For zinc no definite conclusion can be reached. The supplementary heat seems to be of the order of magnitude that results from SOMMERFELD's formula with $n = 1$. We are inclined to think that the value $n = 1$ is somewhat too large.

Physics. — *Ein klassisches Modell des Ferromagnetikums und seine nachträgliche Quantisierung im Gebiete tiefer Temperaturen.* Von G. HELLER und H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of June 30, 1934).

§ 1. *Uebersicht:* Das klassische Modell des Ferromagnetikums wird definiert. Nur beim Raumgitter führt es eindeutig zu ferromagnetischer Sättigung. Die naive Quantisierung dieses Modells führt genau zu den Formeln von BLOCH [1]) und MØLLER [2]).

§ 2. *Klassische Theorie des Ferromagnetismus, im besonderen bei tiefen Temperaturen.*

Wir betrachten ein Gitter von N Atomen. Es sei $\frac{\bar{h}}{2}\sigma_i$ der Operator des mechanischen Moments, $\mu\sigma_i\left(\mu = \frac{e}{mc}\frac{\bar{h}}{2}\right)$ der Operator des magnetischen Moments des i-ten Atoms. Ist $\vec{H}$ die äussere magnetische Feldstärke, so ist der Energieoperator, soweit er von den Spinmomenten abhängt:

$$W = -\mu\vec{H}\sum_{i=1}^{N}\vec{\sigma}_i - \tfrac{1}{2}\sum_{s<t} I_{st}(\vec{\sigma}_s\,\vec{\sigma}_t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die I_{st} sind Austauschintegrale zwischen den Atomen s und t.

Kennt man die Eigenwerte E_ν dieses Operators, so kann man die Zustandssumme

$$Z(\theta, H) = \Sigma\, e^{-\frac{E_\nu}{\theta}}\ ;\ (\theta = kT) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

berechnen und findet den Erwartungswert des magnetischen Moments:

$$\bar{\mu} = \theta\frac{\partial \ln Z}{\partial H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wir nehmen mit HEISENBERG und BLOCH an, dass die I_{st} nur für Nachbarn von 0 verschieden seien und stellen uns die gleiche Aufgabe wie BLOCH, — die Berechnung von $\bar{\mu}$ für die lineare Kette, das quadratische Flächengitter und das kubische Raumgitter.

Die "klassische" Behandlung der Rechnung besteht darin, dass wir die

---

[1]) BLOCH: Zs. f. Physik, **61**, S. 206, 1930; ebenda **74**, S. 295, 1932.

[2]) MØLLER: Zs. f. Physik, **82**, S. 559, 1933.

Operatoren der Gl. (1) als c-Zahlen im Sinne der klassischen Mechanik auffassen. Dem Spinoperator σ_i entspricht der Vektor s_i ($|s| = n$) mit den Richtungscosinussen $X_i\, Y_i\, Z_i$, ($X^2 + Y^2 + Z^2 = 1$) und Gleichung (1) lautet für die lineare Kette, wenn wir als Z-Richtung die Feldrichtung wählen:

$$W = -\mu n H \sum_{k=1}^{N} Z_k - \tfrac{1}{2} I n^2 \sum_{k=1}^{N} (X_k X_{k+1} + Y_k Y_{k+1} + Z_k Z_{k+1}) \quad (4)$$

wobei zum Abschluss des Gitters $X_{N+1} = X_1$ u. s. w. zu setzen ist. Die Zustandssumme erhalten wir jetzt durch Integration von $e^{-\frac{W}{\theta}}$ über die kanonischen Koordinaten des ganzen Systems. Beschreiben wir z. B. die Spinorientierung des i-ten Atoms durch die kanonischen Koordinaten $\frac{\bar{h}}{2} s_{Zi}$ und φ_i und führen das Differential des Raumwinkels ein durch

$$n\, d\omega_i = ds_{Zi}\, d\varphi_i$$

so erhalten wir die Zustandssumme:

$$Z(\theta, H) = \left(\frac{\bar{h}}{2} n\right)^N \int e^{-\frac{W}{\theta}} d\omega_1\, d\omega_2 \ldots d\omega_N. \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die genaue Auswertung von (5) bereitet grosse mathematische Schwierigkeiten. Wir beschränken uns auf Untersuchung des Verhaltens bei tiefen Temperaturen $\theta \langle\langle I$.

