

14P

38

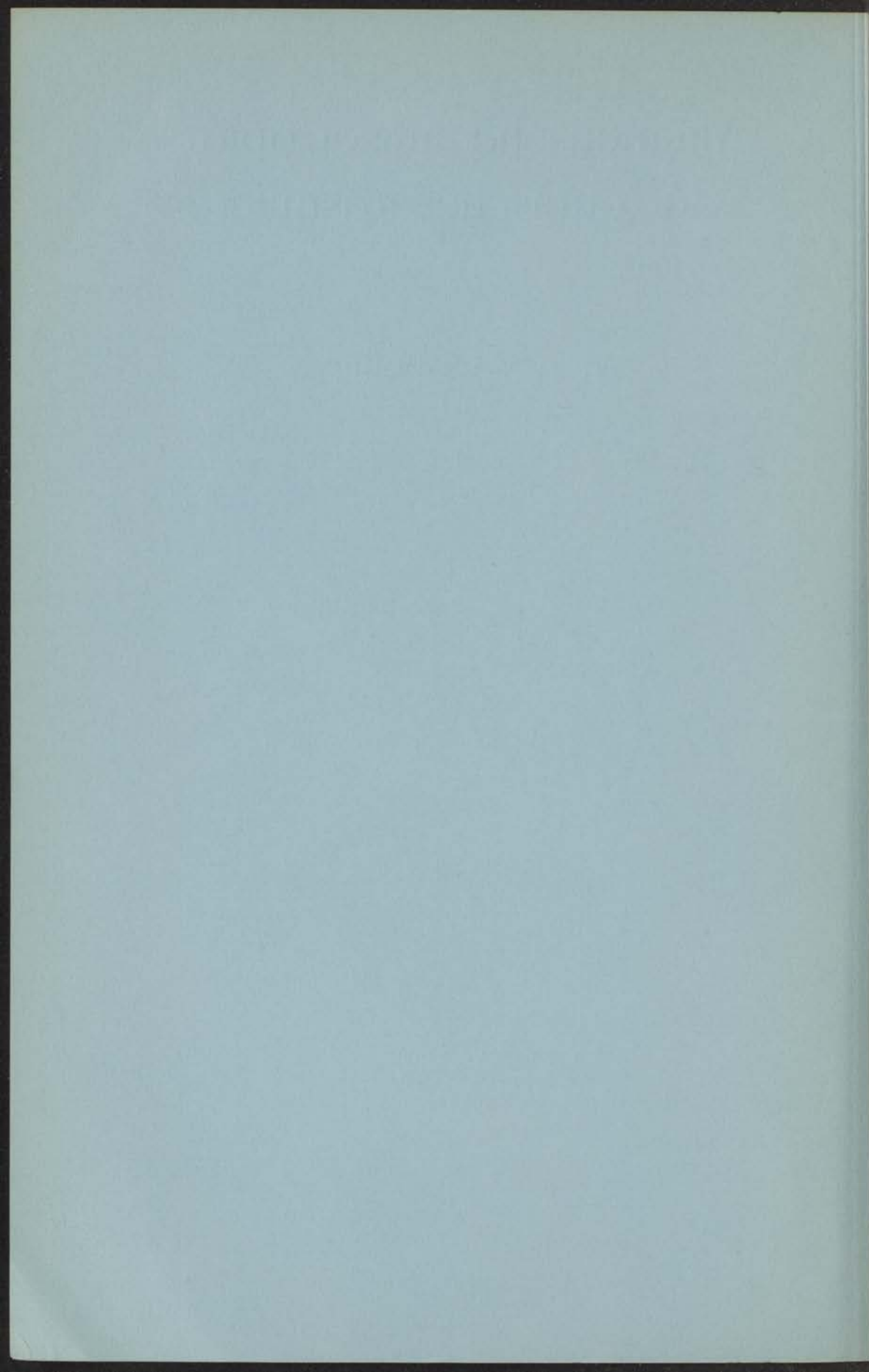
43 Magnetische anisotropie
van kubische kristallen

door

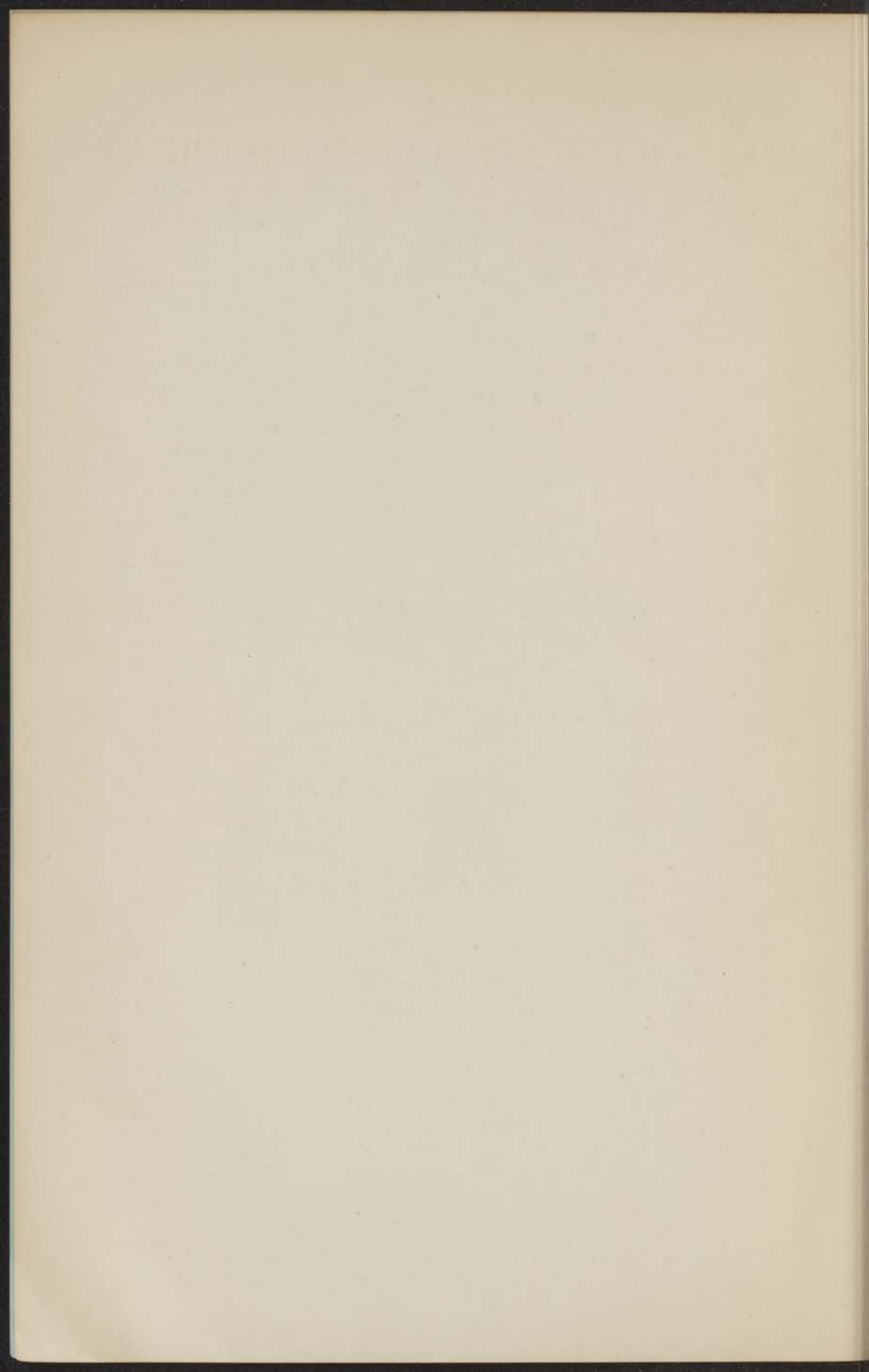
W. F. VAN PEIJPE



'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1938



MAGNETISCHE ANISOTROPIE
VAN KUBISCHE KRISTALLEN



MAGNETISCHE ANISOTROPIE VAN KUBISCHE KRISTALLEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR J.
A. J. BARGE, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GE-
NEESKUNDE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 20 MEI 1938, DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

