

Lokalisierte magnetische Momente an Übergangsfremdatomen in Metallen *

JOACHIM STANGE

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23a**, 1517–1526 [1968]; eingegangen am 20. Juli 1968)

The problem of localized magnetic moments at transition element impurities in metals is treated in the r - σ -representation with appropriate approximations. The transition curve between the non-magnetic and magnetic state is calculated. In the Hartree-Fock approximation the results agree with those of ANDERSON and CLOGSTON. To satisfy the Friedel sum rule, one has to take into consideration screening effects, which go beyond the Hartree-Fock approximation. As a consequence, in the approximation considered, the system would always be at the transition point between the non-magnetic and magnetic states.

1. Problemstellung

Atome aus den Übergangsreihen besitzen eine nicht aufgefüllte innere Schale. Nach der Hund-schen Regel stellen sich die Spins der Elektronen dieser inneren Schale möglichst parallel, so daß ein Atom aus einer Übergangsreihe im freien Zustand einen nichtverschwindenden Gesamtspin besitzt. Bringt man ein Übergangsatom als Fremdatom in ein Metall, so erhebt sich die Frage, ob es auch in diesem Zustand einen Spin und ein damit verbundenes lokalisiertes magnetisches Moment besitzt.

Zur Lösung dieses Problems geht man von folgenden Überlegungen aus. In freien Übergangsatomen wird die innere Schale erst aufgefüllt, nachdem die s -Elektronen der äußersten Schale besetzt sind. Die Elektronen der Übergangsschale liegen also energetisch bei den s -Elektronen der äußersten Schale. Beim Einbau eines Übergangsatoms als Fremdatom in ein Metall wird sein Potential durch die benachbarten positiven Ionen verändert und durch die Leitungselektronen abgeschirmt.

Das Problem der lokalisierten magnetischen Momente an Übergangsfremdatomen in Metallen haben zuerst FRIEDEL und Mitarbeiter^{1–5} ausführlich behandelt. FRIEDEL nahm an, daß das Potential an den Übergangsfremdatomen beim Einbau in die Matrix so vermindert wird, daß es z. B. die $3d$ -Zustände nicht mehr binden kann. FRIEDEL gab eine Bedingung für das Auftreten lokalisierter magnetischer Momente an, in die die Fermi-Energie, die

Zahl der Elektronen in der nicht aufgefüllten inneren Schale und die Austauschenergie zwischen zwei Elektronen dieser Schale eingehen.

ANDERSON⁶ hat dieses Problem in Hartree-Fock-Näherung durchgerechnet. Abweichend von FRIEDEL nahm er an, daß der d -Zustand in der Matrix noch gut lokalisiert sei. Der magnetische oder nicht-magnetische Zustand ergibt sich dann aus der Konkurrenz zwischen der Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei lokalisierten d -Zuständen und der Wechselwirkung zwischen dem lokalisierten d -Zustand und den Bandzuständen der freien Elektronen.

WOLFF⁷ und CLOGSTON^{8,9} behandelten das Problem in Hartree-Fock-Näherung, ohne lokalisierte Zustände einzuführen. Sie benutzten ein Ein-Band-Modell und berücksichtigten nur das Matricelement des Potentials des Fremdatoms mit der Wannier-Funktion, die am Ort des Fremdatoms zentriert ist. Sie kamen im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen wie ANDERSON.

In dieser Arbeit wird ein einzelnes Übergangsfremdatom im Zentrum eines unendlich großen Volumens betrachtet. Es wird wieder mit FRIEDEL angenommen, daß die im freien Übergangsatom gebundenen Zustände der nicht aufgefüllten inneren Schale in der Matrix zu Streuzuständen werden, sich jedoch im Kontinuum der freien Zustände durch eine Resonanz für einen Drehimpuls im Sinne einer Nullstelle der Jost-Funktion bemerkbar machen. Die positiven Ionen werden durch einen homogenen positiven Untergrund beschrieben. Für die

* D 7.

¹ J. FRIEDEL, Canad. J. Phys. **34**, 1190 [1956].

² J. FRIEDEL, Nuovo Cim. Suppl. **7**, 287 [1958].

³ J. FRIEDEL, J. Phys. Radium **19**, 573 [1958].

⁴ J. FRIEDEL, J. Phys. Radium **20**, 160 [1959].

⁵ J. FRIEDEL, Metallic Solid Solutions, A Symposium on Their Electronic and Atomic Structure, Paris 1962.

⁶ P. W. ANDERSON, Phys. Rev. **124**, 41 [1961].

⁷ P. A. WOLFF, Phys. Rev. **124**, 1030 [1961].

⁸ A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWIT, and R. C. SHERWOOD, Phys. Rev. **125**, 541 [1962].

⁹ A. M. CLOGSTON, Phys. Rev. **125**, 439 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird eine abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung angesetzt. Mit dieser Wechselwirkung wird eine Hartree-Fock-Näherung durchgeführt. Dieses Verfahren geht jedoch über eine reine Hartree-Fock-Näherung hinaus, da in der Wechselwirkung bereits von k_F abhängige Abschirmeffekte berücksichtigt sind. Mit einigen weiteren Näherungen erhält man eine Übergangskurve zwischen dem nichtmagnetischen und dem magnetischen Zustand des Fremdatoms.

Vergleicht man die Übergangskurve mit denen von ANDERSON und CLOGSTON, so ergibt sich Übereinstimmung, solange man für das Potential des Fremdatoms und der Leitungselektronen das Coulomb-Potential ansetzt und somit in einer reinen Hartree-Fock-Näherung rechnet.

Will man die Friedelsche Summenregel^{2,10} berücksichtigen, so zeigt sich, daß Abschirmeffekte mitgenommen werden müssen, damit sie befriedigt werden kann. Zu diesem Zweck wird für das Potential des Fremdatoms und der Leitungselektronen die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung verwendet.

Durch Anwendung der Friedelschen Summenregel kann man, zumindest im nichtmagnetischen Fall, das Potential eliminieren. Es folgt dann, daß sich im Rahmen der Näherungen, die ohne Berücksichtigung von Abschirmeffekten zu den Ergebnissen von ANDERSON und CLOGSTON führen, keine Entscheidung darüber ergibt, ob der nichtmagnetische oder der magnetische Zustand realisiert ist. Das System befindet sich dann stets am Übergangspunkt zwischen diesen beiden Zuständen. Dieses Ergebnis, das der experimentellen Erfahrung^{11,8} widerspricht, ist eine Folge der Näherungen. Jedoch läßt sich der Einfluß der Näherungen kaum abschätzen.

