

Über die Magnetonenzahlen ferromagnetischer Stoffe

D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Leipzig

eingereicht von

Alfred Wolf

Leipzig, April 1931

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1 9 3 1

Angenommen von der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät auf Grund der
Gutachten der Herren Heisenberg und Debye.

Leipzig, den 11. Juni 1931.

Golf
d. Z. Dekan
der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung der Philosophischen Fakultät.

ISBN 978-3-662-42809-2

ISBN 978-3-662-43091-0 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-43091-0

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für Physik“, Band 70, Heft 7/8.

Einleitung. Die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Elemente Eisen und Nickel wurde von Weiß und Forrer¹⁾ bei tiefen Temperaturen gemessen und auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert. Da sie die Messung bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt haben, bei der die Sättigung nur um einige Promille von der des absoluten Nullpunktes verschieden ist, so ist es ziemlich sicher, daß die extrapolierten Werte sich von den wahren Werten nur um sehr wenig unterscheiden. Bei *Kobalt* sind die Messungen zwar weniger exakt, doch ist auch hier an ihrer Richtigkeit nicht zu zweifeln. Nach Angaben von Weiss²⁾ beträgt nun die Sättigungsmagnetisierung von Eisen, Kobalt und Nickel bzw. 11, 9 und 3 Weissssche Magnetonen³⁾. Wären nun alle Atome im Gitter in demselben Zustand⁴⁾, so hätten sie auch alle dieselbe Multiplizität, und die Sättigungsmagnetisierung würde dann beim absoluten Nullpunkt ein ganzes Vielfaches des Bohrschen Magnetons, also ungefähr auch ein ganzes Vielfaches von 5 Weisssschen Magnetonen sein. Besonders auffallend ist die Abweichung von diesem Verhalten bei Nickel. Die erste

¹⁾ P. Weiss u. R. Forrer, Ann. d. Phys. **12**, 279, 1929.

²⁾ P. Weiss, Solvay Kongress 1930. Alle numerischen Werte — mit Ausnahme der Sättigungsmagnetisierung von Kobalt — sind diesem Bericht entnommen. Die Sättigungsmagnetisierung von Kobalt ist nach Messungen von S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **17**, 7, 1928 berechnet worden.

³⁾ Das Weissssche Magneton wird hier als eine zweckmäßige empirische Einheit eingeführt, da die experimentellen Arbeiten sich meist auf diese Einheit beziehen. Sie beträgt 1125,6 abs. Einh. pro Gramm Atom. Das Bohrsche Magneton ist gleich 4,97 Weissssche Einheiten.

⁴⁾ W. Heisenberg, Sommerfeld-Festschrift.

Frage, die in dieser Arbeit untersucht werden soll, ist, wie solche Werte zustande kommen können. Dazu wird es nötig sein, die Annahme fallen zu lassen, daß sich alle Atome des Gitters im selben Zustand befinden. Das zweite Problem, das behandelt werden soll, ist die Erklärung der Magnetonzahl der ferromagnetischen Elemente oberhalb des Curiepunktes, die sich bekanntlich¹⁾ aus der Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur berechnen läßt. Diese Zahl beträgt nach Weiss für Fe, Co, Ni bzw. 16, 15, 8 Magnetonen. Auch wenn alle Atome im Gitter in demselben Zustand wären, würde, wie wir später nachrechnen, nach der Theorie ein Unterschied in der Magnetonzahl unterhalb und oberhalb des Curiepunktes vorhanden sein. Das Verhältnis dieser beiden

Magnetonzahlen beträgt nämlich in diesem Falle $\sqrt{\frac{j+1}{j}}$, wo j die Impulsquantenzahl eines Atoms bedeutet. Doch ist das experimentell ermittelte Verhältnis bei Nickel so groß, daß man es durch vernünftige Werte von j nicht erklären kann, solange nur eine Sorte von Atomen im Gitter vorhanden ist.

Im folgenden wird zuerst gezeigt, wie man anschaulich das Vorkommen von Atomen in verschiedenen Zuständen im Gitter erklären kann (§ 1), was nachher durch eine Rechnung bestätigt wird, in der zunächst die Austauschkräfte nicht berücksichtigt werden (§ 2). Dann wird der Einfluß der Austauschkräfte besprochen (§ 3 und 4), und schließlich im letzten Teil der Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse im einzelnen vom Standpunkt der Theorie aus diskutiert (§ 5).

§ 1. Modellmäßige Grundlagen. Die Grundlage der folgenden Untersuchung ist die Behauptung, daß schon die elektrostatische Wechselwirkung von Atomen genügt, um zu erklären, daß nicht alle Atome sich im selben Zustand befinden. Dies soll gleich an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Es soll ein isoliertes Atom im Grundzustand den „Durchmesser“²⁾ d_1

1) Oberhalb des Curiepunktes kann die Suszeptibilität pro Gramm Atom durch die Gleichung $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ dargestellt werden, wo T die absolute Temperatur ist und θ ungefähr gleich der Temperatur des ferromagnetischen Curiepunktes. C ist eine Konstante, die empirisch bestimmt wird. Die Anzahl Weisscher Magnetonen oberhalb des Curiepunktes wird durch die Gleichung

$$n = \frac{\sqrt{3RC}}{1125 \cdot 6}$$

definiert, wo R die Gaskonstante bedeutet.

2) Der „Durchmesser“ soll etwa dem doppelten Halbwertsradius der Elektronendichte entsprechen.

haben. Ferner soll das Atom angeregte Zustände haben mit einem kleineren Durchmesser d_2 . Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie mit den Nachbaratomen wird dann im Grundzustand größer sein als in einem angeregten Zustand mit kleinerem Durchmesser. Je nach der Größe der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand, können nun die folgenden Fälle vorkommen:

a) Energiedifferenz sehr groß gegen die elektrostatische Wechselwirkung der Nachbarn. Dann werden im energetisch tiefsten Zustand des Gitters offenbar nur Atome im Grundzustand vorkommen.

b) Energiedifferenz sehr klein gegen die Wechselwirkung der Nachbarn. Das Gitter ist aus Atomen im angeregten Zustand aufgebaut.

c) Energiedifferenz von der gleichen Größenordnung wie die elektrostatische Wechselwirkung. Es kann dann vorkommen, daß ein Teil der Atome im angeregten Zustand ist, der andere Teil aber noch im Grundzustand bleibt.

Bei einer linearen Kette z. B. ist es einleuchtend, daß, wenn nur die Wechselwirkung von Nachbarn berücksichtigt wird, sich im Falle c) etwa ein Zustand einstellen kann, bei dem jedes zweite Atom sich im angeregten Zustand befindet. Fig. 1 zeigt schematisch die Verhältnisse für verschiedene Werte von Energiedifferenzen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand. [Die Energiedifferenzen entsprechen den oben unter a), b), c) behandelten Fällen.]

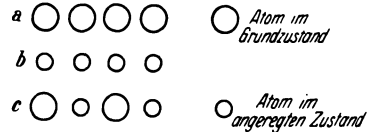


Fig. 1.

