H. A. KRAMERS. — *Zur Theorie des Ferromagnetismus.*

Zusammenfassung. Eine neue Methode wird gegeben zur Berechnung der Zustandssumme eines Systems mit beschränkter Energievariation (Kap. I). Sie wird angewandt auf das Heisenberg'sche Modell des Ferromagnetismus und führt bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen auf die Heisenberg'schen und Bloch'schen Resultate (Kap. II).

I. Die Zustandssumme eines Systems mit beschränkter Energievariation.

§ 1. Es sei ein homogenes, aus N Teilchen bestehendes (N sehr gross) System vorgelegt, dessen Energiefunktion, oder — wenn wir sogleich die quantenmechanische Beschreibung heranziehen — Energieoperator, durch ε gegeben ist. Bei vielen Problemen liegen die Eigenwerte von ε unterhalb einer endlichen oberen Schranke. Dieses ist eben der Fall bei den Fragen des Magnetismus, die wir im folgenden untersuchen wollen. Die unbestimmte additive Konstante in ε kann jetzt immer so gewählt werden, dass in der Formel für die Zustandssumme:

$$e^{-\frac{FN}{T}} = \int e^{-\frac{\varepsilon}{T}}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wo T kurz für kT geschrieben ist, und wo, wegen der Homogenität, die freie Energie F pro Teilchen nicht mehr von der Grösse des Systems, d.h. von N, abhängt, die Grösse F für alle T positiv ist.

Entwickeln wir:

$$e^{-\frac{FN}{T}} = \sum_n \frac{A_N(n)}{n!\, T^n} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

$$A_N(n) = \int (-\varepsilon)^n \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

so sind alle $A_N(n)$ positiv, und es genügt, zur Berechnung von F, sich auf den Wert des grössten Termes in (2) zu beschränken.

$$-\frac{FN}{T}=\max\{\log A_N(n)-n(\log n-1)-n\log T\}. \quad (4)\,^{*)}$$

Die Maximalbedingung lautet:

$$\frac{d}{dn}\log A_N(n)-\log n-\log T=0, \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wenn wir $\log A_N(n)$ als nach n differenzierbar ansehen dürfen.

Schreiben wir:

$$n=\nu N. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\log A_N(n)=N(K(\nu)+\nu\log N), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

so nehmen (4) und (5) folgende Form an:

$$-\frac{F}{T}=K(\nu)-\nu(\log\nu-1)-\nu\log T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\frac{dK}{d\nu}-\log\nu=\log T \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Seiner Definition nach könnte K, ausser von ν, noch von N abhängen. Da F aber nicht von N abhängen soll, ergibt Differenzierung von (8) nach N, unter Bezugnahme auf (9):

$$\frac{\partial K}{\partial N}=0,$$

d.h. K hängt nur von ν ab, und der ν-Wert, der dem grössten Term in (2) entspricht, ist unabhängig von N.

Die Bedeutung von ν folgt sofort aus:

$$\frac{E}{T^2}=\frac{d}{dT}\left(-\frac{F}{T}\right)=-\frac{\nu}{T},$$

wo E die thermodynamische Energie des Systems pro Teilchen bedeutet. Also gilt:

$$\nu=-\frac{E}{T}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

---

*) In dieser Abhandlung wird unter log immer der *natürliche* Logarithmus verstanden.

Für die freie Energie kann man nach (8) und (9) auch schreiben:

$$-\frac{F}{T}=K-\nu K'+\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Die Entropie S pro Teilchen ist:

$$S=\frac{E-F}{T}=K-\nu K' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Die thermodynamische Bedeutung von K ergibt sich aus:

$$K=-\frac{F}{T}+\nu\log\nu T-\nu=S-\frac{E}{T}\log(-E) \quad . \quad . \quad (13)$$

und die von $A_N(n)$ aus:

$$\log A_N(n)=NS-\frac{NE}{T}\log(-NE) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

II. Heisenberg's Modell [1]) des Ferromagnetismus.

§ 2. *Die Grundformeln für das einfachste Modell (ohne Magnetfeld).* In einem kubischen Gitter (einfach kubisch, mittenzentriert oder seitenzentriert) seien die magnetischen Spinvektoren ($j=\frac{1}{2}$) in den Gitterpunkten derart gekoppelt, dass nur die Austauschenergie zwischen nächsten Nachbarn ins Gewicht fällt. Sind k und l zwei benachbarte Gitterpunkte, und bezeichnen wir ihre Koppelungsenergie mit $-(kl)$, so gilt also bei geeigneter Wahl der additiven Konstante in ε:

$$\varepsilon=-\sum_{kl}(kl), \qquad (kl)=\frac{(\vec{\sigma}_k\,\vec{\sigma}_l)+1}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Die $\vec{\sigma}$ sind Spinvektoren, dessen Komponenten durch die Paulimatrizen dargestellt werden:

$$\sigma_x=\begin{vmatrix}0&1\\1&0\end{vmatrix}, \quad \sigma_y=\begin{vmatrix}0&-i\\i&0\end{vmatrix}, \quad \sigma_z=\begin{vmatrix}1&0\\0&-1\end{vmatrix}.$$

Die Austauschenergie ist gleich Eins gesetzt, was durch geschickte Wahl der Einheiten immer erreicht werden kann. Alle Eigenwerte von $-\varepsilon$ sind vielleicht nicht alle positiv, denn die Eigenwerte von (kl) sind $+1$ und -1; die Methode des Paragraphen 1 darf aber angewandt werden.

In einem Kristallstück mit N magnetischen Atomen sei φ die Wellenfunktion eines Zustandes, der durch eine bestimmte Verteilung der „Rechts"- und „Links"-spins gekennzeichnet ist. Sind die Spins des k-ten und l-ten Atoms im Zustand φ gleichgerichtet, so gilt:

$$(k\,l)_{op}\,\varphi = \varphi.$$

Sind sie aber entgegengesetzt, so gilt:

$$(k\,l)_{op}\,\varphi = \varphi^{(1)},$$

wo $\varphi^{(1)}$ aus φ entsteht indem die Spins an den Orten k und l ihre Richtungen austauschen.

Hieraus folgt:

$$(-\varepsilon)_{op}\,\varphi = N'_{\varphi}\,\varphi + \Sigma\,\varphi^{(1)},$$

wo N'_{φ} die Anzahl der parallelgerichteten Nachbarn in Φ ist, während $\Sigma\,\varphi^{(1)}$ die Summe aller „einmal gewechselten" φ's bedeutet. Kennzeichnen wir φ speziell durch die Stellen der Linksspins, so entspricht $\varphi^{(1)}$ einem Zustand, wo ein Linksspin nach einem offenen Nachbarort verschoben ist.