2. Formulierung der Hartree-Fock-Näherung

Der Hamilton-Operator sei

$$H = H_1 + V_2 = T + V_p + V_1 + V_2. \quad (2.1)$$

Hierbei ist H_1 der Einteilchenanteil, bestehend aus der kinetischen Energie T , dem homogenen positiven Untergrund V_p und dem Zentralpotential des Fremdatoms V_1 . V_2 ist die Zweiteilchenwechselwir-

kung zwischen den Elektronen, die translationsinvariant, rotationsinvariant und spinunabhängig sei. In der $\mathbf{r} - \sigma$ -Darstellung (\mathbf{r} = Ortsvektor mit dem Betrage r , σ = Spin in z -Richtung) hat sie also folgende Gestalt

$$\langle \mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2 | V_2 | \mathbf{r}'_2 \sigma'_2, \mathbf{r}'_1 \sigma'_1 \rangle \quad (2.2)$$

$$= V_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \cdot \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \cdot \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \cdot \delta_{\sigma_1 \sigma'_1} \cdot \delta_{\sigma_2 \sigma'_2}.$$

Der Hartree-Fock-Hamilton-Operator wird hiermit in der $\mathbf{r} - \sigma$ -Darstellung

$$\langle \mathbf{r} \sigma | H_{\text{HF}} | \mathbf{r}' \sigma' \rangle = \langle \mathbf{r} \sigma | H_1 | \mathbf{r}' \sigma' \rangle \quad (2.3)$$

$$+ \delta_{\sigma \sigma'} \langle \mathbf{r} | W_{\text{H}} | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} \sigma | W_{\text{F}} | \mathbf{r}' \sigma' \rangle$$

mit dem Hartree-Term

$$\langle \mathbf{r} | W_{\text{H}} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_{\sigma_2} \int d^3 \mathbf{r}_2 \quad (2.4)$$

$$\cdot V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|) \langle \mathbf{r}_2 \sigma_2 | P | \mathbf{r}_2 \sigma_2 \rangle$$

und dem Fock-Term

$$\langle \mathbf{r} \sigma | W_{\text{F}} | \mathbf{r}' \sigma' \rangle = V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \langle \mathbf{r} \sigma | P | \mathbf{r}' \sigma' \rangle. \quad (2.5)$$

Hierbei ist P der Projektionsoperator auf den Teilraum, der durch die in der Slater-Determinante besetzten Zustände aufgespannt wird.

3. Das Elektronengas ohne Fremdatom

Betrachtet man Elektronen in einem großen Volumen, so ist der Hartree-Fock-Hamilton-Operator nach Gl. (2.1) und Gl. (2.3)

$$H_{\text{HF}} = T + V_p + W_{\text{H}}(P) - W_{\text{F}}(P). \quad (3.1)$$

Er läßt sich durch sphärische Wellen (nach r , Θ , φ , separiert) selbstkonsistent diagonalisieren. Man setzt für den Projektionsoperator

$$P = \sum_{\sigma_1} \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \int_0^{k_F} dk_1 |k_1 l_1 m_1 \sigma_1\rangle \langle \sigma_1 m_1 l_1 k_1|. \quad (3.2)$$

Hierbei sei k_F der Fermi-Impuls und

$$\langle \mathbf{r} \Omega s | k l m \sigma \rangle = \frac{1}{r} \langle \mathbf{r} | k l \rangle \langle \Omega | l m \rangle \langle s | \sigma \rangle \quad (3.3)$$

$$= \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi}} k \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{j}_l(kr) \cdot Y_l^m(\Omega) \delta_{s, \sigma}$$

mit $j_l(kr)$ = sphärische Bessel-Funktion und $\langle \Omega | l m \rangle = Y_l^m(\Omega)$ = Kugelflächenfunktion.

Mit diesem Ansatz für den Projektionsoperator ergibt der Hartree-Term nach Gl. (2.4) das Poten-

¹⁰ C. KITTEL, Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York, Third Printing, May, 1966; S. 341.

¹¹ B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, A. M. CLOGSTON, E. CORENZWIT, and R. C. SHERWOOD, Phys. Rev. Letters **5**, 542 [1960].

tial einer homogen verteilten negativen Ladung, erzeugt durch alle Elektronen. Dieses Potential hebt sich weg gegen das des homogenen positiven Untergrunds.

$$V_p + W_H(P) = 0. \quad (3.4)$$

Aus Gl. (3.1) wird hiermit

$$H_{HF}(P) = T - W_F(P) \quad (3.5)$$

und es ergibt sich

$$H_{HF}(P) |klm\sigma\rangle = \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e^2 \mathcal{V}(k, k_F) \right] |klm\sigma\rangle \quad (3.6)$$

$$\text{mit} \quad e^2 \mathcal{V}(k, k_F) = \int_0^{k_F} d^3 \mathbf{k}_1 V(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_1|) \quad (3.7)$$

und

$$V(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_1|) \quad (3.8)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_1|} \int_0^\infty dr \cdot r \cdot V_2(r) \sin |\mathbf{k} - \mathbf{k}_1| r.$$

4. Das Elektronengas mit Fremdatom

4.1. Formulierung des Problems

Im Zentrum eines großen Volumens sei ein Fremdatom mit dem rotationsinvarianten Einteilchenpotential $V_1(r)$ lokalisiert. Der Hartree-Fock-Hamilton-Operator ist nach Gl. (2.1) und Gl. (2.3)

$$H_{HF}(P) = T + V_p + V_1 + W_H(P) - W_F(P). \quad (4.1)$$

$$\text{so wird} \quad \langle r \Omega \sigma | \tilde{P} | r' \Omega' \sigma' \rangle = \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{r \cdot r'} \sum_{l_1=0}^\infty \tilde{p}_{l_1}(r, r', \sigma, k_F) \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \langle \Omega | l_1 m_1 \rangle \langle m_1 l_1 | \Omega' \rangle \quad (4.6)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{p}_l(r, r', \sigma, k_F) = \int_0^{k_F} dk [\langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle \langle \sigma l \tilde{k} | r' \rangle - \langle r | k l \rangle \langle l k | r' \rangle]. \quad (4.7)$$

Wegen der linearen Abhängigkeit des H_{HF} vom Projektionsoperator wird dann unter Berücksichtigung von Gl. (3.4)

$$H_{HF}(P) = T + V_1 + \tilde{W}_H - \tilde{W}_F - W_F \quad (4.8)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{W}_H = W_H(\tilde{P}), \quad \tilde{W}_F = W_F(\tilde{P}), \quad W_F = W_F(P). \quad (4.8a)$$

$$\text{Das zu lösende Eigenwertproblem heißt} \quad \langle r \Omega \sigma | H_{HF}(P) | \tilde{k} l m \sigma \rangle = E(k, l, \sigma) \langle r \Omega \sigma | \tilde{k} l m \sigma \rangle. \quad (4.9)$$

Da H_{HF} diagonal in l, m und σ ist, ergibt sich hieraus die Schrödinger-Gleichung für die mit r multiplizierte Radialwellenfunktion zu

