

## Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **F. Bloch**, zurzeit in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Beim Austauschvorgang der Elektronen im Kristall werden die Eigenfunktionen nullter und Eigenwerte erster Näherung für die Termsysteme hoher Multiplizität bestimmt, wobei die Kopplung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt wird. Sie gestatten, das ferromagnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen zu untersuchen und insbesondere die Frage zu beantworten, unter welchen Bedingungen Ferromagnetismus überhaupt möglich ist. Es zeigt sich, daß dies nur für räumliche Gitter der Fall ist; die Sättigungsmagnetisierung hat dann für tiefe Temperaturen die Form  $M(T) = M(0) [1 - (T/\Theta)^{3/2}]$ .

Die Heisenbergsche Theorie\* erklärt den Ferromagnetismus durch den Austausch der Elektronen im Metallinnern. Dieser kann nämlich, wie bei den Atomen, bewirken, daß die energetisch tiefsten Zustände des Gesamtsystems zu Termsystemen hoher Multiplizität, d. h. solchen mit großem magnetischen Moment gehören und dadurch bei hinreichend tiefen Temperaturen zu der bei den Ferromagneten beobachteten spontanen Magnetisierung Anlaß geben.

Die Bestimmung der Energiewerte verlangt, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen in erster Näherung berücksichtigt, die Lösung einer Säkulargleichung von ungeheurer hohem Grade und kann in Strenge nicht durchgeführt werden. Heisenberg hat daher versucht, aus ihrem sofort angebbaren Mittelwert und mittleren Schwankungsquadrat etwas über die Lage der Energiewerte zu erfahren; in dieser Richtung fortfahrend, könnte man versuchen, durch Berücksichtigung der höheren Schwankungspotenzen seine Resultate zu verschärfen. Das Verfahren scheint aber mühsam und in seiner Konvergenz praktisch unbrauchbar.

Wir haben hier einen anderen Weg eingeschlagen, der gestattet, wenigstens für die Termsysteme hoher Multiplizität die Energieniveaus explizit anzugeben. Wird ein Metall überhaupt ferromagnetisch, so genügt offenbar deren Angabe für tiefe Temperaturen, da sie allein dann eine Rolle spielen. Wir werden also in der Lage sein, einmal zu entscheiden, ob Ferromagnetismus überhaupt eintritt, und ferner, wenn dies der Fall ist, das

---

\* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Verhalten bei tiefen Temperaturen zu verfolgen. In der Nähe des Curiepunktes versagt freilich unser Verfahren, doch gestattet es, seine Lage qualitativ anzugeben; der Unterschied gegenüber der Heisenbergschen Rechnung kommt natürlich besonders bei tiefen Temperaturen zum Vorschein, da hier die feinere Verteilung der Energiewerte wesentlich ist. Insbesondere zeigt deren Berücksichtigung, daß die dort gegebene Bedingung über die Mindestzahl der Nachbarn eines Atoms von den vereinfachenden Annahmen herrührt und bei genauerer Rechnung verlorengeht.

§ 1. Die Eigenfunktionen nullter und Eigenwerte erster Näherung der Termsysteme hoher Multiplizität. An Stelle der früher verwendeten gruppentheoretischen Methoden benutzen wir ein von Slater\* angegebenes Verfahren zur Behandlung des Austauschproblems, dessen Zweckmäßigkeit bei Fragen des Ferromagnetismus wir bereits an anderer Stelle erprobt haben\*\*:

Es besteht darin, daß in den ungestörten Eigenfunktionen von Anfang an neben den Schwerpunktskoordinaten  $x^{***}$  die Spinkoordinate  $\sigma$  eingeführt und das Ausschließungsprinzip berücksichtigt wird, indem man die Eigenfunktionen nullter Näherung antisymmetrisch in sämtlichen Elektronen ansetzt. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, wir hätten  $N$  Elektronen in  $N$  verschiedenen Zellen (stationären Zuständen) der Schwerpunktsbewegung mit den Eigenfunktionen

$$\varphi_f(x) \quad (f = 1, 2, \dots, N).$$

Wegen des Spins ist eine Zellenbesetzung erst dann eindeutig festgelegt, wenn zu jedem stationären Zustand der Schwerpunktsbewegung noch eine Festsetzung über die Spinorientierung getroffen wird. Da die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt wird, gehört dann zu jeder Zelle eine Eigenfunktion der Form

$$\varphi_f(x) \cdot \alpha_j(\sigma) \quad (f = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2),$$

wobei  $\alpha_1$  z. B. bedeuten soll, daß der Spin nach rechts,  $\alpha_2$ , daß er nach links orientiert ist. Eine Zellenbesetzung ist dann bestimmt, wenn alle Schwerpunktszellen  $f_1 \dots f_r$  angegeben werden, zu denen ein nach rechts orientierter Spin gehört; die übrigen  $f_{r+1} \dots f_N$  treten dann mit nach links orientiertem Spin auf, und die zu einer solchen Zellenbesetzung ge-