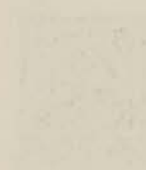
WILLEM FREDERIK VAN PEIJPE

GEBOREN TE DEN HELDER

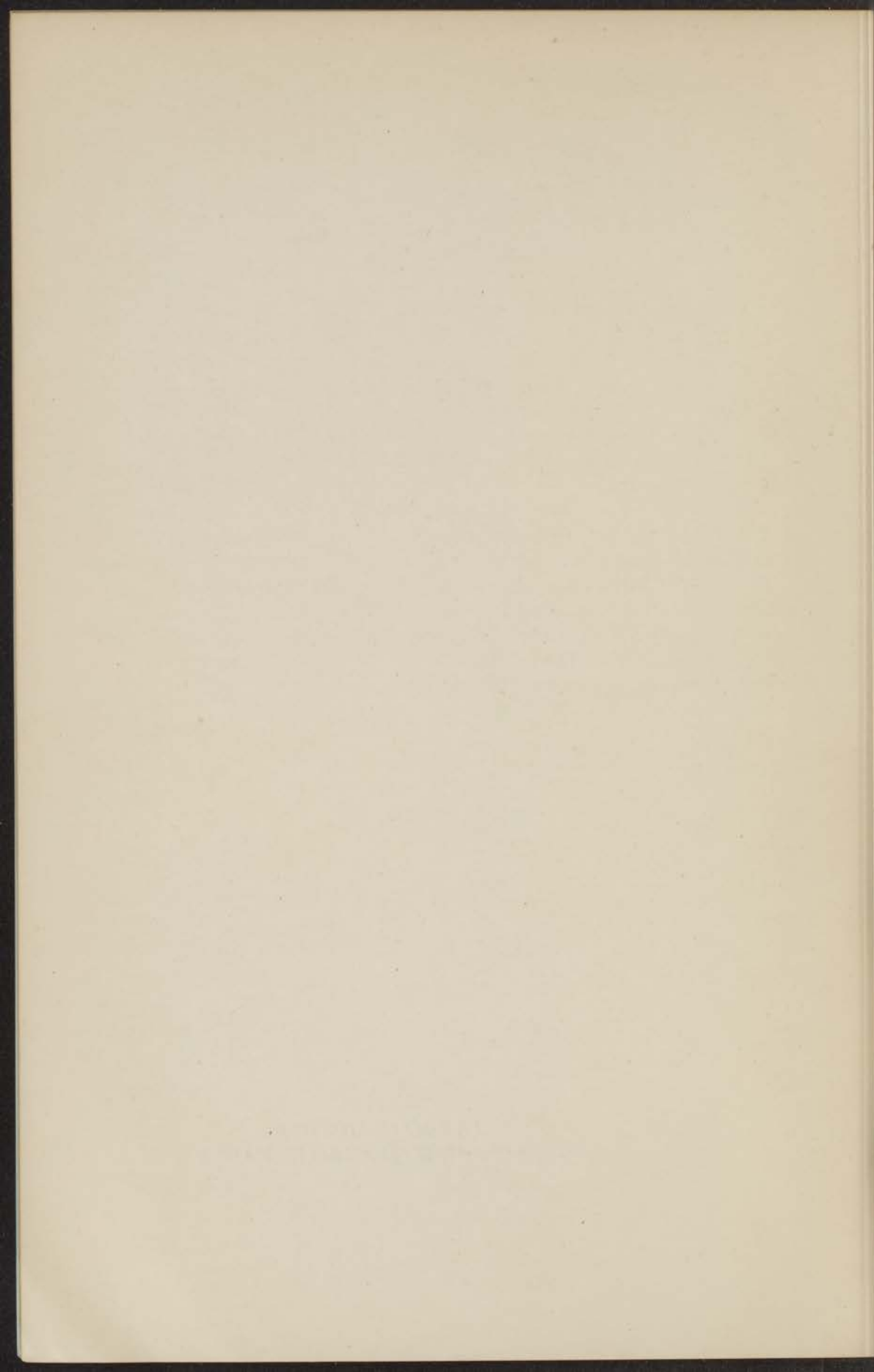


'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1938

UNIVERSITY OF AMSTERDAM
LIBRARY



AAN MIJN MOEDER
AAN WIJLEN MIJN VADER

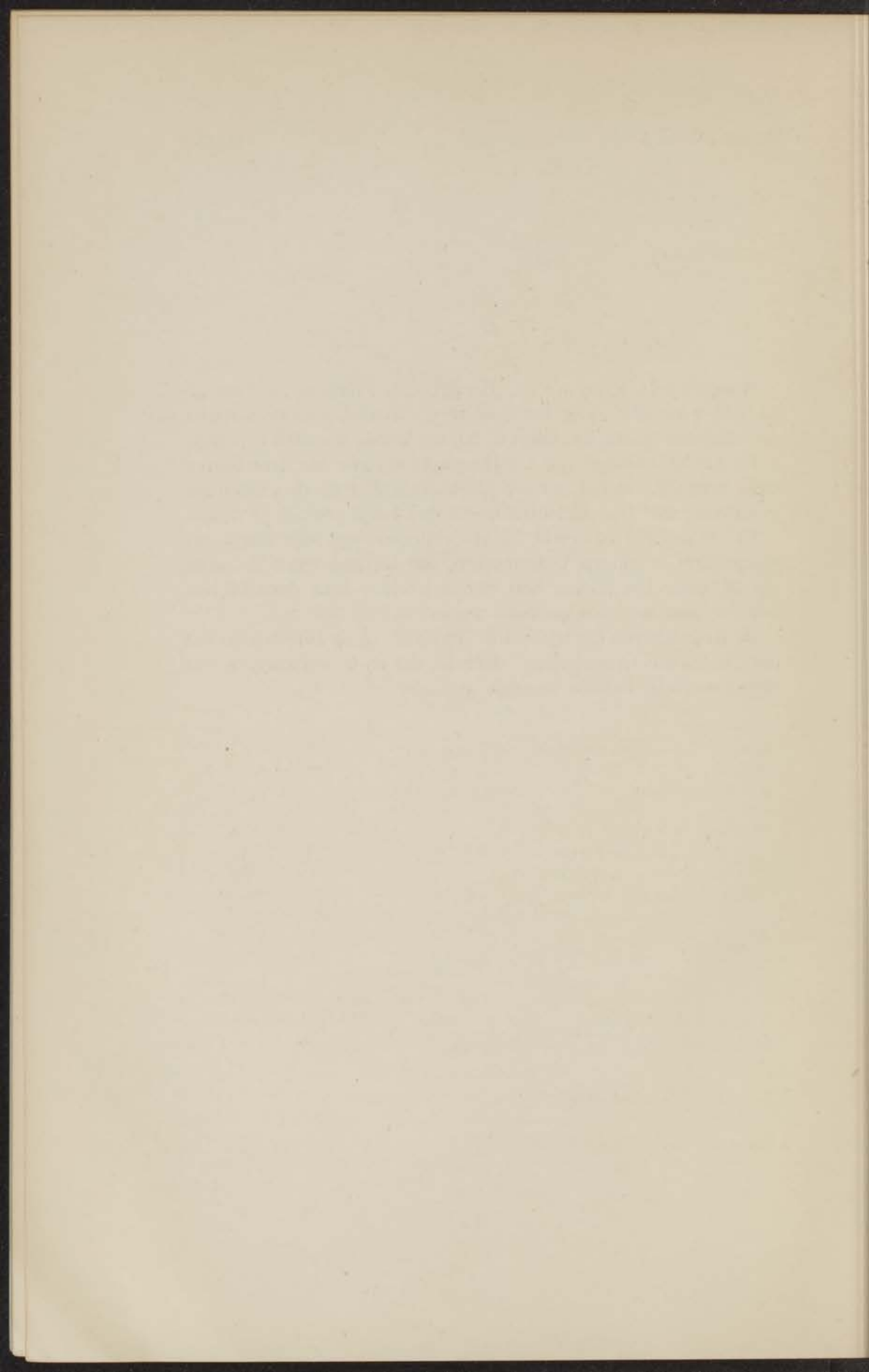


Hooggeleerde K r a m e r s, Hooggeachte Promotor, om het gevaar te vermijden, door het gebruiken van veel schoone woorden nietszeggend te worden, moge ik mij tot weinig woorden beperken.

Bij het aanvaarden van het Hoogleeraarsambt aan deze universiteit hebt Gij, aan het slot van Uw inaugurale rede, de wensch uitgesproken, met Uw studenten in daadwerkelijk contact te treden.

Het is mij een voorrecht bij het voltooiën van mijn studie een gelegenheid te vinden U te danken, dat Gij gedurende de jaren, die ik onder Uw leiding heb mogen werken, hebt doen blijken, hoezeer deze woorden gemeend waren.

De Redactie van het tijdschrift „Physica” en de Directeuren van het „Bataafsch Genootschap” dank ik, dat zij de verschijning van deze dissertatie hebben mogelijk gemaakt.



ZUR THEORIE DER MAGNETISCHEN ANISOTROPIE KUBISCHER KRISTALLE BEIM ABSOLUTEN NULLPUNKT

von W. F. VAN PEYPE

Zusammenfassung

Durch eine Erweiterung der Heisenbergkoppelung wird ein Modell konstruiert, das magnetische Anisotropie aufweist: d.h. die Energie, die man aufwenden muss um den Kristall bis zur Sättigung zu magnetisieren, soll von der Orientierung des Magnetfeldes in Bezug auf die Kristallachsen abhängen.

Bei kubischen Kristallen wird diese Energie eine symmetrische Funktion der Richtungscosinus des Magnetfeldes. Bekanntlich kann man dafür wählen:

$$E = K_1 (\gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_3^2 \gamma_1^2) + K_2 \cdot \gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_3^2.$$

und es wird das magnetische Verhalten hauptsächlich durch K_1 charakterisiert.

Es wird eine Störungsrechnung gemacht unter der Annahme, dass der Kristall sich beim absoluten Nullpunkt in einem starken äusseren Magnetfelde befindet. Die zweite Näherung der Störungsenergie liefert die Anisotropiekonstante K_1 . Diese wird berechnet für kubische Kristalle; dabei wird vorausgesetzt, dass der Grundzustand der Atome des Spins wegen doppeltentartet ist; die Rechnung wird aber auch ohne diese Beschränkung durchgeführt.

Das Zeichen von K_1 ist positiv für das einfach-kubische Gitter; für das raumzentrierte und das flächenzentrierte Gitter negativ.

Mit zunehmendem Entartungsgrad des Grundzustandes behält K_1 sein Zeichen und konvergiert nach Null.

§ 1. Von den bis jetzt publizierten Theorien zur Erklärung der magnetischen Anisotropie, ist vor allem die Theorie von Bloch und Gentile¹⁾ zu erwähnen. Nach diesen Autoren bewirkt die Gitteranordnung der Atome im Kristall, dass die Energie jedes Elektrons, das zur Magnetisierung beiträgt, noch von der Richtung abhängt, in der die Elektronenspins in erster Näherung im magnetisierten Metall stehen. Rechnerisch wäre dieser energetische Ein-

fluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung zuzuschreiben, d.h. den Spin-terminen, die in dem vollständigen Ausdruck für die Energie eines Mehr-Elektronensystems auftreten ²⁾).

Die Grössenordnung des Effekts scheint uns nicht richtig erkannt zu sein, zumal man überdies durch eine nähere Analyse zeigen kann, dass es — ausser den von den Verfassern genannten — noch andere Matrix-Elemente gibt, die den Effekt exakt zum Verschwinden bringen.

Wird ein Modell gewählt, in dem in nullter Näherung jedes Atom nur ein Elektron in nicht-Bahntartetem Zustand hat, und sich in einem elektrischen Felde befindet, so kann man auch gleich einsehen, dass auf die Weise, in der von Bloch und Gentile gerechnet wird, ein derartiger Effekt nicht gefunden werden kann, ohne in Gegensatz zu geraten zu einem Theorem von Kramers ³⁾. Denn die Rechnung bedeutet dann im wesentlichen, dass die Energiestörung in einem äusseren Magnetfelde gesucht wird für ein Atom, das sich im elektrischen Felde der Nachbar-Atome befindet, und dessen Grundzustand wegen des Spins doppelentartet ist. Diese Störung ist nach Kramers in erster Näherung dem Felde proportional, während Bloch und Gentile in einer Rechnung, in welcher das Magnetfeld explizit keine Rolle spielt, einen energetischen Einfluss unabhängig von der Feldstärke zu finden glauben.

Wir werden versuchen zu einer Erklärung der Anisotropie-Erscheinungen zu kommen durch eine Erweiterung des Modells, auf dem Heisenberg's bekannte Theorie basiert.

Zum Heisenberg-Operator für die Wechselwirkung zweier Nachbar-Atome **k** und **l**

$$J \cdot \frac{(1 - \sigma_{\mathbf{k}} \cdot \sigma_{\mathbf{l}})}{2}$$

(worin J das Austausch-Integral bezeichnet, $\sigma_{\mathbf{k}}$ und $\sigma_{\mathbf{l}}$ bis auf einem Faktor die Operatoren des Vektors vom magnetischen Moment der Atome **k** und **l**), fügen wir einen Störungsterm

$$\varepsilon \cdot \sigma_{\mathbf{k}}^z \cdot \sigma_{\mathbf{l}}^z,$$

hinzu. (ε klein, $\sigma_{\mathbf{k}}^z$ und $\sigma_{\mathbf{l}}^z$ die Komponenten von $\sigma_{\mathbf{k}}$ und $\sigma_{\mathbf{l}}$ in der Richtung der Verbindungslinie der Atome **k** und **l**).

Van Vleck ⁴⁾ ist in einer neuerdings erschienenen Arbeit über

die Anisotropie zu einem äquivalenten Ausdruck geführt worden.

Diese anisotrope Koppelung ist, mit der Heisenbergkoppelung, anzusehen als ein spezieller Fall der allgemeinen Form der Wechselwirkung, welche Kramers³⁾ abgeleitet hat.

§ 2. Für Kristalle mit einer Hauptachse gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten für die Anisotropie, in Gegensatz zum Falle, wo der Kristall drei gleichwertige Achsen besitzt. Wir beschränken uns daher auf kubische Kristalle.

Auch setzen wir voraus, dass der Grundzustand der Atome wegen des Spins doppelentartet ist; am Schluss unserer Überlegungen werden wir in der Lage sein zu zeigen, welche Änderungen man in der Rechnung anzubringen hat, wenn man sich von dieser Beschränkung befreit.