Wirkt $(-\varepsilon)_{op}$ zweimal auf φ, so entsteht:

$$(-\varepsilon)^2_{op}\,\varphi = N'^2_{\varphi}\,\varphi + (N'_{\varphi} + N''_{\varphi})\,\Sigma\,\varphi^{(1)} + \Sigma\,\varphi^{(2)}.$$

Hier ist N''_{φ} die mittlere Anzahl der gleichgerichteten Nachbarn in den $\varphi^{(1)}$, während die $\varphi^{(2)}$ alle Zustände darstellen die durch zweimalige Verschiebung eines Linksspins entstehen.

Um zu einer übersichtlichen Formel für $(-\varepsilon)^n_{op}\,\varphi$ zu geraten, wollen wir einfachkeitshalber die mittleren Anzahlen von gleichgerichteten Nachbarn in den Zuständen $\varphi^{(l)}$, die aus φ entstanden sind durch l successive Linksspin-Verschiebungen, näherungsweise alle gleich N'_{φ} setzen. So bekommen wir:

$$(-\varepsilon)^n_{op}\,\varphi = \sum_l N'^{\,n-l}_{\varphi} \binom{n}{l}\,\Sigma^{(l)}\,\varphi^{(l)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

wo die Summe $\Sigma^{(l)}$ sich näherungsweise auf $(fN - N'_{\varphi})^l$ Terme bezieht. Dabei bedeutet f *die halbe Anzahl der nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes.*

Führen wir für die Anzahl derjenigen unter den $\varphi^{(l)}$, die mit der ursprünglichen φ identisch sind, die Bezeichnung $s_\varphi^{(l)}$ ein, so ergibt sich für $A_N(n)$ der Ausdruck:

$$A_N(n) = \sum_\varphi \int \varphi^* (-\varepsilon)^n_{op}\, \varphi = \sum_\varphi \sum_l N'^{\,n-l}_\varphi \binom{n}{l} s_\varphi^{(l)}, \quad . \quad (17)$$

wo $\sum\limits_\varphi$ die Summation über alle möglichen Zustände φ, d.h. über die 2^N möglichen Spinverteilungen zu erstrecken ist.

§ 3. *Erste Annäherung bei hohen und tiefen Temperaturen.* Mit Hilfe von (17) findet man leicht Näherungsformeln für die thermodynamischen Funktionen eines Ferromagnetikums bei hohen und bei tiefen Temperaturen. Bei *hoher Temperatur* handelt es sich hauptsächlich um solche φ, wo die Anzahlen der Rechts- und Linksspins ungefähr gleich sind, während der n-Wert, bei dem das Maximum in (4) erreicht wird, einem kleinen Werte von ν entspricht. Es kann jetzt die Summe $\sum\limits_\varphi$ in (17) durch Multiplikation mit 2^N ersetzt werden. Für N'_φ darf näherungsweise $\frac{1}{2}fN$ gesetzt werden, denn die Hälfte der Nachbarpaare wird im Mittel gleichgerichtete Spins haben. Schliesslich zeigt einige Ueberlegung, dass bei kleinem ν die Anzahl $s_\varphi^{(l)}$ in (17) der Hauptsache nach dadurch zustande kommt, dass $l/_2$ Mal ein Linksspin um eine Stelle verschoben ist und dass jeder bei einer späteren Verschiebung wieder an die alte Stelle gelangt. Es ist also:

$$s_\varphi^{(l)} = \binom{fN - N'_\varphi}{{}^1/_2\, l} \frac{l!}{2^{{}^1/_2 l}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Es darf daher $A_N(n)$ einfach gleich der Summe:

$$A_N(n) = 2^N \sum_l \overline{N'^{\,n-l}_\varphi \binom{n}{l} \binom{fN - N'_\varphi}{{}^1/_2\, l} \frac{l!}{2^{{}^1/_2 l}}} \quad . \quad . \quad (19)$$

gesetzt werden, wo N'_φ näherungsweise gleich ${}^1/_2 fN$ ist. Der Strich bedeutet, dass der Mittelwert über alle Zustände mit gleicher Anzahl Linksspins und Rechtsspins zu nehmen ist. Da, wie sich schliesslich herausstellt, $l \ll n$ anzunehmen ist, kommt es uns praktisch nur auf den Mittelwert von $N'^{\,n-l}_\varphi$ an. Nehmen wir an, die

Wahrscheinlichkeit, dass es N'_φ gleichgerichtete Nachbarpaare gibt, sei genügend genau durch

$$2^{-fN}\binom{fN}{N'_\varphi}$$

gegeben, so darf der Mittelwert von N'^p_φ der Reihe:

$$\overline{N'^p_\varphi} = 2^{-fN} \sum_{N'_\varphi} \binom{fN}{N'_\varphi} N'^p_\varphi,$$

oder einfacher dem Maximalterm dieser Reihe gleichgesetzt werden. Dieser Term liegt bei dem N'_φ-Wert, der

$$\frac{fN - N'_\varphi}{N'_\varphi} e^{\frac{p}{N'_\varphi}} = 1$$

genügt. Für $p \langle\langle fN$ bekommen wir so, nach einfacher Rechnung:

$$\log \overline{N'^p_\varphi} = p \log \frac{fN}{2} + \frac{p^2}{2fN} + \ldots$$

Für (19) dürfen wir wiederum die Reihe durch den Maximalwert in Bezug auf l ersetzen und bekommen so in genügender Näherung:

$$A_N(n) \cong \max \left\{ 2^N \left(\frac{fN}{2}\right)^{n-\frac{1}{2}l} \frac{n^l}{(\frac{1}{2}l)!\, 2^{\frac{1}{2}l}} e^{\frac{n^2}{2fN}} \right\}.$$

Das Maximum liegt bei:

$$\frac{n^2}{\frac{1}{2}fN \,.\, \frac{1}{2}l \,.\, 2} = 1, \qquad l = \frac{2n^2}{fN},$$

und wir finden:

$$A_N(n) \cong 2^N \left(\frac{fN}{2}\right)^n e^{\frac{3n^2}{2fN}},$$

$$\log A_N(n) \cong N \log 2 + n \log \frac{fN}{2} + \frac{3n^2}{2fN} =$$

$$= N\left(\log 2 + \nu \log \frac{fN}{2} + \frac{3\nu^2}{2f}\right).$$

Vergleich mit (7) ergibt:

$$K(\nu) = \log 2 + \nu \log \frac{f}{2} + \frac{3\nu^2}{2f} + \ldots$$

Die Berechnung der höheren Potenzen von ν würde feinere Betrachtungen erfordern.

