

## Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1928.)

Die Weiss'schen Molekularkräfte werden zurückgeführt auf ein quantenmechanisches Austauschphänomen; und zwar handelt es sich um diejenigen Austauschvorgänge, die in letzter Zeit von Heitler und London mit Erfolg zur Deutung der homöopolaren Valenzkräfte herangezogen worden sind.

Einleitung. Die ferromagnetischen Erscheinungen sind in formal befriedigender Weise durch die bekannte Weiss'sche Theorie\* gedeutet worden. Diese Theorie basiert auf der Annahme, daß jedes Atom im Kristall eine richtende Kraft durch die übrigen Atome des Gitters erfährt, die proportional der Anzahl der bereits gerichteten Atome sein soll. Der Ursprung dieses atomaren Feldes war dagegen völlig unbekannt, und einer Deutung der Weiss'schen Kräfte auf Grund der klassischen Theorie standen folgende Schwierigkeiten im Wege: Magnetische Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen sind stets um einige Größenordnungen kleiner als die aus den ferromagnetischen Experimenten folgenden atomaren Felder. Elektrische Wechselwirkungen führen zwar zur richtigen Größenordnung; dagegen würde man eher erwarten, daß die elektrischen Wechselwirkungen zweier Atome dem Quadrat des Cosinus ihres gegenseitigen Neigungswinkels als dem Cosinus proportional wären, entgegen den Voraussetzungen der Weiss'schen Theorie. Andere Schwierigkeiten wurden noch ausführlich von Lenz\*\* diskutiert, und es gelang Ising\*\*\*, zu zeigen, daß auch die Annahme richtender, hinreichend großer Kräfte zwischen je zwei Nachbaratomen einer Kette nicht genügt, um Ferromagnetismus zu erzeugen.

In ein neues Stadium ist der ferromagnetische Fragenkomplex getreten durch die Uhlenbeck-Goudsmit'sche Theorie des Spinelektrons. Insbesondere folgt aus dem bekannten Faktor  $g = 2$  beim Einsteinde Haas-Effekt (der ja eben bei ferromagnetischen Substanzen gemessen wurde), daß sich in einem ferromagnetischen Kristall nur die magnetischen Eigenmomente der Elektronen, gar nicht die Atome orientieren. Damit fällt wieder die Möglichkeit fort, die Weiss'schen Kräfte als elektrische Wechselwirkungen, abhängig von der relativen Spinrichtung der Elektronen,

\* P. Weiss, Journ. de phys. (4) **6**, 661, 1907 und Phys. ZS. **9**, 358, 1908.

\*\* W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920.

\*\*\* E. Ising, ZS. f. Phys. **31**, 253, 1925.

zu deuten, da wir wissen, daß solche Kräfte nicht existieren. Ferner hat Pauli\* zeigen können, daß bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen in einem Metall bei Anwendung der Pauli-Fermi-Diracschen Statistik stets Para- oder Diamagnetismus resultiert.

§ 1. Modellmäßige Grundlagen der Theorie. Der Grundgedanke der hier versuchten Theorie ist dieser: Die empirischen Ergebnisse stellen uns beim Ferromagnetismus vor eine ganz ähnliche Sachlage, wie wir sie früher einmal beim Spektrum des Heliumatoms getroffen haben. Aus den Termen des Heliumatoms schien damals zu folgen, daß zwischen den Spinrichtungen zweier Elektronen eine starke Wechselwirkungsenergie herrschte, die zu der Aufspaltung des Termschemas in Singulett- und Triplettssysteme führte. Damals konnte diese Schwierigkeit gelöst werden durch den Nachweis, daß die scheinbare große Wechselwirkung indirekt hervorgebracht wurde durch ein Resonanz- oder Austauschphänomen, das für alle quantenmechanischen Systeme gleicher Partikeln charakteristisch ist. Es liegt also nahe, auch zur Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen dieses Austauschphänomen heranzuziehen. Wir werden zu zeigen versuchen, daß die Coulombschen Wechselwirkungen zusammen mit dem Paulischen Prinzip ausreichen, um die gleichen Wirkungen hervorzubringen wie das von Weiss postulierte molekulare Feld. Erst in der letzten Zeit sind die mathematischen Methoden zur Behandlung eines so komplizierten Problems entwickelt worden in den wichtigen Untersuchungen von Wigner\*\*, Hund\*\*\*, Heitler und London\*\*\*\*.

Bevor ich zur eigentlichen Rechnung übergehe, möchte ich eine kurze Übersicht geben über die Approximationsmethoden, die bei der Behandlung der Elektronenbewegung in Metallen zur Anwendung kommen können.

Methode I. Nach Pauli (l. c.) und Sommerfeld† werden die Elektronen in erster Näherung als völlig frei vorausgesetzt. In zweiter Näherung werden etwa die Wechselwirkungen mit den Gitterpunkten als

\* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

\*\* E. Wigner, ebenda **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927.

\*\*\* F. Hund, ebenda **43**, 788, 1927.

\*\*\*\* W. Heitler und F. London, ebenda **44**, 455, 1927, im folgenden mit I zitiert; W. Heitler, ebenda **46**, 47, 1927 (mit „II“ zitiert); ebenda **47**, 835, 1928 (mit „III“ zitiert); F. London, ebenda **46**, 455, 1928.

† A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928; vgl. auch W. V. Houston, ebenda **47**, 33, 1928 und C. Eckart, ebenda **47**, 38, 1928.

Störung hinzugefügt (Houston\*). Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird völlig vernachlässigt.

Methode II. Als erste Näherung wird die Bewegung eines Elektrons in einem (in drei Richtungen) periodischen Kraftfeld (das keineswegs klein zu sein braucht) berechnet. In nächster Näherung werden etwa die Störungen berücksichtigt, die von Abweichungen von der Periodizität im Gitter herrühren. Die Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander begegnet hier den gleichen Schwierigkeiten wie bei Methode I.

Methode III. In der ersten Näherung denkt man sich den Gitterabstand sehr groß und nimmt an, daß noch jedes Elektron zu seinem Atom gehört. In nächster Näherung berücksichtigt man den von Heitler und London (l. c. I.) zuerst behandelten Austausch von Elektronen, die sich im ungestörten System an verschiedenen Orten mit gleicher Energie bewegen. Zustände, bei denen sich mehr Elektronen als im ungestörten System bei einem Atom befinden, werden in dieser Näherung nicht mitberücksichtigt.