\* J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

\*\* F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

\*\*\* Hier und im folgenden steht  $x$  für die drei Koordinaten  $x y z$ .

hörige antisymmetrische ungestörte Eigenfunktion erhält man in bekannter Weise durch Bildung der Determinante

$$\psi(f_1 \dots f_r) = \begin{vmatrix} 1, j_1 & \varphi_1(x_1)\alpha_{j_1}(\sigma_1) & \varphi_1(x_2)\alpha_{j_1}(\sigma_2) \cdots & \vdots & \vdots \\ 2, j_2 & \varphi_2(x_1)\alpha_{j_2}(\sigma_1) & \varphi_2(x_2)\alpha_{j_2}(\sigma_2) \cdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f, j_f & \vdots & \vdots & \varphi_f(x_i)\alpha_{j_f}(\sigma_i) & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ N, j_N & \vdots & \vdots & \vdots & \varphi_N(x_N)\alpha_{j_N}(\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Links stehen die zu besetzenden Zellen, oben die verschiedenen Elektronen, und es sind die  $r$  Zahlen  $j_{f_1}, j_{f_2} \dots j_{f_r}$  gleich 1, die übrigen  $j_{f_{r+1}} \dots j_{f_N}$  gleich 2 zu setzen. Das resultierende Spinnmoment hat dann eine nach links weisende Komponente der Größe

$$m \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} [-r + (N - r)], \quad m = n - r, \quad (2)$$

wenn

$$N = 2n \quad (2a)$$

gesetzt wird.

Solange man magnetische Kräfte vernachlässigt, kombinieren nur Zustände mit gleichem  $m$ , d. h. gleichem  $r$ , und man erhält somit den allgemeinsten Ansatz einer antisymmetrischen Eigenfunktion nullter Näherung in der Form

$$\psi(r) = \sum_{f_1 \dots f_r}^N a(f_1 \dots f_r) \psi(f_1 \dots f_r). \quad (3)$$

Zu summieren ist über die  $\binom{N}{r}$  verschiedenen Verteilungen von  $r$  nach rechts orientierten Spins auf die  $N$  Zellen der Schwerpunktsbewegung.

Im folgenden wählen wir für das Metall wie Heisenberg das Heitler-Londonsche Modell, bei dem zunächst jedes Elektron an ein bestimmtes Atom im Gitter gebunden gedacht und in erster Näherung sein Austausch mit den anderen berücksichtigt wird\*. Dabei beschränken wir uns vorerst auf eine lineare Kette; die hier erhaltenen Ergebnisse lassen sich dann ohne weiteres auf den zwei- und dreidimensionalen Fall übertragen.

\* Dies geschieht im Interesse der Übersichtlichkeit. Die hier getroffene Wahl widerspricht nicht der früher (l. c.) hervorgehobenen Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit, sondern stellt nur eine andere Approximation dar; darauf soll in einer folgenden Arbeit näher eingegangen werden.

Als „Schwerpunktszelle  $f$ “ tritt hier einfach der Grundzustand des Valenzelektrons in seiner Bewegung um das im  $f$ -ten Gitterpunkt befindliche Atom auf, und eine Zellenbesetzung ist gegeben, wenn man sich an jedem Gitterpunkt einen nach rechts oder links orientierten Spin befestigt denkt. Die Eigenfunktion  $\varphi_f(x)$  möge demnach die Bewegung in dem Potentialfeld  $V_f(x)$  darstellen, das vom Atomrest im  $f$ -ten Gitterpunkt erzeugt wird. Die potentielle Energie des Gesamtsystems hat dann die Form

$$V = \sum_{i, f=1}^N V_f(x_i) + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} + \sum_{f < g} V_{fg},$$

wo  $r_{ik}$  den Abstand zweier Elektronen und  $V_{fg}$  die gegenseitige potentielle Energie der Atomreste im  $f$ -ten und  $g$ -ten Gitterpunkt bedeutet.