Der angeregte Zustand der Atome kann nun eine andere Multiplizität haben als der Grundzustand, und es ist ohne weiteres klar, daß die Sättigungsmagnetisierung pro Atom beim absoluten Nullpunkt nicht ganze Bohrsche Magnetonen zu betragen braucht, wenn der Fall c) realisiert ist. Nach einem solchen Verfahren kann man im Prinzip eine jede Magnetonenzahl zwischen gewissen Grenzen¹⁾ erklären. Eine Probe für die Richtigkeit der Annahmen erhält man dann aus der Suszeptibilität des Metalls oberhalb des Curiepunktes.

§ 2. *Durchrechnung des Modells bei Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte.* Während die strenge Berechnung der Magnetonenzahl eines Metalls eine Kenntnis der Lösungen der Schrödingergleichung für

¹⁾ Diese Grenzen sind durch die höchste und tiefste Multiplizität bestimmt, die bei tieferen Termen des Atoms vorkommt.

das Gitter erfordern würde und somit praktisch nicht durchführbar ist, kann man wenigstens zeigen, daß ein Modell des Gitters, wo die Atome sich in verschiedenen Zuständen befinden, durchaus möglich ist, und formal Bedingungen angeben, unter denen dieses Verhalten auftritt. Selbstverständlich wird für die mathematische Behandlung ein sehr einfaches Modell zugrunde gelegt.

Wir betrachten das folgende Problem. Gegeben sei eine lineare Kette von Atomen (Abstand a). Die normierten Eigenfunktionen von zwei tiefen Termen der isolierten Atome seien φ und χ , die der Energie e_1 und e_2 entsprechen sollen. Ferner sollen die Energiedifferenzen von anderen angeregten Zuständen groß sein gegen die elektrostatische Wechselwirkung der Nachbaratome, so daß sie also in der Rechnung nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Wir nehmen für die Kette das Heitler-Londonsche Modell und vernachlässigen zunächst den Austausch von Elektronen. Die Eigenfunktion der Kette ist also gegeben durch

$$\psi = \prod_k \psi_k,$$

wo

$$\psi_k = a_k \varphi_k + b_k \chi_k$$

mit

$$\varphi_{k+1}(x) = \varphi_k(x+a), \quad \chi_{k+1}(x) = \chi_k(x+a).$$

Wir suchen die Konstanten a_k , b_k so zu bestimmen, daß die Funktion ψ eine möglichst gute Näherung der Lösung der Schrödingerschen Gleichung für die Kette wird, wenn man nur den Einfluß benachbarter Atome aufeinander berücksichtigt. Dies kann erreicht werden durch Einsetzen von ψ in das Variationsproblem. Da aber der Austausch der Elektronen vernachlässigt wird, ist dieses Variationsproblem äquivalent mit der Hartree'schen Methode und die Gleichungen, denen die ψ_k genügen müssen, sind:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_k(x_k) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_k - eV_k) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \psi_k(x_k) \left[-eV_{k-1} - e^2 \int \frac{\psi_{k-1}^2(x_{k-1}) d\tau_{k-1}}{r_{k,k-1}} \right. \\ \left. - eV_{k+1} - e^2 \int \frac{\psi_{k+1}^2(x_{k+1}) d\tau_{k+1}}{r_{k,k+1}} \right] = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

In diesen Gleichungen bedeutet V_k das Potential des k -ten Ions und x_k ist die Abkürzung für die Koordinaten aller Elektronen, die in der Funktion ψ_k vorkommen. Die Gesamtenergie des Gitters ist gegeben durch

$$E = \sum_k E_k.$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein

$$\begin{aligned} \int V_{k+1} \varphi_k^2(x_k) d\tau_k &= \int V_{k-1} \varphi_k^2(x_k) d\tau_k = I_1, \\ \int V_{k+1} \chi_k^2(x_k) d\tau_k &= \int V_{k-1} \chi_k^2(x_k) d\tau_k = I_2, \\ \int V_{k+1} \varphi_k(x_k) \chi_k(x_k) d\tau_k &= \int V_{k-1} \varphi_k(x_k) \chi_k(x_k) d\tau_k = I_3, \\ \int \frac{\varphi_k^2(x_k) \varphi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} &= A_1, \quad \int \frac{\chi_k^2(x_k) \chi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} = A_2, \\ \int \frac{\varphi_k^2(x_k) \chi_{k+1}^2(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} &= \int \frac{\varphi_k^2(x_k) \chi_{k-1}^2(x_{k-1})}{r_{k,k-1}} d\tau_k d\tau_{k-1} = A_2, \\ \int \frac{\varphi_k(x_k) \chi_k(x_k) \varphi_{k+1}(x_{k+1}) \chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} &= A_4, \\ \int \frac{\varphi_k^2(x_k) \varphi_{k+1}(x_{k+1}) \chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} &= A_5, \\ \int \frac{\chi_k^2(x_k) \varphi_{k+1}(x_{k+1}) \chi_{k+1}(x_{k+1})}{r_{k,k+1}} d\tau_k d\tau_{k+1} &= A_6. \end{aligned}$$

Wir setzen in die Gleichungen (1) den Ausdruck $\psi_k = a_k \varphi_k + b_k \chi_k$ ein, multiplizieren mit φ_k bzw. χ_k und integrieren über den ganzen Raum. Wir bekommen dann ein System von nichtlinearen Gleichungen für a_k, b_k

$$(E_k - e_1) a_k + S_1 = 0 \quad (E_k - e_2) b_k + S_2 = 0 \quad (2)$$

mit

$$\begin{aligned} S_1 &= a_k [-2 I_1 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_1 - 2(a_{k+1} b_{k+1} + a_{k-1} b_{k-1}) A_5 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_2] \\ &\quad + b_k [-2 I_3 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_5 - 2(a_{k+1} b_{k+1} + a_{k-1} b_{k-1}) A_4 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_6], \\ S_2 &= a_k [-2 I_3 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_5 - 2(a_{k+1} b_{k+1} + a_{k-1} b_{k-1}) A_4 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_6] \\ &\quad + b_k [-2 I_2 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_2 - 2(a_{k+1} b_{k+1} + a_{k-1} b_{k-1}) A_6 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_3]. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen spezialisieren wir auf den Fall, wo die Funktionen φ und χ einer anderen Multiplizität entsprechen. In diesem Falle sind nämlich die Integrale I_3, A_4, A_5, A_6 gleich Null, da sie Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität in einem Atom entsprechen.