Wir werden mit unserem Modell so rechnen, dass der Anisotropie-term, den wir zu der Heisenbergkoppelung hinzugefügt haben, als kleine Störung betrachtet wird.

Die Kompliziertheit des Problems nötigt uns zu einer weiteren Beschränkung: es wird nur die Störung des Grundniveaus berechnet. Von der Bestimmung der Zustandssumme sehen wir also ab; d.h. wir wollen nur zeigen, dass unser Modell beim absoluten Nullpunkt Anisotropie ergibt *).

Die so komplizierten Erscheinungen, die bei schwachen Magnetfeldern auftreten, lassen wir beiseite, und wir denken uns den Kristall in einem starken äusseren Magnetfelde. Der Grundzustand des ungestörten Operators ist dann bekannt: alle Elementarmagnete haben die Feldrichtung. Die übrigen Eigenfunktionen des Heisenbergoperators für den ganzen Kristall sind nicht genügend genau bekannt, um die gestörte Eigenfunktion danach entwickeln zu können. Wir werden daher einen anderen Weg einschlagen, der überdies den Vorteil bietet, dass nicht angenommen werden muss, dass die Abstände benachbarter Energieniveaus vom Grundniveau gross gegen die Energiestörung sind. (Bloch⁵⁾ hat gezeigt, dass das nicht der Fall ist.) Es wird jedoch wohl angenommen, dass die Eigenfunktion des Grundzustandes des gestörten Operators wenig verschieden ist von der des ungestörten Operators.

Was die Bezeichnung anbelangt, so wird eine Situation, in welcher

*) Auf den Zusammenhang unserer Rechnung mit der Arbeit von Van Vleck wird in einem folgenden Artikel näher eingegangen werden.

der Spin in den Gitterpunkten $\mathbf{f}_1 \dots \mathbf{f}_p$ mit dem Felde gleichgerichtet ist, und in den Gitterpunkten $\mathbf{f}_{p+1} \dots \mathbf{f}_N$ entgegengesetzt gerichtet, durch das symbolische Produkt

$$u_{\mathbf{f}_1} \dots u_{\mathbf{f}_p} \cdot v_{\mathbf{f}_{p+1}} \dots v_{\mathbf{f}_N},$$

kurz

$$v_{\mathbf{f}_{p+1}} \dots v_{\mathbf{f}_N}$$

bezeichnet.

Das Symbol für die Eigenfunktion des Grundzustandes des ungestörten Operators

$$u_{\mathbf{f}_1} \dots u_{\mathbf{f}_N}$$

wird abgekürzt (πu).

Die Numerierung der Gitterpunkte geschieht durch Vektoren \mathbf{f} , deren Komponenten f, g, h ganze Zahlen sind, die in Gittermass die Abstände des betreffenden Gitterpunktes von einem willkürlich gewählten Nullpunkt angeben, gemessen längs den Kristallachsen. Es wird in jeder der drei Hauptrichtungen Periodizität verlangt mit der Periode von G Gitterpunkten. N ist die Gesamtzahl der Gitterpunkte; $N = G^3$ für das einfach-kubische, $N = 2G^3$ für das raumzentrierte, $N = 4G^3$ für das flächenzentrierte Gitter.

Mit z wird die Anzahl der Nachbarn angedeutet.

\mathbf{s}_i ($i = 1, \dots, 1/2z$) sind die Vektoren \mathbf{f} , gezogen vom Aufpunkt nach der Hälfte der Nachbarn, wobei immer $\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_j \neq 0$ gelten soll. Wir haben z.B.

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{s}_1 \equiv (100), \mathbf{s}_2 \equiv (010), \mathbf{s}_3 \equiv (001), \quad \text{für das einfach-kubische Gitter;} \\ \mathbf{s}_1 \equiv (-111), \mathbf{s}_2 \equiv (1-11), \mathbf{s}_3 \equiv (11-1), \mathbf{s}_4 \equiv (111) \\ \quad \text{für das raumzentrierte Gitter;} \\ \mathbf{s}_1 \equiv (110), \mathbf{s}_2 \equiv (1-10), \mathbf{s}_3 \equiv (101), \mathbf{s}_4 \equiv (10-1), \mathbf{s}_5 \equiv (011), \mathbf{s}_6 \equiv (01-1), \\ \quad \text{für das flächenzentrierte Gitter.} \end{array} \right\} (1)$$

Das Symbol * bedeutet komplex-konjugiert.

§ 3. Wir werden nun zur Störungsrechnung im Anisotropieproblem für das kubische Gitter übergehen.

Wir wählen zwei kartesische Koordinatensysteme: (x, y, z) parallel den Kristallachsen, (X, Y, Z) mit der Z -Achse in der Richtung des Magnetfeldes.

Die Transformations-Matrix sei

$$\begin{matrix} & \begin{matrix} X & Y & Z \end{matrix} \\ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} & \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix} \end{matrix} \quad (2)$$

Zwecks späterer Anwendung führen wir ein

$$\left. \begin{matrix} \alpha_{11} - i\alpha_{12} = \beta_1 \\ \alpha_{21} - i\alpha_{22} = \beta_2 \\ \alpha_{31} - i\alpha_{32} = \beta_3 \end{matrix} \right\} \quad \left. \begin{matrix} \alpha_{13} = \gamma_1 \\ \alpha_{23} = \gamma_2 \\ \alpha_{33} = \gamma_3 \end{matrix} \right\}; \quad (3)$$

Zwischen den β und γ bestehen die Beziehungen:

$$(\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2 + \beta_3\gamma_3) = 0; \quad \Sigma \beta^2 = 0; \quad \Sigma \gamma^2 = 1; \quad \Sigma \beta\beta^* = 2.$$

Der Energie-Operator lautet:

$$\mathfrak{H} = -\mu H \Sigma_{\mathbf{f}} \sigma_{\mathbf{f}}^z + J \Sigma_{\mathbf{f},i} \frac{(1 - \sigma_{\mathbf{f}} \cdot \sigma_{\mathbf{f}+s_i})}{2} + \varepsilon \Sigma_{\mathbf{f},i} \sigma_{\mathbf{f}}^{s_i} \cdot \sigma_{\mathbf{f}+s_i}^{s_i} \equiv \mathfrak{H}_0 + \varepsilon \mathfrak{H}_1. \quad (5)$$

Hierin bedeutet μ eine Grösse von der Ordnung des Bohrschen Magnetons; H die Feldstärke; $\sigma_{\mathbf{f}}^{s_i}$ die Komponente von $\sigma_{\mathbf{f}}$ in der Richtung s_i . Die $\sigma_{\mathbf{f}}^x, \sigma_{\mathbf{f}}^y, \sigma_{\mathbf{f}}^z$ sind Matrizen von 2^N Reihen und Kolonnen, in Beziehung zum Index \mathbf{f} die Pauli-Matrizen, in Beziehung zu den übrigen Indizes Einheits-Matrizen. Im symbolischen Produkt, durch welches eine Situation gekennzeichnet wird, wirken sie nur auf den Faktor mit Index \mathbf{f} :

$$\left. \begin{matrix} \sigma_{\mathbf{f}}^x \cdot u_{\mathbf{f}} = v_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^y \cdot v_{\mathbf{f}} = u_{\mathbf{f}} \end{matrix} \right\} \quad \left. \begin{matrix} \sigma_{\mathbf{f}}^y \cdot u_{\mathbf{f}} = -iv_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^z \cdot v_{\mathbf{f}} = iu_{\mathbf{f}} \end{matrix} \right\} \quad \left. \begin{matrix} \sigma_{\mathbf{f}}^z \cdot u_{\mathbf{f}} = u_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^x \cdot v_{\mathbf{f}} = -v_{\mathbf{f}} \end{matrix} \right\} \quad (6)$$

Fassen wir nun die β und γ auf als symbolische Vektoren β und γ mit den Komponenten $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ b.z.w. $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$ längs den (x, y, z) Achsen, so folgt hieraus

$$\left. \begin{matrix} \sigma_{\mathbf{f}} \cdot u_{\mathbf{f}} = \beta \cdot v_{\mathbf{f}} + \gamma \cdot u_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}} \cdot v_{\mathbf{f}} = \beta^* \cdot u_{\mathbf{f}} - \gamma \cdot v_{\mathbf{f}} \end{matrix} \right\} \quad (7)$$

Also, da

$$\sigma_{\mathbf{f}}^{s_i} = \frac{1}{|s_i|} \cdot (s_i \cdot \sigma),$$

gelangen wir zu

$$\left. \begin{matrix} \sigma_{\mathbf{f}}^{s_i} u_{\mathbf{f}} = \frac{1}{|s_i|} \{ (s_i \cdot \beta) v_{\mathbf{f}} + (s_i \cdot \gamma) u_{\mathbf{f}} \} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^{s_i} v_{\mathbf{f}} = \frac{1}{|s_i|} \{ (s_i \cdot \beta^*) u_{\mathbf{f}} - (s_i \cdot \gamma) v_{\mathbf{f}} \} \end{matrix} \right\} \quad (8)$$

Nachdem wir nun diese Grundformeln zur Durchführung unserer

Störungsrechnung in leicht übersichtlicher Weise dargestellt haben, wollen wir zur formellen Entwicklung der Lösung der Schrödinger-gleichung nach ε fortschreiten.

Der Grundzustand, (πu) , des ungestörten Operators \mathfrak{H}_0 und dessen Energie, $-N\mu H$, sind bekannt:

$$(\mathfrak{H}_0 + N\mu H)(\pi u) = 0. \quad (9)$$

Schreiben wir für den Grundzustand des gestörten Operators und dessen Energie

$$\Psi = (\pi u) + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \dots; \quad E = -N\mu H + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \dots, \quad (10)$$

so folgt aus der Schrödinger-gleichung

$$(\mathfrak{H}_0 + N\mu H)\varphi_1 + (\mathfrak{H}_1 - E_1)(\pi u) = 0. \quad (11)$$

und

$$(\mathfrak{H}_0 + N\mu H)\varphi_2 + (\mathfrak{H}_1 - E_1)\varphi_1 - E_2(\pi u) = 0. \quad (12)$$

Wir multiplizieren (11) und (12) links mit $(\pi u)^*$ und „integrieren“ über den diskreten Werte-Bereich der bezüglichen Funktionen, wobei wegen der Normierung und der Orthogonalität von (πu) und φ_1

$$\int (\pi u) \cdot (\pi u)^* = 1; \quad \int (\pi u) \cdot \varphi_1^* = 0$$

zu nehmen ist. Unter Berücksichtigung von (9) und des hermiteschen Charakters des Operators \mathfrak{H}_0 , finden wir für die gesuchte erste und zweite Näherung der Störungsenergie

$$E_1 = \int (\pi u)^* \mathfrak{H}_1 (\pi u), \quad (13)$$

und

$$E_2 = \int \varphi_1^* \cdot \mathfrak{H}_1 (\pi u). \quad (14)$$

Der Ausdruck $\mathfrak{H}_1(\pi u)$ ist mittels (8) leicht zu bestimmen:

$$\mathfrak{H}_1(\pi u) = \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \left\{ \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma})^2 \cdot N(\pi u) + 2 \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}) (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma}) \sum_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}} + \sum_{\mathbf{f}, i} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 v_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \right\} \quad (15)$$

Nur der erste Summand liefert mit (13) einen von Null verschiedenen Beitrag; dies bedeutet eine von der Richtung des Magnetfeldes unabhängige Energieverschiebung vom Betrage ε , b.z.w. $4/3 \varepsilon$ und 2ε pro Atom für das einfach-kubische, bzw. raumzentrierte und flächenzentrierte Gitter.