Betrachtet man zunächst nur den Austausch zwischen benachbarten Gitterpunkten (der Austausch zwischen entfernteren Punkten kann später leicht berücksichtigt werden), so enthält die Matrix  $A$  zur Bestimmung der Koeffizienten  $a(f_1 \dots f_r)$  von (3), wie man leicht sieht, außer den Diagonalelementen nur Elemente

$$A_{f_1 \dots f_r, f'_1 \dots f'_r} = J_1,$$

bei denen die Verteilung  $(f'_1 \dots f'_r)$  aus  $(f_1 \dots f_r)$  dadurch hervorgeht, daß ein nach rechts orientierter mit einem danebenliegenden nach links orientierten Spin den Platz wechselt; z. B. gibt es einen Übergang von

$$(1, 2 \dots f \dots) \begin{array}{ccccc} \rightarrow & \rightarrow & \leftarrow & \rightarrow & \leftarrow \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 1 & 2 & 3 & f & N \end{array}$$

nach

$$(1, 3 \dots f \dots) \begin{array}{ccccc} \rightarrow & \leftarrow & \rightarrow & \rightarrow & \leftarrow \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ 1 & 2 & 3 & f & N \end{array}$$

$J_1$  ist das bekannte Heitler-Londonsche Austauschintegral

$$J_1 = \frac{1}{2} \int \varphi_f(x_1) \varphi_{f+1}(x_2) \varphi_f(x_2) \varphi_{f+1}(x_1) \left[ \frac{2e^2}{r_{12}} + V_f(x_1) + V_f(x_2) + V_{f+1}(x_1) + V_{f+1}(x_2) + 2V_{f, f+1} \right] dx_1 dx_2. \quad (4)$$

Die Diagonalglieder lauten

$$A_{f_1 \dots f_r, f_1 \dots f_r} = e - E_0 + (N_1 + N_2) J_1.$$

Dabei ist  $E_0$  die Störungsenergie, die von den Ladungswolken herrührt;  $N_1$  und  $N_2$  geben an, wie oft in der Verteilung  $f_1 \dots f_r$  zwei nach rechts, bzw. nach links orientierte Spins benachbart auftreten, und sind mithin

in den verschiedenen Diagonalelementen verschieden, während  $E_0$  überall denselben Wert hat. Das Säkularproblem läßt sich nun am einfachsten in der Form schreiben

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon a(f_1 \dots f_r) + J_1 \sum_{f'_1 \dots f'_r} [a(f'_1 \dots f'_r) - a(f_1 \dots f_r)] &= 0, \\ f_1 < f_2 < \dots < f_r \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Zu summieren ist über alle Verteilungen  $f'_1 \dots f'_r$ ; die aus  $f_1 \dots f_r$  in der oben angegebenen Weise hervorgehen; wegen der in der Summe vorkommenden Differenzen tritt das Austauschintegral  $J_1$  gerade noch so oft zu den Diagonalgliedern der ursprünglichen Säkulargleichung, als verschieden orientierte Spins benachbart auftreten, d. h.

$$\varepsilon = e - E_0 + NJ_1$$

unterscheidet sich von  $e$  nur durch eine für das Folgende belanglose konstante Energie, da  $N$  die Zahl der überhaupt vorkommenden Atompaaire angibt.

Als Randbedingung wählen wir die übliche periodische Bedingung

$$a(f_1 \dots f_p \dots f_r) = a(f_1 \dots f_p + N \dots f_r) \quad (6)$$

mit der Periode  $N$ , wie sie sich von selbst darbietet, wenn man sich die Kette etwa als geschlossenen Ring vorstellt; die in (5) gegebene Bedingung  $f_1 < f_2 < \dots < f_r$  ist dann nur modulo  $N$  zu verstehen.

Als einfachsten betrachten wir zunächst den Fall höchster Magnetisierung  $m = n$ , d. h. nach (2)  $r = 0$ : Hier reduziert sich das Gleichungssystem (5) auf die einzige Gleichung

$$\varepsilon a = 0,$$

mit der Lösung

$$a = 1, \quad \varepsilon = 0.$$

Streng läßt sich auch noch der Fall lösen:  $m = n - 1$ , d. h.  $r = 1$ . Hier wird aus (5)

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon a(f) + J_1 [a(f - 1) - a(f)] + J_1 [a(f + 1) - a(f)] &= 0, \\ f &= 1, 2 \dots N, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

und dies hat der Randbedingung (6) genügende Lösungen

$$a_k(f) = e^{\frac{2\pi i k f}{N}},$$

wo  $k$  irgendeine ganze Zahl ist. Dann folgt nämlich aus jeder der Gleichungen (7)

$$\varepsilon_k = 2J_1 \left[ 1 - \cos \frac{2\pi k}{N} \right], \quad k = 0, 1 \dots, N - 1.$$

Offenbar gehört zu  $k = 0$  der bereits für  $r = 0$  aufgefundene Energiewert  $\varepsilon = 0$  des Termsystems höchster Multiplizität mit dem Betrag des Impulsmomentes  $s \frac{h}{2\pi} = n \frac{h}{2\pi}$ ; die übrigen  $N - 1$  Energiewerte gehören dann zum Termsystem  $s = n - 1$ .