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V_1(r) + \tilde{w}_{H,l}(r) \right] \langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle - \langle r | \tilde{w}_{F,l} | \tilde{k} l \sigma \rangle \quad (4.10)$$

$$- \langle r | w_{F,l} | \tilde{k} l \sigma \rangle = (2m/\hbar^2) E(k, l, \sigma) \langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle$$

Für den Projektionsoperator setzt man an

$$\tilde{P} = \sum_{\sigma_1} \sum_{l_1=0}^\infty \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \int_0^{k_F} dk_1 | \tilde{k}_1 l_1 m_1 \sigma_1 \rangle \langle \sigma_1 m_1 l_1 \tilde{k}_1 | \quad (4.2)$$

mit

$$\langle r \Omega \sigma | \tilde{k} l m \sigma \rangle = \frac{1}{r} \langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle \langle \Omega | l m \rangle \langle s | \sigma \rangle. \quad (4.3)$$

Hierbei ist $\langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle$ der mit r multiplizierte Radialteil der Wellenfunktion des durch Gl. (4.1) gegebenen Streuproblems. Der Querstrich über dem k soll diese Funktion von der sphärischen Bessel-Funktion aus Gl. (3.3) unterscheiden.

Mit dem Ansatz Gl. (4.2), d.h. solange ganze Schalen besetzt sind, ist der Projektionsoperator in der $r - \sigma$ -Darstellung eine Funktion skalarer Größen bezüglich des Ortsraums und im Spin diagonal, denn es gilt

$$\langle r \Omega \sigma | \tilde{P} | r' \Omega' \sigma' \rangle \quad (4.4)$$

$$= \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{l_1=0}^\infty \int_0^{k_F} dk_1 \frac{1}{r \cdot r'} \langle r | \tilde{k}_1 l_1 \sigma \rangle \langle \sigma l_1 \tilde{k}_1 | r' \rangle$$

$$\cdot \frac{2l_1+1}{4\pi} P_{l_1}(\cos(\Omega, \Omega')).$$

Hierbei ist P_l ein Legendre-Polynom vom Cosinus des Winkels zwischen den beiden Raumrichtungen Ω und Ω' . Hiermit und mit Gl. (2.2) ergibt sich nach Gl. (2.3) bis Gl. (2.5), daß der Hartree-Fock-Hamilton-Operator diagonal in l, m und σ ist. Nur die Radialwellenfunktionen $\langle r | \tilde{k} l \sigma \rangle$ bleiben noch selbstkonsistent zu bestimmen.

Setzt man nun mit P nach Gl. (3.2)

$$\tilde{P} = P + \tilde{P}, \quad (4.5)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{w}_{H,l}(r) = (2/a_0) \sum_{\sigma_2} \int_0^\infty dr' v_0(r, r') \sum_{l_1} (2l_1 + 1) \tilde{p}_{l_1}(r', r', \sigma_2, k_F), \quad (4.10a)$$

$$\langle r | \tilde{w}_{F,l} | \bar{k} l \sigma \rangle = (2/a_0) \int_0^\infty dr' \sum_{l_1 l_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 v_{l_2}(r, r') (2l_1 + 1) \tilde{p}_{l_1}(r, r', \sigma, k_F) \langle r' | \bar{k} l \sigma \rangle, \quad (4.10b)$$

$$\langle r | w_{F,l} | \bar{k} l \sigma \rangle = (2/a_0) \int_0^\infty dr' \int_0^\infty dk' \langle r | k' l \rangle \mathcal{V}(k', k_F) \langle k' l | r' \rangle \langle r' | \bar{k} l \sigma \rangle. \quad (4.10c)$$

Hierbei wurde verwendet der Ansatz

$$V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = e^2 \sum_{l=0}^\infty v_l(r, r') P_l(\cos(\Omega, \Omega')), \quad (4.11)$$

die Abkürzung

$$2me^2/\hbar^2 = 2/a_0 \quad (a_0 = \text{Bohrscher Radius}), \quad (4.12)$$

und das 3-j-Symbol

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2l+1} \langle l_1, l_2, 0, 0 | l, 0 \rangle \quad (4.12a)$$

in der Bezeichnungsweise von MESSIAH¹². Durch Gl. (4.10) mit Gl. (4.10a) bis (4.10c) ist ein gekoppeltes Gleichungssystem für alle l gegeben.

Für die Potentiale V_1 und V_2 wird eine abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung angesetzt. Hierdurch sind Effekte höherer Ordnung als in der Hartree-Fock-Näherung berücksichtigt. Das Potential des Fremdatoms sei

$$V_1(r) = -ze^2 \cdot e^{-\lambda r}/r. \quad (4.13)$$

λ sei die Abschirmkonstante, die vom Fermi-Impuls k_F der Matrix abhängt. z sei die Differenz der Ordnungszahlen zwischen Fremdatom und Matrix. Z sei die Zahl der Elektronen in der Übergangsschale des Fremdatoms. Zum Beispiel ist für das Fremdatom Mn mit der Elektronenkonfiguration $3d^5 4s^2$ die Zahl Z gleich 5. Wird Mn gelöst in Cu $4s^1$, Ag $5s^1$ oder Au $6s^1$, so ist $z = Z + 1 = 6$. Wird Mn gelöst in Zn $4s^2$, so ist $z = Z = 5$. Wird Mn gelöst in Al $3s^2 3p^1$, so ist $z = Z - 1 = 4$. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen sei entsprechend

$$V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = e^2 \cdot e^{-\lambda |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (4.14)$$

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_0} z \frac{e^{-\lambda r}}{r} + \frac{2}{a_0} \int_0^\infty dr' v_0(r, r') \sum_{l_1} (2l_1 + 1) \tilde{p}_{l_1}(r', r', -\sigma_1, k_F) - \frac{2}{a_0} \frac{4\pi}{\lambda^2} \frac{k_F^3}{6\pi^2} \right] \langle r | \bar{k} l \sigma \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} E(k, l, \sigma) \langle r | \bar{k} l \sigma \rangle. \quad (4.17)$$

2. Näherung

Es wird angenommen, daß es eine Resonanz für ein $l = L$ gibt, z.B. $L = 2$ für Fremdatome aus der Eisenreihe. Alle langsam veränderlichen Streuphasen werden vernachlässigt, also

$$\delta_l(k) = 0 \quad \text{für } l \neq L. \quad (4.18)$$

¹² ALBERT MESSIAH, Quantum Mechanics, Volume II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962: Appendix C, (C.12), (C.11).

4.2. Näherungen

Um das gekoppelte Gleichungssystem (4.10) zu entkoppeln und in eine lösbare Form zu bringen, werden einige Näherungen gemacht. Die Wirkung der Resonanz soll dabei betont werden.

