

# Paramagnetische Eigenschaften der Kristalle seltener Erden.

Von

H. A. Kramers, Utrecht.

## § 1. *Einleitung.*

Historisch wurde der Unterschied zwischen Para- und Diamagnetismus eingeführt anlässlich des Vorzeichen- und Größenordnungsunterschiedes der magnetischen Suszeptibilität; sodann schien der Temperatureinfluß auf die Suszeptibilität ein weiteres Merkmal zu verschaffen: geringe oder keine Temperaturunabhängigkeit beim Diamagnetismus; starke Abhängigkeit dagegen beim Paramagnetismus (Curiesches Gesetz).

Das ungeheure Versuchsmaterial, das uns heute zur Verfügung steht, zeigt, daß eine derartige phenomänologische Trennung zwischen Para- und Diamagnetismus nicht streng durchführbar ist. Die moderne Quantentheorie, deren Anwendung auf die Erscheinungen der Magnetisierung dia- und paramagnetischer Körper ausführlich in der schönen van Vleckschen Monographie dargestellt wird<sup>1)</sup>, hat uns indessen gezeigt, daß rein theoretisch eine scharfe Trennung möglich ist. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf ein Atom oder atomares System wird ja durch das Auftreten zweier Terme in der Energiefunktion beschrieben: der erste ist dem Magnetfelde selbst proportional und ist für alle paramagnetische Wirkungen verantwortlich, der zweite enthält das Quadrat des Feldes und gibt Anlaß zu Diamagnetismus. Zwar treten in der linearen Diracschen Wellengleichung eines einzelnen Elektrons nur Terme auf, die dem Magnetfelde proportional sind;

---

1) J. H. v. Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities; Oxford 1932.

sobald man aber auf die quadratische (angenäherte) Wellengleichung zurückgreift, — diese liegt auch allen Anwendungen auf Mehrteilchen-Probleme zugrunde — so treten die erwähnten Terme sofort auf. Es sei schon an dieser Stelle hervorgehoben, daß der von Ladenburg<sup>1)</sup> eingeführte Sprachgebrauch „para- und diamagnetisch“ bei der magnetischen Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, der wegen der phänomenologischen Analogie mit dem Gebrauch dieser Ausdrücke bei der Suszeptibilität im großen und ganzen durchaus gerechtfertigt erscheint, sich keineswegs diesem theoretischen Kriterium anschließt.

Was die theoretische Erklärung des Paramagnetismus betrifft, so liegen die Verhältnisse am einfachsten bei den Gasen<sup>2)</sup>. Bei Flüssigkeiten (Lösungen) und festen Stoffen ist die Sachlage vor allem verwickelt wegen der starken Kräfte welche die für den Paramagnetismus verantwortlichen Atome (vom Magnetismus der Metalle sehen wir hier ganz ab) seitens ihrer Nachbarn unterworfen sind. Bei nicht all zu niedrigen Temperaturen hat es sich inzwischen als möglich herausgestellt die in großem Umfang angenäherte Gültigkeit des Curieschen Gesetzes:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

nach dem die Suszeptibilität die  $\chi$  pro Atom der absoluten Temperatur  $T$  umgekehrt proportional ist, quantentheoretisch zu deuten; diese Erklärung bildet das korrespondenzmäßige Analogon der klassischen Langevinschen Theorie, in der dem paramagnetischen Atom ein permanentes aber frei drehbares magnetisches Moment zugeschrieben wurde.

Die quantitative Deutung der empirischen Werte der Curiekonstante  $C$  war besonders erfolgreich bei den Ionen der seltenen Erden. Bekanntlich gelang es Hund<sup>3)</sup> eine halbempirische Regel anzugeben, aus der sich die Impulsquantenzahl  $j$  und der Landéfaktor  $g$  für den Grundzustand des freien dreifach geladenen Ions berechnen ließ. Diese Regel erklärt die Messungen, wenn man sich

1) R. Ladenburg, Z. Phys. **34**, 898, 1925; **46**, 168, 1927.

2) J. H. van Vleck, loc. cit., Kap. X.

3) F. Hund, Z. Phys. **33**, 855, 1925.

stützt auf die theoretische Formel ( $\mu_B =$  Bohrsches Magneton;  $k =$  Boltzmannsche Konstante):

$$C = \frac{g^2 j(j+1) \mu_B^2}{3k}, \quad (2)$$

die voraussichtlich gelten sollte, wenn die energetische Beeinflussung der Ionen seitens der Nachbaratome klein verglichen mit  $kT$  ist. Nur bei *Sm* und *Eu*, wo auch das Curiesche Gesetz sich als schlecht erfüllt erwies, war die Übereinstimmung schlecht.

Van Vleck hat gezeigt, daß gerade bei *Sm* und *Eu* auch die höheren Zustände des freien Ions merklichen Einfluß haben. Im besonderen soll bei nicht zu tiefen Temperaturen Formel (1) zu:

$$\chi = \frac{C}{T} + D \quad (3)$$

ergänzt werden, wo der temperaturunabhängige Term  $D$  von der beginnenden Entkoppelung von Bahn- und Spinmoment im Atom durch das äußere Feld stammt. Die in Rede stehende Anomalie wurde durch diese Untersuchungen quantitativ aufgeklärt.