Wir können dann annehmen, dass fast alle Spins nahezu in Z-Richtung stehen. Dann können wir die Energie W nach Potenzen von X_i und Y_i entwickeln und erhalten mit $\frac{\mu H}{n I} = \alpha$:

$$W = -Nn\left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) + \frac{In^2}{2}\left[\sum_{k=1}^{N} (1+\alpha)(X_k^2 + Y_k^2) - X_k X_{k+1} - Y_k Y_{k+1}\right] (6)$$

$$d\omega_i = d X_i\, dY_i$$

$$Z = \left(\frac{\bar{h}}{2} n\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{W}{\theta}} dX_1 \ldots dX_N\, dY_1 \ldots dY_N.$$

Praktisch ist der Integrand nur dann merklich von 0 verschieden, wenn alle X_i, Y_i sehr kleine Beträge haben. Wir dürfen die Integrationsgrenzen daher von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. (Diese Folgerung ist natürlich nur dann zulässig, wenn das Integral konvergent bleibt).

Wir gebrauchen die Integralformel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Sigma \alpha_{ik} X_i X_k} dX_1\, dX_2 \ldots dX_N = \pi^{\frac{N}{2}} \{|A|\}^{-1/2} = \prod_{\lambda=1}^{N} \sqrt{\frac{\pi}{\Delta_\lambda}}. \quad . \quad (7)$$

In ihr sind a_{ik} die Koeffizienten einer symmetrischen Matrix, $|A|$ ist ihre Determinante, $\triangle_\lambda$ $(\lambda = 1 \ldots N)$ sind ihre Eigenwerte.

Beweis: Es gibt reelle unitäre Matritzen U, die A auf Hauptachsen transformieren:

$$U^{-1} A U = \triangle.$$

Führen wir neue Koordinaten ein durch:

$$X_k = \Sigma\, U_{k\lambda}\, X'_\lambda$$

so erhalten wir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\Sigma \triangle_\lambda X'^2_\lambda} dX'_1 \ldots dX'_N = \prod_{\lambda=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\triangle_\lambda X'^2_\lambda}\, dX'_\lambda = \prod_{\lambda=1}^{N} \sqrt{\frac{\pi}{\triangle_\lambda}}.$$

Die Zustandssumme wird mit (7):

$$Z = e^{\frac{Nn}{\theta}\left(\frac{nI}{2} + \mu H\right)} \left(\frac{\bar{h}\theta}{In}\right)^N \frac{\pi^N}{\prod\limits_\lambda \Lambda_\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die Λ_λ sind die Eigenwerte der quadratischen Form innerhalb eckiger Klammern in (6). Man findet sie aus den Säkulargleichungen:

$$-\tfrac{1}{2}\, u_{l-1,\lambda} + (1 + \alpha - \Lambda_\lambda)\, u_{l,\lambda} - \tfrac{1}{2}\, u_{l+1,\lambda} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Eine Lösung ist:

$$u_{l,\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{N} l \lambda}, \quad \Lambda_\lambda = 1 + \alpha - \cos \frac{2\pi}{N} \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Gleichung (10) liefert uns N unabhängige Eigenvektoren, also ein vollständiges System. Wir kennen also auch sämtliche Eigenwerte und somit nach (8) die Zustandssumme:

$$\ln Z = \frac{Nn}{\theta}\left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) + N \ln \frac{\bar{h}\pi\theta}{In} - \sum_{\lambda=1}^{N} \ln\left(1 + \alpha - \cos \frac{2\pi}{N} \lambda\right).$$

Bei grossen Atomzahlen N können wir die Summe durch ein Integral über $\xi = \frac{2\pi}{N} \lambda$ ersetzen:

$$\ln Z = \frac{Nn}{\theta}\left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) + N \ln \frac{\bar{h}\pi\theta}{In} - \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln(1 + \alpha - \cos\xi)\, d\xi \quad . \quad (11)$$

Der Erwartungswert des magnetischen Moments wird nach (3) u. (11):

$$\bar{\mu} = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = N n \mu - \frac{N}{2\pi} \frac{\mu \theta}{n I} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{1 + a - \cos \xi}$$

$$= N n \mu - N \frac{\mu \theta}{n I} \frac{1}{\sqrt{a(a+2)}}$$

Für $H \to 0$ d. h. $a \to 0$ divergiert dieser Ausdruck gegen $-\infty$. Dieses Resultat hat natürlich keine physikalische Bedeutung, erlaubt aber vielleicht den Schluss, dass keine Neigung zu Ferromagnetismus besteht.