Der Unterschied dieser drei Methoden wird klarer, wenn wir ihn an einem anderen Beispiel, an dem von Heitler und London (l. c. I.) ausführlich behandelten Wasserstoffmolekül erläutern. In Methode I würden wieder die Elektronen zunächst als frei behandelt, was hier natürlich keine geeignete Ausgangslösung zur Berechnung des Moleküls ergäbe. In Methode II würde man ausgehen von den Lösungen des Zweizentrenproblems (vgl. Hund\*\*). Ein Term, bei dem im Grenzfall unendlichen Kernabstands Elektron 1 um den Kern  $a$  eine 1  $S$ -Bahn, Elektron 2 um den Kern  $b$  eine 1  $S$ -Bahn beschreibt, würde aufspalten in vier Terme (1 bis 4), etwa charakterisiert durch das Schema:

	Kern $a$	Kern $b$
1	1	2
2	2	1
3	1,2	—
4	—	1,2

Die Wechselwirkung der beiden Elektronen würde erst in höheren Näherungen mitberücksichtigt. — Die Methode III wird direkt identisch

\* W. V. Houston, ZS. f. Phys. 48, 449, 1928.

\*\* F. Hund, ebenda 40, 742, 1927.

mit der von Heitler und London benutzten Methode. Nur Term 1 und 2 werden zu einem ungestörten System zusammengefaßt. Von Term 3 und 4 wird angenommen, daß sie zu erheblich höher liegenden Energiewerten führen. Die Termmannigfaltigkeit des ungestörten Systems ist also bei Methode III geringer als bei Methode I oder II.

Es gibt wohl a priori keine Argumente, irgend eines der drei Annäherungsverfahren vor den anderen zu bevorzugen. Methode I wird am ehesten anwendbar sein bei Metallen sehr großer Leitfähigkeit, Methode III bei Metallen geringer Leitfähigkeit. Methode II steht in der Mitte zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Für die folgenden Berechnungen habe ich die Methode III zugrunde gelegt, da nur sie eine quantitative Behandlung der Elektronenwechselwirkung gestattet.

§ 2. Die Verteilung der Termwerte. Die folgenden Rechnungen bilden eine einfache Verallgemeinerung der Heitler-Londonschen Untersuchungen (l. c. I) auf den Fall von  $2n$  in Wechselwirkung stehenden Elektronen (die Anzahl der Elektronen ist aus rein formalen Gründen als gerade angenommen). Im ungestörten System befinden sich also  $2n$  Elektronen in  $2n$  verschiedenen (zwar nicht energetisch, wohl aber örtlich verschiedenen) Quantenzellen.

Über die Quantenzahlen der Elektronen in ihren Atomen machen wir zunächst nur die Annahme, daß sie für alle Atome gleich sind. Andere stationäre Zustände des ungestörten Systems werden nicht mit berücksichtigt, es wird angenommen, daß sie zu sehr viel höheren Energiewerten führen würden.

Es handelt sich dann um die Bestimmung der Energiewerte der stationären Zustände des Gesamtsystems, die zum oben beschriebenen Zustand gehören, wenn als Störung die Coulombsche Wechselwirkung der Ladungen eines Atoms mit den Ladungen irgend eines anderen Atoms betrachtet wird. Es wird uns wegen der sonst auftretenden großen rechnerischen Komplikationen nur möglich sein, die Störungsrechnung bis zur ersten Approximation zu verfolgen. Ob diese erste Annäherung für die in der Natur vorkommenden Fälle wirklich ausreicht, muß dahingestellt bleiben. Für die Eigenfunktionen des ungestörten Systems nehmen wir etwa Produkte der Schrödingerschen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, oder besser der dem betreffenden Atomrest entsprechenden Eigenfunktionen, ganz wie in der zitierten Arbeit von Heitler und London; — es ist wohl überflüssig, hier diese Ansätze

ausführlich zu wiederholen. Diese Eigenfunktionen sind zwar nicht orthogonal, aber die Abweichung von der üblichen Behandlung, die hierdurch erforderlich würde, äußert sich erst in den Gliedern zweiter Ordnung, wir können also hier konsequent die im Falle orthogonaler Eigenfunktionen übliche Behandlungsweise anwenden. Infolge der gegenseitigen Störung können die Elektronen eines Atoms mit denen irgend eines anderen in Austausch treten. Solange von den Störungsgliedern zweiter Ordnung abgesehen wird, kommen nur einfache Transpositionen zwischen zwei benachbarten Atomen vor. Nimmt man als einfachsten Fall an, daß im ungestörten System jedes Atom ein Valenzelektron besessen hat, so reduzieren sich die „Austauschglieder“ der Störungsenergie auf die von Heitler und London angegebenen Ausdrücke

$$J_{(kl)} = \frac{1}{2} \int \psi_k^x \psi_k^\lambda \psi_l^x \psi_l^\lambda \left( \frac{2e^2}{r_{kl}} + \frac{2e^2}{r_{x\lambda}} - \frac{e^2}{r_{xk}} - \frac{e^2}{r_{xl}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}} \right) d\tau_k d\tau_l. \quad (1)$$

Hier bedeuten  $k$  und  $l$  die Nummern zweier Elektronen,  $x$  und  $\lambda$  die Nummern derjenigen Atomreste, zu denen  $k$  und  $l$  im ungestörten System gehörten. Als weitere wichtige Konstante geht in die Störungsrechnung ein die rein „statische“ Wechselwirkung:

$$J_E = \int d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2n} (\psi_1^1)^2 (\psi_2^2)^2 \dots (\psi_{2n}^{2n})^2 \left\{ \sum_{\substack{k,l \\ k>l}} \frac{e^2}{r_{kl}} + \sum_{\substack{x,\lambda \\ x>\lambda}} \frac{e^2}{r_{x\lambda}} - \sum_{\substack{k,\lambda \\ k \neq \lambda}} \frac{e^2}{r_{k\lambda}} \right\}. \quad (2)$$

Die magnetischen Wechselwirkungen lassen wir wegen ihrer Kleinheit ganz unberücksichtigt. Trotzdem werden sich vermöge der Austauschprozesse die Spinmomente sämtlicher Elektronen teils parallel, teils antiparallel stellen. Nimmt man die grundlegende Annahme des Pauliprinzip hinzu, daß die Eigenfunktionen des Gesamtsystems antisymmetrisch in sämtlichen Elektronen sein sollen, so gehört zu jedem Termwert des gestörten Systems ein ganz bestimmtes magnetisches Gesamtmoment, charakterisiert durch das Drehmoment  $s \frac{h}{2\pi}$  des Systems.