Bei den Ionen der seltenen Erden liegt die paramagnetische Schale der  $4_f$ -Elektronen tief im Atom (Radius  $\frac{1}{2}$  bis  $1 \cdot a_B$ ) und ist daher in viel kleinerem Ausmaße den interatomaren Störungen unterworfen als etwa bei den Ionen der Eisengruppe der Fall ist. Dieser Umstand, der schon für das Auftreten der aus scharfen Linien bestehenden Absorptionsspektren der Kristalle der seltenen Erden verantwortlich gestellt worden war (Bohrsche Sprünge bei denen nur eine Umgruppierung der  $4_f$ -Schale stattfindet), ist zweifelsohne auch der Grund für die Anwendbarkeit der Hundschen Theorie.

Aus demselben Grunde wird es eben bei den Kristallen der seltenen Erden am ehesten möglich sein eine Theorie zu entwickeln, welche die vielen experimentellen Einzelheiten, die besonders in den letzten Jahren auf dem Gebiete des Paramagnetismus gewonnen sind — wir denken vor allem an das Verhalten bei tiefen Temperaturen —, zu erklären imstande ist. Es wird ja in weitem Umfang gestattet sein der interatomaren Wirkung im Kristallverband derart Rechnung zu tragen, daß man die  $4_f$ -Schale als in einem konstanten äußeren elektrischen Kraftfelde befindlich

auffaßt. Ist der Grundzustand des freien Ions entartet, so wird er sich unter Einfluß dieses Kraftfeldes in Teilniveaus aufspalten; bei Temperaturen wo  $kT$  mit dem Betrag dieser Aufspaltung vergleichbar ist, werden sich ihre Besonderheiten im Experiment bemerkbar machen. Jean Becquerel hat in 1929 überzeugend dargetan<sup>1)</sup>, daß seine Messungen über die Zeemänneffekte an den scharfen Absorptionslinien die Existenz eines solchen scharf-definierten „inneren Starkeffektes“ verlangen. Bethe hat ihre allgemeine Natur, namentlich was den Einfluß der Gittersymmetrie betrifft, ausführlich untersucht<sup>2)</sup>, und mit ihrer Hilfe das Auftreten der anomalen großen Zeemanverschiebungen im Prinzip erklärt<sup>3)</sup>. Auf Becquerels Anregung hat der Verfasser die Betrachtung des inneren Starkeffektes einer Erklärung der Versuche von Becquerel und de Haas über paramagnetische Drehung bei tiefen Temperaturen zugrunde gelegt<sup>4)</sup>.

## § 2. Paramagnetische Suszeptibilität.

Wollen wir uns orientieren über den Einfluß des intra-atomaren Feldes auf die  $4_3$ -Schale, so ist zunächst folgender allgemeiner Satz<sup>5)</sup> von Wichtigkeit. Die Energieniveaus eines Atoms oder Atomsystems, daß eine gerade Anzahl von Elektronen besitzt, werden sich — wenn man von der energetischen Wirkung des Kernspins absieht — in einem elektrischen Felde im allgemeinen in nicht-entartete stationäre Zustände aufspalten. Die Verschiebung dieser Niveaus in einem äußeren Magnetfelde  $\vec{H}$  ist eine gerade Funktion der Komponenten von  $\vec{H}$ , was wir folgendermaßen schreiben:

$$\Delta_H = G(\vec{H}) = \frac{1}{2} \sum g_{kl} H_k H_l + \dots \quad k, l = 1, 2, 3. \quad (4)$$

1) J. Becquerel, Z. Phys. 58, 205, 1929.

2) H. Bethe, Ann. d. Phys. 3, 133, 1929.

3) H. Bethe, Z. Phys. 60, 218, 1930.

4) H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad. 32, 1176, 1929; Leiden, Comm. Suppl. 68. — H. A. Kramers und Jean Becquerel, Proc. Amst. Acad. 32, 1190, 1929; Leiden, Comm. Suppl. 68.

5) H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad. 33, 962, 1930.

Die Aufspaltung ist also in erster Näherung im allgemeinen proportional  $H^2$ . Ist die Elektronenanzahl jedoch *ungerade*, so sind alle Niveaus geradzahlig-, also mindestens doppelt-entartet. Für schwache Magnetfelder besteht im allgemeinen eine lineare Aufspaltung, gegeben durch:

$$\Delta_H = \pm \sqrt{Q} \quad (5)$$

wo  $Q$  eine homogen quadratische Funktion der Komponenten von  $\vec{H}$  ist. Allgemeiner gilt eine Entwicklung:

$$\begin{aligned} \Delta_H = & \pm (1 + G_1(\vec{H}))\sqrt{Q} + G_2(\vec{H}) = \\ & \pm \sqrt{\Sigma g_{kl} H_k H_l} + \frac{1}{2} \Sigma g_{kl}^{(2)} H_k H_l + \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

wo  $G_1$  und  $G_2$ , sowie  $G$  in (4), gerade Funktionen der Komponenten von  $\vec{H}$  sind, die für  $\vec{H} = 0$  verschwinden. In Fällen, wo das elektrische Feld — etwa als Folge der Symmetrieeigenschaften des Kristallverbandes — die ursprünglich vorhandene Entartung der stationären Zustände des Ions nicht in der möglichst allgemeinen Weise aufgehoben hat, sind (4) und (6) eventuell durch andere Formeln zu ersetzen.