Gleichungen (2) reduzieren sich auf diese Weise auf

$$\left. \begin{aligned} (E_k - e_1) a_k + [-2 I_1 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_1 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_2] a_k &= 0, \\ (E_k - e_2) b_k + [-2 I_2 - (a_{k+1}^2 + a_{k-1}^2) A_2 - (b_{k+1}^2 + b_{k-1}^2) A_3] b_k &= 0. \end{aligned} \right\} (3)$$

Da keine besonderen Relationen zwischen A_1, A_2, A_3, I_1, I_2 vorkommen, ist es klar, daß im allgemeinen $a_k b_k = 0$, daß also für ein bestimmtes k entweder a_k oder b_k gleich Null ist und ferner, daß wegen $a_k^2 + b_k^2 = 1$ entweder $|a_k| = 1$ oder $|b_k| = 1$ sein muß. Es ergeben sich nun ver-

schiedene Werte von E_k je nach den über die Nachbarn gemachten Voraussetzungen. Die folgenden drei Fälle sind möglich:

1. Zwei Nachbarn im Zustand φ , $a_{k+1}^2 = a_{k-1}^2 = 1$, $b_{k+1}^2 = b_{k-1}^2 = 0$.
 - a) $E_k = e_1 + 2 I_1 + 2 A_1$, wenn $a_k^2 = 1$.
 - b) $E_k = e_2 + 2 I_2 + 2 A_2$, wenn $b_k^2 = 1$.
2. Zwei Nachbarn im Zustand χ , $a_{k+1}^2 = a_{k-1}^2 = 0$, $b_{k+1}^2 = b_{k-1}^2 = 1$.
 - a) $E_k = e_1 + 2 I_1 + 2 A_2$, wenn $a_k^2 = 1$.
 - b) $E_k = e_2 + 2 I_2 + 2 A_3$, wenn $b_k^2 = 1$.
3. Ein Nachbar im Zustand φ und einer im Zustand χ , $a_{k+1}^2 = b_{k-1}^2 = 1$,
 $b_{k+1}^2 = a_{k-1}^2 = 0$.
 - a) $E_k = e_1 + 2 I_1 + A_1 + A_2$, wenn $a_k^2 = 1$.
 - b) $E_k = e_2 + 2 I_2 + A_2 + A_3$, wenn $b_k^2 = 1$.

Nehmen wir an, daß die Bedingung erfüllt ist

$$2(A_2 - A_1) < e_1 - e_2 + 2(I_1 - I_2) < 2(A_3 - A_2) \quad (4)$$

und fragen nach dem Zustand tiefster Energie der linearen Kette. Bedingung (4) entspricht anschaulich der Aussage, daß für ein Atom in der Kette mit zwei Nachbarn im Zustand φ der Zustand χ der tiefere ist, während bei zwei χ -Nachbarn der φ -Zustand (so wie beim freien Atom) tiefer liegt. Offenbar wird nun der tiefste Zustand der linearen Kette derjenige sein, wo jedes zweite Atom im φ - bzw. χ -Zustand ist. Denn in diesem Falle ist die Energie der Kette

$$E = \frac{N}{2} (e_1 + 2 I_1 + 2 A_2) + \frac{N}{2} (e_2 + 2 I_2 + 2 A_2),$$

während sie im Falle, wo alle Atome im Grundzustand sind, gegeben ist durch

$$E' = N (e_1 + 2 I_1 + 2 A_1)$$

und wenn alle Atome angeregt sind, durch

$$E'' = N (e_2 + 2 I_2 + 2 A_3).$$

Wegen Bedingung (4) ist aber

$$E < E' \quad \text{und} \quad E < E''.$$

In dieses Resultat geht noch wesentlich die Annahme ein, daß nur die Wechselwirkung von Nachbarn zu berücksichtigen ist. Sobald man diese fallen läßt, ist es einleuchtend, daß der Zustand, wo jedes zweite Atom angeregt ist, gar nicht ausgezeichnet ist. Z. B. könnte dann eine Kon-

¹⁾ Damit überhaupt die A verschieden sind, ist es nötig, daß φ und χ verschiedenen Elektronenfigurationen entsprechen. So könnte z. B. φ ein Singulett mit der Elektronenkonfiguration ss sein, während χ ein sp^3P bedeutet.

figuration, wo jedes dritte Atom angeregt ist, der tiefsten Energie entsprechen. Es ist freilich dabei nötig, daß nicht (4), sondern eine ihr analoge Bedingung erfüllt ist, die ohne Schwierigkeit aufgestellt werden kann.

§ 3. *Berücksichtigung der Austauschkräfte.* Bisher wurden nur die elektrostatischen Wirkungen der Elektronen berücksichtigt, während der Austausch vernachlässigt blieb. Wie gezeigt wurde, genügen schon die elektrostatischen Kräfte, um die Möglichkeit unseres Modells darzutun. Trotzdem ist es aber von Interesse, auch die Wirkungen der Austauschkräfte zu berücksichtigen und ferner, da wir später unsere Betrachtungen auf Atome mit mehreren Elektronen anwenden wollen, wie sie bei Fe, Co, Ni tatsächlich vorkommen, den Ferromagnetismus eines solchen Modells nach der Blochschen Methode zu behandeln. Um die Betrachtungen einigermaßen übersichtlich zu gestalten, beschränkten wir uns dabei auf Atome mit zwei äußeren Elektronen.

Es seien $\alpha_k(x)$ und $\beta_k(x)$ die Zellen des k -ten Atoms der Kette, die von den Elektronen besetzt sein können. Bei den nichtangeregten Atomen seien die beiden Elektronen in der Zelle α , bei angeregten ein Elektron in Zelle α und eines in β . Andere Zustände sollen außer acht gelassen werden. Der Zustand der Kette ist nun gegeben, wenn wir sagen, welche Zellen von den Elektronen bei allen Atomen besetzt sind und außerdem noch angeben, wie der Spin der Elektronen in jeder Zelle gerichtet ist. Aus diesen Angaben kann dann, durch Determinantenbildung, nach Slater¹⁾ die Schrödingerfunktion der Kette gebildet werden, die dem Pauliprinzip genügt. Wir betrachten nun den Zustand, wo sich bei jedem zweiten Atom ein Elektron in Zelle α und eines in β befindet. Bei den anderen Atomen aber sind beide Elektronen in der Zelle α . Die Spins der Elektronen bei den angeregten Atomen sollen alle die gleiche Richtung (etwa rechts) haben. Bei den nicht-

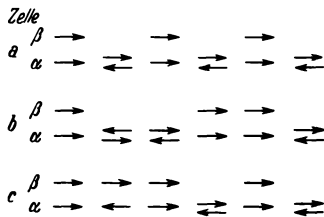


Fig. 2.

der Kette ist in Fig. 2a dargestellt, wobei Elektronen in Zellen β durch einen etwas höher liegenden Pfeil bezeichnet werden.

Wenn die Wechselwirkung der Elektronen als Störung betrachtet wird, so kombinieren mit diesem Zustand noch zwei Gruppen von je N

¹⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.

Zuständen, die in Fig. 2b und 2c dargestellt sind. Die allgemeine Regel für solche Kombinationen ist, daß eine Änderung höchstens in zwei Zellen stattgefunden haben darf. Dabei muß der Gesamtspin der beiden Zustände derselbe bleiben. Das ist so zu verstehen, daß zwei Zellen nur dann als gleich gerechnet werden, wenn sie auch in der Richtung des Spins übereinstimmen. Solange nur Austauschintegrale der Nachbarn betrachtet werden, überzeugt man sich leicht, daß (2b) und (2c) die einzigen sind, die mit 2a kombinieren. Zustände c) kombinieren mit a) durch Austausch in ähnlicher Weise wie die Zustände b). Da ihre Betrachtung prinzipiell nichts neues liefert, beschränken wir uns in der folgenden Abschätzung auf die Zustände b). Das Matrixelement der Störungsenergie, das Übergängen von (2a) nach (2b) entspricht, ist durch

$$J = \int V_{12} \alpha_k(x_1) \alpha_k(x_2) \beta_{k+1}(x_1) \beta_{k+1}(x_2) dx_1 dx_2$$

gegeben und ist unabhängig von k . V_{12} ist dabei ein Ausdruck, der in dem Heitler-Londonschen Störungsverfahren in den Austauschintegralen vorkommt. Der Zustand in (2b) entspricht nun einer anderen elektrostatischen Energie als (2a), wegen der in § 2 besprochenen elektrostatischen Wechselwirkung von Nachbarn. Die Differenz bezeichnen wir mit ε . Solange J/ε klein gegen 1 ist, was wir annehmen wollen, handelt es sich hier um eine Störungsrechnung zweiter Ordnung. Das Resultat für die Schrödingerfunktion der Kette ist

$$\psi = \psi_a + \frac{J}{\varepsilon} \sum_k \psi_{bk}$$

mit der Energie

$$E = E_a - \frac{J^2}{\varepsilon} N^1).$$

Hier bedeutet ψ_a die Funktion, die aus dem in Fig. 2a dargestellten Zustand, durch Determinantenbildung entsteht, während die ψ_{bk} der Gruppe von Zuständen entspricht, die in Fig. 2b dargestellt sind.