Im ganzen gibt es (abgesehen vom Pauliprinzip und Spin)  $(2n)!$  Terme des gestörten Systems. Eine statistische Behandlung des Ferromagnetismus wird möglich, wenn sämtliche Energiewerte berechnet sind, die zu einem vorgegebenen Werte von  $s$  gehören. Diese Aufgabe ist allerdings nicht in dieser Form lösbar, da  $2n$  eine sehr große Zahl ist. Wir können nur hoffen, einen allgemeinen Einblick in

die Verteilung der Eigenwerte bei vorgegebenem  $s$  zu bekommen. Wir werden im folgenden die Anzahl der Terme, den Energieschwerpunkt, also den Mittelwert der Energie bei vorgegebenem  $s$  und das mittlere Schwankungsquadrat der Energie um diesen Mittelwert ausrechnen. Dann machen wir die allerdings etwas willkürliche Annahme, daß die Energiewerte in erster Näherung in einer Gaußschen Fehlerkurve um den Mittelwert verteilt sind, wobei die Breite der Fehlerkurve aus dem Schwankungsquadrat zu berechnen ist.

Nach den Untersuchungen von Wigner, Hund und Heitler (l. c.) gehört bei Annahme des Pauliprinzips zu jedem Wert  $s$  des Gesamtspinnmoments ein Termsystem („ $\sigma$ “), charakterisiert durch eine bestimmte Partitio von  $2n$  in Summanden:

$$2n = \underbrace{2 + 2 + \dots + 2}_{(n-s)\text{-mal}} + \underbrace{1 + \dots + 1}_{2s\text{-mal}} \quad (3)$$

Die Partitio des „reziproken“ Systems heißt dann einfach

$$2n = (n-s) + (n+s). \quad (4)$$

Für den Mittelwert der Energie im System  $\sigma$ , den „Energieschwerpunkt“, hat Heitler (l. c. II) die Formel angegeben:

$$E_\sigma = \frac{1}{f_\sigma} \sum_P \chi_\sigma^P J_P. \quad (5)$$

Hierin bedeutet  $\chi_\sigma^P$  den Gruppencharakter, der zur Permutation  $P$  gehört,  $f_\sigma = \chi_\sigma^E$  die Anzahl der Terme des Systems. Die Energie des ungestörten Systems ist als additive Konstante weggelassen. — Wir berechnen weiter das mittlere Schwankungsquadrat  $\overline{\Delta E^2}$  der Energie um den Wert  $E_\sigma$ : Die Energiewerte ergeben sich als Wurzel einer Gleichung vom  $f_\sigma$ -ten Grade, die man erhält, wenn man die Determinante

$$\begin{vmatrix} \sum_P b_{11}^P J_P - x & \sum_P b_{12}^P J_P \dots & \sum_P b_{1f}^P J_P & \vdots \\ \sum_P b_{21}^P J_P & \sum_P b_{22}^P J_P - x \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_P b_{f1}^P J_P & \vdots & \sum_P b_{ff}^P J_P - x & \vdots \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

setzt. Die Summe der Wurzeln dieser Gleichung  $\sum x_n$  ist gegeben durch den Koeffizienten von  $x^{f-1}$ , also  $\sum_{i,P} b_{ii}^P J_P = \sum_P \chi_\sigma^P J_P$ , was zur

Gleichung (5) führt. Die Summe  $\sum_{n > m} x_n x_m$  ist gegeben durch den Koeffizienten von  $x^{f-2}$  in (6), und es gilt daher

$$\begin{aligned} \sum_{n > m} x_n x_m &= \sum_{i > k} \sum_{P, P'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{i > k} \sum_{P, P'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'} \\ &= \frac{1}{2} \left( \sum_{i, k} \sum_{P, P'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{i, k} \sum_{P, P'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Im letzten Ausdruck ist über alle Werte  $i, k$  unabhängig zu summieren. Nun bedeutet  $\sum_k b_{ik}^P b_{ki}^{P'}$  das  $i$ -te Diagonalglied der Produktmatrix  $b^P \cdot b^{P'}$ .

Da die Matrizen  $b$  eine Darstellung der Gruppe bilden, so ist

$$b^P \cdot b^{P'} = b^{P \cdot P'}.$$

Beachtet man noch, daß  $\chi^P = \sum_i b_{ii}^P$ , so folgt

$$\sum_{n > m} x_n x_m = \frac{1}{2} \sum_{P, P'} (\chi^P \chi^{P'} - \chi^{P \cdot P'}) J_P J_{P'}. \quad (8)$$

Setzen wir  $x_n = E_\sigma + \Delta E_n$  (der Index  $\sigma$  gehört hier eigentlich auch noch zu  $x_n$ ,  $\Delta E_n$ ; wir lassen ihn der übersichtlichen Schreibweise halber weg), so wird

$$\begin{aligned} \sum_{n > m} x_n x_m &= \sum_{n > m} (E_\sigma + \Delta E_n) (E_\sigma + \Delta E_m) \quad (n, m = 1, \dots, f_\sigma) \\ &= \frac{f_\sigma (f_\sigma - 1)}{2} E_\sigma^2 + \sum_{n > m} \Delta E_n \Delta E_m; \end{aligned} \quad (9)$$

wegen  $\sum \Delta E_n = 0$  gilt

$$\sum_{n=1}^{f_\sigma} \Delta E_n^2 = -2 \sum_{n > m} \Delta E_n \Delta E_m. \quad (10)$$

Aus (5), (8), (9), (10) und der Gleichung  $f_\sigma = \chi_\sigma^E$  folgt schließlich

$$\sum_{n=1}^{f_\sigma} \Delta E_n^2 = \frac{1}{f_\sigma} \sum_{P, P'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{P \cdot P'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'} \quad (11)$$

und

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = \frac{1}{f_\sigma^2} \sum_{P, P'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{P \cdot P'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'}. \quad (12)$$