Anwendung von (9) gibt:

$$\log\frac{f}{2}+\frac{3\nu}{f}+\ldots-\log\nu=\log T,$$

$$T=\frac{f}{2\nu}\left(1+\frac{3\nu}{f}+\ldots\right)=\frac{f}{2\nu}+\frac{3}{2}+\ldots,$$

$$-\frac{E}{T}=\nu=\frac{f}{2}\left(\frac{1}{T}+\frac{3}{2T^2}+\ldots\right),$$

$$E=-\frac{f}{2}-\frac{3f}{4T}.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(20)$$

Mittels (11) und (12) findet man für die freie Energie und für die Entropie:

$$F=-\frac{f}{2}-T\log 2-\frac{3f}{8T}\ldots,\quad S=\log 2-\frac{3f}{8T^2}+\ldots\quad(21)$$

Diese Formeln stimmen genau mit was man auch durch einfachere Betrachtungen erhalten kann. Sie entsprechen ja einer Rechnung, wo man zur Bestimmung des Mittelwertes der n-ten Potenz von $-\varepsilon$ in (15) immer nur solche Glieder mitnimmt, wo der Spinvektor des k-ten Atoms in der Form eines Faktors $(kl)^2$ vorkommt (wo l ein bestimmtes Nachbaratom ist). Einfacher kann man das so ausdrücken: nur der Mittelwert oder Spur von $(-\varepsilon)^2$ ist in Betracht gezogen. Von den Rechnungen in Heisenberg's zitierten Arbeit lässt sich dasselbe sagen. Auch seine Rechnungen besitzen nur Gültigkeit für hohe Temperaturen; die Formeln für den feldfreien Fall sind bei ihm nicht explizite angegeben, lassen sich aber leicht aus seinen Angaben berechnen.

Das Gebiet *sehr tiefer Temperaturen* entspricht $\nu \gg 1$. In (17) brauchen wir jetzt speziell nur diejenigen φ-Zustände zu betrachten, wo die Anzahl m der Linksspins sehr klein verglichen mit N ist (grosse Magnetisierung). Die Linksspins liegen im allgemeinen weit auseinander im Kristall, N'_φ ist fast immer gleich $fN-2fm$. und $A_N(n)$ wird gleich dem Maximalwert des Ausdruckes

$$A_N(n)=\max\left\{\binom{N}{m}(fN-2fm)^{n-l}\binom{n}{l}s_\varphi^{(l)}\right\}$$

bei variierenden m und l und festem n.

Um $s_\varphi^{(l)}$ zu berechnen bemerken wir, dass auf l Verschiebungen im ganzen im Mittel l/m Verschiebungen auf jeden Linksspin kommen. Die Wahrscheinlichkeit, dass nach soviel Verschiebungen ein Linksspin an die alte Stelle zurückgekommen ist, beträgt $c\left(\frac{2\pi l}{3m}\right)^{-3/2}$. (*Problem der Irrfahrt*). Der Exponent, $-3/2$, hängt damit zusammen, dass wir mit einer Art Diffusion im dreidimensionalen Raum zu tun haben, während der numerische Faktor c vom Kristallgitter abhängt. Für ein einfaches kubisches Gitter ist er gleich 1, für ein raumzentriertes gleich $\frac{4}{9}\sqrt{3} = 0{,}77$, für ein flächenzentriertes gleich $\frac{1}{2}\sqrt{2} = 0{,}71$.

Vernachlässigen wir diejenigen $\varphi^{(l)}$, die dadurch mit dem ursprünglichen φ identisch sind, dass gewisse Linksspins ihre Orte vertauscht haben, so bekommen wir als angenäherten Ausdruck für $s_\varphi^{(l)}$:

$$s_\varphi^{(l)} \cong (2fm)^l\, c^m \left(\frac{2\pi l}{3m}\right)^{-3/2\, m} . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Das Maximum von

$$A_N(n) = \binom{N}{m} (fN - 2fm)^{n-l} \binom{n}{l} (2fm)^l\, c^m \left(\frac{2\pi l}{3m}\right)^{-3/2\, m} . \quad . \quad (23)$$

in Bezug auf l ergibt sich jetzt aus

$$(fN - 2fm)\, l = (n - l)\, 2fm \left(\frac{l+1}{l}\right)^{-3/2\, m}$$

oder in erster Näherung:

$$l = \frac{2mn}{N}.$$

Da l/n klein ist, handelt es sich jetzt noch um das Maximum von

$$A_N(n) = \binom{N}{m} (fN - 2fm)^{\frac{n}{N}(N-2m)} \binom{n}{\frac{2mn}{N}} .$$

$$. (2fm)^{\frac{2mn}{N}}\, c^m \left(\frac{4\pi n}{3N}\right)^{-3/2\, m} \cong \binom{N}{m} (fN)^n\, c^m \left(\frac{4\pi n}{3N}\right)^{-3/2\, m}$$

in Bezug auf m, welches sich ergibt für

$$\frac{N}{m}\, c \left(\frac{4\pi n}{3N}\right)^{-3/2} = 1, \qquad m = Nc\left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{-3/2}.$$

Hieraus folgt:

$$A_N(n) = (fN)^{N\nu}\, e^{Nc\left(\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2}}.$$

Aus (7):

$$K(\nu) = \nu \log f + c\left(\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2}.$$

Aus (9):

$$\log T = K' - \log\nu = \log\frac{f}{\nu} - \frac{3c}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{-3/2}\nu^{-5/2},$$

$$-\frac{E}{T} = \nu = \frac{f}{T}\left\{1 - \frac{3c}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{-3/2}\left(\frac{f}{T}\right)^{-5/2} \ldots\right\},$$

$$E = -f + \frac{3C}{2}T^{5/2} \ldots \qquad C = c\left(\frac{4\pi f}{3}\right)^{-3/2} \ldots \quad (24)$$