Nehmen wir an, die Formeln (4) und (6) seien jedenfalls auf den tiefsten Zustand des vom Kristallfelde beeinflussten Ions anwendbar, so wird die Magnetisierung des Kristalls sich bei tiefen Temperaturen sehr verschieden benehmen, je nachdem die Elektronenzahl gerade oder ungerade ist; die Temperatur sei dabei so niedrig, daß praktisch alle Ionen in jenem tiefsten Zustande vorhanden sind. Die Magnetisierung  $\vec{M}$  pro Atom ist allgemein gegeben durch:

$$M_k = - \frac{\partial \psi_H}{\partial H_k}, \quad (7)$$

wo  $\psi_H$  die (magnetische) freie Energie pro Atom bedeutet. Bei geradzahlig Elektronenanzahl gilt einfach:

$$\psi_H = G(\vec{H}) = \frac{1}{2} \Sigma g_{kl} H_k H_l + \dots, \quad (8)$$

während man bei ungeradzahlig Elektronenzahl findet:

$$\begin{aligned}\psi_H &= -kT \log \left\{ 2 C h \frac{(1+G_1)\sqrt{Q}}{kT} \right\} + G_2 \\ &= -\frac{\sum q_{kl} H_k H_l}{2kT} + \frac{1}{2} \sum g_{kl}^{(2)} H_k H_l + \dots\end{aligned}\quad (9)$$

Mißt man die Suszeptibilität an einem Kristallpulver mittels der üblichen Methode mit der Wage, so muß man bei gegebener Feldstärke  $H$  den Mittelwert  $\bar{\psi}_H$  über alle Feldrichtungen kennen:

$$\text{gerade:} \quad \bar{\psi}_H = \frac{1}{6} (g_{11} + g_{22} + g_{33}) H^2 + \dots \quad (10)$$

$$\text{ungerade:} \quad \bar{\psi}_H = \left( -\frac{q_{11} + q_{22} + q_{33}}{6kT} + \frac{g_{11}^{(2)} + g_{22}^{(2)} + g_{33}^{(2)}}{6} \right) H^2 + \dots \quad (11)$$

Im  $H$ -Bereiche, wo der erste Term mit  $H^2$  genügt, ist die Suszeptibilität pro Atom gegeben durch:

$$\chi = -\frac{2\bar{\psi}_H}{H^2}. \quad (12)$$

Hieraus ergibt sich, daß die Kurve, die  $\chi$  als Funktion von  $T^{-1}$  darstellt, bei gerader Elektronenanzahl für  $T^{-1} \rightarrow \infty$  parallel der Abzissenachse verläuft, während sie sich bei ungerader Elektronenanzahl einer geneigten Gerade asymptotisch anschließt. Diese Schlußfolgerung hat sich beispielsweise an den Leidener Messungen am *Ce* (ein  $4_3$ -Elektron)<sup>1</sup>), *Pr* (zwei  $4_3$ -El.)<sup>2</sup>), *Nd* (drei  $4_3$ -El.)<sup>2</sup>) aufs beste bewährt. Der van Vlecksche Term  $D$  in (3) macht sich bei diesen Elementen noch nicht bemerkbar, so daß für kleine  $T^{-1}$ -Werte (Zimmertemperatur) die Suszeptibilität linear in  $T^{-1}$  verläuft und zwar in Übereinstimmung mit der Hundschen Theorie (vgl. (1) und (2)).

Um die  $\chi$  ( $T^{-1}$ )-Funktion in diesen Fällen im ganzen Meßbereich für  $T$  genau zu bestimmen<sup>3</sup>), soll der zu  $H^2$  proportionale Term in  $\bar{\psi}_H$  aus dem genauen Ausdruck für die Zustandssumme  $S$  ermittelt werden:

1) C. J. Gorter und W. J. de Haas, Leiden Comm. 210c, Proc. Amst. Acad. **33**, 949, 1930.

2) C. J. Gorter und W. J. de Haas, Leiden Comm. 218b, Proc. Amst. Acad. **34**, 1243, 1931.

3) H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad. **35**, 1272, 1932; **36**, 17, 1933.

$$S = e^{-\frac{\psi_H}{kT}} = \Sigma e^{-\frac{E_H}{kT}}, \quad (13)$$

wo die Summe sich auf die Energieniveaus  $E_H$  aller Komponenten bezieht, in die sich unter Einfluß des Magnetfeldes die durch das intra-atomare Feld entstandenen Teilniveaus des Grundzustandes des freien Ions aufgespalten haben. Die  $E_H$  ergeben sich als die Wurzeln einer gewissen Sekulardeterminante mit  $2j + 1$  Zeilen und Kolonnen:

$$D(x) = | x\delta_{mm'} - V_{mm'} - W_{mm'} |, \quad m, m' = -j, \dots, +j, \quad (14)$$

wo die  $V_{mm'}$  die Matrixelemente des interatomaren Kraftfeldes sind, während die  $W_{mm'}$  die Matrixelemente des paramagnetischen Störungstermes sind ( $m, m' = \text{magn. Quantenzahl des freien Ions}$ ).