Für Flächen- und Raumgitter hat man ganz analoge Rechnungen. Die Energie des einfach quadratischen Flächengitters ist:

$$W = -n \mu H \sum_{k,l=1}^{N} Z_{kl} - \frac{I}{2} n^2 \sum_{k,l=1}^{N} (X_{k,l} X_{k+1,l} + X_{k,l} X_{k,l+1} +$$

$$+ Y_{k,l} Y_{k+1,l} + Y_{k,l} Y_{k,l+1} + Z_{k,l} Z_{k+1,l} + Z_{k,l} Z_{k,l+1})$$

Die Zustandssumme wird mit den gleichen Vernachlässigungen wie oben:

$$Z = e^{\frac{nN^2}{\theta}(nI + \mu H)} \left(\frac{\bar{h}\theta}{In}\right)^{N^2} \frac{\pi^{N^2}}{\prod_{\lambda,\mu} \Lambda_{\lambda\mu}}$$

Das Säkularproblem zur Bestimmung der $\Lambda_{\lambda\mu}$ lautet:

$$-\tfrac{1}{2}(u_{k-1,l;\lambda\mu} + u_{k,l-1;\lambda\mu}) + (2 + a - \Lambda_{\lambda\mu}) u_{k,l;\lambda\mu} - \tfrac{1}{2}(u_{k+1,l;\lambda\mu} + u_{k,l+1;\lambda\mu}) = 0.$$

Die Lösungen sind:

$$u_{k,l;\lambda\mu} = e^{\frac{2\pi i}{N}(k\lambda + l\mu)}$$

$$\Lambda_{\lambda\mu} = 2 + a - \cos \frac{2\pi}{N} k\lambda - \cos \frac{2\pi}{N} l\mu$$

Wir setzen:

$$\frac{2\pi}{N} k\lambda = \xi \quad ; \quad \frac{2\pi}{N} l\mu = \eta$$

und erhalten für den Logarithmus der Zustandssumme:

$$\ln Z = \frac{N^2 n}{\theta}(nI + \mu H) + N^2 \ln \frac{\bar{h}\pi\theta}{nI} -$$

$$- \left(\frac{N}{2\pi}\right)^2 \int\int \ln(2 + a - \cos\xi - \cos\eta)\, d\xi\, d\eta$$

Der Erwartungswert des magnetischen Moments wird also für das Flächengitter:

$$\bar{\mu} = N^2 n \mu - \left(\frac{N}{2\pi}\right)^2 \frac{\mu \theta}{n I} \int_0^{2\pi}\int \frac{d\xi \, d\eta}{2 + a - \cos\xi - \cos\eta}$$

und in analoger Weise für das Raumgitter:

$$\bar{\mu} = N^3 n \mu - \left(\frac{N}{2\pi}\right)^3 \frac{\mu \theta}{n I} \int\int\int \frac{d\xi \, d\eta \, d\zeta}{3 + a - \cos\xi - \cos\eta - \cos\zeta}$$

Nur das Raumgitter behält für $a \to 0$ eine endliche Sättigung:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mu}_s &= N^3 n \mu (1 - a\theta) \; ; \\ a &= \frac{1}{2 I n^2} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int\int\int \frac{d\xi \, d\eta \, d\zeta}{\sin^2 \frac{\xi}{2} + \sin^2 \frac{\eta}{2} + \sin^2 \frac{\zeta}{2}} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (12)$$

während die quantenmechanische Rechnung auf

$$\mu_s = N^3 n \mu (1 - a^1 \theta^{3/2})$$

führte.

Die voranstehende Rechnung zeigt, dass der Ferromagnetismus kein typisch quantenmechanischer Effekt ist. Die magnetische Sättigung bei tiefen Temperaturen wird zwar durch Quanteneffekte wesentlich begünstigt, tritt aber auch bei „klassischer" Betrachtung unter den gleichen Bedingungen auf wie in der BLOCH-schen Rechnung.

Wie bereits BLOCH bemerkt, widerspricht (12) dem NERNST-schen Wärmesatz. Es liegt nahe, durch nachträgliche Quantisierung Abhilfe zu schaffen, in analogem Vorgang zu der DEBYE-schen Theorie der spezifischen Wärme.