Um diese Formeln anwenden zu können, müssen wir noch die Gruppencharaktere für die Permutationen der verschiedenen Klassen ausrechnen. Da alle  $J_P$  verschwinden mit Ausnahme der Fälle  $P = E$  und  $P$  von der Klasse (12) (Transposition), so kommen für  $\chi_\sigma^{P \cdot P'}$  nur folgende Typen in Betracht:

$$\chi_\sigma^E, \chi_\sigma^{(12)}, \chi_\sigma^{(123)}, \chi_\sigma^{(12)(34)}.$$

Diese Gruppencharaktere können nach einer von Heitler (l. c. III) beschriebenen Methode Schurs berechnet werden. Es ergibt sich zunächst für die reziproken Termsysteme\*:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{n-s, n+s}^E &= \frac{(2n)!(2s+1)}{(n-s)!(n+s+1)!}, \\ \chi_{n-s, n+s}^{(12)} &= \frac{(2n-2)! 2(2s+1)}{(n-s)!(n+s+1)!} (s^2 + s + n^2 - 2n), \\ \chi_{n-s, n+s}^{(123)} &= \frac{(2n-3)! 2(n-1)}{(n-s)!(n+s+1)!} \{6s^3 + 9s^2 + s(2n^2 - 10n + 3) \\ &\quad + n(n-5)\}, \\ \chi_{n-s, n+s}^{(1234)} &= \frac{4(2n-4)!}{(n-s)!(n+s+1)!} \{2s^5 + 5s^4 + 4s^3(n^2 - 5n + 4) \\ &\quad + s^2(6n^2 - 30n + 19) \\ &\quad + 2s(n^4 - 6n^3 + 15n^2 \\ &\quad - 14n + 3) + n^4 - 6n^3 \\ &\quad + 14n^2 - 9n\}. \end{aligned} \right\} (13)$$

Die Charaktere der tatsächlich vorkommenden Termsysteme unterscheiden sich von den hier benutzten Charakteren ihrer reziproken nur durch das Vorzeichen. Und zwar ist der Charakter des reziproken Systems  $\frac{\text{gleich}}{\text{entgegengesetzt gleich}}$  dem des Systems selbst, wenn die Permutation  $P$  aus einer  $\frac{\text{geraden}}{\text{ungeraden}}$  Anzahl von Transpositionen hervorgeht.

Bis hierher gilt alles ganz allgemein, ohne Beziehung zu den speziellen Annahmen, die wir etwa über das Kristallgitter oder den Atombau der ferromagnetischen Substanz machen.

Wir müssen unsere Annahmen nun weiter spezialisieren, um rechnen zu können. Zunächst folgt aus der Formel (1) und aus den Rechnungen von Heitler und London, daß  $J_{(12)}$  mit wachsendem Abstand exponentiell abnimmt. Ein Atom in einem Gitter wird also in der Hauptsache nur mit seinen „Nachbarn“ in Austausch treten können; der Austausch mit irgend einem Atom, das weiter entfernt liegt als die „Nachbaratome“, wird dagegen zu vernachlässigen sein. Die Anzahl der „Nachbarn“ eines Atoms ist z. B. in einem Molekülgitter zweiatomiger Moleküle 1, in der linearen Kette 2, in einem quadratischen Flächengitter 4, im

\* Die von Heitler [l. c. III, Gleichung (32)] angegebenen Werte für  $f_\sigma$  und  $\chi_\sigma^{(12)}$  sind durch Druckfehler entstellt.



einfach kubischen Gitter 6, im kubisch-raumzentrierten Gitter 8, im kubisch-flächenzentrierten Gitter 12.

Weiter machen wir die Annahme, daß alle nicht verschwindenden Austauschglieder  $J_P$  gleich sein sollen (wir nennen diesen Wert  $J_0$ ). Dies muß der Fall sein, wenn die Atomreste unmagnetisch, d. h. zentral-symmetrisch sind. Wir berechnen also jetzt  $E_0$  und  $\overline{\mathcal{A} E_0^2}$  für ein Gitter, in dem jedes Atom  $z$  Nachbarn hat. Dabei werden wir nur die höchste Potenz in  $n$  und  $s$  berücksichtigen und niedrigere Glieder streichen; dies bedeutet, daß wir von den Effekten an den Grenzflächen des Kristalls absehen.

Die Anzahl der Transpositionen, die zum Werte  $J_0$  führen (d. h. die Anzahl von Atompaaren kleinsten Abstandes), ist  $\frac{z \cdot 2n}{2} = z \cdot n$ . Also folgt aus (5) und (13)

$$E_0 = -z \cdot \frac{s^2 + n^2}{2n} J_0 + J_E. \quad (14)$$

Zur Berechnung des Wertes von  $\overline{\mathcal{A} E_0^2}$  brauchen wir zunächst den Wert des Ausdrucks

$$A_{P, P'} = \frac{1}{f_\sigma^2} (\chi^E \chi^{P \cdot P'} - \chi^P \chi^{P'}) \quad (15)$$

für die verschiedenen möglichen Kombinationen von  $P$  und  $P'$ . Es ergibt sich (bis auf niedrigere Potenzen von  $n$  und  $s$ ):

$$\left. \begin{aligned} 1. P = P' \\ A_{(12)(12)} &= \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 + s^2)}{4n^4}, \\ 2. P \text{ und } P' \text{ haben ein Element gemeinsam} \\ A_{(12)(13)} &= \frac{(n^2 - s^2)s^2}{4n^4}, \\ 3. P \text{ und } P' \text{ haben kein Element gemeinsam} \\ A_{(12)(34)} &= \frac{-(n^2 - s^2)s^2}{2n^5}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Wenn ein Atom  $z$  Nachbarn hat, so kommt der Typus 1  $z \cdot n$ -mal vor, der Typus 2  $z(z-1)n$ -mal, der Typus 3  $\frac{z^2 n^2}{2}$ -mal.

Es folgt schließlich für  $\overline{\mathcal{A} E_0^2}$  nach Gleichung (12)

$$\overline{\mathcal{A} E_0^2} = J_0^2 \left( zn \cdot A_{(12)(12)} + 2z(z-1)n A_{(12)(13)} + 2 \frac{z^2 n^2}{2} A_{(12)(34)} \right)$$

und

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = J_0^2 z \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 - s^2)}{4n^3}. \quad (17)$$

Die mittlere Abweichung der Energie vom Mittelwert (14) ist also von der Größenordnung  $\Delta E_\sigma \sim J_0 \sqrt{n}$ . —  $\sigma$  bedeutet in den vorhergehenden Formeln stets das Termsystem, das zur Partitio (3) und daher zum Gesamtspinmoment  $s$  gehört.