Die Zustände (2b), die offenbar aus (2a) entstehen, wenn ein angeregtes Atom um eine Stelle verschoben wird, kombinieren nun weiter mit solchen, die aus 2a durch Verschiebung von zwei angeregten Atomen entstehen. Dies würde dann zu Störungen höherer Ordnung führen, doch sollen diese unberücksichtigt bleiben.

Es ist sehr wichtig, sich von der Größenordnung von J und ε eine Vorstellung zu machen. J ist von der üblichen Größe der Austauschintegrale,

¹⁾ E_a wächst auch proportional N , so daß die relative Veränderung der Energie klein ist.

also etwa 0,1 Volt. ϵ ist von der Größenordnung elektrostatischer Energie und kann deswegen als 0,5 Volt oder größer angenommen werden. Es entspricht den Differenzen der verschiedenen A 's in Gleichung (4). Man sieht also, daß die Änderung der Energie durch Austausch relativ sehr klein ist. Auch der Beitrag zur ψ -Funktion ist nicht groß und sicher nicht von entscheidender Bedeutung.

Der Zustand in Fig. 2a ist nun zweifach entartet, denn, wenn alle angeregten Atome um einen Platz verschoben werden, entsteht ein Zustand gleicher Energie. Es fragt sich, wie groß die Aufspaltung ist, die aus dieser Entartung durch Wechselwirkung entsteht. Wenn man Austauschwirkungen berücksichtigt, kombinieren aber beide Zustände nur in N -ter Ordnung, weil Matricelemente verschwinden, wenn mehr als zwei Elektronen vertauscht werden, und die Aufspaltung ist deshalb verschwindend klein.

§ 4. *Ferromagnetismus.* Die Berechnung des Ferromagnetismus kann nach der Methode geschehen, die von Bloch¹⁾ für den Fall von einem Elektron pro Atom ausgearbeitet worden ist. Die Resultate, die sich dabei ergeben, sind den Blochschen völlig analog. Den Ausgangspunkt bildet der Zustand, der in Fig. 2a dargestellt ist. Die Wechselwirkung mit den in Fig. 2b und 2c dargestellten Zuständen soll dabei wegen ihrer relativ hohen elektrostatischen Energie unberücksichtigt bleiben. Aus dem höchstmagnetisierten Zustand bilden wir nun andere durch Umklappen der einzelnen Elektronenspins. Offenbar ist es dabei, wegen des Pauliprinzips, nur möglich, daß die Spins der angeregten Atome ihre Richtung verändern. Wie bei Bloch ist der Zustand beschrieben, wenn die Verteilung der nach rechts und links weisenden Spins gegeben ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir hier bei jedem zweiten Atom vier, anstatt, wie bei Bloch, zwei Zellen haben. Solange wir bei unserem Modell nur den Austausch von Elektronen von benachbarten Atomen berücksichtigen, ergibt sich kein Ferromagnetismus. Denn ein solcher Austausch führt zu keiner neuen Anordnung der Spins, liefert also nicht die für den Ferromagnetismus nötige Aufspaltung, die die verschiedenen Termsysteme energetisch trennt, sondern nur eine belanglose additive Konstante in der Energie. Um überhaupt Ferromagnetismus zu bekommen, müssen wir also den Austausch von Elektronen der angeregten Atome behandeln. Dabei sind wir nach dem Gesagten berechtigt, die nichtangeregten Singulettatome, wo die Zellen zweifach besetzt sind, überhaupt von der Betrachtung auszuschließen. Zwecks Vereinfachung der Ausdrucksweise gehen wir also zu dem in Fig. 3

1) F. Bloch, ZS. f. Phys. 61, 206, 1930.

dargestellten Falle über, wo die angeregten Atome einfach nebeneinander-gestellt wurden.

Die Austauschintegrale von Elektronen in einem Atom seien J . Die Austauschintegrale von Elektronen in zwei benachbarten β -Zellen J_1 und von benachbarten β - und α -Zellen J_2 . Der Austausch von Elektronen in benachbarten α -Zellen wird vernachlässigt. Es ist also

$$J = \int \frac{e^2}{r_{12}} \alpha_k(x_1) \beta_k(x_2) \alpha_k(x_2) \beta_k(x_1) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$J_1 = \int V_{12} \beta_k(x_1) \beta_k(x_2) \beta_{k+1}(x_1) \beta_{k+1}(x_2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$J_2 = \int V_{12} \beta_k(x_1) \beta_k(x_2) \alpha_{k+1}(x_1) \alpha_{k+1}(x_2) d\tau_1 d\tau_2.$$

V_{12} ist derselbe Ausdruck, der in § 3 in der Gleichung für J vorkommt. Ferner wird J als groß gegen J_1 und J_2 angenommen¹⁾.

Nach der Bloch-Slaterschen Methode bildet man nun die in den Elektronen antisymmetrischen Funktionen, die verschiedenen Spinverteilungen entsprechen, und das Problem besteht in der Auffindung von richtigen Linearkombinationen von diesen Funktionen. Dabei ist

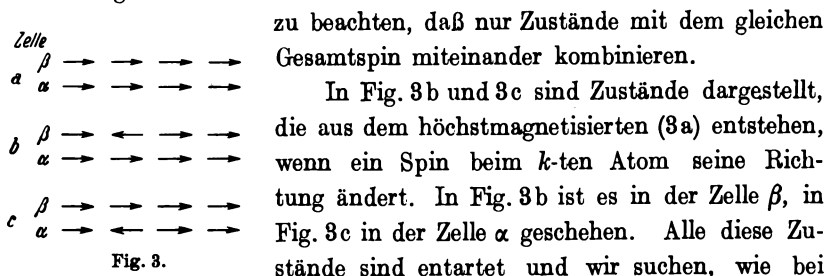


Fig. 3.

zu beachten, daß nur Zustände mit dem gleichen Gesamtspin miteinander kombinieren. In Fig. 3 b und 3 c sind Zustände dargestellt, die aus dem höchstmagnetisierten (3 a) entstehen, wenn ein Spin beim k -ten Atom seine Richtung ändert. In Fig. 3 b ist es in der Zelle β , in Fig. 3 c in der Zelle α geschehen. Alle diese Zustände sind entartet und wir suchen, wie bei Bloch, Linearkombinationen zu bilden, die stationären Zuständen entsprechen, wenn der Austausch berücksichtigt wird. Die Koeffizienten, mit denen die in (3 b) und (3 c) dargestellten Funktionen in die Linearkombination eingehen, seien b_f und a_f . Dann kann man sofort die Gleichungen bilden:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon a_f + J(b_f - a_f) + J_2(b_{f+1} - 2a_f + b_{f-1}) &= 0, \\ \varepsilon b_f + J(a_f - b_f) + J_1(b_{f+1} - 2b_f + b_{f-1}) + J_2(a_{f+1} - 2b_f + a_{f-1}) &= 0, \end{aligned} \right\} (5)$$

wo ε die Energie bedeutet, wenn die Energie des höchstmagnetisierten Zustandes Null gesetzt wird.