Entwickelt man  $S$  und  $D(x)$  nach Potenzen der Komponenten von  $\vec{H}$  (nur gerade Potenzen kommen vor):

$$S = S_0 + S_2 + \dots, \quad D = D_0 + D_2 + \dots,$$

wo  $D_0$  bzw.  $D_2$  Polynome in  $x$  des Grades  $2j + 1$ , bzw.  $2j - 1$  sind, und bezeichnet man den Mittelwert über alle Feldrichtungen in ähnlicher Weise wie früher, so findet man, unter Einführung eines komplexen Integrationsweges, der alle Wurzeln von  $D(x)$  umschließt, die allgemein gültigen Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \frac{2kT}{H^2} \frac{\bar{S}_2}{S_0} \\ S_0 &= \frac{1}{2\pi i} \oint e^{-\frac{x}{kT}} d \log D_0 = \Sigma e^{-\frac{E_0}{kT}} \\ \bar{S}_2 &= \frac{1}{2\pi i kT} \oint \frac{\bar{D}_2}{D_0} e^{-\frac{x}{kT}} dx. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Indem man einfachheitshalber

$$\sum_{m=-j}^{+j} V_{mm} = 0$$

annimmt, und  $D_0$ ,  $S_0$  und  $\bar{D}_2$ ,  $\bar{S}_2$  nach Potenzen von  $T^{-1}$  entwickelt:

$$D_0 = x^{2j+1} + \text{konst. } x^{2j-1} + \dots,$$

$$S_0 = (2j+1) + \frac{\text{konst.}}{T^2} + \dots$$

$$\frac{\bar{D}_2}{H^2} = \frac{(2j+1)j(j+1)g^2\mu_B^2}{6} x^{2j-1} + \text{konst. } x^{2j-3} + \dots,$$

$$\frac{\bar{S}_2}{H^2} = \frac{(2j+1)j(j+1)g^2\mu_B^2}{6(kT)^2} \left( 1 + \frac{\text{konst.}}{T^2} + \dots \right),$$

findet man im Gebiete hoher Temperaturen für die Suszeptibilität pro Atom<sup>2</sup>):

$$\chi = \frac{g^2 j(j+1) \mu_B^2}{kT} + \frac{\text{konst.}}{T^3} + \dots \quad (15)$$

Zur genaueren Berechnung von  $\chi$  ist die Kenntnis der Matrixelemente  $V_{mm'}$  des interatomaren elektrischen Feldes erforderlich. Die theoretische Vorausberechnung ihrer Absolutwerte ist im allgemeinen nicht leicht; besitzt das Feld aber gewisse Symmetrieeigenschaften, so können diese Werte oft mittels einer geringen Anzahl unbestimmter Konstanten dargestellt werden. So gelang es Penney und Schlapp<sup>1</sup>) die beobachteten Suszeptibilitäten von  $\frac{1}{2} Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  und  $\frac{1}{2} Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  unter Annahme eines Feldes kubischer Symmetrie (eine unbestimmte Konstante) befriedigend darzustellen, während der Verfasser etwas später<sup>3</sup>) die Suszeptibilität des  $CeF_3$  hat erklären können unter Annahme eines Feldes trigonaler Symmetrie<sup>4</sup>) (zwei unbestimmte Konstanten).

1) Dieses Resultat bekommt man leicht mittels der bekannten Ausdrücke für  $W_{mm'}$ :

$$W_{mm} = mg\mu_B H_3, \quad W_{m, m \pm 1} = \frac{1}{2} g \sqrt{(j \pm m)(j \pm m + 1)} \mu_B (H_1 \pm i H_2)$$

2) Das Nichtauftreten eines zu  $T^{-2}$  proportionalen Terms wurde von C. J. Gorter (Diss. Leiden 1932) und von Penney und Schlapp (Phys. Rev. 41, 194, 1932) bemerkt.

3) Loc. cit. S. 6.

4) Nach den Untersuchungen Oftedals (Z. Phys. Chem. B, 5, 272, 1929; 13, 190, 1931) am hexagonalen Tysonit ( $La + Ce + \dots, F_3$ ) läßt die Anordnung der Ionen in der Tat annäherungsweise eine trigonale Symmetrie des Kraftfeldes erwarten. Dagegen ist die angenommene kubische Symmetrie bei  $Pr$  und  $Nd$  noch nicht durch kristallographische Messungen bestätigt (die betreffenden Kristalle sind nicht regulär).



Gemeinsam für die drei erwähnten Kristalle ist der Umstand, daß im Gebiete hoher Temperaturen ( $100^{\circ}$ — $330^{\circ}$  K) die theoretische Kurve sehr genau dem Curie-Weisssschen Gesetze entspricht:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \quad (17)$$

wo  $C$  den von der Hundschens Theorie geforderten Wert besitzt. Aus der Abwesenheit eines Termes  $T^{-2}$  in (15) sieht man, daß — wie Penney und Schlapp bemerken — die Weissssche Konstante  $\theta$  keine einfache theoretische Bedeutung besitzt; beschreibt man das durch (15) gegebene theoretische  $\chi$  formal mittels (17), wobei  $\theta$  als  $T$ -abhängig angesehen wird, so muß  $\theta$  für wachsende  $T$  schließlich nach Null konvergieren. Beim  $CeF_3$  ergab die Rechnung folgende Zahlen.