Wir gehen nun über zu  $r = 2$ . Hier wird aus (5)

$$\begin{aligned} \varepsilon a(f_1, f_2) + J_1 \{ [a(f_1 - 1, f_2) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1 + 1, f_2) - a(f_1, f_2)] \\ + [a(f_1, f_2 - 1) - a(f_1, f_2)] + [a(f_1, f_2 + 1) - a(f_1, f_2)] \} = 0 \end{aligned}$$

für  $f_2 \neq f_1 + 1$ , (8a)

$$\begin{aligned} \varepsilon a(f_1, f_2) + J_1 \{ [a(f_1 - 1, f_2) - a(f_1, f_2)] \\ + [a(f_1, f_2 + 1) - a(f_1, f_2)] \} = 0 \quad \text{für } f_2 = f_1 + 1. \end{aligned} \quad (8b)$$

Dies suchen wir näherungsweise zu lösen, indem wir zunächst von den  $\binom{N}{2}$  Gleichungen die  $N$  Gleichungen (8b) weglassen; (8a) wird nun befriedigt durch

$$a_{k_1, k_2}(f_1, f_2) = c_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + k_2 f_2)} + c_2 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_2 f_1 + k_1 f_2)}$$

mit

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k_1, k_2} = 2 J_1 \left\{ \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_1}{N} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_2}{N} \right) \right\}, \\ k_1, k_2 = 0, 1 \dots N - 1. \end{aligned}$$

$c_1$  und  $c_2$  sind so zu wählen, daß die noch übrig bleibenden Gleichungen (8b) möglichst gut befriedigt werden; man sieht, daß dies für  $k \ll N$ , d. h. für die niedrigen Energien, die bei tiefen Temperaturen die Hauptrolle spielen, geleistet wird durch  $c_1 = c_2$ .

Das hier geschilderte Verfahren läßt sich nun verallgemeinern für ein beliebiges  $r \ll N$ : Man befriedigt zunächst die überwiegende Zahl der Gleichungen (5), bei denen in der Verteilung  $(f_1 \dots f_r)$  die Zahl der benachbart auftretenden, nach rechts orientierten Spins  $\ll r$  ist, sehr angenähert durch den Ansatz

$$\begin{aligned} a_{k_1 \dots k_r}(f_1 \dots f_r) = c_1 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + \dots + k_r f_r)} \\ + c_2 \cdot e^{\frac{2\pi i}{N}(k_2 f_1 + \dots + k_r f_r)} + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

wobei über alle Permutationen der  $k_1 \dots k_r$  zu summieren ist, mit

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_j}{N} \right), \quad k_1 \dots k_j \dots k_r = 0, 1 \dots N - 1. \quad (10)$$

Den Fehler, den man begangen hat, indem man die berücksichtigten Gleichungen nicht streng und eine vergleichsweise kleine Zahl von Gleichungen überhaupt nicht befriedigt hat, macht man dann für kleine Werte der  $k_j$  möglichst klein durch die Wahl  $c_1 = c_2 = \dots^*$ . Es ist für das Folgende wichtig, zu bemerken, daß man auf diese Weise immer wieder den selben stationären Zustand erhält, wenn man die Zahlen  $k_1 \dots k_j \dots k_r$  vertauscht.

Die Brauchbarkeit der Energieniveaus (10) erscheint zunächst fraglich, da man durch die verschiedene Wahl der Zahlen  $k_j$

$$\frac{(N+r-1)!}{(N-1)!r!}$$

statt der zu erwartenden

$$\frac{N!}{(N-r)!r!}$$

Energieniveaus, d. h. (asymptotisch für große  $r$  und  $N$ ) etwa  $e^{\frac{r^2}{N}}$  mal zuviel erhält; nur für den physikalisch uninteressanten Fall  $r \ll \sqrt{N}$  erhält man angenähert die richtige Zahl. Indessen werden wir später bei der Berechnung der Zustandssumme sehen, daß für tiefe Temperaturen von den Energieniveaus nur eine Anzahl von der richtigen Größenordnung  $\binom{N}{r}$  eine Rolle spielen, und zwar gerade von den tiefst liegenden, für die unsere Methode sicher brauchbar ist. In der Tat wird auch in den Endformeln die Magnetisierung proportional der Gesamtzahl  $N$ , was sicher nicht der Fall wäre, wenn der obige Umstand eine wesentliche Rolle spielen würde.