¹⁾ J wird als Austauschintegral von Elektronen in einem Atom als positiv angenommen.

Die Gleichungen (5) werden durch den Ansatz

$$a_f = A e^{\frac{2\pi i f}{N} k}, \quad b_f = B e^{\frac{2\pi i f}{N} k} \quad (6)$$

aufgelöst, wo k die ganzen Zahlen von 1 bis N durchläuft. Es folgt ohne jede Schwierigkeit

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= J + 2J_2 + J_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi k}{N}\right) \\ &\quad \pm \sqrt{J_1^2 \left(1 - \cos \frac{2\pi k}{N}\right)^2 + \left(J + 2J_2 \cos \frac{2\pi k}{N}\right)^2}, \\ A : B &= - \left(J + 2J_2 \cos \frac{2\pi k}{N}\right) : \left[\left(J_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi k}{N}\right)\right) \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{J_1^2 \left(1 - \cos \frac{2\pi k}{N}\right)^2 + \left(J + 2J_2 \cos \frac{2\pi k}{N}\right)^2} \right], \end{aligned} \right\} (7)$$

also für den Fall $k/N \ll 1$, der für das Folgende von Bedeutung ist:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{1k} &= (J_1 + 2J_2) \frac{2\pi^2 k^2}{N^2}, \quad A_1 : B_1 = 1; \\ \varepsilon_{2k} &= (J_1 - 2J_2) \frac{2\pi^2 k^2}{N^2} + 2J + 4J_2, \quad A_2 : B_2 = -1. \end{aligned} \right\} (8)$$

Dabei wurden in $A : B$ Terme von der Größenordnung J_1/J und J_2/J vernachlässigt. Solange das getan wird, kann man sagen, daß ε_{1k} und ε_{2k} zu einem Triplett bzw. Singulett gehören, die aus zwei Elektronen in den Zellen α und β desselben Atoms gebildet sind. Die Lösungen unserer Gleichungen entsprechen einer wellenartigen Fortpflanzung dieses Singulettts oder Triplettts (welches die magnetische Quantenzahl Null hat) durch die Kette. Der einzige Unterschied, der gegen die Blochsche Rechnung besteht, ist, daß es sich dort um die Fortpflanzung eines linksgerichteten Spins handelt. Bildet man aus (8) die Zustandssumme, so ist einleuchtend, daß bei tiefen Temperaturen (und nur bei solchen ist die Blochsche und also auch die unsere Rechnung gerechtfertigt) der Anteil von Gliedern wie

$$e^{-\varepsilon_{2k}/kT}$$

wegen des Terms $2J$, das positiv ist, verschwindend klein ist. Folglich können wir die Singulettts außer acht lassen.

Solange nur wenige linksgerichtete Spins vorkommen, kann man zeigen, daß sich die Energie für kleine Werte von k (also lange Wellen) additiv aus

Ausdrücken, welche zu (8) analog sind, zusammensetzt¹⁾. Da für uns nur der Triplettterm in Betracht kommt, können wir für den Fall von r linksgerichteten Spins schreiben.

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2}{N^2} (J_1 + 2J_2) (k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_r^2). \quad (9)$$

Dieser Ausdruck ist aber genau derselbe wie bei Bloch, nur daß seinem $2J_1$ bei uns $J_1 + 2J_2$ entspricht. Der weitere Gang der Rechnung weist nur sehr geringfügige Unterschiede gegen die Blochsche. Diese kommen nämlich nur dadurch zustande, daß die magnetische Energie der Spins im äußeren Felde nicht wie bei Bloch $-(N - 2r)\mu H$, sondern

$$-(2N - 2r)\mu H$$

ist, wo μ das Bohrsche Magneton bedeutet. Man bekommt auf diese Weise für die Sättigungsmagnetisierung bei der Temperatur T den Ausdruck

$$M = M_0 \left[1 - \gamma \left(\frac{kT}{J_1 + 2J_2} \right)^{3/2} \right] \quad \text{mit } \gamma = 0,056. \quad (9')$$

(Für Atome mit einem Elektron wäre $\gamma = 0,113$.)

Wir fragen jetzt, wie sich bei unserem Modell die Größe $J_1 + 2J_2$ durch die Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes ausdrücken läßt. Dazu ist es vorerst nötig, die Vernachlässigung der Singulettterme in der Zustandssumme zu begründen auch für Temperaturen, die über dem Curiepunkt liegen. Denn,

¹⁾ Wenn zwei Spins linksgerichtet sind, haben wir zunächst vier Gruppen von Koeffizienten $a_{f_1 f_2}$, $b_{f_1 f_2}$, $c_{f_1 f_2}$, $d_{f_1 f_2}$ zu betrachten, die den folgenden Fällen entsprechen:

a) Zwei linksgerichtete Spins in Zellen α bei den Atomen f_1, f_2 . b) Ein linksgerichteter Spin in Zelle α beim Atom f_1 und einer in Zelle β beim Atom f_2 . c) Wie bei b), nur daß die Rollen von f_1 und $f_2 > f_1$ vertauscht sind. d) Zwei linksgerichtete Spins in Zellen β . Wir machen den Ansatz:

$$a_{f_1 f_2}, b_{f_1 f_2}, c_{f_1 f_2}, d_{f_1 f_2} = A, B, C, D e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + k_2 f_2)}$$

und bekommen vier lineare Gleichungen für A, B, C, D . Sie haben natürlich, da man die relativ seltenen Fälle, wo die beiden Spins am gleichen Atom oder an Nachbaratomen sich befinden, außer acht läßt, Lösungen, die sich als Produkte der Lösungen des Falles mit einem nach links gerichteten Spin bilden lassen, in der Form:

1. $A = A_1^2, B = C = A_1 B_1, D = B_1^2, e = e_1 k_1 + e_1 k_2.$
2. $A = A_1 A_2, B = A_1 B_2, C = A_2 B_1, D = B_1 B_2, e = e_1 k_1 + e_2 k_2.$
3. $A = A_1 A_2, B = A_2 B_1, C = A_1 B_2, D = B_1 B_2, e = e_1 k_1 + e_2 k_2.$
4. $A = A_2^2, B = C = A_2 B_2, D = B_2^2, e = e_2 k_1 + e_2 k_2.$

Man sieht also, daß sich die Energie in der Tat aus Ausdrücken der Form (8) additiv zusammensetzt. Für den Fall, wo $J \gg J_1$ und $J \gg J_2$, dürfte das jedoch auch ohne Rechnung klar sein.