Der zweite Summand verschwindet bei jedem der drei kubischen Gitter wegen

$$\sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}) (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma}) = 0,$$

Also ist

$$(\mathfrak{H}_1 - E_1) (\pi l) = \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_{\mathbf{f}, i} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 v_{\mathbf{f}} \cdot v_{\mathbf{f} + \mathbf{s}_i} \quad (16)$$

Diesen Ausdruck wollen wir nun in (11) substituieren, zur Bestimmung von φ_1 , und damit (vgl. (14)), von E_2 .

Hier ist eine Eigenschaft des Heisenberg-Operators zu erwähnen, die ebenfalls dem Operator des magnetischen Beitrages zur Energie zukommt: diese Operatoren, wirkend auf ein symbolisches Produkt

$$\prod_{k=1}^l v_{\mathbf{f}_k}$$

mit l v -Faktoren, transformieren dieses Produkt in solcher Weise, dass die Anzahl der v -Faktoren sich nicht ändert.

Also schliessen wir aus (11) und (16), dass φ_1 folgende Form haben muss:

$$\varphi_1 = \sum_{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2} B_{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2} v_{\mathbf{f}_1} v_{\mathbf{f}_2},$$

und hiermit haben wir die Entwicklung von φ_1 bekommen, worauf wir in § 2 bereits zielten. Es gilt nur noch die Koeffizienten $B_{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2}$ zu bestimmen.

Dies wird sehr erleichtert durch folgende Bemerkung: man kann die $B_{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2}$ auch auffassen als Funktion von $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2$ und $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2$. Weil aber der Nullpunkt des Gitters willkürlich gewählt werden kann, möchte man vermuten, dass die $B_{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2}$ von dem Abstand $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2$ gar nicht abhängen. Man möchte versuchen

$$\varphi_1 = \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{g}} B_{\mathbf{f}} \cdot v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g} + \mathbf{f}} \quad (17)$$

Die Summation über \mathbf{f} ist so auszuführen, dass jede Kombination (\mathbf{f}, \mathbf{g}) nur einmal hierin vorkommt; das erreicht man z.B. indem man die $B_{\mathbf{f}}$ in einem Halbraum definiert.

Es zeigt sich im Folgenden, dass dieser Ansatz für φ_1 tatsächlich genügt. Für die zweite Näherung der Störungs-Energie liefert er mittels (14) und (15),

$$E_2 = \frac{N}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_i B_{\mathbf{s}_i}^* (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 \quad (18)$$

Die spezielle Form des letzten Summanden von (15) ist Ursache, dass hierin nur die Koeffizienten $B_{\mathbf{s}_i}$ auftreten.

§ 4. Um die $B_{\mathbf{f}}$ zu berechnen, haben wir (16) und (17) in (11) zu substituieren. Wir müssen also untersuchen, wie der Operator \mathfrak{H}_0 auf (17) wirkt.

Mit Hilfe von (7) findet man

$$\frac{1 - \sigma_{\mathbf{f}} \cdot \sigma_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}}{2} \text{ wirkend auf } \begin{bmatrix} u_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \\ u_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \\ v_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \end{bmatrix} \text{ gibt } \begin{bmatrix} 0 \\ u_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} - v_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \\ 0 \end{bmatrix}$$

(hier sind nur zwei Faktoren des symbolischen Produktes, durch welches eine Situation gekennzeichnet ist, geschrieben; und zwar jene, deren Indizes mit denen des darauf jedesmal wirkenden Operators zusammenfallen: die übrigen Faktoren bleiben ja ungeändert.)

Hiermit lässt sich folgende Regel ableiten:

Abgesehen von dem Faktor J transformiert der Heisenberg-Operator für den ganzen Kristall den Ausdruck $v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}}$ in eine Summe von Termen, deren jeder definiert ist als die Differenz des ursprünglichen Produktes und eines Produktes, das daraus hervorgeht, wenn einer der v -Faktoren zu einem benachbarten Gitterpunkt übersiedelt. Zu summieren ist über alle Kombinationen, die man auf diese Weise bekommen kann. Gehören aber die beiden v -Faktoren im ursprünglichen Produkt zu benachbarten Gitterpunkten, so ist der bezügliche Term fortzulassen.

Der Operator des magnetischen Beitrages zur Energie wirkt auf (17) in folgender Weise:

$$\sum_{\mathbf{f}} \sigma_{\mathbf{f}}^z \cdot \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{g}} B_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}} = (N - 4) \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{g}} B_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}}.$$

(vgl. (6).) Einführung unserer Resultate in (11) gibt die Gleichung

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{f} \neq \mathbf{s}_j} v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}} [J \cdot 2 \sum_i \{(B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}) + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} + 4\mu H B_{\mathbf{f}}] + \\ + \sum_{\mathbf{f}=\mathbf{s}_j} v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}} [J \cdot 2 \sum_{i \neq j} \{(B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}) + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_j})] + \\ + 4\mu H B_{\mathbf{f}} + \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{s}_i} = 0. \end{aligned}$$

Hieraus findet man durch Gleichsetzen von Koeffizienten

$$J \cdot \sum_i \{(B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}) + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} + 2\mu H B_{\mathbf{f}} = 0 \quad \text{für } \mathbf{f} \neq \mathbf{s}_j. \quad (19a)$$

$$J \cdot \left[\sum_{i \neq j} \{(B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}) + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} + (B_{\mathbf{f}} - B_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_j}) \right] + 2\mu H B_{\mathbf{f}} + \frac{1}{2|\mathbf{s}_i|^2} (\mathbf{s}_j \cdot \boldsymbol{\beta})^2 = 0 \quad \text{für } \mathbf{f} = \mathbf{s}_j. \quad (19b)$$

Der Faktor $2\mu H$ ist klein gegen J . Nach Heisenberg's Theorie ist J von der Ordnung $k\theta$. (k = Boltzmann-Konstante, $\sim 1, 3 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad; θ = Curie-Temperatur, $\sim 10^3$.)

μ ist von der Ordnung des Bohrschen Magnetons, $\sim 9 \cdot 10^{-21}$.

Für ein Magnetfeld von 10^4 Gauss wird also $2\mu H/J \sim 1,5 \cdot 10^{-3}$. Die Terme in (19), die mit diesem Faktor multipliziert sind, werden wir vernachlässigen.

Wir definieren eine Funktion $b_{\mathbf{f}}$ auf den Punkten eines kubischen Gitters im ganzen Raum, durch die Gleichungen

$$\sum_i \{(b_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} - b_{\mathbf{f}}) - (b_{\mathbf{f}} - b_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} = 0 \quad \text{für } \mathbf{f} \neq (0, 0, 0). \quad (20a)$$

$$\sum_i \{(b_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} - b_{\mathbf{f}}) - (b_{\mathbf{f}} - b_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i})\} = -4\pi \quad \text{für } \mathbf{f} = (0, 0, 0). \quad (20b)$$

Die $b_{\mathbf{f}}$ sollen für grosses \mathbf{f} nach Null Konvergieren.

Diese Gleichungen kann man betrachten als das diskrete Analogon der Gleichung von Poisson für eine Punktladung im Ursprung. Die $b_{\mathbf{f}}$ zeigen daher die gleiche Symmetrie wie die Funktion $1/r$, und für \mathbf{f} gross verhalten sie sich wie diese Funktion.

Die Lösung von (20) gelingt durch die Einführung einer dreifach-periodischen Funktion $A(p, q, r)$, mit den Perioden 2π , und deren Fourier-Koeffizienten die $b_{\mathbf{f}}$ sind:

$$8\pi^3 A(p, q, r) = \sum_{-\infty}^{+\infty} b_{\mathbf{f}} e^{-i(\mathbf{f}, \mathbf{p})} \quad (\mathbf{p} \equiv (p, q, r))$$

$$b_{\mathbf{f}} = \iiint_0^{2\pi} A(p, q, r) \cdot e^{i(\mathbf{f}, \mathbf{p})} \cdot dp \cdot dq \cdot dr.$$

Substitution in die Gleichung (20a) gibt

$$A(p, q, r) = c / \sum_i (1 - \cos(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{p}))$$

Die Konstante c findet man aus (20b), $c = 1/4 \pi^2$, also

$$b_{\mathbf{f}} = 1/4\pi^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(\mathbf{f}, \mathbf{p})} dp dq dr}{\sum_i (1 - \cos(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{p}))} \quad (21)$$

Die $b_{\mathbf{f}}$ kann man für $N \rightarrow \infty$ in Zusammenhang bringen mit den gesuchten $B_{\mathbf{f}}$ mittels

$$B_{\mathbf{f}} = \sum_i \rho_i (b_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} + b_{\mathbf{f}-\mathbf{s}_i}), \quad (22)$$

denn dadurch werden die Gleichungen (19a) identisch gelöst, und (19b) geht über in folgendes System von linearen inhomogenen Gleichungen zur Bestimmung der ρ_i (bei der oben besprochenen Vernachlässigung) *)

*) Die $B_{\mathbf{f}}$ sind ursprünglich definiert in einem Halbraum, (siehe (20) u.f.) Erweitert man diese Definition zu dem ganzen Raum mittels $B_{-\mathbf{f}} = B_{\mathbf{f}}$, so bilden sie das diskrete Analogon für die Lösung der Gleichung von Poisson eines Multipol-Feldes mit Ladungen ρ_i in den Punkten \mathbf{s}_i und $-\mathbf{s}_i$.

$$\sum_i \rho_i \{(b_{\mathbf{s}_j + \mathbf{s}_i} - b_{\mathbf{s}_i}) + (b_{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i} - b_{-\mathbf{s}_i})\} - 4\pi \rho_j = \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} (\mathbf{s}_j \cdot \boldsymbol{\beta})^2$$

($j = 1, 1/2, \dots$).

Durch Summierung dieser Gleichungen findet man (alle $b_{\mathbf{s}_i}$ und $b_{-\mathbf{s}_i}$ sind gleichgross)

$$\sum_i \rho_i = 0, \quad (23)$$

sodass man sie vereinfachen kann zu

$$\sum_i \rho_i \{(b_{\mathbf{s}_j + \mathbf{s}_i} + b_{\mathbf{s}_j - \mathbf{s}_i})\} - 4\pi \rho_j = \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} (\mathbf{s}_j \cdot \boldsymbol{\beta})^2. \quad (24)$$

Mit der aus (22) und (24) folgenden Beziehung

$$B_{\mathbf{s}_i} = 4\pi \rho_i + \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} (\mathbf{s}_j \cdot \boldsymbol{\beta})^2 \quad (25)$$

geht (18) schliesslich über in

$$E_2 = \frac{N}{|\mathbf{s}_i|^2} \left[4\pi \sum_i \rho_i^* (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 + \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 \cdot (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}^*)^2 \right]. \quad (26)$$

Wir wollen nun die verschiedenen Gitter gesondert behandeln.