Die Verallgemeinerung der hier geschilderten Methode für mehrere Dimensionen und für den Fall, daß auch mit entfernten Atomen Austausch stattfindet, liegt auf der Hand. Wir behandeln die folgenden einfachsten Fälle:

a) Quadratisches Flächengitter. Die Gitterpunkte haben hier die Koordinaten  $x = f \cdot a$ ,  $y = g \cdot a$ , wenn  $a$  die Gitterkonstante,  $f$  und  $g$  ganze Zahlen sind. Verlangen wir, daß sich die Eigenfunktionen nach  $G$  Gitterpunkten in der  $x$ - und  $y$ -Richtung periodisch wiederholen, so gilt analog wie bei der linearen Kette

$$a_{k_1 \dots k_r}(\bar{f}_1 \dots \bar{f}_r) = e^{\frac{2\pi i}{G} (k_1 \bar{f}_1 + k_2 \bar{f}_2 + \dots + k_r \bar{f}_r)} + e^{\frac{2\pi i}{G} (k_2 \bar{f}_1 + \dots + k_r \bar{f}_r)} + \dots, \quad (11)$$

\* Gleichzeitig und unabhängig hat J. C. Slater die Energieausdrücke (10) für die Termsysteme hoher Multiplizität hergeleitet, ohne jedoch auf ihre genauere Diskussion für das Problem des Ferromagnetismus einzugehen.

wobei unter den  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{f}$  Vektoren mit zwei ganzzahligen Komponenten zu verstehen sind. Die Periodengröße  $G$  ist hier nicht mehr gleich der Zahl  $N$  der Atome oder Elektronen; vielmehr gilt hier  $N = G^2$ . Betrachtet man nur den Austausch zwischen Atomen im Abstand  $a$ , und hat der Vektor  $\mathbf{f}_j$  die Komponenten  $k_j$  und  $l_j$ , so erhält man analog (10) für die Energie

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G} \right). \quad (12)$$

b) Hexagonales Flächengitter. Dieses wird aufgespannt durch zwei Gittervektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  der Länge  $a$ , die einen Winkel von  $120^\circ$  miteinander bilden. Verlangt man Periodizität mit den Vektoren  $G\mathbf{a}$  und  $G\mathbf{b}$ , so gilt wieder (11) für den Koeffizienten der Verteilung, bei der die  $r$  nach rechts orientierten Spins an den Gitterpunkten  $f_j \mathbf{a} + g_j \mathbf{b}$ ;  $j = 1, 2, \dots, r$  sitzen;  $f_j$  und  $g_j$  sind dabei die Komponenten des Vektors  $\mathbf{f}_j$ . Betrachtet man auch hier den Austausch von Atomen im Abstand  $a$ , so hat man zu berücksichtigen, daß es zu jedem Atom sechs solche gibt, die man durch Vorwärtssrücken um die Vektoren  $\pm \mathbf{a}$ ,  $\pm \mathbf{b}$ ,  $\pm (\mathbf{a} + \mathbf{b})$  erreicht. Dementsprechend erhält man für die Energie statt (12)

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi (k_j + l_j)}{G} \right). \quad (13)$$

c) Einfach-kubisches Gitter. Auch hier gilt wieder Formel (11), wenn  $\mathbf{f}_j$  und  $\mathbf{f}_j$  Vektoren mit ganzzahligen Komponenten  $k_j$ ,  $l_j$ ,  $m_j$  bzw.  $f_j$ ,  $g_j$ ,  $h_j$  bedeuten und in den drei Achsenrichtungen die Perioden  $G\mathbf{a}$  gefordert werden, so daß  $N = G^3$ . Für die Energie gilt

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_r} = 2 J_1 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi m_j}{G} \right). \quad (14)$$

d) Kubisch innen-zentriertes Gitter. Dieses wird aufgespannt durch die Gittervektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mit den kartesischen Komponenten  $(a, 0, 0)$ ;  $(0, a, 0)$ ;  $(-a/2, -a/2, -a/2)$ . Dann gilt wieder (11), wobei der Vektor  $\mathbf{f}_j$  angibt, daß sich am Gitterpunkt  $f_j \mathbf{a} + g_j \mathbf{b} + h_j \mathbf{c}$  einer der  $r$  nach rechts orientierten Spins befindet.

Bei der Berechnung der Energie wollen wir annehmen, daß jedes Atom sein Elektron mit den 14 Atomen austauscht, zu denen man durch Vorwärtssrücken um die Vektoren

$\pm \mathbf{c}$ ,  $\pm (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ ,  $\pm (\mathbf{b} + \mathbf{c})$ ,  $\pm (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$ ;  $\pm \mathbf{a}$ ,  $\pm \mathbf{b}$ ,  $\pm (\mathbf{a} + \mathbf{b} + 2\mathbf{c})$  gelangt.