1. Näherung

Man ersetzt die Zweiteilchen-Wechselwirkung im $\sigma_2 = \sigma$ -Anteil des Hartree-Terms Gl. (4.10a) und im Fock-Term Gl. (4.10b) und Gl. (4.10c) durch eine Kontaktwechselwirkung

$$V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = (4\pi e^2/\lambda^2) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.15)$$

Diese Näherung ist um so besser, je stärker die Abschirmung ist, denn es gilt für das Potential Gl. (4.14) die Identität

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\lambda^2}{4\pi e^2} \int d^3\mathbf{r}' V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 1, \quad (4.16)$$

wenn man über einen beliebigen Bereich um \mathbf{r} integriert. Mit dieser Näherung hebt sich in Gl. (4.10) der Fock-Term $\tilde{w}_{F,l}$ gegen den $\sigma_2 = \sigma$ -Anteil des Hartree-Terms $\tilde{w}_{H,l}$ weg. Eine entsprechende Kompensation tritt bei ANDERSON⁶ und WOLFF⁷ auf, da dort das Zweiteilchen-Matrixelement für den d-Zustand bzw. für die am Ort des Fremdatoms zentrierte Wannier-Funktion und das zugehörige Austauschelement sich nicht unterscheiden. Aus Gl. (4.10) bis (4.10c) wird dann

An der Resonanzstelle ändert sich die Streuphase rasch um π . Die Resonanz entspricht einer Nullstelle der Jost-Funktion¹³⁻¹⁵ nahe der reellen Achse. Hieraus ergibt sich für den schnell veränderlichen Anteil der Streuphase in der Umgebung der Resonanzstelle näherungsweise¹⁶

$$\delta_L(k) = \arccotg \frac{2}{\gamma} (k_r - k) \quad \text{für } |k - k_r| \text{ einige } \gamma; \quad (4.19)$$

k_r = Resonanzimpuls, γ = Resonanzbreite. Unterhalb dieses Bereiches um k_r wird die Streuphase gleich Null und oberhalb dieses Bereiches gleich π gesetzt. Da wir vorausgesetzt haben, daß das Potential keinen L -Zustand binden kann, entspricht die Annahme $\delta_L(0) = 0$ dem Levinson-Theorem¹⁷. Das Verhalten der Streuphase für große k braucht nicht berücksichtigt zu werden, da sie nur bis $k = k_F$ in die Rechnung eingeht.

Wegen Gl. (4.18) wird das Gleichungssystem Gl. (4.17) entkoppelt, und es bleibt nur die Gleichung für das Resonanz- L zu betrachten.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} - \frac{2}{a_0} \left[\frac{ze^{-\lambda r}}{r} - (2L+1) \int_0^\infty dr' v_0(r, r') \tilde{p}_L(r', r', -\sigma_1, k_F) \right] \right\} \langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle \quad (4.20)$$

$$= \left[\frac{2m}{\hbar^2} E(k, l, \sigma) + \frac{4k_F^3}{3\pi\lambda^2 a_0} \right] \langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle.$$

3. Näherung

Es wird angenommen, daß das Potential in Gl. (4.20) eine endliche Reichweite r_0 hat, so daß es für $r > r_0$ gleich Null gesetzt werden kann. Damit gilt

$$\langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k r [\cos \delta_{L, \sigma}(k) j_l(kr) + \sin \delta_{L, \sigma}(k) n_l(kr)] \quad \text{für } r > r_0. \quad (4.21)$$

4. Näherung

Es werden alle Ausdrücke vernachlässigt, die mit verschwindender Resonanzbreite γ nach Null gehen. Mit Gl. (4.21) ergibt sich aus Gl. (4.7)

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{p}_L(r, r, \sigma, k_F) = 0 \quad \text{für } r > r_0. \quad (4.22)$$

Infolge der Resonanz wird im Bereich des Potentials die Anzahl $n_{L, \sigma}$ von Elektronen mit dem Drehimpuls L und dem Spin σ aufgebaut. Es ist

$$n_{L, \sigma} = (2L+1) \int_0^{k_F} dk \int_0^{r_0} dr [|\langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle|^2 - |\langle r | k L \rangle|^2] \quad (4.23)$$

$$= (2L+1) \int_0^{r_0} dr \tilde{p}_L(r, r, \sigma, k_F).$$

Nach¹⁸ gilt

$$\int_0^r dr' |\langle r' | \tilde{k} L \sigma \rangle|^2 = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dk} \delta_{L, \sigma}(k) \quad (4.24)$$

$$+ F_L(r, k, \exp\{2i\delta_{L, \sigma}(k)\}) \quad \text{für } r > r_0$$

mit

$$F_L(r, k, \exp\{2i\delta_{L, \sigma}(k)\}) = \quad (4.24a)$$

$$= \frac{1}{2k^2} W \left[r \frac{d}{dr} \langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle, \langle r | \tilde{k} L \sigma \rangle \right]$$

$$\text{und mit} \quad W[f, g] = f \frac{d}{dr} g - g \frac{d}{dr} f. \quad (4.24b)$$

Hiermit ergibt sich

$$\int_0^{r_0} dr' \tilde{p}_L(r', r', \sigma, k_F) = \frac{1}{\pi} \delta_{L, \sigma}(k_F) \quad (4.25)$$

$$+ \int_0^{k_F} dk [F_L(r_0, k, \exp\{2i\delta_{L, \sigma}(k)\}) - F_L(r_0, k, 1)].$$

Unter Anwendung der 4. Näherung wird also für kleine γ

$$n_{L, \sigma} = (2L+1) \int_0^{r_0} dr \tilde{p}_L(r, r, \sigma, k_F) \quad (4.26)$$

$$= \frac{2L+1}{\pi} \delta_{L, \sigma}(k_F).$$

¹³ PAUL ROMAN, Advanced Quantum Theory, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Palo Alto 1965.

¹⁴ R. G. NEWTON, in Quantum Scattering Theory, edited by Marc Ross, Indiana University Press, Bloomington 1963.

¹⁵ ROGER G. NEWTON, Scattering Theory of Waves and Particles, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1966.

¹⁶ R. G. NEWTON, ¹⁵, S. 352.

¹⁷ R. G. NEWTON, ¹⁵, S. 376.

¹⁸ R. G. NEWTON, ¹⁴, S. 194.