§ 3. Statistik; Anschluß an die Weisssschen Formeln. Für die folgenden Überlegungen wird die schon oben erwähnte, allerdings etwas willkürliche Annahme zugrunde gelegt, daß die Verteilung der Energiewerte um den Mittelwert näherungsweise die Form einer Gaußschen Fehlerkurve habe. Da die Gesamtzahl der Terme, die zum Spinmoment  $s$  gehören,  $f_\sigma$  beträgt\*, so nehmen wir also an, daß

$$\frac{f_\sigma}{\sqrt{2\pi \overline{\Delta E_\sigma^2}}} \cdot e^{-\frac{\Delta E^2}{2 \overline{\Delta E_\sigma^2}}} d\Delta E \text{ Terme}$$

zwischen  $E_\sigma + \Delta E$  und  $E_\sigma + \Delta E + d\Delta E$  liegen.

Nach den bisherigen Rechnungen bleibt die Richtung des Gesamtspinmoments  $s$  im Kristall ganz unbestimmt, wenn, wie wir aus dem Ergebnis des Einstein-de Haas-Effektes schließen dürfen, die Bahnmomente der Elektronen im Kristall sich kompensieren. Setzen wir nun den Kristall in ein äußeres Magnetfeld der Stärke  $H$ , so tritt zur inneren Energie, die von  $s$  abhängt, noch eine äußere Energie, die von der Projektion  $m$  von  $s$  auf das äußere Feld abhängt. Nach bekannten Formeln gilt für diese Zusatzenergie ( $g = 2$  für den Spin!)

$$E' = -\frac{e}{\mu c} \frac{h}{2\pi} H \cdot m \quad (s \geq m \geq -s) \quad (18)$$

( $\mu =$  Elektronenmasse).

Es entsteht jetzt die Aufgabe, für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Wert von  $H$  den wahrscheinlichsten Wert von  $m$  auszurechnen. Wir führen als Abkürzungen ein:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{kT} \cdot \frac{e}{\mu c} H \cdot \frac{h}{2\pi}, \\ \beta &= \frac{z J_0}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

\* Ohne Pauliprinzip würde wegen der  $f_\sigma$ -fachen Entartung die Gesamtzahl der Terme in allen Systemen, die zur Partitio gehören, gleich  $f_\sigma^2$  sein. Die Entartung wird aber durch das Pauliprinzip aufgehoben.

Dann bildet man die Zustandssumme (bis auf einen unwesentlichen, von  $\alpha$  unabhängigen Faktor):

$$\sum_{s=0}^n \sum_{m=-s}^{+s} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{A} E \frac{f_{\sigma}}{\sqrt{2\pi \mathcal{A} E_{\sigma}^2}} \cdot e^{\alpha m + \beta \frac{s^2}{2n} - \frac{\mathcal{A} E}{kT} - \frac{\mathcal{A} E^2}{2 \mathcal{A} E_{\sigma}^2}}$$

$$= \sum_{s=0}^n \sum_{m=-s}^{+s} f_{\sigma} e^{\alpha m + \beta \frac{s^2}{2n} + \frac{\mathcal{A} E_{\sigma}^2}{2 k^2 T^2}}.$$

Schließlich folgt nach (17) (wieder unter Weglassung unwichtiger Faktoren):

$$S = \sum_{s=0}^n \sum_{m=-s}^{+s} f_{\sigma} e^{\alpha m + \beta \frac{s^2}{2n} - \beta^2 \frac{s^2(4n^2 - s^2)}{8n^3 z}} \tag{20}$$

Bezeichnet man den Ausdruck  $e^{\beta \frac{s^2}{2n} - \beta^2 \frac{s^2(4n^2 - s^2)}{8n^3 z}}$  mit  $g(s)$  und berücksichtigt, daß  $f_{\sigma} = \binom{2n}{n+s} - \binom{2n}{n+s+1}$ , so wird nach Umkehrung der Summationsreihenfolge:

$$S = \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{s=|m|}^n e^{\alpha m} \cdot g(s) \left[ \binom{2n}{n+s} - \binom{2n}{n+s+1} \right],$$

und durch eine Umformung analog zur partiellen Integration:

$$S = S_1 + S_2 = \sum_{m=-n}^{+n} e^{\alpha m} g(m) \binom{2n}{n+m}$$

$$+ \sum_{s=0}^n \sum_{m=-s}^{+s} e^{\alpha m} (g(s+1) - g(s)) \binom{2n}{n+s+1},$$

$$S_2 = \sum_{s=0}^n \frac{e^{\alpha(s+1)} - e^{-\alpha s}}{e^{\alpha} - 1} \cdot (g(s+1) - g(s)) \binom{2n}{n+s+1}.$$

Da  $g(s)$  eine gerade Funktion von  $s$  ist, kann man in der hier durchweg benutzten Näherung in  $S_2$  das Glied mit  $e^{-\alpha s}$  streichen und dafür die Summe von  $s = -n$  bis  $s = +n$  erstrecken. Man sieht dann, daß bis auf Faktoren der Größenordnung 1 auch  $S_2$  die Form von  $S_1$  annimmt (wenn man den Summationsbuchstaben  $s$  in  $S_2$  durch  $m$  ersetzt).

Es folgt schließlich

$$S = F \cdot \sum_{m=-n}^{+n} e^{\alpha m} g(m) \binom{2n}{n+m}, \tag{21}$$

wo  $F$  eine Funktion der Größen  $\alpha$  und  $\beta$  von der Größenordnung 1 ist (wenn  $\alpha$  und  $\beta$  von dieser Größenordnung sind).