Aus (11) und (12):

$$F = -f - CT^{5/2} \ldots \qquad S = \frac{5C}{2}T^{3/2} \ldots \quad (25)$$

Für die Annäherung an die magnetische Sättigung finden wir:

$$\sigma = 1 - \frac{2m}{N} = 1 - 2CT^{3/2} \ldots \quad (26)$$

Das $T^{3/2}$-Gesetz ist eben das von Bloch [2]) gefundene. Die Formel bei Bloch lautet aber:

$$\sigma = 1 - 2C\left(1 + 2^{-3/2} + 3^{-3/2} + \ldots\right)T^{3/2} \ldots \quad (27)$$

Wie wir im Paragraphen 5 zeigen werden rührt der Unterschied von der erwähnten Vernachlässigung bei der Berechnung von $s_\varphi^{(l)}$ her. Dort werden wir sehen, dass (27) die richtigere Formel ist und dass die Terme $2^{-3/2}$, $3^{-3/2}$ u.s.w. davon stammen, dass bei den Verschiebungen 2, 3, u.s.w. Linksspins ihre Plätze wechseln. Erst durch diese Vervollständigung wird auch unsere Methode den Beweis des B l o c h 'schen Resultats erbracht haben, dass ein Raumgitter wirklich ferromagnetisch ist, ein Flächengitter und lineares Gitter aber nicht. Der wesentliche Unterschied der zwei letzteren Fälle mit dem ersteren besteht nämlich darin, dass der Exponent $^3/_2$ überall durch $^2/_2$, bzw. $^1/_2$ zu ersetzen ist. Nach der Formel (26) würde man also noch immer Ferromagnetismus erwarten können, nach Formel (27) aber nicht mehr, weil die unendliche Reihe für diese Exponentwerte divergiert.

§ 4. *Hohe und tiefe Temperaturen im Magnetfeld.* Anstatt (15) muss jetzt für die Energiefunktion

$$\varepsilon = -\sum_{kl} (kl) - a \sum_{k} \sigma_{z_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

geschrieben werden, wo a die Bedeutung

$$a = \frac{\mu_B}{I} H$$

besitzt (μ_B = B o h r 'sches Magneton, I = Austauschenergie). Der Umstand, dass ε sicher positive Werte annehmen kann, hat keinen Einfluss auf die Richtigkeit der folgenden Rechnungen. Hätte man z.B. in (28) noch einen weiteren Term $-Nb$ angesetzt, so würde in den Endformeln E nur um $-b$ verschoben sein.

Wenn m die Anzahl der Linksspins in φ ist, so wird jetzt:

$$(-\varepsilon)_{op}\, \varphi = \{ N'_\varphi + (N - 2m)\, a \}\, \varphi + \Sigma\, \varphi^{(1)}$$

und (17) nimmt folgende Form an:

$$A_N(n) = \int (-\varepsilon)^n = \sum_\varphi \sum_l \{ N'_\varphi + (N-2m)\, a \}^{n-l} \binom{n}{l} s_\varphi^{(l)} \cdot \quad . \quad (29)$$

Mit den Abkürzungen:

$$f' = f(1+\sigma^2) + 2a\sigma, \qquad f'' = f(1-\sigma^2), \qquad \sigma = 1 - \frac{2m}{N} \quad . \quad . \quad (30)$$

wird die Anzahl der Nachbarpaare mit entgegengesetzten Spins in den durch ein bestimmtes m charakterisierten φ-Zuständen im Mittel gleich $\frac{1}{2} f'' N$ sein, und für $s_\varphi^{(l)}$ darf, analog zu (18):

$$s_\varphi^{(l)} = \binom{^1/_2\, f''\, N}{^1/_2\, l} \frac{l!}{2^{^1/_2 l}}$$

geschrieben werden. Sodann handelt es sich um den Mittelwert von

$$\{N'_\varphi + (N-2m)\,a\}^{n-l} = (N'_\varphi + N a\,\sigma)^{n-l}$$

in den φ's mit gegebenem m. Nehmen wir an, die Wahrscheinlichkeit, dass N'_φ Nachbarpaare mit gleichgerichteten Spins vorkommen, sei durch

$$2^{-fN}(1+\sigma^2)^{N'_\varphi}(1-\sigma^2)^{fN-N'_\varphi}\binom{fN}{N'_\varphi}$$

gegeben, so ist:

$$\overline{(N'_\varphi + Na\sigma)^p} = 2^{-fN}\sum_{N'_\varphi}(1+\sigma^2)^{N'_\varphi}(1-\sigma^2)^{fN-N'_\varphi}\binom{fN}{N'_\varphi}(N'_\varphi + Na\sigma)^p.$$

Ersetzen wir wiederum die Reihe durch den Maximalterm, so folgt für $p \langle\langle fN$, nach einiger Rechnung:

$$\log \overline{(N'_\varphi + 2\,a\,\sigma)^p} = p \log \tfrac{1}{2} f' N + \frac{p^2}{N}\frac{f''}{2f'^2}(1+\sigma^2) + \dots$$

Diese Formel ist aber falsch. Dieselbe Rechenweise führte zwar im feldlosen Fall zum richtigen Resultat, aber hier ist sie zu grob. Es wurde ja angenommen, die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Nachbarpaar gleichgerichtete Spins hat, ist unabhängig davon wie die anderen Nachbarpaare beschaffen sind, und das ist nicht richtig. Die genauere Rechnung kann man so vornehmen, dass man die Verteilungsfunktion vom Werte des Ausdruckes $\eta = \sum_{kl} \sigma_{z_k}\sigma_{z_l} = 2N'_\varphi - fN$ bei gegebenem Werte von $\zeta = \sum_k \sigma_{z_k} = N - 2m$ in genügender Näherung bestimmt *). Der ausschlag-

*) Folgende Rechnung führt zum Ziel, ist aber wohl nicht die einfachste. Man führt einen Parameter $\mu = {}^1\!/_2 \log \frac{1+\sigma}{1-\sigma}$ ein, und berechnet im Ensemble $e^{-\mu\zeta}$ die Mittelwerte und quadratischen Streuungen von η und ζ.

$$\int e^{-\mu\zeta} = (e^{\mu} + e^{-\mu})^N = c$$

$$\bar\zeta = c^{-1}\int \zeta e^{-\mu\zeta} = N\sigma \qquad \bar\eta = c^{-1}\int \eta\, e^{-\mu\zeta} = fN\sigma^2$$

gebende Faktor in dieser Verteilungsfunktion ist gegeben durch

$$e^{-\frac{(\eta - fN\sigma^2)^2}{2fN(1-\sigma^2)^2}}.$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes findet man leicht die richtige Formel:

$$\log (N'_\varphi + 2a\sigma)^p = p \log \frac{f' N}{2} + \frac{p^2}{N} \frac{f''}{2f'^2} (1 - \sigma^2) \quad . \quad (31)$$

Es wird (29) somit:

$$A_N(n) = \sum_m \binom{N}{m} \sum_l \left(\frac{f' N}{2}\right)^{n-l} e^{\frac{p^2}{N}\frac{f''}{2f'^2}(1-\sigma^2)} \binom{n}{l} \binom{{}^1\!/_2 f'' N}{{}^1\!/_2 l} \frac{l!}{2^{{}^1\!/_2 l}} \,. \quad (32)$$

und die doppelte Reihe darf durch den Maximalterm ersetzt werden.