§ 5. *Einfach-Kubisches Gitter.* Die \mathbf{s}_i werden gemäss (1) gewählt. Indem man (23) noch einmal in (24) einführt sieht man unmittelbar

$$\rho_i = \frac{\beta_i^2}{2J} \cdot \frac{1}{b_{000} + b_{002} - 2b_{011} - 4\pi}$$

und, unter Berücksichtigung von (3) und (26),

$$E_2 = \frac{N}{2J} \cdot \frac{b_{000} + b_{002} - 2b_{011}}{b_{000} + b_{002} - 2b_{011} - 4\pi} \cdot 2(1 - \sum \gamma_1^2 \gamma_2^2). \quad (27)$$

Hier ist

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i(\mathbf{f}, \mathbf{p})}}{3 - \sum \cos \phi} dpdqdr = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty d\tau \cdot e^{-3\tau} \int_0^{2\pi} e^{i\tau p} \cdot e^{\tau \cos p} dp \cdot \int_0^{2\pi} e^{i\tau q} \cdot e^{\tau \cos q} dq \cdot \int_0^{2\pi} e^{i\tau r} \cdot e^{\tau \cos r} dr = \\ &= 2\pi \cdot i^{-(f+g+h)} \int_0^\infty d\tau \cdot e^{-3\tau} \cdot J_f(i\tau) \cdot J_g(i\tau) \cdot J_h(i\tau). \end{aligned}$$

J_f, J_g, J_h sind die Besselschen Funktionen erster Gattung.

Durch Anwendung von (20) für b_{001} , findet man

$$b_{000} + b_{002} - 2b_{011} = 6(b_{001} - b_{011}).$$

Graphisch wurde für den Wert des Integrales ($b_{001} - b_{011}$) gefunden 0,437.

In der üblichen Notierung, ($E_2 = \text{Const.} + K_1 \sum \gamma_i^2 \gamma_j^2$ in Ergs/cm³), haben wir also

$$K_1 = +0,26 \cdot \frac{\varepsilon^2 n}{J} \quad (n \text{ ist die Anzahl Atome pro cm}^3). \quad (28)$$

Raumzentriertes Gitter. Die Rechnung läuft analog zu der für das einfach-kubische Gitter:

$$\rho_i = \frac{1}{6J} \cdot \frac{1}{b_{000} + b_{222} - b_{022} - b_{002} - 4\pi} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2$$

und

$$E_2 = \frac{N}{18J} \frac{b_{000} + b_{222} - b_{022} - b_{002}}{b_{000} + b_{222} - b_{022} - b_{002} - 4\pi} \cdot 16 (1 + \sum \gamma_i^2 \gamma_j^2). \quad (29)$$

Hier ist

$$b_{000} = \frac{1}{16\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\rho \, d\varphi \, dx}{1 - \cos \rho \cos \varphi \cos x}.$$

Nachdem man nach r integriert hat, macht man folgende Substitution:

$$\begin{aligned} \cot \rho/2 &= \rho \sqrt{2} \cdot \sin \varphi/2, \\ \cot \varphi/2 &= \rho \sqrt{2} \cdot \cos \varphi/2, \end{aligned}$$

und findet

$$b_{000} = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\pi d\varphi \int_0^\infty \frac{d\rho}{\sqrt{1 + \rho^4 \sin^2 \varphi}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi^3}} \int_0^\pi d\varphi \int_0^\infty d\rho \int_0^\infty dx \cdot e^{-(1 + \rho^4 \sin^2 \varphi)x^2}.$$

Nun integriert man erst über ρ , dann über x und über φ und findet

$$b_{000} = \frac{1}{8\pi^2} \{\Gamma(1/4)\}^4 = 2,187.$$

Das ganze System der $b_{\mathbf{r}}$ wurde angenähert berechnet auf folgende Weise: Aus der Analogie der Gl. (20) mit der Gleichung von P o i s s o n weiss man, dass die $b_{\mathbf{r}}$ mit grossen Indizes sich verhalten wie

$$4/\sqrt{f^2 + g^2 + h^2}.$$

In erster Näherung wurde für alle $b_{\mathbf{r}}$ (ausser b_{000} und b_{111} , die exakt bekannt sind) dieser Ansatz gemacht. Das linke Glied der Gl. (20) verschwindet nun nicht, aber wird gleich einer Grösse Δ , die

wir den Fehler nennen, und die für grosse Indizes prozentgemäss gering ist.

Die b_f mit $\sqrt{f^2 + g^2 + h^2} > 10$ wurden festgehalten; von den kleineren b_f wurde jedesmal eins korrigiert, indem es in den acht Gl. (20), in denen es gerade vorkommt, betrachtet wurde als ein Unbekannter, der so gewählt werden soll, dass die Summe der Quadrate der acht linken Glieder möglichst klein wird. Dabei wurden die b_f mit den grössten Indizes zuerst variiert. (es wurde also „von aussen nach innen“ gearbeitet.) Das Verfahren lässt sich beliebig oft wiederholen, und lieferte schliesslich für den ersten b_f :

f	g	h	b	Δ
0	0	0	2,187	-4π
1	1	1	0,616	0,042
0	0	2	0,456	0,036
0	2	2	0,366	0,048
1	1	3	0,305	0,089
2	2	2	0,317	0,026
0	0	4	0,270	0,016

Für das raumzentrierte Gitter wird nun

$$K_1 = -0,14 \frac{\varepsilon^2 n}{J}. \quad (30)$$

Flächenzentriertes Gitter. Die beiden ersten Gleichungen (24) lassen sich auf folgende Form bringen:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 A + \rho_2 B &= \frac{1}{4J} (\beta_1 + \beta_2)^2 \\ \rho_1 B + \rho_2 A &= \frac{1}{4J} (\beta_1 - \beta_2)^2 \end{aligned} \right\}, \text{ mit } \begin{cases} A = b_{000} + b_{022} - b_{011} - b_{112} - 4\pi. \\ B = 2b_{002} - b_{011} - b_{112}. \end{cases}$$

und besitzen die Lösungen

$$\rho_1 = \frac{1}{4J} \left(\frac{(\beta_1^2 + \beta_2^2)}{A+B} + \frac{2\beta_1\beta_2}{A-B} \right)$$

$$\rho_2 = \frac{1}{4J} \left(\frac{(\beta_1^2 + \beta_2^2)}{A+B} - \frac{2\beta_1\beta_2}{A-B} \right).$$

Die übrigen ρ_i findet man durch zyklische Vertauschung. Dies führt zu

$$E_2 = \frac{N}{2J} \left[\left(\frac{4\pi}{A+B} + \frac{8\pi}{A-B} + 3 \right) + \left(-\frac{4\pi}{A+B} + \frac{8\pi}{A-B} + 1 \right) \cdot \Sigma \gamma_1^2 \gamma_2^2 \right]. \quad (31)$$

Mittels (20) und (21) lassen sich die Koeffizienten $(A + B)$ und $(A - B)$ zurückbringen auf

$$\left. \begin{aligned} A + B &= -2\pi + 6(S_2 - 2S_1) \\ A - B &= -4\pi + 4S_2 \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

S_1 und S_2 sind folgende Integrale:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 p \cdot dp dq dr}{3 - \Sigma \cos p \cos q} \\ S_2 &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 p \cdot \sin^2 q \cdot dp dq dr}{3 - \Sigma \cos p \cos q} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Nach Integration über r geht das Integral S_1 durch die Substitutionen

$$\operatorname{tg} \frac{q}{2} = \operatorname{tg} u \cdot \sin \frac{p}{2}$$

und

$$\sin p = 2 \cos \alpha$$

über in

$$S_1 = \frac{4}{\pi} \int_{\pi/3}^{\pi/2} \frac{\cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha d\alpha}{\sqrt{\sin^2 \alpha - 3/4}} \cdot K(\alpha).$$

$K(\alpha)$ ist das vollständige elliptische Integral erster Gattung. Die graphische Integration lieferte

$$0,563 < S_1 < 0,583.$$

In das Integral S_2 wurden nach Integration über r Polar-koordinaten eingeführt gemäss

$$\operatorname{tg} \frac{p}{2} = \rho \cos \varphi$$

$$\operatorname{tg} \frac{q}{2} = \rho \sin \varphi.$$

Das liefert

$$S_2 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\rho^4 d\rho}{\sqrt{1+\rho^2}} \cdot \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi \cdot \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{(1+\rho^2+\rho^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi)^2 \sqrt{1+\rho^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}}.$$

Für dieses Integral wurden eine obere und eine untere Grenze bestimmt mittels

$$1 < \sqrt{1 + \rho^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi} < \sqrt{1 + \frac{\rho^2}{4}}.$$

Substituiert man nämlich für die Wurzel in S_2 eine dieser beiden Grenzen, so kann man das Integral elementar berechnen. Es zeigte sich, dass

$$0,248 < S_2 < 0,368$$

und

$$-0,08 \frac{\varepsilon^2 n}{J} < K_1 < -0,02 \cdot \frac{\varepsilon^2 n}{J}. \quad (34)$$

§ 6. Unsere Rechnung lässt sich leicht verallgemeinern für den Fall eines mehrfach-entarteten Grundzustandes. Sei s die Quantenzahl des resultierenden Spinnmomentes eines Atoms. Für die Operatoren der Komponenten des magnetischen Momentes längs den X , Y , und Z -achsen sind dann zu nehmen ⁶⁾

$$\sigma_{\mathbf{i}}^x \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2s}} & 0 & \dots \\ \frac{1}{\sqrt{2s}} & 0 & \frac{1}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} & \dots \\ 0 & \frac{1}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix};$$

$$\sigma_{\mathbf{i}}^y \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2s}} & 0 & \dots \\ \frac{i}{\sqrt{2s}} & 0 & -\frac{i}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} & \dots \\ 0 & \frac{i}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix};$$

$$\sigma_{\mathbf{i}}^z \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{s-1}{s} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{s-2}{s} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Wir haben die σ so normiert, dass der grösste Eigenwert des magnetischen Momentes eines Atoms gleich Eins ist.

Die hier angeschriebenen Matrix-elemente sind die einzigen, die für unsere Rechnung eine Rolle spielen.

Die meisten der früher abgeleiteten Gleichungen behalten ihre Gültigkeit bei. Nur diejenigen, die verändert werden, wollen wir in der gleichen Numerierung jedoch mit einem Akzent versehen, hinschreiben.