obzwar auch dort $2J$ größer als kT sein dürfte, würde doch wahrscheinlich $2J/kT$ im Bereich, wo die Messungen ausgeführt sind, kaum den Wert 3 überschreiten. (Bei Nickel kann z. B. $2J$ auf etwa 0,2 Volt abgeschätzt werden und kT entspricht 0,1 Volt.) Der Umstand, daß man demnach die Singulett- in der Zustandssumme vernachlässigen darf, wird demzufolge bedingt sein durch die in § 2 besprochene elektrostatische Wechselwirkung der Atome. Das Resultat dieser Wechselwirkung ist nämlich, daß die Energieunterschiede zwischen unseren Singulett- und Tripletttermen von der Größenordnung der elektrostatischen Wechselwirkung, also etwa 0,5 Volt oder mehr, betragen. Wäre diese Wechselwirkung von derselben Größenordnung wie kT , so würde das Verhältnis der Zahl n der Atome im Triplettzustand zu der Zahl $N - n$ der Atome im Singulettzustand gegeben sein durch

$$n : N - n = 3 e^{3J/kT}.$$

(Der Faktor 3 kommt wegen des Gewichts 3 des Triplettzustandes vor.) Es wäre also

$$n = N \frac{1}{1 + \frac{1}{3} e^{-2J/kT}}.$$

Da die Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes durch den Ausdruck

$$\chi = \frac{8 n \mu^2}{3 k(T - \theta)}$$

gegeben ist, wäre $1/\chi$ nur dann linear in der Temperatur, wenn $kT \gg 2J$. In der Tat beobachtet man nun bei Nickel, daß $1/\chi$ streng proportional T innerhalb eines weiten Gebietes verläuft, bei dem sicher $RT < 2J$ ist. Wir müssen also den Schluß ziehen, daß die elektrostatische Wechselwirkung, von der oben die Rede war, bewirkt, daß in der Formel für χ an Stelle von $2J$ ein weit größerer Wert ϵ zu stehen kommt und, daß dann $RT \ll \epsilon$ ist, was auch zu einer Proportionalität von $1/\chi$ mit T führt.

Um nun den paramagnetischen Curiepunkt zu berechnen, ist es nötig, den Energieschwerpunkt der Terme mit einer gegebenen magnetischen Quantenzahl m zu kennen. Wenn z die Anzahl der Nachbarn eines Atoms bedeutet, ist, nach einer Formel von Heisenberg¹⁾, der Schwerpunkt der Triplettterme gegeben durch

$$\bar{E} = -\delta \frac{N^2 + m^2}{4N} (J_1 + 2J_2).$$

Die Magnetisierung $2m\mu$ in einem Felde H bei der Temperatur T , die höher als der Curiepunkt ist, ergibt sich aus der Forderung, daß der Ausdruck

$$f(m, N) e^{\delta \frac{m^2}{4N} \frac{J_1 + 2J_2}{kT} + \frac{2m\mu H}{kT}} \quad (9'')$$

ein Maximum wird, wo $f(m, N)$ die Anzahl der Terme mit der magnetischen Quantenzahl m bedeutet, wobei jedoch nur die Triplettts berücksichtigt werden. Es sei N_0 die Zahl der Triplettatome mit der magnetischen Quantenzahl 0, ebenso N_1 und N_{-1} die Anzahl der Triplettts mit den magnetischen Quantenzahlen 1 bzw. -1. Dann ist

$$f(m, N) = \sum \frac{N!}{N_0! N_1! N_{-1}!} \quad (9''')$$

¹⁾ Siehe Anmerkung 5 auf S. 519.

mit den Nebenbedingungen:

$$N_0 + N_1 + N_{-1} = N, \quad N_1 - N_{-1} = m.$$

Die Terme der Summe (9'') haben nun für kleines m ein scharfes Maximum bei $N_0 = \frac{N}{3} \left[\sqrt{4 - 3 \frac{m^2}{N^2}} - 1 \right] \equiv g(m)$. Wir können mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit den Wert der Summe durch das höchste Glied ersetzen, also

$$f(m, N) = \frac{N!}{g(m)! \frac{N-g(m)-m}{2}! \frac{N-g(m)+m}{2}!}$$

schreiben. Daraus folgt durch eine kurze Rechnung, daß das Maximum von (9'') für einen Wert von m angenommen wird, der aus der folgenden Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{3}{2} \frac{m}{N} = \frac{2 \mu m H}{k T} + \frac{m}{2 N} \delta \frac{J_1 + 2 J_2}{k T}.$$

Für die Suszeptibilität χ bekommen wir:

$$\chi = \frac{2 \mu m}{H} = \frac{8 \mu^2 N}{3 k (T - \Theta)}, \quad \text{wo } \Theta = \delta \frac{J_1 + 2 J_2}{3 k} \quad (9''')$$

die Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes bedeutet.

Wird der Wert von $J_1 + 2 J_2$, der sich aus (9''') ergibt, in (9') eingesetzt, so findet man

$$M = M_0 \left[1 - 0,056 \left(\frac{3}{3} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{3/2} \right].$$

Für Nickel, dessen tiefster Term ein Triplett ist, muß, wie später begründet wird, ungefähr $z = 6$ angenommen werden und daraus folgt für die Zimmertemperatur angenähert $m = 0,96 M_0$ in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dagegen kann nur eingewendet werden, daß nach Messungen von Weiss²⁾ im Bereich von 100 bis 300° K ein T^2 -Gesetz für die Abnahme der Magnetisierung mit der Temperatur vielleicht die experimentellen Werte etwas besser wiedergibt als das Blochsche $T^{3/2}$ -Gesetz.

§ 5. Vergleich mit dem Experiment. 1. Bevor wir jetzt zur Erörterung der experimentellen Ergebnisse für die verschiedenen ferromagnetischen Elemente schreiten, müssen noch die Ausdrücke für die Energie und die Bedingung (4) von § 2 für das Auftreten von angeregten Zuständen auf den Fall eines Gitters verallgemeinert werden. Ferner müssen die

1) Die linke Seite dieser Gleichung

$$-\frac{1}{f} \frac{df}{dm} = -\frac{1}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial g} \right)_m \frac{dg}{dm} - \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial m} = -\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial m},$$

da $\left(\frac{\partial f}{\partial g} \right)_m = 0$. Daraus ergibt sich

$$-\frac{1}{f} \frac{df}{dm} = \frac{1}{2} \log \frac{N-g+m}{N-g-m} = \frac{3}{2} \frac{m}{N}$$

bis auf Größen von der Ordnung $(m/N)^2$.

2) F. Weiss u. F. Forrer, Ann. d. Phys. 12, 279, 1929.

Formeln für die Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes besprochen werden. Es sei allgemein z die Anzahl der Nachbarn des k -ten Atoms, ferner z' die Anzahl der Nachbarn im Zustand φ und z'' derjenigen im Zustand χ . Dann ist

$$E_k = e_1 + z I_1 + z' A_1 + z'' A_2,$$

wenn das K -te Atom im Zustand φ ist,

$$E_k = e_2 + z I_2 + z' A_2 + z'' A_3,$$

wenn das K -te Atom im Zustand χ ist.