Aufgrund der Gl. (4.22) ist

$$\int_0^\infty dr' v_0(r, r') \tilde{p}_L(r', r', -\sigma, k_F) \quad (4.27)$$

$$= \int_0^{r_0} dr' v_0(r, r') \tilde{p}_L(r', r', -\sigma, k_F).$$

Mit dem Ansatz Gl. (4.11) ist für die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung Gl. (4.14)

$$v_0(r, r') = \frac{e^{-\lambda r}}{r} \cdot \frac{\sinh \lambda r'}{\lambda r'}. \quad (4.28)$$

5. Näherung

Man zieht die in Gl. (4.27) durch

$$\tilde{p}_L(r', r', -\sigma, k_F)$$

gegebene Elektronenverteilung auf einen Punkt zusammen und erhält

$$(2L+1) \int_0^\infty dr' v_0(r, r') \tilde{p}_L(r', r', -\sigma, k_F) \quad (4.29)$$

$$= \frac{e^{-\lambda r}}{r} \frac{2L+1}{\pi} \delta_{L, -\sigma}(k_F) = \frac{e^{-\lambda r}}{r} n_{L, -\sigma}.$$

Mit diesen Näherungen ergeben sich schließlich die selbstkonsistent zu lösenden Differentialgleichungen für die Resonanzwellenfunktionen

$$\langle r | \vec{k} L \uparrow \rangle, \langle r | \vec{k} L \downarrow \rangle$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + [Z - n_{L, -\sigma}] V(r; k_F) \right\} \langle r | \vec{k} L \sigma \rangle$$

$$= \left[\frac{2m}{\hbar^2} E(k, L, \sigma) + \frac{4k_F^2}{3\pi \lambda^2 a_0} \right] \langle r | \vec{k} L \sigma \rangle \quad (4.30)$$

mit

$$V(r; k_F) = -\frac{2}{a_0} \frac{\exp\{-\lambda(k_F) r\}}{r} \Theta(r_0(k_F) - r). \quad (4.30a)$$

Hierbei ist Z die Anzahl der Elektronen in der Übergangsschale des Fremdatoms. Der Übergang von z in Gl. (4.20) zu Z (definiert bei Gl. (4.13)) ist gemacht worden, da man annehmen kann, daß die Differenz zwischen der Anzahl der s-Elektronen in Matrix und Fremdatom durch die s-Streuphase abgeschirmt wird. Da jedoch in der s-Streuphase keine Resonanz zu erwarten ist, war sie in Gl. (4.18) vernachlässigt worden.

In den selbstkonsistent zu lösenden Differentialgleichungen (4.30) wird die positive Ladung Ze des Fremdatoms nur durch die infolge der Resonanz am Ort des Fremdatoms aufgebauten Elektronen mit dem entgegengesetzten Spin kompensiert. Dies ist eine Folge der Austauschwechselwirkung.

Zur Bestimmung des lokalisierten magnetischen Moments benötigt man die Wellenfunktionen nicht, sondern nur die Größen $n_{L, \sigma}$.

5. Bestimmung der Übergangskurve zwischen dem nichtmagnetischen und dem magnetischen Zustand des Fremdatoms

Das lokalisierte magnetische Moment m ergibt sich aus $n_{L, \sigma}$, definiert in Gl. (4.23), d.h. aus der Anzahl von Elektronen im Bereich des Potentials mit dem Drehimpuls L und dem Spin in z -Richtung σ . Vom Vorzeichen abgesehen ist das lokalisierte magnetische Moment in Einheiten von Bohrschen Magnetonen

$$m = 2 \sum_{\sigma} \sigma n_{L, \sigma} = \frac{2L+1}{\pi} [\delta_{L\uparrow}(k_F) - \delta_{L\downarrow}(k_F)]. \quad (5.1)$$

Eine Berechnung des lokalisierten magnetischen Moments ist kaum durchführbar. Jedoch läßt sich entscheiden, ob der nichtmagnetische Zustand stabil ist, und somit die Übergangskurve zwischen dem nichtmagnetischen und dem magnetischen Zustand angeben. Zu diesem Zweck betrachten wir das Potential in Gl. (4.30).

Man kann erwarten, daß das Yukawa-Potential, bzw. das abgeschnittene Yukawa-Potential

$$U(r) = -\frac{2}{a_0} g \frac{\exp\{-\lambda(k_F) r\}}{r} \Theta(r_0 - r) = g V(r; k_F) \quad (5.2)$$

in Gl. (4.30) eine L -Resonanz, d.h. einen Pol der S -Matrix, bzw. eine Nullstelle der Jost-Funktion in der komplexen k -Ebene nahe der reellen Achse erzeugt. Jedoch läßt sich die Lösung der Radialgleichung für ein Yukawa-Potential nicht geschlossen angeben. Wir ordnen dem Potential (5.2) eine Resonanz zu mit dem Resonanzimpuls $k_r(g, k_F)$, der Halbwertsbreite $\gamma(g, k_F)$ und der Änderung der Resonanzstelle bei Änderung der Stärke g des Potentials

$$\alpha(g, k_F) = -\frac{\partial k_r(g, k_F)}{\partial g}; \quad \alpha > 0. \quad (5.3)$$

Im nichtmagnetischen Fall wird der Index σ weggelassen. Es gilt dann

$$n_{L, \sigma}(Z, k_F) = n_L(Z, k_F). \quad (5.4)$$

Das zugehörige Potential in Gl. (4.30) ist

$$U(r) = (Z - n_L(Z, k_F)) V(r; k_F). \quad (5.5)$$

Zu diesem Potential im nichtmagnetischen Fall gehört der Resonanzimpuls $k_r(Z - n_L(Z, k_F), k_F)$, die Halbwertsbreite $\gamma(Z - n_L(Z, k_F), k_F)$ und die Ableitung der Resonanzstelle nach der Stärke des Potentials $\alpha(Z - n_L(Z, k_F), k_F)$.

Dem Potential in Gl. (4.30)

$$U_\sigma(r) = \left[Z - \frac{2L+1}{\pi} \arctg \frac{2}{\gamma-\sigma} (k_{r-\sigma} - k_F) \right] V(r; k_F) \quad (5.6)$$

ordnen wir in linearer Näherung unter Vernachlässigung der Änderung von γ zu

$$k_{r\sigma} = k_r - \alpha n_L + \alpha \frac{2L+1}{\pi} \arctg \frac{2}{\gamma} (k_{r-\sigma} - k_F) \quad (5.7)$$

oder

$$k_{r\sigma} - \kappa_r = -\alpha \frac{2L+1}{\pi} \arctg \frac{2}{\gamma} (k_{r-\sigma} - k_F) \quad (5.8)$$

$$\text{mit} \quad \kappa_r = k_r - \frac{1}{2} \alpha (2n_L - (2L+1)). \quad (5.9)$$

Die Gl. (5.8) bestimmt zwei Kurven in der $k_{r\uparrow} - k_{r\downarrow}$ -Ebene. Besitzen diese beiden Kurven nur einen Schnittpunkt, so ist der nichtmagnetische Zustand stabil. Diese Lösung entspricht einem Minimum der Energie im Sinne der Hartree-Fock-Näherung. Haben die beiden Kurven drei Schnittpunkte, so ist der nichtmagnetische Zustand instabil, da die Energie außerhalb der drei Schnittpunkte ansteigen muß⁶. Es gilt

$$\left. \frac{dk_{r\sigma}}{dk_{r-\sigma}} \right|_{k_{r-\sigma}=k_r} \begin{cases} < -1 & \text{magn. Zustand,} \\ = -1 & \text{Übergangspunkt,} \\ > -1 & \text{nichtmagn. Zustand.} \end{cases} \quad (5.10)$$