$T = 50^{\circ}$	$100^{\circ}$	$150^{\circ}$	$200^{\circ}$	$300^{\circ}$	$400^{\circ}$	$500^{\circ}$	$1000^{\circ}$	$2000^{\circ}$
$\theta = 51^{\circ}$	$61^{\circ}$	$61,5^{\circ}$	$61^{\circ}$	$56^{\circ}$	$49^{\circ}$	$43^{\circ}$	$29^{\circ}$	$13^{\circ}$ .

Daß der Abfall so langsam geht, hängt eng damit zusammen, daß bei etwa  $300^{\circ}$  die Energie  $kT = 210 \text{ cm}^{-1}$  noch gar nicht klein ist, verglichen mit der Aufspaltung des Grundzustandes des freien Ions durch das interatomare Feld: beim  $CeF_3$  findet eine Aufspaltung in drei Teilniveaus statt, die den Werten  $E_1 = 0$  (Grundniveau),  $E_2 = 113 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_3 = 489 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen.

### § 3. Zur Theorie des Debye-Giauqueschen Demagnetisierungseffektes.

Eine Ausnahmestelle in magnetischer Hinsicht nimmt das  $Gd^{+++}$  ein. Nach der Hundschens Theorie ist der Grundzustand des  $Gd^{+++}$ -ions ein  $^8S$ -Zustand. Dieser Zustand wird nach der Quantenmechanik von einem äußeren elektrischen Felde praktisch nicht beeinflusst; daraus erklärt sich die strenge Gültigkeit des Curieschen Gesetzes bis Temperaturen unter  $2^{\circ}$  K, die 1923 von Kamerlingh Onnes und Woltjer festgestellt wurde<sup>1)</sup>. Neuerdings hat die Ansicht, daß auch im Kristallverband der Grund-

1) H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 140d, 1914. H. R. Woltjer und H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 167c, 1923.

zustand von  $Gd^{+++}$  noch immer achtfach entartet ist eine glänzende Bestätigung gefunden durch die Messungen von Spedding<sup>1)</sup> am Zeemaneffekt der ultravioletten Absorptionslinien im optisch einachsigen  $GdCl_3$ -Kristall. Während Becquerel<sup>2)</sup> bei (im Sichtbaren liegenden) Absorptionslinien von anderen seltenen Erden immer nur Zeemanaufspaltungen in 2 oder 4 Komponenten fand, konnte Spedding an mehreren  $Gd$ -linien eine Aufspaltung in 9 äquidistante Komponenten beobachten, einer Aufspaltung des Grundzustandes in 8 Niveaus, und des angeregten Niveaus in 2 Niveaus entsprechend (Abstand benachbarter Niveaus jeweils  $2 \mu_B H$ ).

Die Versuche von Kamerlingh Onnes und Woltjer gaben auch zum ersten Mal den experimentellen Nachweis der theoretisch zu erwartenden paramagnetischen Sättigung bei zunehmender Feldstärke. Die Magnetisierung konnte mit großer Annäherung als Funktion von  $H/T$  beschrieben werden. Die Form dieser Funktion stimmte sehr genau mit der für einen  $^8S$ -Zustand quantenmechanisch errechneten Funktion überein<sup>3)</sup>. Wäre die 8-fache Entartung des Grundniveaus streng richtig, so würde in Abwesenheit des Magnetfeldes die Entropie pro  $Gd$ -Atom beim absoluten Nullpunkt nicht verschwinden, sondern den endlichen Wert  $\log 8$  besitzen; nahe am Nullpunkt mußte man, infolge des Debyeschen Gesetzes der spezifischen Wärme, einen zu  $T^3$  proportionalen Term dazu addieren. In einem Magnetfelde würde man aber wegen der magnetischen Aufspaltung bei derselben Temperatur eine kleinere Entropie erwarten, und man könnte also durch adiabatische Demagnetisierung eines  $Gd$ -salzes sehr tiefe Temperaturen, im Prinzip sogar den absoluten Nullpunkt erreichen. Dieser von Debye<sup>4)</sup> stammender Gedanke wurde näher von Giaque<sup>5)</sup> ausgearbeitet. Ganz neulich haben aber Kürti und Simon<sup>6)</sup> gezeigt, daß die spezifische Wärme des Gadoliniums, die bis  $6^\circ K$  herab dem Debye-

1) F. H. Spedding, Phys. Rev. **38**, 2080, 1931.

2) J. Becquerel, Z. Phys. **58**, 208, 1929.

3) Vgl. van Vlecks Buch, S. 259.

4) P. Debye, Ann. d. Phys. **81**, 1154, 1926.

5) F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1864, 1927.