Zu den ersten acht in Richtung der Körperdiagonalen möge das Austauschintegral  $J_1$ , zu den folgenden sechs in Richtung der Würfelkanten



das im allgemeinen numerisch nicht viel kleinere Austauschintegral  $J_2$  gehören. Der Austausch mit weiter entfernten werde vernachlässigt. Die Energie lautet dann

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k_1 \dots k_r} = & 2J_1 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi m_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi (k_j + m_j)}{G} \right) \\ & + \left( 1 - \cos \frac{2\pi (l_j + m_j)}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi (k_j + l_j + m_j)}{G} \right) \\ & + 2J_2 \sum_{j=1}^r \left( 1 - \cos \frac{2\pi k_j}{G} \right) + \left( 1 - \cos \frac{2\pi l_j}{G} \right) \\ & + \left( 1 - \cos \frac{2\pi (k_j + l_j + 2m_j)}{G} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

§ 2. Zustandssumme und mittleres magnetisches Moment. Die Energieformeln (10), (12), (13), (14), (15) lassen sich auf folgende Weise einheitlich schreiben: Man nummeriere in irgendeiner Reihenfolge die  $N$  Punkte, nach denen der ein-, zwei- oder dreidimensionale Vektor  $\mathbf{k}$  weisen kann, so daß zu jedem Vektor  $\mathbf{k}_j$  eine bestimmte Zahl  $k_j$  zwischen 1 und  $N$  gehört. Dann gilt allgemein für einen stationären Zustand der oben betrachteten Art

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \sum_{j=1}^r \varepsilon_{k_j}, \quad (16)$$

wobei die  $\varepsilon_{k_j}$  durch die Art der Numerierung und die obigen Formeln gegeben sind.

Nach dem in § 1 Gesagten gehören alle Zahlenanordnungen  $(k_1 \dots k_j \dots k_r)$ , die auseinander durch Vertauschung der  $k_j$  entstehen, zu demselben stationären Zustand und sind also nur mit dem statistischen Gewicht 1 zu zählen. Der Sachverhalt ist derselbe, wie er von der Statistik eines Einstein-Bose-Gases her bekannt ist; wie dort kann man einen stationären Zustand eindeutig festlegen durch  $N$  Zahlen  $n_p$  ( $p = 1, 2, \dots, N$ ), die angeben, wie viele der Zahlen  $k_1 \dots k_r$  gleich  $p$  sind. Dabei muß gelten

$$\sum_{p=1}^N n_p = r, \quad (17)$$

und aus (16) wird

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \varepsilon_{(n_1 \dots n_p \dots n_N)} = \varepsilon_{(n_p)} = \sum_{p=1}^N n_p \varepsilon_p. \quad (18)$$

Besteht ein äußeres nach links weisendes Magnetfeld der Stärke  $H$ , so tritt zu (18) noch die Zusatzenergie

$$- 2 m H \mu,$$

wo  $\mu$  das Bohrsche Magneton bedeutet, d. h. nach (2) wird die Energie

$$\varepsilon_{(n_p)} = -2(n-r)H\mu + \sum_{p=1}^N n_p \varepsilon_p \quad (19)$$

oder wegen der Nebenbedingung (17) und (2a)

$$\varepsilon_{(n_p)} = -NH\mu + \sum_{p=1}^N n_p (\varepsilon_p + 2H\mu). \quad (19a)$$

Die Zustandssumme lautet nun

$$S = \sum_{r=0}^N \sum_{n_1, \dots, n_p, \dots, n_N=0}^r e^{-\frac{1}{kT} \left\{ -NH\mu + \sum_{p=1}^N n_p (\varepsilon_p + 2H\mu) \right\}}$$

In der zweiten Summe müssen die  $n_p$  der Nebenbedingung (17) genügen. Man befreit sich von jeglicher Nebenbedingung, wenn man in der ersten Summe die obere Grenze  $N$  durch  $\infty$  ersetzt; dies ist gestattet, weil für tiefe Temperaturen die Zustandssumme rasch konvergiert, so daß ohnehin nur Zustände mit kleinem  $r$ , d. h. hoher Magnetisierung eine Rolle spielen. Läßt man nun das erste Summenzeichen von  $S$  weg, so ist über die verschiedenen  $n_p$  unabhängig von 0 bis  $\infty$  zu summieren, d. h. es wird

$$S = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \sum_{n_1 \dots n_N=0}^{\infty} \prod_{p=1}^N e^{-\frac{n_p}{kT} (\varepsilon_p + 2H\mu)} = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \prod_{p=1}^N \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{-\frac{n_p}{kT} (\varepsilon_p + 2H\mu)}.$$

Wenn nun

$$\varepsilon_p > 0, \quad (20)$$

so konvergiert  $\sum_{n_p}$ , und man erhält

$$S = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \cdot \prod_{p=1}^N \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_p + H\mu}{kT}}}. \quad (21)$$

Man sieht nun, weshalb das in § 1 geäußerte Bedenken über die viel zu große Zahl der Energieniveaus (10) unbegründet ist; hätte man nämlich für die  $n_p$  nur die Werte 0 und 1 zugelassen, so würde man in (20) unter dem Produktzeichen für tiefe Temperaturen im wesentlichen dasselbe erhalten; dann hätte man aber für gegebenes  $r = \sum_{p=1}^N n_p$  gerade die richtige Anzahl  $\binom{N}{r}$  an Energieniveaus beibehalten. Einen Unterschied bekäme man erst für  $H = 0$ , und zwar nur für die kleinsten Werte  $\varepsilon_p$ , aber da gerade für diese die Formel (10) besonders brauchbar wird, ist der Ausdruck (21) der Zustandssumme für tiefe Temperaturen gerechtfertigt.