Wir wollen die Rechnung so vornehmen, dass wir $K(\nu)$ mittels (7) und (32) als Funktion von $\nu = n/N$, von σ und von $\lambda = l/N$ bestimmen. Wir finden, in genügender Näherung ($\lambda \ll \nu$), nach einiger Rechnung:

$$K(\nu, \sigma, \lambda) = \log 2 - \frac{1-\sigma}{2} \log (1-\sigma) - \frac{1+\sigma}{2} \log (1+\sigma) +$$
$$+ \nu \log \frac{f'}{2} + \nu^2 \frac{f''}{2f'^2} (1-\sigma^2) + \frac{\lambda}{2} \left(\log \frac{2\nu^2 f''}{\lambda f'^2} + 1 \right),$$

$$0 = \frac{\partial K}{\partial \lambda} = \frac{1}{2} \log \frac{2\nu^2 f''}{\lambda f'^2}, \qquad \lambda = \frac{2\nu^2 f''}{f'^2}.$$

$$K(\nu, \sigma) = \log 2 - \frac{1-\sigma}{2} \log (1-\sigma) - \frac{1+\sigma}{2} \log (1+\sigma) +$$
$$+ \nu \log \frac{f'}{2} + \frac{\nu^2 f''}{2f'^2} (3 - \sigma^2),$$

$$\overline{(\xi - \bar\xi)^2} = N(1-\sigma^2), \qquad \overline{(\xi - \bar\xi)(\eta - \bar\eta)} = 2fN\sigma(1-\sigma^2).$$
$$\overline{(\eta - \bar\eta)^2} = fN(1-\sigma^2)(1 + [4f - 1]\sigma^2).$$

Für die quadratische Streuung beim festen ξ-Wert $\bar\xi = N\sigma$ folgt daraus mittels wohlbekannter Formeln der Korrelationsrechnung:

$$\overline{(\eta - \bar\eta)^2_{(\xi = \bar\xi)}} = \overline{(\eta - \bar\eta)^2} - \frac{\overline{(\xi - \bar\xi)(\eta - \bar\eta)}^2}{\overline{(\xi - \bar\xi)^2}} = fN(1-\sigma^2)^2,$$

in Uebereinstimmung mit der Formel im Texte.

$$\left.\begin{aligned} 0=\frac{\partial K}{\partial \sigma}=\frac{1}{2}\log\frac{1-\sigma}{1+\sigma}+\frac{\nu}{f'}\frac{df'}{d\sigma}+ \\ +\frac{\nu^2}{2f'^2}\left\{\left(\frac{df''}{d\sigma}-2\frac{f''}{f'}\frac{df'}{d\sigma}\right)(3-\sigma^2)-2f''\sigma\right\} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (33)$$

Mittels (9):

$$\log T=\log\frac{f'}{2}+\nu\frac{f''}{f'^2}(3-\sigma^2)-\log\nu\,,$$

$$\nu=-\frac{E}{T}=\frac{f'}{2T}+\frac{f''}{4T^2}(3-\sigma^2). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

$$E=-\frac{f}{2}(1+\sigma^2)-a\sigma-\frac{f(1-\sigma^2)(3-\sigma^2)}{4T}. \quad . \quad . \quad (35)$$

Aus (12):

$$S=\log 2-\frac{1-\sigma}{2}\log(1-\sigma)-\frac{1+\sigma}{2}\log(1+\sigma)-\frac{f(1-\sigma^2)(3-\sigma^2)}{8T^2}. \quad (36)$$

Es sind dies implizite Formeln. Mittels (33) und (34) finden wir folgende Formel für die Beziehung zwischen σ und T:

$$\sigma=\operatorname{tg\,hyp}\left\{\frac{a+f\sigma}{T}-\frac{f\sigma(2-\sigma^2)}{2T^2}\cdots\right\} \quad . \quad . \quad (37)$$

Diese ist die Formel für die relative Sättigung. Sie stimmt überein mit was aus dem thermodynamischen Ausdruck $-(\partial F/\partial a)_T$ für diese Grösse folgen würde.

Die Ausdrücke (35) bis (37) sind gültig, wenn der l-Wert des Maximaltermes in (32) klein ist verglichen mit der Gesamtzahl Nf'' der möglichen Spinverschiebungen. Das heisst, es soll gelten $\lambda \ll f''$, oder $\nu \ll f'$ oder $T \gg 1$. Unter Bezugnahme auf die benutzten Einheiten bedeutet letztere Bedingung, dass kT gross sein soll verglichen mit der Austauschenergie I. Die Grösse ν selbst kann aber sehr wohl $\gg 1$ werden, wenn das Magnetfeld H und daher f' nur gross genug ist (vgl. (30)).

Formel (37) ist dieselbe wie die analoge Formel in H e i s e n b e r g 's erster Arbeit über Ferromagnetismus (*loc. cit.*, Formel (22) auf S. 630), wenn man unsere Konstanten auf die seinigen umrechnet. H e i s e n b e r g bedient sich bei seinen Rechnungen von den Charakteren, die jenen Darstellungen der Permutationsgruppe entsprechen, welche den stationären Zuständen mit gegebenem Gesamtspinvektor zugeordnet sind. Unsere Rechnungen sind sicher nicht weniger kompliziert; sie beanspruchen nur insofern Interesse, als der primäre Angriff auf das Problem nicht in der expliziten Bestimmung der Energieeigenwerte besteht. Ein Vorteil unserer Methode ist wohl auch, dass sie sowohl bei hohen wie bei tiefen Temperaturen anwendbar ist. Handelt es sich nur um das soeben behandelte Problem bei hohen Temperaturen, so ist die einfachste Methode aber zweifellos die Bestimmung der zu N proportionalen Gliedern in den ersten drei Gliedern der Reihenentwicklung:

$$\int e^{-\frac{\varepsilon}{T}} = \int \Sigma \frac{1}{n!\,T^n} (\Sigma (kl))^n e^{\frac{a}{T}\Sigma\sigma_z} =$$

$$= \left(e^{\frac{a}{T}} + e^{-\frac{a}{T}}\right)^N \left\{ 1 + N\left(\frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} \ldots\right) \ldots \right\}.$$