§ 3. *Die Quantisierung der Spinwellen.*

Bei kleinen Abweichungen X_i und Y_i der magnetischen Momente von der Feldrichtung sind die Koordinaten $p_i = \sqrt{\frac{n\hbar}{2}} X_i$ und $q_i = \sqrt{\frac{n\hbar}{2}} Y_i$ kanonisch konjugiert. Wir gewinnen ein neues System kanonischer Variablen, indem wir die p_i und q_i kontragredienten Transformationen unterwerfen. Wir wählen U nach (7) reell und bilden

$$p_k = \Sigma \, u_{k\lambda} \, p'_\lambda \qquad q_k = \Sigma \, (U^{-1})_{\lambda k} \, q'_\lambda = \Sigma \, u_{k\lambda} \, q'_\lambda$$

In den gestrichenen Variablen erhalten wir für die Energie der linearen Kette:

$$W = -Nn\left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) + \frac{In}{h} \sum_{\lambda=1}^{N} \left(1 + a - \cos\frac{2\pi}{N}\lambda\right)(p'^2_\lambda + q'^2_\lambda)$$

Wie diese Gleichung zeigt, ist unser System ein harmonischer Oszillator in jedem der N Variablenpaare p'_λ, q'_λ und zwar mit der Frequenz:

$$\omega_\lambda = \frac{2 I n}{\bar{h}} \left(1 + \alpha - \cos \frac{2\pi}{N} \lambda\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Jeder magnetische Zustand des Gitters in der Nähe der Absolutsättigung kann als Ueberlagerung von "Spinwellen" dieser Eigenfrequenzen angesehen werden.

Man erhält einen Eigenwert der Energie des ganzen Systems, indem man jedem Oszillator ω_λ eine beliebige Quantenzahl n_λ zuschreibt:

$$E_{n_1 n_2 \ldots n_N} = - N n \left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) + \sum_{\lambda=1}^{N} n_\lambda \bar{h} \omega_\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Gleichung (14) enthält alle Eigenwerte des Systems. Wir berechnen nach (2) die Zustandssumme:

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \ldots \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} \ldots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{n_1 \ldots n_N}}{\theta}}$$

Nach (14) haben wir:

$$Z = e^{+\frac{N n \left(\frac{n I}{2} + \mu H\right)}{\theta}} \prod_{\lambda=1}^{N} \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} e^{-\frac{n_\lambda \bar{h} \omega_\lambda}{\theta}}$$

$$= e^{\frac{N n \left(\frac{n I}{2} + \mu H\right)}{\theta}} \prod_{\lambda=1}^{N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\bar{h} \omega_\lambda}{\theta}}}$$

$$ln\, Z = \frac{N n}{\theta} \left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) - \sum_{\lambda=1}^{N} ln \left(1 - e^{-\frac{\bar{h} \omega_\lambda}{\theta}}\right)$$

Wir setzen die ω_λ nach (13) ein und ersetzen die Summe wieder durch ein Integral:

$$ln\, Z = \frac{N n}{\theta} \left(\frac{nI}{2} + \mu H\right) - \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} ln \left(1 - e^{-\frac{2 I n}{\theta} (1 + \alpha - \cos \xi)}\right) d\xi$$

Der Erwartungswert des magnetischen Moments wird jetzt für die lineare Kette:

$$\bar{\mu} = N n \mu - \left(\frac{N}{2\pi}\right) 2 \mu \int_0^{2\pi} \frac{d\xi}{e^{\frac{2 I n}{\theta} (1 + \alpha - \cos \xi)} - 1}$$

Die analoge Rechnung ergibt für das Flächengitter:

$$\bar{\mu} = N^2 n\mu - \left(\frac{N}{2\pi}\right)^2 2\mu \int\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{e^{\frac{2In}{\hbar}(2+\alpha-\cos\xi-\cos\eta)} - 1}$$

und für das Raumgitter:

$$\bar{\mu} = N^3 n\mu - \left(\frac{N}{2\pi}\right)^2 2\mu \int\int\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{e^{\frac{2In}{\hbar}(3+\alpha-\cos\xi-\cos\eta-\cos\zeta)} - 1}.$$

Das ist genau die Formel von MØLLER, wenn man das Integral noch durch die Entwicklung:

$$\cos\xi = 1 - \frac{\xi^2}{2} \ldots .$$

auswertet.

In dieser Verbindung ist es vielleicht nicht uninteressant zu bemerken, dass man die MØLLERsche Rechnung dahin deuten kann, dass nur diejenigen Zustände des Gitters in Betracht gezogen werden, bei denen fast alle Atome in Richtung des Magnetfeldes das Spinmoment $\frac{n}{2}\bar{h}$ besitzen und die wenigen übrigen das Spinmoment $\left(\frac{n}{2} - 1\right)\bar{h}$ also nur um eine Quantenzahl weniger. Damit korrespondiert im klassischen Bild die Annahme, dass die Spinrichtungen nur wenig von der Feldrichtung abweichen.