Das mittlere (nach links gerichtete) magnetische Moment  $\overline{M}$  folgt nun in bekannter Weise aus

$$\overline{M} = kT \frac{\partial \lg S}{\partial H} = N\mu - \mu \sum_{p=1}^N \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p + H\mu}{kT}} - 1}. \quad (22)$$

Diese allgemeine Formel diskutieren wir nun für die verschiedenen Gittertypen:

Für die lineare Kette gilt nach (10)

$$\varepsilon_p = 2J_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi p}{N}\right).$$

Zunächst folgt aus (20) wie bei Heisenberg

$$J_1 > 0,$$

d.h. das Austauschintegral muß positiv sein. Aber auch dann wird, wie wir sehen werden, die lineare Kette nicht ferromagnetisch; es ist nämlich

$$\overline{M} = N\mu - \mu \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{e^{\frac{2J_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi p}{N}\right) + H\mu}{kT}} - 1}.$$

Wenn

$$\beta = \frac{J_1}{kT} \gg 1, \quad (23)$$

so kann man

$$1 - \cos \frac{2\pi p}{N} \quad \text{durch} \quad \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi p}{N}\right)^2 = \frac{1}{2} \xi^2$$

ersetzen. Geht man ferner von der Summe zum Integral über, so wird mit

$$\alpha = \frac{H\mu}{kT}$$

$$\overline{M} = N\mu - \mu \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{e^{\beta \xi^2 + \alpha} - 1} \cong N\mu \left[ 1 - \frac{1}{2\pi \sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} \frac{du}{\sqrt{u} (e^u + \alpha - 1)} \right].$$

Läßt man das äußere Feld, d. h.  $\alpha$  gegen Null gehen, so nähert sich  $\overline{M}$  nicht einem endlichen Grenzwert, wie man es bei ferromagnetischem Verhalten verlangen müßte, sondern nimmt bei uns sogar bis  $-\infty$  ab, da schließlich das Integral divergiert. In Wirklichkeit nähert es sich natürlich dem Werte Null, den aber unsere Methode, die nur für starke Magnetisierung gültig ist, nicht zu behandeln gestattet.

Setzt man  $2\pi k/G = \xi$ ,  $2\pi l/G = \eta$ , so folgt ganz analog für das quadratische und hexagonale Flächengitter nach (12) und (13)

$$\overline{M}_a = N\mu - \mu \left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{e^{\beta(\xi^2 + \eta^2) + \alpha} - 1} \quad (24)$$

bzw.

$$\overline{M}_b = N\mu - \mu \left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{e^{\beta(\xi^2 + \eta^2 + (\xi + \eta)^2) + \alpha} - 1}. \quad (24a)$$

Führt man in (24)  $\beta(\xi^2 + \eta^2) = u$  als neue Variable ein, so wird für  $\beta \gg 1$ , da  $N = G^2$ :

$$\overline{M}_a \cong N\mu \left[ 1 - \frac{1}{2\pi\beta} \int_0^\infty \frac{du}{e^u + \alpha - 1} \right]. \quad (25)$$

Auch hier divergiert das Integral für  $\alpha = 0$ , so daß aus demselben Grunde wie bei der linearen Kette kein Ferromagnetismus eintritt.

Trotz der größeren Zahl der zu einem Atom gehörigen Nachbarn zeigt aber auch das hexagonale, wie überhaupt jedes Flächengitter, keinen Ferromagnetismus; setzt man nämlich

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{6}} + \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad \eta = \frac{x}{\sqrt{6}} - \frac{y}{\sqrt{2}}, \quad \beta(x^2 + y^2) = u,$$

so folgt aus (24a)

$$\overline{M}_b \cong N\mu \left[ 1 - \frac{1}{2\pi\beta} \frac{\sqrt{3}}{3} \int_0^\infty \frac{du}{e^u + \alpha - 1} \right]. \quad (25a)$$

Das magnetische Moment ist zwar bei gleichem  $\alpha$  wegen des Faktors  $\sqrt{3}/3 < 1$  größer als beim quadratischen Flächengitter, aber das Verhalten für  $\alpha \rightarrow 0$  bleibt dasselbe.