Für die weitere Rechnung wird angenommen, daß in  $S$  der Ausdruck unter dem Summenzeichen ein steiles Maximum an der Stelle  $m = m_0$  ( $m_0 \approx$  Mittelwert von  $m$ ) aufweist, was später verifiziert werden soll. Wir setzen  $m = m_0 + (m - m_0)$  und entwickeln im Exponenten von  $g(m)$  nach Potenzen von  $(m - m_0)$ . Es ergibt sich:

$$g(m) \approx e^{\beta \frac{m_0^3}{2n} + \beta \frac{m_0}{n} (m - m_0) - \frac{\beta^2}{8n^3 z} [4m_0^3 n^2 - m_0^4 + 8m_0 n^2 (m - m_0) - 4m_0^3 (m - m_0)]}$$

Also wird  $S$  wieder bis auf unwesentliche Faktoren, die von  $\alpha$  nicht abhängen:

$$\begin{aligned} S &= F \sum_{m=-n}^{m=n} e^{\left(\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{n z} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}\right) m} \binom{2n}{n+m} \\ &= F \left[ 2 \mathfrak{Cof} \left( \frac{\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{n z} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}}{2} \right) \right]^{2n}. \end{aligned} \quad (22a)$$

Aus  $S$  erhalten wir in bekannter Weise den wahrscheinlichsten Wert  $m_0$  nach der Gleichung

$$m_0 = \frac{\partial}{\partial \alpha} \log S = n \mathfrak{Xg} \frac{\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{n z} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}}{2}. \quad (22)$$

Das von der Differentiation des  $\log F$  herrührende Glied ist gegen  $n$  zu vernachlässigen. Hierin liegt auch die nachträgliche Rechtfertigung dafür, daß wir im Exponenten in der Zustandssumme nur die höchsten Potenzen in  $n$  und  $s$  berücksichtigt haben, also Faktoren der Größenordnung 1 vernachlässigten.

Formel (22) ist im wesentlichen identisch mit der bekannten Weisschen Formel für den Ferromagnetismus. Daß in (22)  $\mathfrak{Xg} x$  an Stelle von  $\mathfrak{Cotg} x - 1/x$  (wie bei Weiss) steht, rührt davon her, daß für ein Spinmoment nur zwei Stellungen in einem äußeren Felde möglich sind. Setzt man

$$\frac{m_0}{n} = y; \quad \alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{n z} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z} = 2x, \quad (23)$$

so gelten die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{I. } y &= \mathfrak{Xg} x, \\ \text{II. } 2x &= \alpha + y \left( \beta - \frac{\beta^2}{z} \right) + \frac{\beta^2}{2z} y^3. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den Weisschen Formeln noch durch das kubische Glied in (24 II). Die Lösungen von (24) konstruiert man am einfachsten wieder graphisch. Fig. 1 ist mit den Werten  $\alpha = 0,2$ ;  $\beta = 2$ ;  $z = 8$  gezeichnet.

Für kleine oder negative Werte der Konstante  $\beta$  ergibt sich Paramagnetismus. Ferromagnetismus tritt ein, wenn die Tangente der Kurve II für  $y = 0$  einen kleineren Winkel mit der  $x$ -Achse einschließt als die Tangente von I; hierbei ist vom Einfluß des kubischen Gliedes zunächst abgesehen. Die Bedingung für Ferromagnetismus lautet also

$$\beta \left(1 - \frac{\beta}{z}\right) \geq 2. \quad (25)$$

Diese Bedingung ist nur für hohe Werte von  $z$  erfüllbar. Der Maximalwert der linken Seite von (25) ist  $\left(\beta_{\max} = \frac{z}{2}\right) \frac{z}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right)$ , und es folgt:

$$z \geq 8. \quad (26)$$

Ferromagnetismus ist hiernach nur für die Gittertypen möglich, bei denen ein Atom mindestens acht Nachbarn hat. Für Fe, Co, Ni ist dies der Fall, die Gitter sind alle kubisch, teils raumzentriert ( $z=8$ ), teils flächenzentriert ( $z=12$ ). — Bei Mitberücksichtigung des Gliedes dritten Grades in 24 II kann es etwa eben noch für  $z=7$  vorkommen, daß Kurve II zwar (für  $\alpha=0$ ) am Nullpunkt steiler ansteigt als I, daß aber weiter oben doch noch zwei Schnittpunkte von I und II auftreten. Da  $z=7$  ohnehin nicht vorkommt, wird man dieser Möglichkeit keine physikalische Bedeutung beimessen.

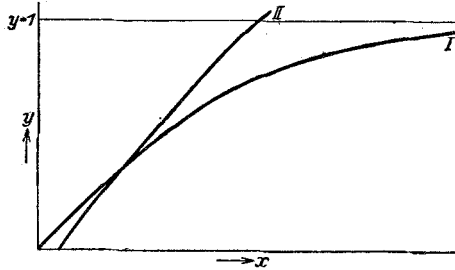


Fig. 1.

Wenn  $\beta$  über den Wert  $z/2$  wächst (Anwachsen von  $\beta$  entspricht abnehmender Temperatur), so nimmt nach Gleichung (25) die „Stärke des molekularen Feldes“ wieder ab, für  $\beta > \frac{z}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right)$  gibt es nur mehr Paramagnetismus. Wir glauben nicht, daß dieses Resultat physikalische Bedeutung hat. Mathematisch kommt es nämlich durch die angenommene Gaußsche Verteilung der Energiewerte zustande, die zur Folge hat, daß auch für kleine Werte von  $s$  Termwerte vorkommen, die (bei positivem  $J_0$ ) ebenso tief liegen oder tiefer wie die Energie, welche zu  $s = n$  gehört. In Wirklichkeit gibt es sicher keinen Energiewert, der tiefer liegt (wenn  $J_0$  positiv) als der für  $s = n$ . Die

Abweichungen der wirklichen Energieverteilungskurve von der angenommenen machen sich natürlich bei abnehmenden Temperaturen mehr und mehr bemerkbar.