Die verschiedenen möglichen Zustände eines Atoms nennen wir nach abnehmendem magnetischem Moment u, v, w, \dots . Man hat dann

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\mathbf{f}}^x u_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{\sqrt{2s}} \cdot v_{\mathbf{f}} & \left. \begin{aligned} \sigma_{\mathbf{f}}^y u_{\mathbf{f}} &= -\frac{i}{\sqrt{2s}} \cdot v_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^z u_{\mathbf{f}} &= u_{\mathbf{f}} \end{aligned} \right\} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^x v_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{\sqrt{2s}} u_{\mathbf{f}} + \frac{1}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} w_{\mathbf{f}} & \left. \begin{aligned} \sigma_{\mathbf{f}}^y v_{\mathbf{f}} &= \frac{i}{\sqrt{2s}} u_{\mathbf{f}} - \frac{i}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} w_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^z v_{\mathbf{f}} &= \frac{s-1}{s} v_{\mathbf{f}} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} (6')$$

und

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}} &= \gamma u_{\mathbf{f}} + \frac{1}{\sqrt{2s}} \beta v_{\mathbf{f}} \\ \sigma_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{\sqrt{2s}} \beta^* u_{\mathbf{f}} + \frac{s-1}{s} \gamma v_{\mathbf{f}} + \frac{1}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} \beta w_{\mathbf{f}} \end{aligned} \right\} (7')$$

Weiter

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\mathbf{f}}^i u_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{|\mathbf{s}_i|} \left\{ (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma}) u_{\mathbf{f}} + \frac{1}{\sqrt{2s}} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}) v_{\mathbf{f}} \right\} \\ \sigma_{\mathbf{f}}^i v_{\mathbf{f}} &= \frac{1}{|\mathbf{s}_i|} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2s}} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}^*) u_{\mathbf{f}} + \frac{s-1}{s} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma}) v_{\mathbf{f}} + \frac{1}{s} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}) w_{\mathbf{f}} \right\} \end{aligned} \right\} (8')$$

Wir folgen nun unserer früheren Rechnung bis

$$\mathfrak{H}_1(\pi u) = \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \left\{ \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma})^2 N(\pi u) + \frac{2}{\sqrt{2s}} \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta}) (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\gamma}) \sum_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}} + \frac{1}{2s} \sum_{\mathbf{f}, i} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 v_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i} \right\} (15')$$

$$(\mathfrak{H}_1 - E_1)(\pi u) = \frac{1}{2s} \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_{\mathbf{f}, i} (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2 v_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}+\mathbf{s}_i}. (16')$$

Wir werden sehen, dass der Heisenberg-Operator, wirkend auf $v_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}+\mathbf{f}}$ nun, ausser Termen mit zwei v -Faktoren, auch noch Terme mit einem w -Faktor liefert.

Es zeigt sich aber, dass man auch jetzt noch den Ansatz (17) für φ_1 behalten kann. In diesem Falle findet man

$$E_2 = \frac{1}{2s} \frac{1}{|\mathbf{s}_i|^2} \sum_i B_{\mathbf{s}_i}^* (\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\beta})^2. (18')$$

Untersuchen wir wieder, wie der Operator \mathfrak{H}_0 auf φ_1 wirkt, dann hat man für diese Berechnung auszugehen von den Grundformeln

$$\frac{1 - \sigma_f \sigma_{f+s_i}}{2} \text{ wirkend auf } \begin{bmatrix} u_f u_{f+s_i} \\ u_f v_{f+s_i} \\ v_f v_{f+s_i} \end{bmatrix}$$

$$\text{ gibt } \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{2s}(v_{f+s_i} - v_f) \\ \frac{2s-1}{2s^2} v_f v_{f+s_i} - \frac{1}{s\sqrt{2s}} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} \cdot (w_f + w_{f+s_i}), \end{bmatrix}$$

und

$$(\sum_f \sigma_f^2) (\sum_{f,g} B_f v_g v_{g+f}) = \left(N - \frac{2}{s}\right) \sum_{f,g} B_f v_g v_{g+f}.$$

Nach Multiplizierung mit $2s$ gelangt man zu der Gleichung

$$\begin{aligned} & \sum_{f \neq s_j} v_g v_{g+f} [J \cdot 2 \sum_i \{(B_f - B_{f+s_i}) + (B_f - B_{f-s_i})\} + 4\mu H B_f] + \\ & + \sum_{f=s} v_g v_{g+f} \left[J \cdot 2 \left\{ \sum_{i \neq j} \{(B_f - B_{f+s_i}) + (B_f - B_{f-s_i})\} + (B_f - B_{f+s_j}) \right\} + \right. \\ & + 4\mu H B_f + J \cdot \frac{2s-1}{s} B_f \left. \right] - \sum_{f=s_j} \frac{2}{\sqrt{2s}} \sqrt{\frac{2s-1}{2}} \cdot B_f \cdot 2w_g + \\ & + \frac{1}{|s_i|^2} \sum_i (s_i \cdot \beta)^2 v_g v_{g+s_i} = 0. \end{aligned}$$

Der Koeffizient von w_g ist bis auf eine Konstante $\sum B_{s_j}$, und verschwindet daher, wie wir später sehen werden. Weiter bekommt man

$$\left. \begin{aligned} & J \cdot \sum_i \{(B_f - B_{f+s_i}) + (B_f - B_{f-s_i})\} + 2\mu H B_f = 0 \text{ für } f \neq s_j \\ & J \left[\sum_{i \neq j} \{(B_f - B_{f+s_i}) + (B_f - B_{f-s_i})\} + (B_f - B_{f+s_j}) + \frac{2s-1}{s} B_f \right] + \\ & + 2\mu H B_f + \frac{1}{2|s_i|^2} (s_j \cdot \beta)^2 = 0 \text{ für } f = s_j. \end{aligned} \right\} (19')$$

Die B_f können wieder auf dieselbe Weise mit den b_f in Zusammenhang gebracht werden.

Anstatt (24) und (25) bekommt man

$$\sum_i \rho_i \cdot \frac{1}{2s} (b_{s_j+s_i} + b_{s_j-s_i}) - 4\pi \rho_j = \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|s_i|^2} (s_j \cdot \beta)^2. \quad (24')$$

und

$$\frac{1}{2s} \cdot B_{s_j} = 4\pi \rho_j + \frac{1}{2J} \cdot \frac{1}{|s_i|^2} (s_j \cdot \beta)^2. \quad (25')$$

Aus (25') sieht man $\Sigma B_{s_j} = 0$, was wir vorher benutzten. Substituiert man (25') in (18'), dann zeigt sich, dass unsere Schluss-Formel (26) ungeändert bleibt; nur hat man neue ρ_i einzuführen. Diese werden aber mittels (24') berechnet, und die einzige Änderung, die auftritt, ist die Ersetzung von $(b_{s_j+s_i} + b_{s_j-s_i})$ durch $1/23 \cdot (b_{s_j+s_i} + b_{s_j-s_i})$. Wir haben also direkt

für das einfach-kubische Gitter:

$$K_1 = - \frac{2,6/2s}{2,6/2s - 4\pi} \cdot \frac{\varepsilon^2 n}{J} \quad (28')$$

und für das raumzentrierte Gitter

$$K_1 = \frac{16}{18} \frac{1,7/2s}{1,7/2s - 4\pi} \cdot \frac{\varepsilon^2 n}{J} \quad (30')$$

Für das flächenzentrierte Gitter wird

$$\left. \begin{aligned} (A + B) &= -2\pi \left(2 - \frac{1}{2s}\right) + 6 \frac{(S_2 - 2S_1)}{2s} \\ (A - B) &= -4\pi + 4 \frac{S_2}{2s} \end{aligned} \right\} \quad (32')$$

und die Anisotropie-Konstante K_1 ist angenähert

$$K_1 = \frac{\varepsilon^2 n}{2J} \cdot \left(\frac{4\pi}{5/2s + 2\pi(2 - 1/2s)} - \frac{8\pi}{4\pi - 1,2/2s} + 1 \right) \quad (34')$$

Zusammenfassend sehen wir also, dass die Anisotropie-Konstante K_1 in allen drei Fällen mit wachsendem Entartungsgrad des Grundzustandes abnimmt. Dabei ändert sie ihr Zeichen nicht.

Für $s \rightarrow \infty$ verschwindet die Anisotropie. In einer quasi-klassischen Rechnung mit diesem Modell, wie sie K r a m e r s und H e l l e r in einer nicht publizierten Arbeit versucht haben, bekommt man in Übereinstimmung damit keine Anisotropie.

Das Zeichen von K_1 beim absoluten Nullpunkt ist in unserem Modell für das einfach-kubische Gitter positiv, für die beiden andern Gittern negativ *).

Es gibt aber experimentell kein einfacher Zusammenhang zwischen Gitter-art und Zeichen der Anisotropie-Konstante; jedenfalls nicht bei gewöhnlichen Temperaturen.

So zeigt z.B. N i c k e l, das ein flächenzentriertes Gitter hat,

*) Das ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von V a n V l e e c k.

bei Zimmertemperatur negatives K_1 , bei 200° C positives K_1 . Eisen hat ein raumzentriertes Gitter und positives K_1 .

Die Grössenordnung von K_1 ist bei Zimmertemperatur 10^5 . Nimmt man an, dass dies auch bei niedrigen Temperaturen der Fall ist*), so müsste etwa

$0,1 \cdot \varepsilon^2 n / J \sim 10^5$; das gibt (da $J \sim 10^{-13}$, $n \sim 10^{23}$), $\varepsilon \sim 10^{-15}$, also klein gegen J .

Herrn Professor H. A. K r a m e r s danke ich herzlich für seine Anregung und Hilfe bei dieser Arbeit.

Eingegangen am 26. Januari 1938.

Leiden, 7 Januari 1938.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Z. Phys. **70**, 395, 1931.
- 2) W. Heisenberg, Z. Phys. **39**, 499, 1926.
- 3) Proc. roy. acad. Amst. **33**, 967, 1930.
- 4) Phys. Rev. **51**, 1178, 1937.
- 5) Z. Phys. **61**, 206, 1930.
- 6) Vgl. H. A. Kramers, Grndl. der Quantentheorie, Theorien des Aufbaues der Materie, I, 175. (im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik.)

*) Der Wert von K_1 ist für Ni. bei Zimmertemperatur $-3 \cdot 10^4$. Nach neuen Japanischen Messungen an Ni. (vgl. Bozorth, J. Appl. Phys. **8**, 575, 1937) ist $K_1 = -3 \cdot 10^4$ bei 21° K. Van Vleck bemerkt, dass man durch Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt einen noch viel grösseren Wert für K_1 erwarten muss, sodass man vielleicht nicht mit sehr kleinen ε/J rechnen darf.

SAMENVATTING

De magnetiseering van een anisotroop éénkristal is een functie van de magnetische veldsterkte en van de orienteering van de veldrichting ten opzichte van de kristal-assen. De magnetiseering maakt in het algemeen een hoek met de veldrichting. Bij vastgehouden veldsterkte is de parallel-component van de magnetiseerings-vector voor verschillende veldrichtingen verschillend.

Bij groote veldsterkten vallen veld- en magnetiseerings-richting practisch samen, en wordt de voor alle richtingen even groote verzadiging bereikt. Voor groote veldsterkten komt de anisotropie dus alleen hierin tot uiting, dat de vrije energie van het kristal een functie is van de magnetiseeringsrichting.

Bij kubische kristallen wordt dit een symmetrische functie van de richtingscosinussen van het uitwendig magneetveld ten opzichte van de kristalassen. Termen van oneven graad kunnen daarin niet voorkomen; de termen van de tweede graad geven een constante; de ontwikkeling van de vrije energie naar opklimmende machten van de richtingscosinussen begint dus als volgt:

$$E = K_1 \Sigma \gamma_1^2 \gamma_2^2 + K_2 \gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \dots$$

Om den experimenten recht te doen wedervaren is het voldoende alleen deze beide eerste termen in aanmerking te nemen; men heeft dan de beschikking over twee constanten.

Het maximum van $\Sigma \gamma_1^2 \gamma_2^2$ is $1/3$; dat van $\gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_3^2$ is $1/27$; het magnetisch gedrag wordt in hoofdzaak reeds bepaald door de constante K_1 . In dit Proefschrift wordt alleen deze constante berekend.