Anders liegen die Verhältnisse erst beim räumlichen Modell; aus (14) folgt z. B. für das einfach-kubische Gitter mit

$$\frac{2\pi k}{G} = \xi, \quad \frac{2\pi l}{G} = \eta, \quad \frac{2\pi m}{G} = \zeta, \quad \beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = u$$

und denselben vereinfachenden Zunahmen wie oben

$$\begin{aligned} \overline{M}_c(\alpha) &= N\mu - \mu \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \alpha} - 1} \\ &\cong N\mu \left[ 1 - \frac{1}{4\pi^2\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^u + \alpha - 1} \right]. \end{aligned}$$

Hier nähert sich offenbar für  $\alpha \rightarrow 0$   $\bar{M}_c$  dem endlichen Wert

$$\bar{M}_c(0) = N\mu \left[ 1 - \gamma \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \right], \quad (26)$$

wobei

$$\gamma = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^u - 1} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(4\pi n)^{3/2}}, \quad \Theta = \frac{J_1}{k}$$

gesetzt ist. Die Zahl der Nachbarn ist wie beim hexagonalen Flächengitter sechs, und dennoch tritt hier Ferromagnetismus ein, dort aber nicht. Man sieht also, daß nicht nur die Zahl der Nachbaratome, sondern auch ihre Anordnung eine Rolle spielt.

Schließlich läßt sich noch das kubisch innenzen trierte Gitter ganz ähnlich wie das einfach-kubische behandeln. Führt man in (15)

$$\xi = \frac{2\pi k}{G}, \quad \eta = \frac{2\pi l}{G}, \quad \zeta = \frac{2\pi m}{G}$$

und statt  $\xi$  die neue Variable  $z = \xi + \eta + 2\zeta$  ein, ferner

$$\beta_1 = \frac{J_1}{kT}, \quad \beta_2 = \frac{J_2}{kT}, \quad u = (\beta_1 + \beta_2)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

so wird für  $\beta_1 \gg 1$ ,  $\beta_2 \gg 1$

$$\bar{M}_d(\alpha) = N\mu \left[ 1 - \frac{1}{4\pi^2(\beta_1 + \beta_2)^{3/2}} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^{u+\alpha} - 1} \right]$$

und für  $\alpha \rightarrow 0$

$$\bar{M}_d(0) = N\mu \left[ 1 - \frac{\gamma}{2} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \right], \quad (27)$$

wobei nun  $\Theta = \frac{J_1 + J_2}{k}$  gesetzt ist.

Für wachsende Temperaturen nimmt die so berechnete Sättigungsmagnetisierung, wie zu erwarten war, ab; den Curiepunkt, wo sie den Wert Null erreicht, gestatten die Formeln (26), (27) nicht exakt zu berechnen, da unsere Methode für diesen Fall versagt; offenbar bestimmen sie aber seine Lage angenähert durch

$$T_C \sim \Theta,$$

was, wie bei Heisenberg, bei plausiblen Annahmen über die Größe der Austauschenergien zu der beobachteten Größenordnung der Curiepunkte führt.

Dagegen sind unsere Formeln brauchbar für den Verlauf der Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen; zum Vergleich geben wir an, was nach der Weiss'schen Theorie folgt, wenn man als Gesetz für das paramagnetische Verhalten annimmt

- a) die Langevinsche Funktion  $\text{Ctg } \alpha - 1/\alpha$ :

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - \frac{T}{\Theta};$$

- b) die Funktion  $\text{Tg } \alpha$ :

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - 2 \cdot e^{-\frac{\Theta}{T}};$$

- c) wir hätten zu wählen:

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_0} \sim 1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}.$$

$\Theta$  ist in allen drei Fällen eine Temperatur von der Größenordnung des Curiepunktes,  $\overline{M}_0$  die Sättigungsmagnetisierung am absoluten Nullpunkt. Aus den experimentellen Daten\* läßt sich wohl der Fall a ausschließen, im übrigen aber vorläufig keine eindeutige Darstellung entnehmen. Seinem allgemeinen Charakter nach scheint das  $T^{3/2}$ -Gesetz jedenfalls den Beobachtungen zu entsprechen\*\*.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. Kramers herzlich für die freundliche Aufnahme danken, die ich bei ihm gefunden habe, sowie für sein stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit; ebenso danke ich dem Lorentzfonds für die Möglichkeit, in Holland zu arbeiten.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijks-Universiteit, 28. Jan. 1930.

\* Vgl. z. B. P. Debye, Handb. d. Radiologie 6, 597.

\*\* P. Debye, Ann. d. Phys. 81, 1154, 1926, hat darauf hingewiesen, daß die Langevinsche Funktion das paramagnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen nicht richtig wiedergeben kann, da sie zu einer Verletzung des Nernst'schen Wärmesatzes führen würde. Dagegen überzeugt man sich leicht, daß in den beiden Fällen b und c die Entropie für tiefe Temperaturen endlich bleibt und der Nernst'sche Satz erfüllt ist. Auf diesen Umstand hat mich Herr Prof. Debye freundlicherweise aufmerksam gemacht.