Im Fall niedriger Temperatur ist (23) zu ersetzen durch:

$$A_N(n) = \binom{N}{m} \{(f+a)(N-2m)\}^{n-l} \binom{n}{l} (2fm)^l c^m \left(\frac{2\pi l}{3m}\right)^{-3/2 m},$$

denn N'_φ ist, genau so wie früher, gleich $f(N-2m)$ zu setzen, sodass der Ausdruck in geschweiften Klammern in (29) gleich $(f+a)(N-2m)$ wird. Wir wollen weiter ähnlich wie bei hoher Temperatur verfahren, nur mit dem Unterschied, dass wir anstatt σ jetzt die Abweichung $\mu = 1 - \sigma$ der Sättigung von 1:

$$\mu = \frac{2m}{N}$$

einführen, und also K als Funktion von $\nu = n/N$, μ und $\varrho = l/n$ berechnen. Man findet, wenn man ϱ als klein annimmt:

$$K(\nu, \mu, \varrho) = -\frac{\mu}{2}\left(\log\frac{\mu}{2} - 1\right) - \nu\varrho(\log\varrho - 1) + \nu(1-\varrho)\log(f+a) -$$

$$- \mu\nu(1-\varrho) + \varrho\nu\log f\mu + \frac{3\mu}{4}\left(\log\frac{3c^{2/3}}{4\pi} + \log\mu - \log\varrho\nu\right).$$

$$0 = \frac{\partial K}{\partial \varrho} = \mu\nu - \nu\log(f+a) - \nu\log\varrho - \frac{3\mu}{4\varrho} + \nu\log f\mu,$$

$$\varrho = \frac{f}{f+a}\,\mu - \frac{3\,\mu}{4\nu}.$$

$$K(\nu,\mu) = -\frac{\mu}{2}\left(\log\frac{\mu}{2} - 1\right) - \frac{a}{f+a}\,\mu\nu +$$

$$+\,\nu\log(f+a) + \frac{3\,\mu}{4}\left(\log\frac{3\,c^{2/3}}{4\pi} - \log\frac{f\nu}{f+a}\right),$$

$$0 = \frac{\partial K}{\partial\mu} = -\frac{1}{2}\log\mu - \frac{a}{f+a}\,\nu + \frac{3}{4}\left(\log\frac{3\,c^{2/3}}{4\pi} - \log\frac{f\nu}{f+a}\right),$$

$$\mu = 2c\left(\frac{f}{f+a}\,\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2} e^{-\frac{2a\nu}{f+a}}.$$

$$K(\nu) = \frac{\mu}{2} + \nu\log(f+a) = \nu\log(f+a) + c\left(\frac{f}{f+a}\,\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2} e^{-\frac{2a\nu}{f+a}}.$$

Anwendung von (9) gibt:

$$\log T = K' - \log\nu = \log\frac{f+a}{\nu} - c\left(\frac{f}{f+a}\,\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2}\left(\frac{3}{2\nu} + \frac{f+a}{2a}\right) e^{-\frac{2a\nu}{f+a}}.$$

Mittels (10) findet man leicht:

$$E = -f - a + C\left(\frac{3\,T^{5/2}}{2} + 2a\,T^{3/2}\right) e^{-\frac{2a}{T}}, \quad . \quad . \quad (38)$$

wo C wieder die Bedeutung (24) hat.

Für die Entropie gibt (12):

$$S = C\left(\frac{5\,T^{3/2}}{2} + 2a\,T^{1/2}\right) e^{-\frac{2a}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Die relative Magnetisierung wird, sowie es sein soll, gegeben durch:

$$\sigma = -\left\{\frac{\partial}{\partial a}(E - TS)\right\}_T = 1 - 2C\,T^{3/2} e^{-\frac{2a}{T}} = 1 - \mu \quad . \quad . \quad (40)$$

Für $a \to 0$ $(H \to 0)$ geht diese Formel in (26) über. Die auf S. 8 diskutierte Vernachlässigung ist natürlich in den Formeln (38) bis (40) enthalten.

§ 5. *Genauere Berechnung bei tiefen Temperaturen.* Wir gehen wiederum von der Formel für $A_N(n)$ auf S. 7 aus, wollen die

Berechnung von $s_{\varphi}^{(l)}$ aber genauer vornehmen. Das zu lösen Problem ist folgendes: Ueber N Gitterpunkte ist eine relativ kleine Anzahl m von Linksspins in willkürlicher Weise ausgestreut. In willkürlicher Weise wird l-Mal nach einander ein Linksspin um einen Gitterpunkt verschoben. Gefragt wird die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass zum Schluss genau dieselbe Linksspinverteilung vorliegt wie am Anfang.

Als Vereinfachung nehmen wir an, jeder individuelle Linksspin wird beim betrachteten Prozess genau $\tau = l/m$ Mal verschoben; wenn τ genügend gross ist gegen 1, wird das Schlussresultat hierdurch nicht beeinträchtigt. Weiter beschränken wir uns vorläufig auf ein einfaches kubisches Gitter und führen Koordinaten x, y, z derart ein, dass die Gitterpunkte ganzzahligen Werten von x, y, z entsprechen. Nach τ Verschiebungen eines Linksspins von der ursprünglichen Lage $x_1 y_1 z_1$ aus ist die Wahrscheinlichkeit, dass er in den Gitterpunkt $x_2 y_2 z_2$ angelangt ist, gegeben durch:

$$w_{1,2} = \left(\frac{3\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} e^{-\frac{3r_{12}^2}{2\tau}}, \quad r_{12}^2 = (x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2. \quad (41)$$

Fasst man k bestimmte Linksspins ins Auge, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass nach τ Verschiebungen von jedem der erste an die Stelle des zweiten, der zweite an der Stelle des dritten, u.s.w., schliesslich der $k$te an die Stelle des ersten gelangt ist, gegeben durch:

$$W'(k) = w_{1,2}\, w_{2,3} \ldots \, w_{k-1,k}\, w_{k,1}.$$

Der Mittelwert dieser Grösse über alle mögliche willkürliche Lagen der Stellen 1, 2, ... k im Gitter ist gegeben durch

$$W(k) = \overline{W'(k)} = N^{-k+1} \left(\frac{2\pi k\tau}{3}\right)^{-3/2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

In der Tat, für den Mittelwert des Ausdruckes $e^{-\left(\alpha r_{12}^2 + \beta r_{23}^2\right)}$ über alle möglichen Lagen des Gitterpunktes 2 findet man leicht den Wert

$$\frac{1}{N}\left(\frac{\pi}{\alpha+\beta}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} r_{13}^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Wendet man diese Formel successiv an zur Mittelung von $W'(k)$

über alle Lagen von 2, 3 ...... k, so entsteht eben (42). Wir bezeichnen (42) als die Formel für die „Diffusion eines k-Ringes". $W(1)$ entspricht der schon auf S. 8 gegebenen Formel für Rückdiffusion eines l-Spins nach seiner alten Stelle (Irrfahrtproblem).