6) N. Kürti und Simon, Naturw. **21**, 178, 1933. Die ausführlichen Versuche bei N. Kürti, Z. phys. Chem. B, **20**, 305, 1933.

sehen Gesetze folgt, bei noch tieferen Temperaturen wieder stark heransteigt, so daß die zu erwartende Temperaturerniedrigung bei Demagnetisierung bedeutend kleiner sein wird, als ursprünglich erwartet wurde. Indem wir zunächst an das Bild des wohldefinierten intra-atomaren Feldes festhalten, so bedeutet das Kürti-Simonsche Resultat, daß der  $^8S$ -Zustand immerhin eine kleine Aufspaltung (Größenordnung der Gesamtaufspaltung  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) erfahren hat. Die Aufnahmen von Spedding scheinen tatsächlich Andeutungen einer solchen Aufspaltung zu enthalten.

In dieser Verbindung sei darauf hingewiesen, daß die Salze anderer seltener Erden ungerader Atomnummer sich vielleicht sogar besser zu Demagnetisierungsversuchen eignen als eben die *Gd*-Salze. Unter Annahme eines wohldefinierten intra-atomaren Feldes würde man hier streng mit einem doppelt entarteten Grundzustande und mit dem Erfülltsein des Debyeschen Gesetzes bis zum Nullpunkte herab rechnen dürfen; die Entropie beim absoluten Nullpunkte würde ohne Magnetfeld noch immer  $k \log 2$  pro Atom betragen. Indem wir in (9) die Terme mit  $G_1$  und  $G_2$  vernachlässigen, entspricht unserem Modell folgende Formel für die mittlere Entropie der Kristalls  $\bar{\eta}$  pro Metallion

$$\bar{\eta} = k \log 2 + \text{konst. } T^3 + k \log Ch (\sqrt{Q}/kT) - \frac{\sqrt{Q}}{kT} Th(\sqrt{Q}/kT). \quad (18)$$

Das Modell widerspricht also dem Nernstschen Wärmesatz; man wird aber wohl annehmen dürfen, daß dieser Satz in Wirklichkeit trotzdem erfüllt ist. Die  $2^N$ -fache Entartung des Grundzustandes eines  $N$  Metallionen enthaltendes Kristalls wird ja in geeigneter Weise behoben sein durch gewisse Wechselwirkungskräfte zwischen den magnetischen Ionen, die bisher vernachlässigt wurden. Als solche haben wir erstens die direkte magnetische Wechselwirkung anzusehen. Ihr Einfluß wird in erster Näherung darauf hinausgehen, daß die magnetische Kraft  $H_i$ , die tatsächlich auf ein Ion wirkt, von dem angelegten äußeren Felde  $H$  verschieden ist; der Unterschied setzt sich zusammen aus einer Kraft des Clausius-Mosotti-Typus (etwa  $\frac{4\pi}{3} \vec{M}$ ) und aus der entmagnetisierenden Kraft. Letztere wurde schon von Kamerlingh Onnes und Woltjer beim *Gd* in Betracht gezogen und gab zu merklichen

Korrekturen Anlaß. Sodann gibt es im Prinzip auch noch elektrische Wechselwirkungen, die nicht mittels eines wohldefinierten intra atomaren Feldes beschrieben werden können (z. B. Austauschkräfte). Diese beiden Arten von Kräften werden das Magnetisierungsgesetz und die Gültigkeit des Debyeschen Gesetzes beeinträchtigen und die Effektivität der Demagnetisierungsversuche herabsetzen in einer Weise, dessen quantitative Besonderheiten von vornherein nicht leicht überblickbar sind.

#### § 4. Die Paramagnetische Drehung.

Jean Becquerel fand vor mehr als 25 Jahren, daß die magnetische Drehung der Polarisationssebene an Kristallen von seltenen Erden, verglichen mit den Faraday-Effekten bei den meisten untersuchten Substanzen, nicht nur das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt, sondern daß ihr Wert stark zunimmt, wenn die Temperatur erniedrigt wird. Den Gedanken der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus entsprechend, setzte er damals schon<sup>1)</sup> diesen Effekt mit einer verschiedenen Häufigkeit des Vorkommens von Atomen, wo die magnetischen Elektronen „rechts herum“ und „linksherum“ um die Feldrichtung kreisen, in Verbindung. In den letzten Jahren haben Becquerel und de Haas und ihre Mitarbeiter im Leidener Laboratorium eine beträchtliche Anzahl von Untersuchungen über diese „Paramagnetische“ Drehung bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen ausgeführt. Was die seltenen Erden betrifft, so wurde der Effekt u. a. an einer Anzahl von einachsigen Kristallen gemessen (z. B. Tysonit =  $(La + Ce + \dots, F_3)$ , Xenotim ( $Y + Er + Gd \dots, PO_4$ ), wasserhaltiges Ethylsulphat des Zers und des Dysprosiums). Meistens verliefen bei den Messungen Feld und Strahlrichtung parallel der Achse. Beim Tysonit wurde aber auch die Magnetorotation senkrecht zur Kristallachse ausführlich untersucht<sup>2)</sup>; wegen der Doppelbrechung treten dabei besondere experimentelle Schwierigkeiten auf.