Aus Gl. (5.8) folgt

$$\left. \frac{dk_{r\sigma}}{dk_{r-\sigma}} \right|_{k_{r-\sigma}=k_r} = -\frac{2}{\pi} \frac{\alpha}{\gamma} (2L+1) \frac{1}{1 + (4/\gamma^2) (k_r - k_F)^2}. \quad (5.11)$$

Hiermit ergibt sich die Übergangskurve

$$\frac{2}{\pi} \frac{\alpha}{\gamma} (2L+1) \begin{cases} > 1 & \text{magn. Zustand,} \\ = 1 & \text{Übergangspunkt,} \\ < 1 & \text{nichtmagn. Zustand.} \end{cases} + \frac{4}{\gamma^2} (k_r - k_F)^2 \quad (5.12)$$

Hierbei sind für k_r , γ und α die Werte für das Potential Gl. (5.5) einzusetzen, also

$$\begin{aligned} k_r &= k_r(Z - n_L(Z, k_F), k_F), \\ \gamma &= \gamma(Z - n_L(Z, k_F), k_F), \\ \alpha &= \alpha(Z - n_L(Z, k_F), k_F). \end{aligned} \quad (5.12a)$$

Da in die Berechnung der Übergangskurve nur die Umgebung der $k_{r\sigma}(k_{r-\sigma})$ -Kurve an der Stelle

$$k_{r\sigma} = k_r(Z - n_L(Z, k_F), k_F)$$

eingeht, ergibt die lineare Näherung in Gl. (5.7) keine Einschränkung für die Gültigkeit der Übergangskurve.

6. Vergleich mit den Ergebnissen von Clogston⁸ und Anderson⁶

Die der Übergangskurve (5.12) entsprechende Beziehung bei CLOGSTON ist

$$J/\Delta = 1 + (\pi^2/\Delta^2) (E_0 - E_F)^2. \quad (6.1)$$

Hierbei ist E_F die Fermi-Energie, E_0 die Energie des virtuellen Zustands im Sinne von FRIEDEL für den nichtmagnetischen Fall, $2\Delta/\pi$ die zugehörige Halbwertsbreite und J das Zweiteilchen-Matrixelement des Coulomb-Potentials des Fremdatoms mit der am Fremdatom zentrierten Wannier-Funktion

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$J = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)|^2 \quad (6.2)$$

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0)|^2.$$

Bei CLOGSTON und auch bei ANDERSON treten Energien und nicht Impulse auf. Das liegt daran, daß dort die Resonanz im Energiemaß geschrieben wurde, also statt Gl. (4.19)

$$\delta(E) = \arctg(2/\Gamma) (E_r - E). \quad (6.3)$$

Berücksichtigt man dies, so muß man folgende Größen einander zuordnen.

Bei CLOGSTON	in dieser Arbeit	
E_F	\triangleq	k_F
E_0	\triangleq	k_r
$2\Delta/\pi$	\triangleq	γ .

Ordnet man weiterhin einander zu

$$J \triangleq \alpha(2L+1), \quad (6.5)$$

so ergibt sich formale Äquivalenz zwischen Gl. (5.12) und Gl. (6.1).

Zum Vergleich mit den Ergebnissen von ANDERSON wird die selbstkonsistent zu lösende Beziehung (5.7) umgeformt. Vermittels Gl. (4.19) und Gl. (4.26) läßt sich Gl. (5.7) umschreiben in

$$\frac{n_{L,\sigma}}{2L+1} = \frac{1}{\pi} \arctg \left\{ 2(2L+1) \frac{\alpha}{\gamma} \left[\frac{n_{L,-\sigma}}{2L+1} - \left(\frac{k_F - k_r}{\alpha(2L+1)} + \frac{n_L}{2L+1} \right) \right] \right\}. \quad (6.6)$$

Die entsprechende Beziehung bei ANDERSON heißt

$$n_{d\sigma} = \frac{1}{\pi} \arctg[y(n_{d-\sigma} - x)] \quad (6.7)$$

$$\text{mit } y = U/\Delta; \quad x = (E_F - E)/U. \quad (6.8)$$

Hierbei ist E_F die Fermi-Energie, E die Energie des lokalisierten d-Zustandes, 2Δ die Halbwertsbreite (Δ ist hier anders definiert als bei CLOGSTON) und U das Zweiteilchen-Matrixelement des Coulomb-Potentials des Fremdatoms mit dem d-Zustand

$$U = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\varphi_d(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_d(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (6.9)$$

Folgende Größen muß man einander zuordnen

Bei ANDERSON	in dieser Arbeit	
E_F	\triangleq	k_F
2Δ	\triangleq	γ

(6.10)

Berücksichtigt man die Entartung und daß die mittlere Energie der beiden d- σ -Zustände $E + U/2$ ist, so muß man einander zuordnen

$$\begin{aligned} n_{d\sigma} &\triangleq n_{L\sigma}/(2L+1) \\ E + U/2 &\triangleq k_F. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Ordnet man weiterhin einander zu

$$U \triangleq \alpha(2L+1) \quad (6.12)$$

und führt man die Abkürzungen

$$X - \frac{1}{2} = \frac{k_F - k_r}{\alpha(2L+1)}; \quad Y = \frac{2(2L+1)\alpha}{\gamma}; \quad (6.13)$$

$$N_{L,\sigma} = \frac{n_{L,\sigma}}{2L+1}$$

ein, so wird aus Gl. (6.6)

$$N_{L,\sigma} = \frac{1}{\pi} \arccot Y (N_{L,-\sigma} - X + \frac{1}{2} - N_L). \quad (6.14)$$

Diese der Gl. (5.7) entsprechende Beziehung ist zu vergleichen mit der Gl. (6.7) von ANDERSON. Die Übergangskurve in der X - Y -Ebene, die man aus Gl. (6.14) gewinnt, weicht von der von ANDERSON⁶ in der x - y -Ebene ab. Jedoch besitzen die beiden Kurven einen ähnlichen allgemeinen Verlauf und decken sich im Scheitelpunkt, zu dem $x = 1/2$ und $n_d = 1/2$ gehören.

Die in der Übergangskurve Gl. (5.12) auftretenden Größen k_r , γ und α hängen nach Gl. (5.12a) über Z und L von der Art des Fremdatoms und über k_F von der Art der Matrix ab. Die Abhängigkeit von k_F ergibt sich aus den Ansätzen für die Wechselwirkung Gl. (4.13) und Gl. (4.14), in denen die von k_F abhängige Abschirmkonstante λ auftritt. Ohne Berücksichtigung von Abschirmeffekten hätte man die Coulomb-Wechselwirkung zu verwenden und das in Gl. (4.30) auftretende Potential und die Größen k_r , γ und α wären unabhängig von k_F .