Man wird die hier versuchte vorläufige Theorie dadurch verbessern müssen, daß man die höheren Schwankungsmittelwerte  $\overline{\Delta E^3}$ ,  $\overline{\Delta E^4}$  usw. ausrechnet und entsprechend verbesserte Verteilungskurven der Termwerte konstruiert. In dieser verbesserten Theorie werden auf der linken Seite von Gleichung (25) entsprechend höhere Potenzen von  $\beta$  auftreten; die linke Seite von (25) ist also eigentlich eine transzendente Funktion von  $\beta$ ; der Wert, den wir hier für die linke Seite von (25) gewonnen haben, wird etwa einer beim zweiten Gliede abgebrochenen Entwicklung dieser Funktion nach Potenzen von  $\frac{\beta}{z} = \frac{J_0}{kT}$  entsprechen (unsere Glieder  $\beta - \frac{\beta^3}{z}$  können wohl nur um geringe Beträge von den ersten zwei Gliedern der wahren Potenzreihe jener Funktion verschieden sein). Aus dieser Überlegung folgt aber, daß für höhere Werte von  $\frac{\beta}{z}$ , sagen wir von  $\frac{\beta}{z} \gtrsim \frac{1}{2}$  an, eine Untersuchung der höheren Schwankungsgrößen  $\overline{\Delta E^n}$  zum Studium des Ferromagnetismus unerläßlich ist. Eine solche genauere Untersuchung der Verteilungskurve wird auch wahrscheinlich den Grenzwert (26) von  $z$  noch verschieben. Aber qualitativ wird sich an unseren Ergebnissen wohl nicht viel ändern.

Wenn  $\beta$  erheblich kleiner ist als der durch (25) gegebene Grenzwert, so liefert die Gleichung (24), wie schon erwähnt, Paramagnetismus. Die Rechnung ergibt für kleine Werte von  $\alpha$ :  $\left(\mathfrak{Lg} x \approx x - \frac{x^3}{3} \dots\right)$ :

$$y = \frac{\alpha}{2 - \beta + \frac{\beta^2}{z}} + \frac{\alpha^3}{\left(2 - \beta + \frac{\beta^2}{z}\right)^4} \left(\frac{\beta^2}{2z} - \frac{2}{3}\right) + \dots \quad (27)$$

Das erste Glied dieser Reihe gibt das Curiesche Gesetz mit einer Modifikation, ähnlich wie in der Weiss'schen Theorie:

$$m_0 \text{ prop } \frac{1}{T - \Theta} \frac{T}{T \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\Theta}{z}}\right) - \Theta \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Theta}{z}}\right)}$$

Hierin ist die kritische Temperatur

$$\Theta = \frac{2 J_0}{k \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right)}.$$

Bevor ich zur Diskussion des numerischen Wertes von  $J_0$  übergehe, will ich die früher aufgestellte Behauptung rechtfertigen, daß die Glieder der Zustandssumme (21) ein sehr steiles Maximum an der Stelle  $m = m_0$  aufweisen. Ich berechne zu diesem Zwecke das mittlere Schwankungsquadrat  $\overline{\Delta m^2}$  von  $m$  um  $m_0$ . Es ist

$$\overline{\Delta m^2} = \overline{m^2} - m_0^2$$

und

$$\overline{m^2} = \frac{1}{S} \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2}.$$

Aus (22 a):

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \alpha} &= n(e^x + e^{-x})^{2n-1} (e^x - e^{-x}) F + \frac{\partial F}{\partial \alpha} (e^x + e^{-x})^{2n}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} &= \frac{n(2n-1)}{2} (e^x + e^{-x})^{2n-2} (e^x - e^{-x})^2 F + \frac{n}{2} (e^x + e^{-x})^{2n} F \\ &\quad + 2n \frac{\partial F}{\partial \alpha} (e^x + e^{-x})^{2n-1} (e^x - e^{-x}) + \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} (e^x + e^{-x})^{2n}. \end{aligned}$$

Daraus in erster Näherung:

$$\overline{m^2} = m_0^2 + \frac{n}{2} (1 - \mathfrak{I}g^2 x) + 2n \mathfrak{I}g x \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log F.$$

Es wird also

$$\overline{\Delta m^2} = \frac{n}{2} \left(1 - \mathfrak{I}g^2 x + 4 \mathfrak{I}g x \frac{\partial}{\partial \alpha} \log F\right).$$

Die wahrscheinliche Abweichung des Moments  $m$  vom erwarteten Wert  $m_0$  ist also nur von der Größenordnung  $\sqrt{n}$ , die im Exponenten von  $g(m)$  in Gleichung (22) vernachlässigten Glieder sind von der Größenordnung  $\frac{\Delta m^2}{n}$ , also Größenordnung 1 — in Übereinstimmung mit dem durchweg erstrebten Grad der Annäherung. Die vernachlässigten Glieder sind von der Ordnung der Grenzflächeneffekte.

§ 4. Größe und Vorzeichen des „molekularen Feldes“. Die Konstante  $\beta$  muß von der Größenordnung 1 sein, damit Ferromagnetismus möglich ist; also muß  $J_0 \sim kT$  sein, wo  $T$  bei Fe, Co, Ni Werte der

Ordnung  $10^8$  Grad annimmt. Es folgt  $J_0 \sim 10^{-13}$  erg  $\sim \frac{1}{100}$  der Energie des Wasserstoffgrundzustandes. Dies ist eben die Ordnung der Energiebeträge, die für Austauschglieder der Form (1) zu erwarten ist, wenn die Atome nahe nebeneinander liegen. Wenn der Atomabstand größer wird, nehmen die Austauschglieder exponentiell ab. Dies ist der Grund dafür, daß Eisen- oder Nickelsalzlösungen niemals ferromagnetisch sind.

Sehr viel schwieriger ist die Frage nach dem Vorzeichen von  $J_0$  zu beantworten. Heitler und London machen in ihrer Theorie der homöopolaren Bindung die Annahme, daß  $J_0$  ganz allgemein negativ sei, was Ferromagnetismus ausschließen würde. Für den Spezialfall, daß sich die Elektronen ungestört im 1 S-Zustand befinden, folgt nämlich aus allgemeinen Sätzen, daß die Energiewerte so liegen müssen, wie es negativen  $J_0$ -Werten entspricht. Eine solche Schlußweise ist indessen nur auf den 1 S-Zustand der Elektronen anwendbar, und man kann zeigen, daß für hohe Hauptquantenzahlen  $J_0$  im allgemeinen positiv wird. Es handelt sich um den Ausdruck:

$$J_0 = \frac{1}{2} \int \psi_k^x \psi_k^\lambda \psi_l^x \psi_l^\lambda \left( \frac{2e^2}{r_{kl}} + \frac{2e^2}{r_{x\lambda}} - \frac{e^2}{r_{xk}} - \frac{e^2}{r_{x\lambda}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}} \right) d\tau_k d\tau_l \quad (1)$$

