist. In den letzten Jahren sind die Voraussetzungen, unter denen (1) gilt, genauer untersucht worden<sup>1</sup>. Dabei wurde folgende Verallgemeinerung von (1) gefunden:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} K_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \sum_{\substack{(i,j) \\ (k,l)}} K_{ijkl} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) (\mathbf{S}_k \mathbf{S}_l) + \dots \quad (2)$$

Die Summe in (2) läuft in einem Kristall praktisch bis unendlich; es treten also immer höhere Spinoperator-Produkte auf; die Koeffizienten  $K_{ij}$ ,  $K_{ijkl}$  usw. sind selbst wieder unendliche Reihen, deren einzelne Summanden als Integrale über die (exakte) Bahneigenfunktion aller Elektronen des Kristalls formal dargestellt werden können [ $K_{ij}$  z. B. ist also nicht identisch mit dem 2-Elektronen-Austauschintegral  $J_{ij}$  aus (1)!].

Durch den Operator (2) werden einige Schwächen des Operators (1) vermieden; der Gültigkeitsbereich von (2) ist größer als der von (1). Es kann aber

auch für (2) aus rein theoretischen Überlegungen nicht geschlossen werden, ob man diesen Operator auf Metalle wie Ni anwenden darf. Deshalb erscheint es vernünftig, die Eigenschaften des Operators (2) zu untersuchen, um durch Vergleich mit den experimentellen Daten von beispielsweise Ni herausfinden zu können, ob (2) zu für Metalle brauchbaren Voraussagen führt oder nicht.

Ein solches Programm stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Erstens sind die Koeffizienten  $K_{ij}$  usw. aus (2) kaum in befriedigender Näherung zu beschaffen [sie lassen sich zwar formal auf Integrale über die räumlichen Elektronen-Eigenfunktionen zurückführen, aber diese Eigenfunktionen sind selbst viel zu wenig bekannt, und außerdem enthält jeder Koeffizient aus (2) eine unendliche Reihe solcher Integrale]. Zweitens lassen sich die Eigenschaften von (2) wegen seiner sehr komplizierten Gestalt selbst bei bekannten Koeffizienten nicht streng angeben. Wir schlagen deshalb folgenden Weg ein: Wir betrachten die  $K_{ij}$  usw. aus (2) als unbekannte Parameter und versuchen, sie wenigstens größenordnungsmäßig festzulegen, indem wir mit Hilfe geeigneter Näherungen aus (2) experimentell prüfbar Folgerungen ziehen und diese mit empirischem Material für Ni vergleichen. Sollten dabei unter Verwendung verschiedener experimenteller Daten von Ni stets die gleichen Koeffizienten  $K_{ij}$  usw. auftreten, so wäre

<sup>1</sup> G. OBERMAIER, Z. Physik 182, 5 [1964].



dies ein Hinweis darauf, daß (2) ein zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Ni brauchbarer Operator ist.

### 1. Molekularfeld-Näherung

In der einfachsten näherungsweise Behandlung des Spin-HAMILTON-Operators (2) wurden alle **S**-Operatoren bis auf einen in jedem Summanden durch den Mittelwert

$$\bar{\mathbf{S}} = J m = J \frac{M(T, H_a)}{M(0, 0)} \quad (3)$$

ersetzt, wo  $J$  die Spinquantenzahl pro Atom,  $m$  die relative und  $M$  die absolute Magnetisierung (als Funktion von Temperatur  $T$  und äußerem Magnetfeld  $H_a$ ) sind. (2) geht dann über in:

$$\mathcal{H} = -g \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_a) \quad (4b)$$

mit

$$|\mathbf{H}_i| = \frac{mJ}{g \mu_B} k T_c f_J(m) \quad \text{und} \quad (4a)$$

$$f_J(m) = \frac{1}{k T_c} \left( \frac{1}{2} \sum_j K_{ij} + \frac{1}{4} \sum_{j,k,l} K_{ijkl} (mJ)^2 + \dots \right). \quad (4)$$

Hier sind  $g$  der LANDÉ-Faktor,  $\mu_B$  das BOHRsche Magneton,  $T_c$  die CURIE-Temperatur (nur aus Dimensionsgründen eingeführt) und  $k$  die BOLTZMANN-Konstante. Der Sonderfall  $f_J(m) = \text{const.}$  entspricht der üblichen WEISSschen Molekularfeldtheorie. Unsere Funktion  $f_J(m)$  spiegelt also anschaulich die Abhängigkeit der Molekularfeldkonstanten von der Magnetisierung<sup>2</sup> bzw. von der Temperatur wieder.