De bekende theorie van Heisenberg geeft geen verklaring van de anisotropie-verschijnselen.

K r a m e r s ³⁾ heeft laten zien, dat de algemeene vorm van wisselwerking tusschen twee atomen k en l de volgende is:

$$\mathfrak{H} = b_0 + \sum_{pq} b_{pq} \sigma_k^p \sigma_l^q. \quad (p, q = x, y, z).$$

Hierin zijn σ_k^x , σ_k^y , σ_k^z de operatoren van de componenten van het magnetisch moment van het atoom k in de x , y en z -richting.

De wisselwerking

$$J \frac{1 - (\sigma_k^x \sigma_l^x + \sigma_k^y \sigma_l^y + \sigma_k^z \sigma_l^z)}{2}$$

die ten grondslag ligt aan Heisenberg's theorie, is hiervan een speciaal geval. Deze „Heisenberg-operator” is invariant tegen orthogonale coördinatentransformatie.

Het model, waarop onze rekening gebaseerd is, ontstaat door aan den Heisenberg-operator een kleine storingsterm

$$\varepsilon \sigma_k^s \sigma_l^s$$

toe te voegen. (σ_k^s de operator van de component van het magnetisch moment van het atoom k in de richting s van de verbindingslijn der atomen k en l).

Het is eveneens een bijzonder geval van de algemeene vorm van wisselwerking, die *Kramers* heeft afgeleid.

De anisotropie van het kristal wordt dus verkregen door de koppeling zelf anisotroop te kiezen; zulks in tegenstelling tot vroegere pogingen, waarbij haar oorzaak in het energetisch gedrag der individueele atomen werd gezocht.

De bestudeering van de anisotropie is vooral interessant voor kubische kristallen; voor kristallen, die een geringere graad van symmetrie vertoonen is het n.l. vrijwel onmiddellijk in te zien, dat ons model een magnetische anisotropie voor het geheele kristal levert.

Er wordt voor kubische kristallen een storingsrekening uitgevoerd, met de Heisenberg-operator voor het kristal + de bijdrage tot de energie-operator tengevolge van het uitwendig magnetisch veld als ongestoorde operator (\mathfrak{H}_0), en de „anisotropie-term” als storing. (\mathfrak{H}_1)

Alleen de storing van het grondniveau wordt berekend. Deze beperking is ingevoerd, omdat van den ongestoorden operator alleen de eigenfunctie van het grondniveau goed bekend is. Wij werken dus bij het absolute nulpunt.

Het kristal is geplaatst in een sterk uitwendig magnetisch veld, omdat dan de ontaarding van het grondniveau is opgeheven en alle elementair-magneetjes in de veldrichting staan.

De oplossing van de Schrödinger-vergelijking wordt naar ε ontwikkeld,

$$E = E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \dots; \quad \varphi = \varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2 + \dots$$

Uit de Schrödinger-vergelijking volgt dan door gelijkstelling van de coëfficiënten der opeenvolgende machten van ε resp.:

$$\begin{aligned} \alpha) \dots (\mathfrak{H}_0 - E_0) \varphi_1 + (\mathfrak{H}_1 - E_1) \varphi_0 &= 0 \\ \beta) \dots (\mathfrak{H}_0 - E_0) \varphi_2 + (\mathfrak{H}_1 - E_1) \varphi_1 - E_2 \varphi_0 &= 0. \end{aligned}$$

Hieruit vindt men, op de gebruikelijke manier rekenende,

$$\begin{aligned} \gamma) \dots E_1 &= \int \varphi_0^* \mathfrak{H}_1 \varphi_0 \\ \delta) \dots E_2 &= \int \varphi_1^* \mathfrak{H}_1 \varphi_0. \end{aligned}$$

De operator \mathfrak{H}_1 is in de richtingscosinussen van de tweede graad; wij zullen dus eerst in tweede benadering een energie-storing vinden, die van de vierde graad in de richtingscosinussen is.

De rekening wordt opgezet voor het geval, dat de grondtoestand der atomen tengevolge van de spins tweevoudig ontaard is. Deze beperking is echter niet essentieel; de rekening wordt ook voor een algemeener geval uitgevoerd, en ondergaat daarbij slechts geringe wijzigingen.

De aard van het probleem wordt bepaald door de volgende omstandigheden:

- 1) er wordt alleen wisselwerking tusschen burens toegestaan;
- 2) de anisotropie-term \mathfrak{H}_1 is van de tweede graad in de σ 's: daardoor kan deze operator, wanneer men uitgaat van den grondtoestand, waarin alle magneetjes in de veldrichting staan, slechts bewerken, dat één magneetje, of twee buurmagneetjes van spinrichting veranderen.;
- 3) door werking van den Heisenberg-operator verandert het resulteerend magnetisch moment van het kristal niet; er treedt alleen een andere verdeeling van „noord”- en „zuid”-spins op, en wel kan een spin alleen naar de burens verhuizen;
- 4) de rekening wordt belangrijk vereenvoudigd door de bijzondere omstandigheden van symmetrie bij kubische kristallen, en doordat het kristal oneindig uitgebreid wordt ondersteld.

Om de gedachten te bepalen kiezen we het magneetveld naar „noord”. Uit het onder 1) en 2) genoemde volgt, dat de in α) voor-

komende uitdrukking $\mathfrak{H}_1\varphi_0$ opgebouwd kan worden uit situaties met één of twee zuid-spins. Door de onder 4) genoemde oorzaken van symmetrie worden situaties met één zuid-spin uitgeschakeld.

Uit α) en het onder 3) genoemde blijkt verder, dat ook φ_1 kan worden opgebouwd door combinatie van situaties met twee zuidspins.

Deze situaties worden gekenmerkt door twee vectoren \mathbf{f}_1 en \mathbf{f}_2 , die de plaats van de betrokken spins in het rooster aangeven. Men kan ze echter ook aanduiden door de som- en verschil-vectoren $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2$ en $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2$. Bij een oneindig uitgebreid rooster is de keuze van het nulpunt van het coördinaten-systeem van geen belang; dit heeft tengevolge, dat de ontwikkelingscoëfficiënten van φ_1 naar deze situaties alleen afhangen van de verschil-vector $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2$.

Het probleem is nu teruggebracht tot het bepalen van het systeem dezer coëfficiënten, d.w.z. van een functie, die op de punten van een kubisch rooster gedefinieerd is, en die voldoet aan de vergelijking α).

Uit den aard van den Heisenberg-operator volgt, dat dit een differentie-vergelijking zal worden. Singulariteiten zijn te verwachten, waar twee zuidspins buren zijn, zoodat de Heisenberg-operator in zijn werking wordt „belemmerd”. Het blijkt nu, dat de werking van den Heisenberg-operator op φ_1 het discreet analogon vormt van den differentiaal-operator van Laplace.

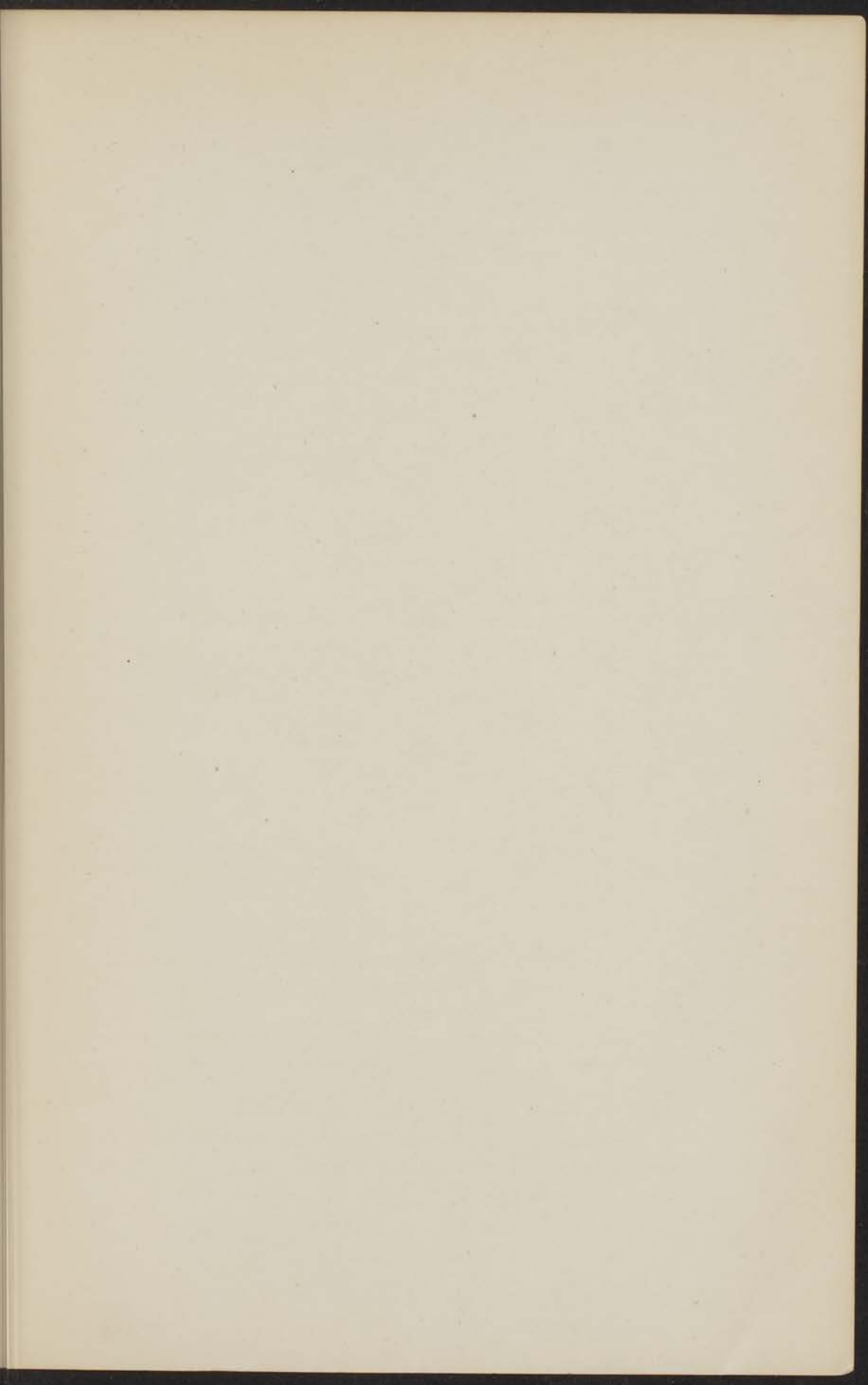
Het geheele vraagstuk loopt parallel aan de berekening van de potentiaalverdeling in een multipool-veld. (vergelijking van Poisson.) De singulariteiten spelen de rol van ladingen.