Dabei sind die Bezeichnungen dieselben wie in § 2. Man sieht sofort, daß die Erfüllung einer zu (4) analogen Bedingung im Falle eines Gitters viel leichter ist als bei einer linearen Kette. Denn an Stelle des Faktors 2 von $A_2 - A_1$ in (4) kommt jetzt der Faktor z , welcher bei den Gittern von Fe, Co, Ni von 8 bis 12 beträgt. Die Bedingung dafür, daß überhaupt angeregte Zustände auftreten, lautet jetzt

$$e_2 - e_1 + z (I_2 - I_1) < z (A_2 - A_1). \quad (10)$$

Wie viele dann auftreten, hängt davon ab, um wieviel kleiner die linke Seite von (10) ist als die rechte. Wenn wir uns z. B. auf den Fall eines flächenzentrierten kubischen Gitters beziehen, wo jedes Atom 12 Nachbarn besitzt, und wenn wir

$$8(A_2 - A_1) + 4(A_3 - A_2) < e_2 - e_1 + 12(I_2 - I_1) < 12(A_2 - A_1) \quad (11)$$

annehmen, so ist offenbar der angeregte Zustand dann und nur dann der niedrigere, wenn sich 9 bis 12 Nachbarn im φ -Zustand befinden. Der Zustand tiefster Energie des Gitters wird erreicht, wenn sich z. B. die Atome an den Ecken eines Elementarkubus im angeregten, die übrigen aber im Grundzustand befinden. Denn dann haben die angeregten Atome 12 Nachbarn im Grundzustand, die übrigen aber nur 8.

2. Die Suszeptibilität unseres Modells oberhalb des Curiepunktes ist gegeben durch die Formel

$$\chi = \sum_r N_r \frac{g^2 j_r (j_r + 1)}{k(T - \Theta)} \mu_0^2, \quad (12)$$

wo N_r = die Anzahl der Atome pro Gramm Atom im Zustand r), j_r = Impulsmoment des Zustandes r in Einheiten $h/2\pi$, $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad, T = absolute Temperatur, Θ = Temperatur des paramagnetischen Curiepunktes, g = Landéscher Faktor = 2, μ_0 = Bohrsches Magneton = $0,92 \cdot 10^{-20}$ abs. Einh.

¹⁾ Der Index r bezieht sich auf die verschiedenen im Gitter vorkommenden Zustände, von denen jeder eine andere Multiplizität haben soll.

Die Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen ist gegeben durch

$$I = \sum_r N_r g j_r \mu_0, \quad (18)$$

und man sieht, da j_r in (18) linear, in (12) aber quadratisch auftritt, daß der Zusammenhang zwischen I und χ ein anderer ist, als wenn sich die Atome alle im selben Zustand befinden¹⁾.

3. Wir gehen jetzt dazu über, die experimentellen Ergebnisse von unserem Standpunkt aus zu erörtern. Es kann sich dabei nicht um eine Voraussage der beobachteten Tatsachen handeln, da dazu eine genaue Berechnung der Eigenfunktionen der ferromagnetischen Elemente im Gitter nötig wäre, sondern nur um ein qualitatives Verständnis der experimentellen Tatsachen. Dabei ergibt sich aber, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, daß man unter ganz vernünftigen Annahmen die Magnetonenzahl oberhalb des Curiepunktes aus der Sättigungsmagnetisierung berechnen kann.

Es sei zuerst der Fall des Nickels in Betracht gezogen. Die Zustände des freien Atoms sind aus Spektraluntersuchungen bekannt. Nach Angaben von Hund ist der tiefste Zustand ein 3F mit der Elektronenkonfiguration $s^2 d^8$. In einer Entfernung von weniger als 0,1 Volt liegt ein zweites Triplett, nämlich 3D mit der Elektronenkonfiguration $s d^9$. Etwa 0,2 Volt höher haben wir dann einen 1D -Zustand mit derselben Elektronenkonfiguration. Wären nun alle Atome im Gitter im Triplettzustand, dann würde die Sättigungsmagnetisierung von Nickel 10 Weissche Magnetonen betragen. Der experimentelle Wert von 9 Weisschen Magnetonen legt nahe, daß der Grundzustand des Gitters aus einer Mischung von 0,3 N -Triplettatomen und 0,7 N -Singulettatomen besteht. Diese müssen nach unserer Theorie aus verschiedenen Elektronenkonfigurationen aufgebaut sein, z. B. wäre das oben erwähnte 3F und 3D und 1D eine Möglichkeit. Doch kommen auch andere Zustände in Betracht, wie ein $(s^2 d^8) {}^1D$ und $(d^{10}) {}^1S$, die im freien Atom 1,5 bis 2 Volt über dem Grundzustand

¹⁾ Z. B. sei die beobachtete Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt fünf Weissche Magnetonen. Wenn das magnetische Moment eines jeden Atoms 5 Weissche Magnetonen beträgt, was einem Dublett entspricht, ist oberhalb des Curiepunktes 8,5 die beobachtete Magnetonenzahl. Wenn aber nur eine Hälfte der Atome ein magnetisches Moment von 10 Weisschen Magnetonen besitzen (sich also im Triplettzustand befinden) und die andere Hälfte das magnetische Moment Null, dann wird die Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt ungeändert bleiben, die Magnetonenzahl oberhalb des Curiepunktes aber den Wert von 10 Weisschen Magnetonen erreichen.

liegen, denn die Bindungsstärke des Nickels, wie sie aus der Verdampfungswärme entnommen werden kann, ist in der Nähe von 4 Volt. Unter der speziellen Annahme (11) würde sich für die Sättigungsmagnetisierung von Nickel der Wert 2,5 Weissche Magnetonen ergeben. Der betrachtete Wert ist nicht weit davon entfernt und weist darauf hin, daß tatsächlich im Gitter die Anordnung der Triplets nicht viel von der aus (11) sich ergebenden abweicht¹⁾.

Die paramagnetische Suszeptibilität läßt sich aus dem angenommenen Mischungsverhältnis leicht berechnen. Sie entspricht

$$4,97 \sqrt{0,8 g^2 j(j+1)} = 4,97 \sqrt{0,8 \cdot 4 \cdot 1 \cdot 2} = 7,6$$

Weisschen Magnetonen, während der experimentelle Wert 8 Weissche Magnetonen ist. Während das Mischungsverhältnis einfach aus den experimentellen Werten der Sättigungsmagnetisierung berechnet wurde, folgt dieses Ergebnis, ohne weitere Annahmen zu machen.

In der folgenden Tabelle sind Werte zusammengestellt, die auf dieselbe Weise für Eisen und Kobalt berechnet wurden. Das Mischungsverhältnis ergibt sich aus der Sättigungsmagnetisierung. Daraus errechnet sich die Suszeptibilität im paramagnetischen Zustande, die mit der beobachteten verglichen wird.

Tabelle 1.

	Fe	Co	Ni
Sättigungsmagnetisierung . . .	11	8,5	3
Mischungsverhältnis . . .	0,9 : 0,1	0,6 : 0,4	0,3 : 0,1
Multiplizität	Triplet u. Quintett	Dublett u. Quartett	Triplet u. Singulett
Magnetonezahl im paramagnetischen Zustande			
ber.	15,5	13,5	7,6
beob.	16	15	8

(Alle Zahlen sind in Einheiten von Weisschen Magnetonen ausgedrückt.)