Den  $\mathcal{H}$ -Operator (4) kann man nach den üblichen Regeln der Statistik behandeln. Das ergibt die bekannte Relation:

$$m(T, H_a) = B_J \left[ \frac{g \mu_B J}{k T} (H_i + H_a) \right]. \quad (5)$$

#### 1.1. Der Fall $T < T_c$ , spontane Magnetisierung

Im Falle  $T < T_c$  kann man aus (4) und (5) z. B. die spontane Magnetisierung  $m(T, 0)$  als Funktion der Temperatur berechnen, wenn man  $f_J(m)$  kennt. Wir kennen aber  $f_J(m)$  nicht und geben deshalb umgekehrt experimentelle Werte für  $m(T, 0)$  vor, um mittels (4) und (5) daraus  $f_J(m)$  zu berechnen<sup>3</sup>.

Die experimentellen Werte für Ni stammen aus den Arbeiten von FALLOT<sup>4</sup>, WEISS und FORRER<sup>5</sup>; sie wurden auch mit den Messungen von GENAGEL<sup>6</sup> und HERRMANN<sup>7</sup> verglichen. Wie für Ni allgemein üblich, wurde überall  $J = \frac{1}{2}$  gesetzt. Das Resultat dieser Rechnung ist in Abb. 1 graphisch dargestellt (zum Vergleich wurden die Werte für  $J=1$  mit angegeben) und in Tab. 1 numerisch wiedergegeben.

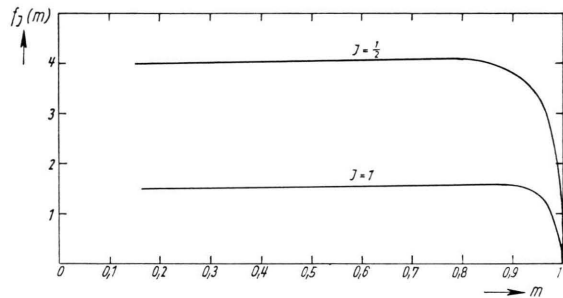


Abb. 1.  $f_J(m)$  bestimmt aus experimentellen Werten  $m = fkt(T/T_c)$  für Ni (WEISS, FORRER, FALLOT);  $T_c = 631^\circ \text{K}$ .

$m$	$f(m)$	$m$	$f(m)$
0,20	4,0235	0,50	4,1032
0,25	4,0351	0,55	4,1128
0,30	4,0470	0,60	4,1182
0,35	4,0610	0,65	4,1191
0,40	4,0760	0,70	4,1120
0,45	4,0908	0,75	4,0830

Tab. 1.

An dieser Kurve fällt zunächst ihr steiler Abfall auf den Wert  $f=0$  für  $m \rightarrow 1$  (d. h.  $T \rightarrow 0$ ) auf. Dieser Abfall wird dadurch erzwungen, daß für tiefe Temperaturen experimentelle Werte ( $T^{3/2}$ -Gesetz) verwendet wurden. Dieser Abfall stellt also eine Korrektur an der Molekularfeldnäherung in Richtung Spinwellentheorie dar. Da man die Spinwellenenergieniveaus mit einer Molekularfeldnäherung prinzipiell nicht beschreiben kann, sind die Werte für  $f(m)$  in der Umgebung von  $m=1$  nicht sicher begründet. Desgleichen ist die Umgebung des CURIE-Punktes mit einer Molekularfeldnäherung nicht gut erfaßbar (wegen der dort typischen starken Schwankungen). Im Bereich zwischen  $m=0,2$  und  $m=0,7$  aber sollte  $f(m)$  eine reale Bedeutung haben. In diesem Bereich

<sup>2</sup> In der Bändertheorie des Ferromagnetismus arbeitet man auch mit einem solchen verallgemeinerten Molekularfeld.