$x$  und  $\lambda$  waren die Indizes der Atomkerne,  $k$  und  $l$  die der Elektronen. Die  $\psi$  seien zunächst Wasserstoffeigenfunktionen, es wird sich später zeigen, daß die Überlegungen für andere Zentralfelder in der Nähe der Kerne genau so gut gelten. Zunächst kann man bestimmt sagen, daß  $J_0$  für sehr kleine Werte von  $r_{x\lambda}$  positiv wird, da dann das Glied  $\frac{1}{r_{x\lambda}}$  alle anderen überwiegt. Dieses Resultat braucht aber keine physikalische Bedeutung zu haben, da für sehr kleine Werte von  $r_{x\lambda}$  eben die ganze Art der Annäherung illusorisch wird (vgl. eben den Fall des 1 S Terms!). Es kommt also auf den Wert von  $J_0$  für große  $r_{x\lambda}$  an. Wenn  $J_0$  dort positiv ist, wird man annehmen dürfen, daß es im allgemeinen für alle Werte  $r_{x\lambda}$  positiv bleibt. Wir untersuchen also weiter, wie eine Ladungsverteilung der Dichte  $\psi_k^x \psi_k^\lambda$  bei großen Abständen  $r_{x\lambda}$  aussieht, zunächst etwa für höhere S-Terme. Die Schrödingerfunktionen enthalten als das wichtigste Glied eine  $e$ -Funktion, und  $\psi_k^x \psi_k^\lambda$  enthält daher den Faktor  $e^{-\frac{r_{kx} + r_{k\lambda}}{a_0 n}}$  ( $a_0$  Bohrscher Wasserstoffradius;  $n$  Hauptquantenzahl; — eine Verwechslung mit der Elektronenanzahl  $2n$  ist wohl nicht zu befürchten). Sieht man von den übrigen Faktoren ab, so ist also die Dichte konstant auf konfokalen Rotationsellipsoiden um die beiden Kerne. Bei wachsendem



Abstand der Kerne artet das Ladungsellipsoid aus in einen Zylinder um die Verbindungslinie der Kerne (dies trifft zu bei jedem Werte der Hauptquantenzahl). Die  $e$ -Funktion erscheint weiterhin multipliziert mit einem Polynom in  $r_{kz}$  bzw.  $r_{k\lambda}$  vom  $(n - 1)$ -ten Grade. Die Nullstellen dieses Polynoms liegen alle in der Nähe der Kerne, in größerem Abstand von ihnen genügt es, das Polynom durch die höchste Potenz  $r^{n-1}$  zu ersetzen. Auch der Verlauf der Zentralkraft in Abständen der Ordnung  $a_0$  vom Kern ist ganz unwesentlich, wenn nur  $r_{z\lambda}$  hinreichend groß ist. — Die Dichteverteilung der Ladung über die Länge des oben beschriebenen Zylinders ist also nicht gleichförmig, sondern näherungsweise proportional  $r_{kz}^{n-1} r_{k\lambda}^{n-1}$ . Für kleine Werte von  $n$  ist diese Verteilung noch ziemlich gleichförmig, es läßt sich leicht einsehen, daß dann in  $J_0$  die negativen Glieder erheblich überwiegen. Mit wachsendem  $n$  dagegen erhält die Dichteverteilung ein immer steileres Maximum in der Mitte zwischen beiden Kernen. In der Grenze sehr großer Werte von  $n$  strebt daher der Mittelwert der Glieder vom Typus  $\frac{1}{r_{kz}}$ , genommen über die oben angegebene Dichteverteilung, dem Werte  $\frac{2}{r_{z\lambda}}$  zu:

$$\overline{\frac{1}{r_{kz}}} = \overline{\frac{1}{r_{k\lambda}}} = \overline{\frac{1}{r_{kx}}} = \overline{\frac{1}{r_{l\lambda}}} \rightarrow \frac{2}{r_{z\lambda}}.$$

Das Glied mit  $\frac{1}{r_{k\lambda}}$ , das „Selbstpotential“ der Dichteverteilung, steigt dagegen mit wachsendem  $n$  über alle Grenzen. Für hinreichend hohe Hauptquantenzahlen ist also  $J_0$  sicher positiv. Man kann leicht zeigen, daß an diesem Resultat sich nichts ändert, wenn man die Rechnung für  $P, D \dots$  oder irgendwelche andere höhere Zustände durchführt. Der Grenzwert  $n$ , bei dem  $J_0$  zum ersten Male positiv werden kann, ist schwer exakt zu bestimmen. Eine Übersichtsrechnung ergab  $n = 3$ . Dieser Grenzwert wird eventuell noch vom Werte der übrigen Quantenzahlen mit abhängen. Die Tatsache, daß z. B. das Sauerstoffmolekül empirisch ein magnetisches Moment  $2 \cdot \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$  im Grundzustand besitzt, scheint zu zeigen, daß schon für  $n = 2$   $J_0$  positiv sein kann. Andererseits dürfte aus den vielfach beobachteten negativen kritischen Temperaturen (z. B. bei  $\gamma$ -Eisen) folgen, daß auch für höhere Hauptquantenzahlen  $J_0$  manchmal negativ wird.

Schlußbemerkungen. Die hier beschriebenen Rechnungen führten zu zwei Bedingungen für das Auftreten von Ferromagnetismus:

1. Das Kristallgitter muß von solcher Art sein, daß jedes Atom mindestens 8 Nachbarn hat.

2. Die Hauptquantenzahl der für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen muß  $n \gtrsim 3$  sein.

Beide Bedingungen zusammen reichen noch lange nicht aus, um Fe, Co, Ni vor allen anderen Stoffen auszuzeichnen; aber Fe, Co, Ni genügen den Bedingungen. Es war ja auch zu erwarten, daß die hier entworfene Theorie einstweilen nur ein qualitatives Schema bieten kann, in das die ferromagnetischen Phänomene später vielleicht eingeordnet werden. Die Theorie bedarf einer Erweiterung für den Fall mehrerer Austausch-elektronen pro Atom; ein eingehenderes Studium der  $J_{(kl)}$ -Werte sowie der Verteilungskurve der Termwerte wird erforderlich sein. Auf diese Fragen wie auf einen eingehenderen Vergleich der Theorie mit den experimentellen Resultaten hoffe ich später eingehen zu können.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

---