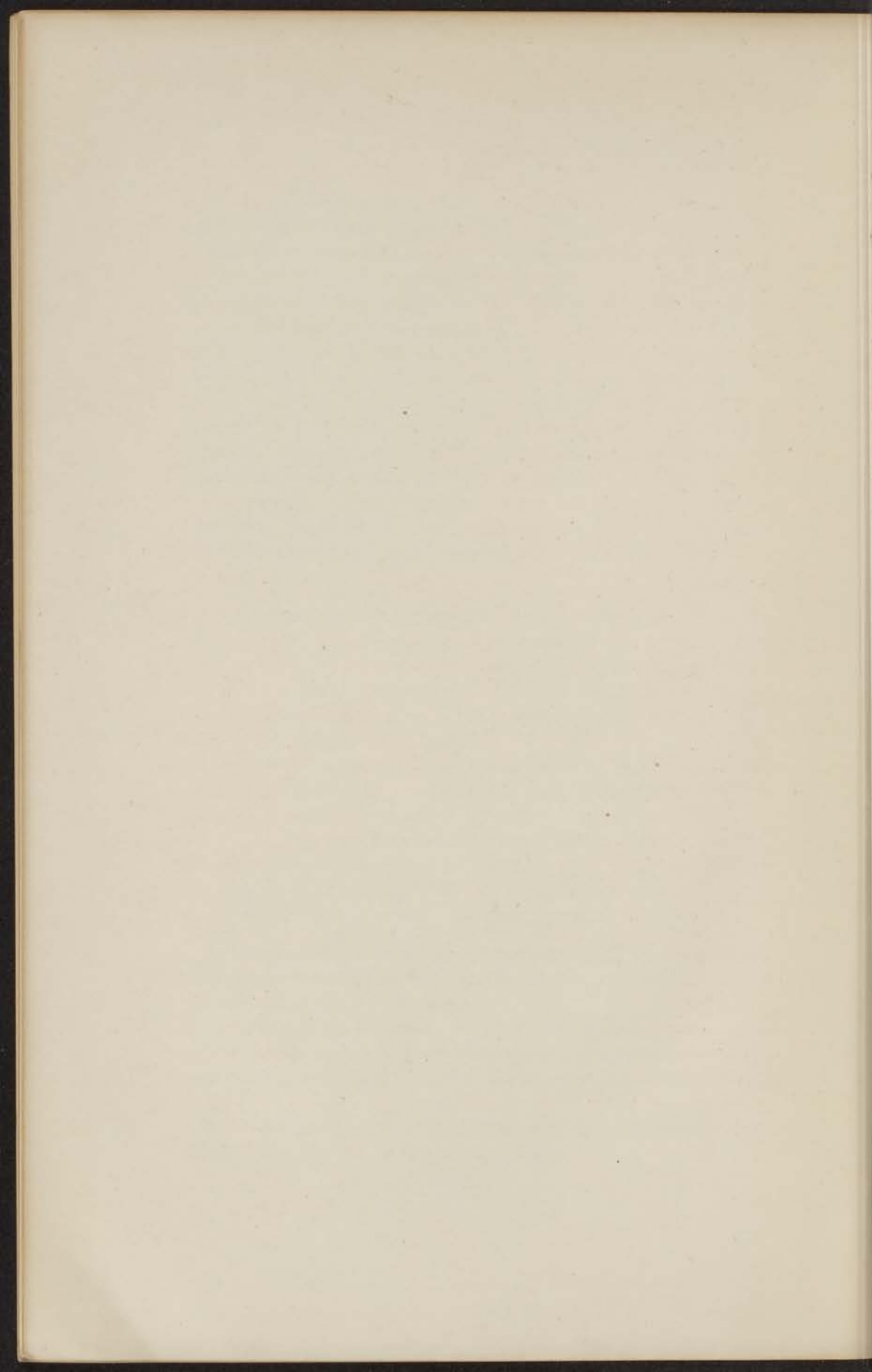
De oplossing van deze vergelijkingen gelukt door de gezochte functie te identificeren met het systeem van Fourier-coëfficiënten van een geschikt gekozen drievoudig periodieke functie. Hierdoor wordt de berekening van K_1 tot quadraturen teruggebracht.

Wat het resultaat van de berekening betreft, blijkt, dat met plausible onderstellingen omtrent ϵ een effect van de goede orde van grootte kan worden verkregen.

De constante K_1 is positief voor het eenvoudig kubisch, negatief voor de beide andere kubische roosters. (experimenteel is er geen eenvoudige samenhang tusschen roostersoort en anisotropie-constante.)

Met toenemende ontaardingsgraad van den grondtoestand der magnetische atomen verdwijnt het effect.





STELLINGEN

I

Er is in de atoomtheorie niet de minste reden om dergelijke inwendige magneetvelden aan te nemen, als door Powell aan zijn theorie over de anisotropie van het ferromagnetisme zijn ten grondslag gelegd. Proc. roy. soc. **130**, 167, 1930.

II

Het is niet waarschijnlijk, dat de benaderende eigenfuncties, die Bloch voor den „Heisenberg-operator“ van een kristal heeft gevonden, op theoretisch verdedigbare en in de praktijk bruikbare wijze verscherpt kunnen worden. Z. Phys. **61**, 1930, 206

III

De formuleering, die Kramers gebruikt in zijn artikel "l'Interaction entre les atomes magnetogènes" p.185 bovenaan, is niet geheel juist. Phys. **I**, 182, 1933-1934.

IV

Het ware van belang, bij lage temperaturen de ferromagnetische anisotropie van ijzer en nikkel en hun binaire legeringen te meten.

V

De onderstelling van Elenbaas, dat bij dunne metaallaagjes, die op een koperstaaf zijn aangebracht, de spanning volgens de as is gericht, is onjuist. Z. Phys. **76**, 829, 1932.

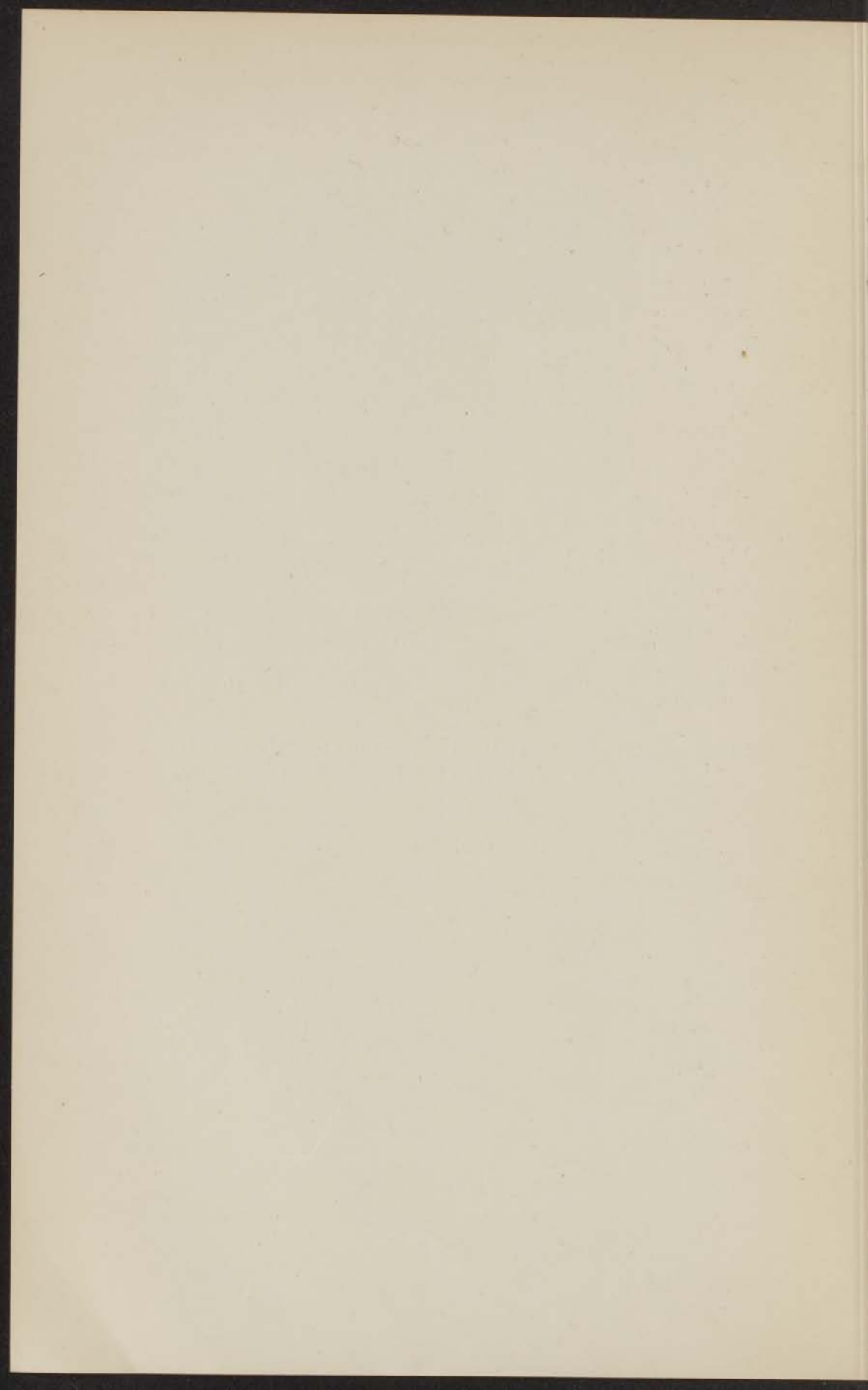
VI

Laat men een plat vlak, dat gaat door de binormaal van een ruimtekromme, meebewegen met het in elk punt van de kromme uit raaklijn, hoofd- en bi-normaal bestaande assenstelsel, dan wordt bij elk punt van de kromme een karakteristiek bepaald.

De karakteristiek, behoorende bij een bepaald punt van de kromme, beschrijft, als men den stand van het vlak laat varieeren, een regelschaar van een hyperboloïde, waartoe de kromte-as behoort, en waarvan de vergelijking is

$$Tx^2 + Ty^2 + Rxz - RTy = 0,$$

zoodat het middelpunt $(0, \frac{1}{2}R, 0)$ is.



VII

Het zou van belang zijn uit te maken, welke van de volgende integralen

$$\begin{aligned} & \iiint_0^{2\pi} \frac{e^{i(kp + lq + mr)}}{3 - \Sigma \cos p} dp dq dr; & \iiint_0^{2\pi} \frac{e^{i(kp + lq + mr)}}{3 - \Sigma \cos p \cos q} dp dq dr; \\ & & \iiint_0^{2\pi} \frac{e^{i(kp + lq + mr)}}{1 - \cos p \cos q \cos r} dp dq dr, \end{aligned}$$

met behulp van bekende functies kunnen worden uitgedrukt, en welke niet.

VIII

Van filosofisch standpunt gezien, ligt de eigenlijke betekenis van de quantum-theorie in het inzicht, dat de vraag naar het bestaan van een „objectieve werkelijkheid” geen fysische betekenis heeft.

IX

De synthetiseerende tendenzen in de psychologie hebben tot het inzicht geleid, dat het stellen van een psychotechnische prognose een „kunst” moet blijven.

Aansluitende bij de oorspronkelijke betekenis van het woord „techne” (kunst, het kunnen) zou men dit kunnen accentueeren door de term „psychotechniek” te vervangen door „psychotechnie.”

X

Bij het bestudeeren van het artikel "Forme et fonction" van Barge rijst de vraag, of men wellicht toch tot de formuleering van een specifiek-biologisch vorm- en functie-probleem zou kunnen komen, juist op grond van de gedachten, die in dit artikel neergelegd zijn.

(Folia Biotheoretica I, 13, 1936.)