<sup>3</sup> Die numerischen Rechnungen wurden mit einem Automaten vom Typ ZRA 1 durchgeführt.

<sup>4</sup> N. FALLOT, Ann. Phys. (Paris) **6**, 305 [1936].

<sup>5</sup> P. WEISS u. R. FORRER, Ann. Phys. (Paris) **5**, 153 [1926].

<sup>6</sup> H. GENAGEL, persönl. Mitteilung.

<sup>7</sup> V. E. RODE u. R. HERRMANN, Proc. Internat. Conf. Magnetism, Nottingham 1964, S. 146.

ist  $f(m)$  nur in sehr grober Näherung konstant, genauer aber eine Funktion von  $m$ . Um auf die Koeffizienten  $K_{ij}$  usw. aus (2) schließen zu können, wird  $f(m)$  in der Form

$$f(m) = a_0 + a_1 m^2 + a_2 m^4 + \dots = \sum_{\nu=0}^N a_\nu m^{2\nu} \quad (6)$$

geschrieben; es gilt dann

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2kT_c} \sum_j K_{ij}, \\ a_1 &= \frac{1}{16kT_c} \sum_{ijkl} K_{ijkl} \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (7)$$

Die Bestimmung der  $a_\nu$  aus dem vorher ermittelten  $f(m)$  wurde nach der GAUSSSchen Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt. Dabei wurde die Reihe (6) nach dem 2., 3. bzw. 4. Gliede abgebrochen (entspr.  $N=1, 2, 3$ ).  $m$  variiert zwischen 0,2 und 0,75 (Fit Nr. I a, b, c) bzw. zwischen 0,2 und 0,7 (Fit Nr. II a, b, c). Die so erhaltenen Koeffizienten zeigt Tab. 2. Wie man sieht, ist beim Fit Nr. I mit 4 Koeffizienten offenbar noch keine stabile Lösung zu erzielen, wohl aber beim Fit Nr. II. Das ist nicht unerwartet; denn beim Fit Nr. II wurde von dem Tieftemperatur-Abfall mehr abgeschnitten als beim Fit Nr. I. Wenn man die Größe  $\sum_{\nu=0}^3 a_\nu m^{2\nu}$  mit den  $a_\nu$  nach II c berechnet und mit dem oben ermittelten  $f(m)$  vergleicht, bemerkt man, daß dieser 4-gliedrige Potenzausdruck die wirkliche Funktion  $f(m)$  nur schlecht annähert. D. h., man muß bei dieser Näherung vom  $\mathcal{H}$ -Operator (2) mehr als die ersten 4 Glieder mitnehmen, wenn man genauere Resultate zu erhalten wünscht.

Fit Nr. II	a	b	c
$a_0$	4,12	4,30	4,30
$a_1$	- 0,144	- 2,25	- 2,18
$a_2$		4,31	3,91
$a_3$			0,630

Fit Nr. I	a	b	c
$a_0$	4,14	3,89	5,43
$a_1$	- 0,195	2,29	- 12,4
$a_2$		- 4,29	15,2
$a_3$			12,7

Tab. 2.

Man darf allerdings auch nicht erwarten, daß man mit der Molekularfeldnäherung die Wirklichkeit ganz exakt beschreiben kann. Aber wir glauben, aus den

beschriebenen Rechnungen wenigstens schließen zu können, daß die ersten 3 Koeffizienten der Entwicklung etwa gleiche Größenordnung besitzen. Es dürfte also nicht gerechtfertigt sein, für Ni-Metall nur den HEISENBERG-Operator (1) zu benutzen. Die höheren Spinprodukte spielen sehr wahrscheinlich eine nicht vernachlässigbare Rolle. Leider ist es nicht ohne willkürliche Annahmen möglich, aus den Zahlenwerten für die  $a_\nu$  auf die Zahlenwerte der Koeffizienten  $K_{ij}$  usw. aus (2) zu schließen. Denn nach (7) sind die  $a_\nu$  nur mit gewissen Summen über die  $K_{ij}$  usw. verknüpft. Unter der Annahme, daß nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn wirksam seien, könnte man aus den  $a_\nu$  auf  $K_{ij}$  usw. schließen. Aber neuere empirische Resultate weisen darauf hin, daß in Metallen nicht nur Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn auftreten (vgl. z. B. die in <sup>8</sup> zitierte Literatur). Deshalb begnügen wir uns mit der Angabe der  $a_\nu$ .