Ein bestimmter Prozess, wobei nach l Verschiebungen dieselben m Gitterpunkte durch Linksspins eingenommen sind wie vorher, bestehe aus p_1 „1-Ringen", p_2 „2-Ringen", ... p_k „k-Ringen" u.s.w.

$$\sum_{k=1}^{m} k p_k = m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

Werden die Linksspins genummert und wird genau angegeben welche Nummern zu den verschiedenen k-Ringen gehören und welche Reihenfolge in jedem Ring gemeint ist, so hat das Stattfinden dieses Prozesses im Mittel die Wahrscheinlichkeit

$$\prod_{k=1}^{m} \{ W(k) \}^{p_k}$$

für sich. Die Anzahl von verschiedenen Weisen, in der p_1 „1-Ringe", p_2 „2-Ringe" u.s.w. bei der Verschiebung von m Linksspins vorkommen können, ist offenbar gegeben durch

$$\frac{m!}{p_1!\, p_2! \ldots p_k! \ldots 1^{p_1}\, 2^{p_2} \ldots k^{p_k} \ldots},$$

wobei die Faktoren k^{p_k} im Nenner davon herrühren, dass zwei k-Ringe als nicht verschieden zu betrachten sind, wenn sie sich auf Linksspins mit denselben Nummern beziehen, und wenn zwei gleichgenummerte Linksspins nach ihren τ Verschiebungen an die alten Stellen von zwei anderen wiederum gleichgenummerten Linksspins gelangen (1 2 3 4 und 2 3 4 1 sind z.B. äquivalent).

Die Wahrscheinlichkeit, dass m Linksspins nach τ Verschiebungen jedes einzelnen bis auf eine Permutation die alten Stellen wieder erreicht haben, ist daher im Mittel (d.h. gemittelt über alle φ-Zustände) gegeben durch

$$V_m(\tau) = \sum_{p_k} \prod_{k=1}^{m} \frac{m!}{p_k!\, k^{p_k}} \{ W(k) \}^{p_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

wo die Summation sich auf alle p_k-Kombinationen bezieht, die (44) genügen.

Wir befreien uns von der Bedingung (44) indem wir unter Einführung einer Variabele η schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{V_m(\tau)}{m!}(\eta N)^m &= \prod_{k=1}^{\infty}\sum_{p_k=0}^{\infty}\frac{(N\eta)^{kp_k}}{p_k!\,k^{p_k}}W_k^{p_k} = \\ &= \exp\left\{\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(N\eta)^k\,W_k}{k}\right\} = \exp\left\{N\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}f(\eta)\right\}\end{aligned}\right\}, \quad (46)$$

wo die analytische Funktion $f(\eta)$, definiert ist durch

$$f(\eta) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{\eta^k}{k^{5/2}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Mittels einer komplexen Integration über eine Kontur, die den Punkt $\eta = 0$ umschliesst, den singulären Punkt $\eta = 1$ aber freilässt, kann man daher schreiben:

$$\left.\begin{aligned}V_m(\tau) &= \frac{m!\,N^{-m}}{2\pi i}\int\frac{\exp\left\{N\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}f(\eta)\right\}}{\eta^{m+1}}\,d\eta \\ &\cong \left(\frac{\mu}{e}\right)^{N\mu}\int\exp N\left\{\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}f(\eta) - \mu\log\eta\right\}\frac{d\eta}{2\pi i}\end{aligned}\right\}, \quad (48)$$

wo die kleine Zahl μ durch

$$m = N\mu$$

definiert ist. Rechnet man nicht mit dem einfach kubischen, sondern mit einem allgemeineren Gitter, so ist der Faktor $\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}$ einfach durch $c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}$ zu ersetzen, wo c der auf S. 8 erwähnte numerische Faktor ist.

Unsere statistische Rechnung verlangt nur Kenntnis des Limeswertes von $\log V_m(\tau)/N$ für $N \rightarrow \infty$. Anwendung der Sattelpunktmethode auf (48) führt daher sofort zum Ziel.

Es sind die folgenden zwei Fälle zu unterscheiden:

$$\left.\begin{aligned}&\text{I.}\ \mu c^{-1}\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2} \leqslant \gamma \qquad \text{II.}\ \mu c^{-1}\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2} \geqslant \gamma \\ &\gamma = \sum_{1}^{\infty}k^{-3/2} = 2{,}61\ldots\end{aligned}\right\}. \quad (49)$$

Im Falle I besitzt der Ausdruck

$$c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} f(\eta)-\mu\log\eta$$

ein Minimum bei einem η-Wert η_0, der kleiner als oder gleich 1 ist, und der sich bestimmt aus

$$\left.\begin{aligned} c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} f'(\eta_0)-\frac{\mu}{\eta_0}&=0 \\ \mu=c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}\sum_1^\infty\frac{\eta_0^k}{k^{3/2}} & \quad \mathrm{I}\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (50)$$

Der Integrationsweg ist durch diesen Punkt senkrecht zur reëllen Achse zu legen, und für das Integral in (48) darf der entsprechende Minimalwert des Integranden genommen werden:

$$\frac{\log V_m(\tau)}{N}=\mu(\log\mu-1)+c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} f(\eta_0)-\mu\log\eta_0 \quad \ldots \quad (51)$$