Für Eisen wurde eine Mischung von Quintetts und Triplets angenommen, da der Grundzustand von Eisen ein $s^2 d^6$, 5D -Term ist und in einer Entfernung von etwa 1,5 Volt von diesem ein (sd^7) 3F -Term vorkommt. Septetterme mit einem p -Elektron kommen zwar auch in Betracht, doch wurden sie nicht berücksichtigt, da sie etwas höher (2,5 Volt) über dem Grundterm liegen.

¹⁾ Das ist der Grund für die Annahme von $z = 6$ in § 4.

Bei Kobalt ist der Grundzustand ein $(s^2d^1) {}^4F$ -Term. Etwa 0,5 Volt über diesem liegt ein $(s^2d^5) {}^4F$ - und 0,5 Volt höher ein $(s^2d^1) {}^2F$ -Term. Die Grundterme der Atome im Co-Gitter dürften aus diesem zusammengesetzt sein.

Wie man aus Tabelle 1 entnimmt, ist die Übereinstimmung von berechneten mit beobachteten Werten eine recht gute. Dazu muß aber noch bemerkt werden, daß die experimentellen Werte der Magnetonezzahlen im paramagnetischen Zustand von Eisen und Kobalt nicht genau bekannt sind.

4. Die Legierungen von Fe, Co, Ni miteinander zeigen ein sehr kompliziertes Verhalten bezüglich der Sättigungsmagnetisierung. Diese kann nicht aus dem Mischungsverhältnis der Elemente berechnet werden und verändert sich linear mit der Komposition der Legierung nur in gewissen Grenzen. Auch gibt es Legierungen von Eisen und Kobalt, die ein größeres magnetisches Moment pro Atom haben als Eisen. Da es unbekannt ist, wie ein Atom eines Elementes in einer Legierung seine Umgebung beeinflusst, ist es dabei unmöglich, irgendwelche Voraussagen für die Sättigungsmagnetisierung zu machen. Aus dem Verhalten der Legierungen kann jedoch geschlossen werden, daß, wie vorher angeführt wurde, in der Tat der Zustand eines Atoms weitgehend von seiner Umgebung abhängt und die Magnetonezzahl eines Elementes im festen Zustand keine Atomeigenschaft ist.

Uns interessiert zunächst das Verhalten von Legierungen, wo eine kleine Menge eines Elements in einem anderen aufgelöst ist. Man wird dann erwarten, daß sich in diesem Falle die Magnetonezzahl linear mit der Zusammensetzung der Legierung verändern wird, was den Beobachtungen entspricht. Aus der Zunahme der Magnetonezzahl mit der Menge der aufgelösten Substanz kann berechnet werden, welche Magnetonezzahl jedes der drei ferromagnetischen Elemente besitzt, wenn es in kleiner Menge in einem anderen aufgelöst wird. Die folgende Tabelle ist nach Angaben von Forrer¹⁾ zusammengestellt worden.

Magnetonezzahl.

	in Fe	in Co	in Ni
Von Fe	11	(16)	14
Von Co	(17)	8,5	9
Von Ni	(14)	4	3

(Die eingeklammerten Werte sind nur ungenau bekannt.)

¹⁾ R. Forrer, Journ. de phys. 1, 325, 1930.

Man sieht ohne weiteres, daß von einer Konstanz der Magnetoneinheiten keine Rede sein kann. Im Falle der Legierung von einer kleinen Menge von Nickel im Eisen wird man annehmen müssen, daß das Nickelatom im Triplettzustand ist, und, daß noch ein Teil der Eisenatome in seiner Umgebung aus dem Triplett- in den Quintettzustand übergeht. In den Legierungen von Kobalt in Eisen dürfte das Kobaltatom im Quartettzustand sein. Diese Aussagen sind ganz hypothetischer Natur, denn es ist weder die Konstitution dieser Legierungen bekannt, noch sind Messungen im paramagnetischen Gebiet oberhalb des Curiepunktes vorhanden, an denen diese Annahmen geprüft werden könnten.

Eine andere Reihe von Versuchen, die sowohl für die Magnetoneinheit eines Elements als auch für die Art der Abnahme der Austauschintegrale mit der Entfernung zweier Atome von Interesse sind, bilden die Messungen von F. W. Constant¹⁾ über die Sättigungsmagnetisierung und den Curiepunkt von festen Lösungen von Kobalt in Platin. Es seien hier zunächst die Werte zusammengestellt, die Constant für die verschiedenen Legierungen erhalten hat.

Legierungen von Kobalt mit Platin.

Atomprozent Co.	100	26,9	14,9	9,3	4,8
Curiepunkt	1350	522	322	179	87,5
Magnetoneinheit	8,5	10,5	14	(10,5)	(1,5)

Was zunächst die Magnetoneinheit anbelangt, so ist zu bemerken, daß in der obigen Tabelle die eingeklammerten Zahlen offenbar keine Bedeutung haben, da die Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt wurden, die für diese Legierungen nicht tief genug ist. Die anderen Zahlen zeigen sehr deutlich eine Zunahme der Magnetoneinheit bis dicht an 15, was einem Quartetterm entsprechen würde. Dies freilich nur unter der Voraussetzung, daß die Platinatome beim Ferromagnetismus keine Rolle spielen²⁾.

Die Art der Abnahme der Austauschintegrale mit der Konzentration ist von einer gewissen Bedeutung im Zusammenhang mit dem Curiepunkt von Nickel. Denn dort haben wir es mit einer 30%igen Konzentration von Nickeltripletts in einem Medium von Singulettatomen, die nichts

¹⁾ F. W. Constant, Phys. Rev. **34**, 1217, 1929; **36**, 1654, 1930.

²⁾ Eine Legierung von 5% (Gewicht) von Kobalt in Palladium hat, nach Constant, die Magnetoneinheit 20 pro Atom Co. Da der tiefste Term von Co ein Quartett ist, kann man diese Zahl nur verstehen, wenn man annimmt, daß das Pd zum Ferromagnetismus beiträgt.

zum Ferromagnetismus beitragen, zu tun. Man würde dann nach der obigen Tabelle erwarten, daß der Curiepunkt des Nickels von der Größenordnung der Hälfte des Curiepunktes der beiden anderen ferromagnetischen Elemente sein sollte, bei denen alle Atome zum Ferromagnetismus beitragen. Da nun bekanntlich der Curiepunkt von Ni bei 640° K liegt, ist dies in der Tat der Fall.

Ich möchte gern am Schluß Herrn Prof. Heisenberg und Herrn Dr. Bloch für Anregung und Hilfe bei dieser Arbeit herzlich danken.

Leipzig, Institut für theoretische Physik. Februar 1981.

Lebenslauf

Ich bin geboren am 8. Juli 1899 in Krakau. Im Juni 1922 habe ich das Zeugnis B. Sc. vom Massachusetts Institute of Technology erhalten. Im Jahre 1922/23 habe ich Physik in demselben Institut (Graduate department) studiert und im Jahre 1925/26 an der Universität von Pennsylvania. Seit November 1929 bin ich an der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig immatrikuliert.

A. Wolf