Die vollständige Uebereinstimmung der voranstehenden Rechnung mit der Theorie von BLOCH führt zu einer sehr anschaulichen Deutung der BLOCHschen Spinwellen. Ihr Träger ist ein System von durch Austauschkräfte elastisch gekoppelten Spins. Dem Zustand, dass n Spinablenkungen gemäss der DE BROGLIE-Welle

$$e^{\frac{2\pi i}{N}(k\varkappa + l\lambda + m\mu)}$$

durch das Gitter wandern korrespondiert eine Anregung des n-ten Quantenzustandes der klassisch berechneten Eigenfrequenz

$$\omega_{\varkappa\lambda\mu} = \frac{2In}{\hbar}\left(3 + \alpha - \cos\frac{2\pi}{N}\varkappa - \cos\frac{2\pi}{N}\lambda - \cos\frac{2\pi}{N}\mu\right).$$

Die Bosestatistik der elastischen Eigenschwingungen ist mit der BLOCHschen "Summe von Bosegasen" identisch.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die genaue Uebereinstimmung unserer Rechnung mit den Resultaten von BLOCH und MØLLER kaum von vornherein klar war, denn die von uns eingeführten Normalkoordinaten p'_λ, q'_λ entsprechen keineswegs wohldefinierten quantenmechanischen

Operatoren. Damit hängt wohl auch zusammen, dass wir in (14) die Nullpunktsenergie fortlassen mussten um Uebereinstimmung mit der quantenmechanischen Rechnung bezüglich des Absolutwertes der Energie und der magnetischen Sättigung zu erbringen.

Utrecht, Juni 1934.

Physics. — *Farbenerkennungsprüfungen mit Rücksicht auf die Brauchbarkeit von Signalgläsern.* Von L. S. ORNSTEIN, Mej. J. G. EYMERS und D. VERMEULEN. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht).

(Communicated at the meeting of June 30, 1934).

Es ist für den praktischen Wert von Signalgläsern von grosser Wichtigkeit, festzustellen, ob ein Filter von bestimmtem Farb- und Helligkeitswert unter gegebenen Umständen in eine der als rot, orange, gelb, grün oder blau bezeichneten Gruppen eingeordnet werden kann [1]). Eine vorläufige Untersuchung in dieser Richtung wurde von uns in der Weise vorgenommen, dass Spektralfarben verschiedener Wellenlänge und bekannter Intensität auf dunklem Hintergrund für Dämmerlicht adaptierten Beobachtern dargeboten wurden, wobei diese, ohne zu überlegen, die Farbe mit einem der Worte rot, orange, gelb, grün, blau, zweifelhaft, grau oder nichts bezeichnen mussten. In der Zeit zwischen zwei Farbendarbietungen sassen die Beobachter im Dunkel. Die Reihenfolge der Farben wurde willkürlich gewählt. Es wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit, mit der die aufeinander folgenden Farben gezeigt wurden, auf die Bezeichnung keinen Einfluss hatte.

Die Herstellung des Farbscheibchens geschah durch Abbildung einer Bandlampe durch einen Monochromator hindurch auf ein Mattglas. Das Scheibchen war rechteckig, 4 mm hoch und 2 mm breit. Die Flächenhelligkeit des Bildes wurde mit Hilfe eines geeichten Spektralpyrometers als Funktion der Wellenlänge gemessen. Tabelle 1 gibt die Helligkeiten der Abbildung auf dem Mattglas für die verschiedenen Farben, angegeben in erg. pro sec. Raumwinkel, cm^2. Die Monochromatorspalte wurden so eng eingestellt, dass ein Farbunterschied innerhalb des durchgelassenen Gebietes nicht in Erscheinung trat. Die verschiedenen Intensitäten derselben Farbe wurden durch Diaphragmierung erhalten.

Der in den Tabellen mit Nr. 7 bezeichnete Versuch ist mit für Dunkelheit adaptierten Personen vorgenommen; man erkennt daraus den grossen Einfluss, den dieser Faktor auf die Erkennung der Farbe ausübt.

---

[1]) Was man gewöhnlich „gelb" nennt, gilt in der Terminologie der Eisenbahn als weiss, was man „orange" nennt, als gelb.