### 1.2. Der Fall $T > T_c$ , Suszeptibilität

Auch in diesem Fall gelten die Gln. (4) und (5). Nur wird jetzt  $\lim_{H_a \rightarrow 0} m(T, H_a) = 0$ . Die uns hier interessierende Größe ist die Suszeptibilität  $\chi$  als Funktion von  $T$  und  $H_a$ :

$$\chi(T, H_a) = m(T, H_a) / H_a.$$

Für kleine  $H_a$  ist  $\chi$  unabhängig von  $H_a$ , wie die entsprechende Entwicklung der BRILLOUIN-Funktion zeigt. In diesem Bereich ist  $f(m) \approx a_0$ , d. h., die höheren Spinprodukte tragen nichts bei. Erst bei höheren Feldern, wo die Abhängigkeit der Suszeptibilität von  $H_a$  deutlich wird, sollte sich die Funktion  $f(m)$  bemerkbar machen, indem die Einmündung in die Sättigung nicht genau einer BRILLOUIN-Funktion gehorcht. Es wäre interessant, zu prüfen, ob aus solchen Messungen dieselbe Funktion  $f(m)$  ableitbar ist wie im Abschnitt 1.1. Leider sind uns keine derartigen Messungen (im Gebiet  $T > T_c$ !) bekannt.

### 1.3. Spezifische Wärme

Eine dritte Möglichkeit, die Funktion  $f(m)$  aus (4) zu bestimmen und damit eine gewisse Information über die  $K_{ij}$  aus (2) zu gewinnen, wäre die Berechnung des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme und der Vergleich dieser Rechnung mit der Erfahrung. Da aber der Hauptteil dieser Anomalie in der unmittelbaren Umgebung des

<sup>8</sup> G. HEBER, Internat. Konf. Magnetismus, Dresden 1966.

CURIE-Punktes liegt und die Molekularfeldtheorie in der Umgebung dieses Punktes keine sehr zuverlässigen Resultate liefert (Schwankungen!), müssen wir auf diese Möglichkeit verzichten.

## 2. Andere Näherungen

### 2.1. Spinwellen-Näherung

In gewissen Näherungen sind die Eigenlösungen des  $\mathcal{H}$ -Operators (2) Spinwellen. Die Rechnungen verlaufen ganz analog wie beim HEISENBERG-DIRAC-Operator (1) und werden deshalb nicht in den Einzelheiten wiedergegeben. Die primitivste Näherung besteht darin, in (2) alle höheren Spinprodukte zu streichen und nur das in den  $\mathbf{S}_i$  quadratische Glied stehen zu lassen. Dann kann man diesen  $\mathcal{H}$ -Operator genau wie (1) behandeln; es ist nur  $J_{ij}$  durch  $K_{ij}$  zu ersetzen. Das ist aber nach den Resultaten von Abschnitt 1.1 eine schlechte Näherung.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in allen Termen von (2) mit mehr als zwei Spin-Operatoren zunächst eine Mittelung der Art auszuführen, daß überall nur zwei Spin-Operatoren ungemittelt stehen bleiben; die gemittelten Spin-Operatoren müssen dann (wie Abschnitt 1) auf die Magnetisierung zurückgeführt werden. Auf diese Weise erhält man statt (2):

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{4} \sum_{(i,j)} R_{ij} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) \quad (8)$$

$$\text{mit} \quad R_{ij} = 2 K_{ij} + \sum_{(k,l)} K_{ijkl} \bar{\mathbf{S}}^2 + \dots$$

Wie oben [vgl. (3)] hat man hier

$$\bar{\mathbf{S}} = M(T, H) / 2 M(0, 0)$$

zu setzen; d. h., die Größen  $R_{ij}$  werden temperatur- und feldabhängig. Um die Eigenwerte von (8) zu berechnen, behandelt man die  $R_{ij}$  als Parameter und erhält Spinwellen mit den Energien