Im Falle II ist als Sattelpunkt immer der Wert $\eta_0=1$ zu wählen und der Integrationsweg so zu legen, dass er an dieser Stelle einen Rückkehrpunkt besitzt mit der Spitze gegen $\eta=0$ gerichtet. Diese Wahl gibt ein von Null verschiedenes Resultat für das Integral in (48), weil $f(\eta)$ sich in der Nähe von $\eta=1$ wie

$$f(\eta)=\delta-\gamma(1-\eta)+2\pi\Gamma^{-1}\left(\frac{5}{2}\right)(1-\eta)^{3/2}\ldots.$$

$$\delta=\sum_1^\infty k^{-5/2}=1{,}85\ldots \quad \ldots \quad (52)$$

benimmt *). Man bekommt so für $\log V_m(\tau)/N$ noch immer den Ausdruck (51); jetzt ist aber immer

$$\eta_0=1 \quad \mathrm{II} \quad \ldots \quad (53)$$

---

*) Dieses erkennt man z.B. mittels der Integraldarstellung:

$$f(\eta)=\tfrac{1}{2}\Gamma^{-1}\left(\tfrac{5}{2}\right)\eta\int\frac{x^{3/2}}{e^x-\eta}\,dx,$$

wo das Integral den Grenzen der Verzweigungsschnittes $1\leqq\eta<+\infty$ entlang zu erstrecken ist.

zu setzen, und es gilt einfach:

$$\frac{\log V_m(\tau)}{N} = \mu(\log \mu - 1) + c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} \delta \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Es besteht $\log V_m(\tau)/N$ also aus zwei analytisch verschiedenen Stücken, die bei $\mu c^{-1}\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2} = \gamma$ aneinander schliessen.

Für $\eta_0 \ll 1$ reduziert (50) sich zu

$$\mu = c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} \eta_0,$$

und (51) wird zu:

$$\frac{\log V_m(\tau)}{N} = \mu(\log \mu - 1) + \mu - \mu \log \mu \left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2} = \mu \log c \left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2}.$$

Diese Formel stimmt mit dem auf S. 8 benutzten Ausdruck überein. Im folgenden werden wir aber sehen, dass es sich beim Problem des Ferromagnetismus nicht um einen kleinen η_0-Wert, sondern eben um den Wert $\eta_0 = 1$ handelt, und dass die Vernachlässigung der „Diffusion in Ringen" also nicht gestattet war.

Ist μ viele Male grösser als $\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2}$, d.h. geht man bei festem m zu sehr grossen Werten von l, so wird man erwarten, dass (48) in den Ausdruck $\binom{N}{m}^{-1} = \left(\frac{\mu}{e}\right)^{N\mu}$ übergeht, und also von l unabhängig wird, denn nach sehr viel Verschiebungen wird die Wahrscheinlichkeit, dass die alte Linksspinverteilung wieder erreicht wird, genau so gross wie die Wahrscheinlichkeit für jede andere Linksspinverteilung, und die gesamte Anzahl der möglichen Verteilungen ist eben $\binom{N}{m}$. Diese Erwartung wird z.B. bestätigt, indem man bemerkt, dass in diesem Grenzfall praktisch nur die Diffusion in einem m-Ring von Wichtigkeit ist. Für diese findet man aber aus (45):

$$V_m(\tau) \cong \frac{m!\, W(m)}{m} \cong \frac{m!}{N^m}.$$

Dieses Resultat ist auch sofort aus (54) ersichtlich.

Wir greifen jetzt auf die Formeln des Paragraphen 3 zurück. In diesen ist der Ausdruck (22) für $s_\varphi^{(l)}$ zu ersetzen durch:

$$s_\varphi^{(l)} \cong (2fm)^l \, V_m(\tau) \, , \quad \ldots \ldots \quad (55)$$

wo $V_m(\tau)$ mittels (51), (50), (53) zu bestimmen ist.

Es soll also jetzt das Maximum von (vgl. (23)):

$$A_N(n) = \binom{N}{m} (fN - 2fm)^{n-l} \binom{n}{l} (2fm)^l \, V_m(\tau)$$

bestimmt werden. Bei Vernachlässigung von Termen der Ordnungen $\nu\mu^2$, $\lambda\mu$ und λ^2/ν, die sich nachher alle als vernachlässigbar klein herausstellen, und unter Benützung der schon früher eingeführten Bezeichnungen

$$\nu = \frac{n}{N}, \quad \lambda = \frac{l}{N}, \quad \mu = \frac{m}{N}, \quad \tau = \frac{\lambda}{\mu},$$

folgt hieraus:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\log A_N(n) - n \log N}{N} = K(\nu) = \\ &= \nu \log f + \lambda \log \frac{2\mu\nu e}{\lambda} - 2\mu\nu + c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} f(\eta_0) - \mu \log \eta_0 \\ &= \nu \log f + \mu \left[(\tau - 2\nu) + \tau \log \frac{2\nu}{\tau} \right] + c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} f(\eta_0) - \mu \log \eta_0 \end{aligned}\right\} . \quad (56$$

und zwar ist das Maximum dieses Ausdruckes in Bezug auf τ und μ gemeint. Dabei ist η_0 eine Funktion von $\mu c^{-1}\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{3/2}$, die im Falle I durch (50) bestimmt ist, im Falle II aber einfach gleich 1 ist.

Die Bestimmung dieses Maximums ist etwas mühsam, weil die Fälle I und II besonders zu berücksichtigen sind. Sie ergibt aber eindeutig, dass, in genauer Uebereinstimmung mit der Formel $l = \frac{2mn}{N}$ auf S. 8,

$$\tau = 2\nu$$

zu setzen ist, und dass

$$\eta_0 = 1, \qquad \mu = c\left(\frac{2\pi\tau}{3}\right)^{-3/2} \gamma$$

gilt.

Einsetzen dieser Ausdrücke in (56) gibt:

$$K(\nu) = \nu \log f + c\left(\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2} f(1) = \nu \log f + c\left(\frac{4\pi\nu}{3}\right)^{-3/2}\delta .$$

Vergleich mit S. 9 lernt, dass in den Formeln (24), (25) die Konstante C durch $C\delta$ zu ersetzen ist, sodass z.B.:

$$F = -f - C(1 + 2^{-5/2} + 3^{-5/2} + \ldots .)\, T^{5/2}.$$

Im Ausdruck (26) für die Magnetisierung ist aber C durch $C\gamma$ zu ersetzen, und man gelangt eben zur Formel (27). Dazu liefert (56) noch ein Glied, das sich wie T^2 benimmt, und auf dessen Ableitung wir bei anderer Gelegenheit zurückkommen werden.

LITERATURVERZEICHNIS.

1) W. Heisenberg, Z. Phys. **49**, 614, 1928.
2) F. Bloch, Z. Phys. **61**, 206, 1930.