ANDERSON und CLOGSTON verwenden die Coulomb-Wechselwirkung und somit sind die auftretenden Größen, z.B. J und U nach Gl. (6.2) und Gl. (6.9) unabhängig von k_F . Ein Vergleich zwischen den Übergangskurven von CLOGSTON und ANDERSON mit der Übergangskurve dieser Arbeit setzt also voraus, daß man auch in dieser Arbeit die Coulomb-Wechselwirkung verwendet. In diesem Fall werden die Größen k_r , γ und α unabhängig von k_F und es ergeben sich aus allen drei Übergangskurven die gleichen Aussagen. Insbesondere ergibt sich, daß lokalisierte magnetische Momente bevorzugt auftreten, wenn die Fermi-Kante in der Nähe der von k_F unabhängigen Größen E_0 , $E + U/2$ bzw. k_r liegt. Dies entspricht der experimentellen Erfahrung^{11,8}.

Aufgrund der Tatsache, daß sich aus den drei Übergangskurven die gleichen Aussagen ergeben, kann man annehmen, daß die in dieser Arbeit durchgeführten Näherungen denen in den Behandlungen von ANDERSON und CLOGSTON entsprechen.

7. Berücksichtigung der Friedelschen Summenregel

Die Friedelsche Summenregel^{2,10} ist eine selbstkonsistente Bedingung an das Potential des Fremdatoms, die durch die Lösung des Problems befriedigt werden sollte. Von KITTEL¹⁹ wurde darauf hingewiesen, daß die Theorie von ANDERSON nicht automatisch Lösungen ergibt, die die Friedelsche Summenregel erfüllen. CLOGSTON⁹ diskutiert die Möglichkeit der Befriedigung der Friedelschen Summenregel. Sie läßt sich dort durch Anpassung der Größe $V_0 = \langle W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) | V | W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle$ erfüllen. Dadurch würde das Störpotential des Fremdatoms V und die Wannier-Funktion $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ der Matrix von k_F abhängig werden und man sollte erwarten, daß dann auch die in der Übergangskurve auftretenden Größen von k_F abhängen.

Im Formalismus dieser Arbeit zeigt sich, daß die Friedelsche Summenregel in einer reinen Hartree-Fock-Näherung nicht erfüllbar ist. Es müssen Abschirmeffekte berücksichtigt werden, z.B. durch Verwendung einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung.

Die Friedelsche Summenregel gestattet Schlüsse zu ziehen, ohne die explizite Gestalt des Potentials des Fremdatoms zu kennen. In der Gl. (4.30) erhielt

¹⁹ C. KITTEL, ¹⁰, S. 356.

man das Potential Gl. (4.30a) aus dem Ansatz für das Potential des Fremdatoms Gl. (4.13) und dem Ansatz für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen Gl. (4.14). Das Potential $V(r; k_F)$ in Gl. (4.30) kann man nun mit Hilfe der Summenregel eliminieren.

Die Friedelsche Summenregel setzt die Anzahl der durch das Fremdatom zusätzlich eingeführten Elektronen in Beziehung zur Streuphase, die die Anzahl der zusätzlich eingeführten Zustände bestimmt. Sie lautet hier wegen Gl. (4.18)

$$Z = \frac{2L+1}{\pi} \sum_{\sigma} \delta_{L,\sigma}(k_F) = \sum_{\sigma} n_{L,\sigma}. \quad (7.1)$$

Im magnetischen Fall beschränkt sie die Größe des lokalisierten magnetischen Moments. Mit Gl. (5.1) gilt

$$m_{\max} = \left\{ \frac{Z}{2(2L+1)} - Z \text{ für } \begin{matrix} Z \leq 2L+1 \\ Z \geq 2L+1 \end{matrix} \right\}. \quad (7.2)$$

Fremdatome aus der Mitte einer Übergangsreihe ergeben hiernach die größten lokalisierten magnetischen Momente.

Im nichtmagnetischen Fall gilt

$$\delta_{L,\sigma}(k_F) = \delta_L(k_F). \quad (7.3)$$

Aus Gl. (7.1) ergibt sich

$$n_L(Z, k_F) = \frac{2L+1}{\pi} \delta_L(k_F) = \frac{Z}{2} \quad (7.4)$$

und mit Gl. (4.19) folgt hieraus

$$k_r \left(g = \frac{Z}{2}, k_F \right) = k_F + \frac{\gamma}{2} \operatorname{ctg} \frac{\pi Z}{2(2L+1)}. \quad (7.5)$$

Im nichtmagnetischen Fall ist mit Gl. (7.4) das Potential in Gl. (4.30)

$$U(r) = g \cdot V(r; k_F) = \frac{1}{2} Z V(r; k_F). \quad (7.6)$$

Der zugehörige die Summenregel erfüllende Resonanzimpuls hängt nach Gl. (7.5) von der Fermi-Kante ab. Dies ist nur möglich, weil man in den Potentialen Gl. (4.13) und Gl. (4.14) Abschirmeffekte berücksichtigt hat.

Wir wollen nun das Potential in Gl. (4.30) mit Hilfe der Friedelschen Summenregel eliminieren. Dazu betrachten wir jetzt ein etwas allgemeineres Potential in Gl. (4.30), das für $a=b=0$ in das ursprüngliche übergeht.

$$U_{\sigma}(r) = [Z - a n_{L,\sigma} - (1+b) n_{L,-\sigma}] V(r; k_F) \quad (7.7)$$

$$\text{mit} \quad a, b \ll 1. \quad (7.8)$$

Infolge der Näherungen eins bis fünf in Abschnitt 5 ist das Potential in Gl. (4.30) nicht exakt. Durch geeignete Wahl von a, b wäre es den tatsächlichen Verhältnissen etwas besser anzupassen. Für das Potential Gl. (7.7) ergibt sich eine andere Übergangskurve. Wegen Gl. (7.8) gilt weiterhin das Kriterium Gl. (5.10) und man erhält statt Gl. (5.12)

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \frac{\alpha}{\gamma} (2L+1) & \\ & \begin{aligned} > & \text{magn. Zustand} \\ & = \frac{1 + (4/\gamma^2)(k_r - k_F)^2}{1 - a + b} \text{ Übergangspunkt} \\ < & \text{nichtmagn. Zustand.} \end{aligned} \end{aligned} \quad (7.9)$$