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = R(0) - R(\mathbf{k}), \quad (9)$$

$$\text{wo} \quad R(\mathbf{k}) = \sum R_{sj} \exp\{i(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{k}\} \quad (9a)$$

ist und  $\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j$  die Ortsvektoren der Gitterpunkte  $s$  bzw.  $j$  sind<sup>9</sup>. Für kleine  $\mathbf{k}$  ergibt sich das bekannte quadratische Dispersionsgesetz  $\varepsilon = D \mathbf{k}^2$ , wobei der Faktor vor  $\mathbf{k}^2$  über die  $R_{sj}$  von Temperatur und Feld abhängt.

Eine Messung der Temperaturabhängigkeit von  $D$  würde also Informationen über die  $R_{sj}$  enthalten.

Tatsächlich liegen solche Messungen für  $\text{Fe}^{10}$  und einige Legierungen vor, leider aber unseres Wissens nicht für Ni.

Um diese Temperaturabhängigkeit genügend genau ermitteln zu können, muß man über einen genügend großen Temperaturbereich messen; in der oben zitierten Arbeit wurde z. B. das Intervall  $20^\circ\text{K} \dots 300^\circ\text{K}$  erfaßt. Es ist aber nicht genau bekannt, in welchem Temperaturbereich die einfache Spinwellen-Näherung ausreicht. Deshalb ist es besser, für solche Überlegungen die auch bei höheren Temperaturen verwendbare Form der Spinwellentheorie zugrunde zu legen, welche man mit Hilfe der Methode der GREENSchen Funktionen erhält.

### 2.2. Methode der GREENSchen Funktionen

Die Berechnung der GREENSchen Funktionen für den  $\mathcal{H}$ -Operator (2) führt zu sehr komplizierten Ausdrücken. Deshalb wird zunächst die in Abschnitt 2.1 erwähnte Mittelung durchgeführt. Für den so erhaltenen  $\mathcal{H}$ -Operator (8) läßt sich die GREENSche Funktion nach den gleichen Verfahren ermitteln, die für (1) brauchbar sind. Z. B. kann man so vorgehen, wie bei BONCH-BRUEVICH, TYABLIKOV<sup>11</sup> dargelegt ist. Völlig analoge Rechnungen führen auf die renormierte Spinwellenenergie

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = m[R(0) - R(\mathbf{k})], \quad (10)$$

wo  $m$  die relative spontane Magnetisierung ist. Diese Formel sollte man mit der empirisch ermittelten vergleichen und daraus  $R(0) - R(\mathbf{k})$  zu bestimmen suchen. Wir führen den Vergleich hier nicht aus, da für Ni u. W. keine Messungen vorliegen. Aber es ist keine Frage, daß sich  $R(0) - R(\mathbf{k})$  stets so bestimmen lassen wird, daß Theorie und Experiment übereinstimmen. D. h. aber, daß das in<sup>10</sup> aus den dortigen Messungen abgeleitete Argument gegen das HEISENBERG-Modell eines metallischen Ferromagnetikums hinfällig wird, sobald man den  $\mathcal{H}$ -Operator (1) durch den  $\mathcal{H}$ -Operator (2) bzw. (8) ersetzt.

Für viele wertvolle Anregungen danken wir Herrn Prof. Dr. L. VALENTA (Prag, z. Z. Jena) sowie den Herren der Theoretischen Abteilung des Instituts für magnetische Werkstoffe der DAdW, Jena. Für die Übermittlung von Meßresultaten sind wir den Herren Dr. GENAGEL (Jena) und Dr. HERRMANN (Berlin/Moskau), für Hilfe bei den numerischen Rechnungen Frau Dipl.-Math. GIRLICH vom Rechenzentrum der KMU dankbar.

<sup>9</sup>  $R(0)$  ist bis auf einen Zahlenfaktor mit  $f(m)$  identisch!

<sup>10</sup> T. G. PHILLIPS, Proc. Roy. Soc. London A **292**, 224 [1966].

<sup>11</sup> V. L. BONCH-BRUEVICH u. S. V. TYABLIKOV, The Green Function Method in Statistical Mechanics, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.