Die Drehung wurde gemessen als Funktion der Feldstärke, der Temperatur und in einigen Fällen auch der Wellenlänge. Bei kleinem  $H$  ist die Drehung zu  $H$  proportional: bei zunehmendem  $H$

1) J. Becquerel, C. R. **143**, 1134, 1906.

2) J. Becquerel und W. J. de Haas, Proc. Amst. Acad. **33**, 937, 1930.

wurde in allen Fällen Abweichungen vom linearen Gesetze und Annäherung an eine Sättigung gefunden; im Falle des Dysprosiums wurde vollständige Sättigung erreicht.

Beschränkt man sich wiederum auf das Modell, wo jedes magnetische Ion sich in einem wohldefinierten intra-atomaren Felde befindet, so gestaltet sich die allgemeine Theorie der paramagnetischen Drehung ziemlich einfach<sup>1)</sup>. Für eine transparente magnetisch drehende Substanz bildet der der Dielektrizitätskonstante entsprechende Tensor eine Hermitesche Matrix, deren Imaginärteil einem Vektor  $\vec{\Omega}$ , dem Drehungsvektor, entspricht. Für einen Lichtstrahl in der Richtung des Einheitsvektors  $\vec{e}$  wird die Polarisationssebene um einen Winkel  $\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{\Omega} \vec{e})$  pro Längeneinheit gedreht. Es wird  $\vec{\Omega}$  additiv zusammengesetzt aus Beiträgen  $\vec{\omega}$ , welche die einzelnen Ionen in der Volumeinheit liefern. Die „Drehung“ eines Ions in einem stationären Zustand  $f$  ist gegeben durch den quantenmechanischen Ausdruck

$$\vec{\omega} = \frac{iv}{\hbar} \sum_g \frac{\vec{P}_{fg} \times \vec{P}_{gf}}{\nu^2 - \nu_{gf}^2}, \quad (19)$$

wo die Summation über alle angeregten Zustände  $g$  des Ions erstreckt ist, während  $\vec{P}_{fg}$  die Matricelemente der elektrischen Polarisation bedeuten. Es ist  $\nu$  die Frequenz des Lichtes,  $\nu_{gf}$  die Frequenz der jeweils betrachteten Absorptionslinie.

Die aus (19) folgende Frequenzabhängigkeit der Drehung wurde zum erstenmal von Ladenburg<sup>2)</sup> abgeleitet; Becquerel und de Haas fanden<sup>3)</sup>, daß beim Tysonit unter Annahme einer einzigen aktiven ultravioletten Absorptionsbande des Zers die Ladenburgsche Formel das experimentelle Dispersionsgesetz der Drehung sehr genau beschreibt.

Ist für die verschiedenen stationären Zustände des Ions im Kristallverband der Vektor  $\vec{\omega}_H$  als Funktion der Feldstärke-

1) Vgl. H. A. Kramers, Proc. Amst. Acad. **33**, 959, 1930; **35**, 1272, 1932; **36**, 17, 1933.

2) Loc. cit. S. 2.

3) J. Becquerel und W. J. de Haas, Z. Phys. **57**, 11, 1929.

komponenten bekannt, so berechnet man die Drehung  $\vec{\varrho}$  pro Ion als Funktion der Temperatur und des Feldes aus

$$\varrho = \frac{\sum \vec{\omega} e^{-\frac{E_H}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_H}{kT}}} \quad (20)$$

wo die Summation, ähnlich wie in (13), über alle vorkommenden Zustände zu erstrecken ist.

Hat man mit einem Ion gerader Elektronenanzahl zu tun, dessen tiefster Zustand die früher erwähnte doppelte Entartung aufweist, so wird im Magnetfelde die „Drehung“ der beiden auftretenden Teilniveaus gegeben sein durch

$$\vec{\omega} = \pm \vec{A} + \vec{B}H \pm \vec{C}H^2, \quad (21)$$

wo das  $\pm$ -Zeichen sich auf das untere Teilniveau beziehen möge.

Es hängen  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  . . . außer von den Besonderheiten des stationären Zustandes nur noch von der Richtung des Magnetfeldes ab:

$$\vec{A}\sqrt{Q} = \sum_k \vec{a}_k H_k, \quad \vec{B}H = \sum_k \vec{b}_k H_k, \text{ usw.}, \quad (22)$$

wo  $Q = \sum_{k,l} H_k H_l$  identisch ist mit der in (5) auftretenden quadratischen Form, während die  $\vec{a}_k$ ,  $\vec{b}_k$  . . . für den betreffenden Zustand charakteristische konstante Vektoren sind.