Im nichtmagnetischen Fall erhalten wir unter Berücksichtigung von Gl. (7.4) das Potential

$$U(r) = \frac{1}{2} Z (1 - a - b) V(r; k_F) \quad (7.10)$$

Aus Gl. (7.5) ergibt sich der hierzu gehörige Resonanzimpuls

$$\begin{aligned} k_r(g = \frac{1}{2} Z (1 - a - b), k_F) &= k_F \\ &+ \frac{1}{2} \gamma \operatorname{ctg} \frac{\pi g}{(2L+1)(1-a-b)} \end{aligned} \quad (7.11)$$

Hält man γ wieder konstant, so wird

$$\begin{aligned} \alpha(g = \frac{1}{2} Z (1 - a - b), k_F) & \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{\gamma}{(2L+1)(1-a-b)} \left(1 + \operatorname{ctg}^2 \frac{\pi Z}{2(2L+1)} \right). \end{aligned} \quad (7.12)$$

oder

$$\begin{aligned} \alpha(g = \frac{1}{2} Z (1 - a - b), k_F) & \\ &= \frac{\pi}{2} \frac{\gamma}{2L+1} \frac{1 + (4/\gamma^2)(k_r - k_F)^2}{1 - a - b}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Diesen Wert α erhält man unter der Annahme, daß der nichtmagnetische Zustand realisiert sei. Setzt man diesen Wert für α in die Übergangskurve Gl. (7.9) ein, so ergibt sich, daß der nichtmagnetische Zustand für $b < 0$ stabil ist, während er für $b > 0$ sich als instabil erweist. Im letzten Fall ergibt sich ein Widerspruch zu der Annahme, daß der nichtmagnetische Zustand realisiert sei. Es folgt das Kriterium

$$\begin{aligned} > & \text{magn. Zustand} \\ b = 0 & \text{Übergangspunkt} \\ < & \text{nichtmagn. Zustand} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Dieses Kriterium ist unabhängig von a .

Unter Berücksichtigung der Friedelschen Summenregel ergibt sich also, daß das durch Gl. (4.30) beschriebene System sich stets am Übergangspunkt zwischen dem nichtmagnetischen und dem magnetischen Zustand befindet. Dieses Ergebnis widerspricht der experimentellen Erfahrung, daß lokalisierte magnetische Momente bevorzugt im Bereich

um ein gewisses k_F auftreten^{11, 8}. Es ist jedoch klar, daß dieses Ergebnis eine Folge der Näherungen ist, und zwar insbesondere der Näherungen 1 und 5, die sich nicht aus der Schärfe der Resonanz ergeben, und des speziellen Ansatzes für die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung mit von k_F abhängigem λ . Durch diese Näherungen entsteht die Gestalt des

Potentials in Gl. (4.30), das aus einem nur die Parameter $n_{L\sigma}$ enthaltenden Faktor und aus einer nur den Parameter k_F enthaltenden Funktion von r besteht.

Herrn Professor Dr. G. LÜDERS danke ich für die Anregung und die unermüdliche Förderung der Arbeit.

Untersuchungen zur Epitaxie dünner Goldaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden im Ultrahochvakuum *

R. W. ADAM

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1526—1536 [1968]; eingegangen am 27. Juli 1968)

In the present paper the oriented growth of gold on alkali halides, cleaved in ultra high vacuum has been investigated. The dependence of the crystal orientation on the deposition parameters substrate temperature, deposition rate, and the physical properties of the substrate were studied systematically. At suitable substrate temperatures and deposition rates it was possible to obtain epitaxial gold films on KCl, KBr and KJ.

Unter dem Begriff Epitaxie wird das orientierte Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer einkristallinen Unterlage, z. B. durch Aufdampfen im Hochvakuum, verstanden (LASSEN, LASSEN und BRÜCK¹). Bei geeigneter Wahl der Verwachsungspartner und Versuchsbedingungen entstehen oberhalb der sog. Epitaxietemperatur vollständig orientierte Aufdampfschichten. Erzeugt man die einkristalline Unterlage durch Spalten im Ultrahochvakuum, so erhält man überraschenderweise bei Aufdampfschichten von Gold auf NaCl-Unterlagen bis zu den experimentell höchstmöglichen Unterlagetemperaturen überhaupt keine Epitaxie². Eigene Versuche zeigten jedoch, daß bei Verwendung anderer Unterlagen wie z. B. KCl, KBr und KJ eine vollständige Orientierung erreichbar ist³. Diese Ergebnisse konnten inzwischen auch von anderen Autoren bestätigt werden^{4, 5}. Um das Orientierungsverhalten von Aufdampfschichten auf im Ultrahochvakuum gespaltenen Alkalihalogenidflächen zu verstehen, wurde in den folgenden Versuchen das Verhalten von Goldaufdampfschichten systematisch untersucht.

I. Experimenteller Teil

1. Apparatur zur Herstellung der Aufdampfschichten

Die Hauptforderung an die Ultrahochvakuumapparatur ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Kristalle im Vakuum zu spalten und zu bedampfen, bevor sich eine Adsorptionsschicht aus der umgebenden Restgasatmosphäre aufbauen kann. Um Experimentierzeiten in der Größenordnung von etwa 30 Minuten zu gewinnen, muß ein Totaldruck von ca. 10^{-9} Torr während des Versuchsablaufes aufrechterhalten werden.

Für diesen Zweck wurde eine Ganzmetall-Ultrahochvakuumanlage mit den nötigen Versuchseinrichtungen entwickelt, die folgende wesentliche Merkmale aufweist.

Der Enddruck der durch eine Turbo-Molekularpumpe und eine Titansublimationspumpe evakuierten Ultrahochvakuumanlage beträgt $p \leq 2 \cdot 10^{-10}$ Torr und steigt während des Aufdampfprozesses nicht über $p = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr an⁶. Das mit Hilfe eines empfindlichen Restgasanalysators bestimmte Restgas besteht im wesentlichen aus CO_2 , CO und H_2O (vgl. Abb. 1).

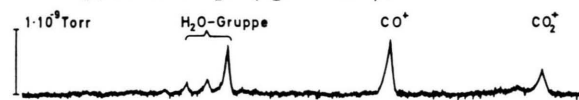


Abb. 1. Typisches Restgasspektrum während des Aufdampfens von Gold auf 400 °C heißes NaCl bei einem Totaldruck von $p = 2 \cdot 10^{-9}$ Torr.

* Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Dissertation an der Universität Hamburg.

¹ H. LASSEN, Phys. Z. **35**, 172 [1934]. — H. LASSEN u. L. BRÜCK, Ann. Phys. Leipzig **22**, 233 [1935].

² S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 881 [1964].

³ R. W. ADAM, Z. Naturforsch. **21 a**, 497 [1966].

⁴ S. INO u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan **22**, 1365 [1967].

⁵ K. M. KUNZ, A. K. GREEN u. E. BAUER, Phys. Status Solidi **18**, 441 [1966].

⁶ R. W. ADAM, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1966.