Wir wollen uns beschränken auf den Fall, in dem das intratomare Feld eine  $z$ -zählige Symmetrieachse ( $z > 2$ ) in der Richtung der Kristallachse besitzt und wo das Magnetfeld auch parallel zu dieser Achse ist. Der Drehungsvektor jedes einzelnen Ions und der des ganzen Kristalls werden gleichfalls der Achse parallel sein, und wir können schreiben (vgl. (6), (21))

$$\begin{aligned} \Delta_H &= \pm \mu H + \gamma H^2 + \dots, \\ \omega_H &= \pm a + bH + \dots \end{aligned}$$

Bei genügend tiefen Temperaturen werden die Ionen praktisch alle in ihrem tiefsten Zustand sein und man erhält mittels (20):

$$\varrho = \frac{(a + bH \dots) e^{\frac{\mu H + \gamma H^2 + \dots}{kT}} + (-a + bH) e^{\frac{-\mu H + \gamma H^2 + \dots}{kT}}}{e^{\frac{\mu H + \gamma H^2}{kT}} + e^{\frac{-\mu H + \gamma H^2}{kT}}} \\ = a \mathfrak{I} \frac{\mu H}{kT} + bH \quad (23)$$

Ist  $kT$  klein genug, so wird der  $bH$ -Term klein sein, verglichen mit dem ersten Term dieser Formel. Jener  $bH$ -Term ist übrigens vom selben Typus wie das Korrektionsglied, das wegen der diamagnetischen Drehung angebracht werden soll. Diese stammt in erster Linie von der Zeemanaufspaltung der Absorptionslinien, welche zur Folge hat, daß die  $\nu_{\text{eff}}$  in (19), und daher auch  $\vec{\omega}_H$ , zu  $H$  proportionale Glieder enthalten. Glieder dieser Art werden immer da sein, auch wenn man mit Atomen oder Ionen in nicht entarteten Zuständen zu tun hat; sie bestehen auch für die nicht magnetischen Ionen im Kristall. Sie folgen aber einem anderen Dispersionsgesetz als dem der paramagnetischen Drehung, das aus (19) abgeleitet wird unter Vernachlässigung der  $H$ -Abhängigkeit der  $\nu_{\text{eff}}$ .

Daß bei den Kristallen der seltenen Erden das Vorzeichen von  $a$  in (23) eben dem entgegengesetzten Drehungssinn der meistens gefundenen diamagnetischen Drehung entspricht, läßt sich kaum von vornherein theoretisch einsehen.

Becquerel und de Haas fanden zum erstenmal am Tysonit<sup>1)</sup>, daß das  $\mathfrak{I}$ -Gesetz die gemessene Drehung gut darstellt; das  $\mu$  in (23) betrug ungefähr ein Bohrmagneton. Allerdings mußte dabei der Faktor  $a$  als temperaturabhängig angesehen werden und zwar in stärkerem Maße als aus dem Temperatureinfluß auf das Gitter zu erwarten wäre. Es kann wohl kein Zweifel daran bestehen, daß diese Drehung von den  $Ce^{+++}$ -Ionen stammt. Die früher vom Verfasser verteidigte Auffassung<sup>2)</sup>, daß der Wert von  $\mu$  aus einer weitgehenden Spinn-Bahn-Entkoppelung des  $4_3$ -Elektrons durch das intra-atomare Feld erklärt werden soll, trifft sicherlich nicht das richtige. Nach der in § 2 erwähnten Deutung der Leidener Suszeptibilitätsmessungen am  $CeF_3$  wäre etwa der Wert  $\mu = \frac{9}{7} \mu_B$  zu erwarten. Am besten ist das  $\mathfrak{I}$ -Gesetz

1) J. Becquerel und W. J. de Haas, Z. Phys. 57, 11, 1929.

2) Loc. cit. S. 46, Fußnote 4).

(mit konstantem  $a$ ) beim Äthylsulphat des Dysprosiums erfüllt ( $\mu = 5,7 \mu_B$ ); die Messungen sind noch nicht publiziert.

Beim Xenotim<sup>1)</sup> entspricht die Drehung bei  $4^0 K$  einem  $\mathfrak{H}$ -Gesetz mit  $\mu = 7,0 \mu_B$ . Becquerel und der Verfasser haben diese Drehung seinerzeit dem Gadolinium zugeschrieben<sup>2)</sup>. Angesichts der Eigenschaften anderer *Gd*-Salze (vgl. § 3) kann diese Ansicht nicht aufrecht erhalten werden; vielmehr ist das im Xenotim viel häufiger vorkommende *Er* für die Drehung verantwortlich zu setzen. Bei niedrigeren Temperaturen ist das  $\mathfrak{H}$ -Gesetz im Xenotim schlechter erfüllt. Der Sättigungswert ist zwar derselbe wie bei  $4^0 K$ , er wird aber langsamer erreicht.

Auch bei anderen Kristallen wird die Drehung zwar annähernd, aber nicht genau, durch das  $\mathfrak{H}$ -Gesetz wiedergeben. Die Ursache aller solchen Abweichungen ist teilweise in der Vernachlässigung des  $bH$ -Termes in (23) und höherer Korrektionsglieder zu suchen (auch die Mitwirkung der höheren Energiezustände des Ions soll in Betracht gezogen werden), teilweise in den schon S. 54 erwähnten feineren Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Ionen. Vor allem überlegt man sich leicht, daß der Lorentzfaktor und die Demagnetisierende Kraft bei Temperaturen zwischen  $1^0 K$  und  $2^0 K$  einen erheblichen Einfluß erlangen können.

1) J. Becquerel und W. J. de Haas, Proc. Amst. Acad. **32**, 1199, 1206, 1929.

2) Loc. cit. S. 46, Fußnote 4).