Archiv von Heisenbergs Briefen

von: Werner Heisenberg
an: Pauli
Datum: 10.05.1928
Stichworte: Antwort auf Pauli, Para- Ferromagnetismus, Curiepunkt
Ursprung: Pauli Archiv in Genf
Kennzeichen im Pauli Archiv in Genf: heisenberg_0017-052ar
Meyenn-Nummer: 195

Institut für theoretische Physik
der Universität

LEIPZIG C 1, den 10. 5. 28.
Linnéstr. 5

Lieber Pauli!

Vielen Dank für Deinen Brief; ich glaube, dass ich die meisten Deiner Fragen jetzt einigermassen beantworten kann (nur eine garnicht). 1.) Die Rolle der magnetischen Momente der Atomreste. Ich glaube, dass es sich hier um etwas ähnliches handelt, wie ~~d~~ bei den „höheren Zuständen": Wenn ~~da~~ etwa zwei Atome mit nichtverschwindenden Bahnmomenten aus grossem Abstand einander genähert werden, so wird, vermöge der Quadrupolkräfte, zunächst eine Quantelung der relativen Bahnneigung stattfinden und ~~zwar~~ viel früher, als die Quantelung des ~~Resonanz~~ Austausches, da die Resonanzglieder mit e^{-R}, die andern mit $\frac{1}{R^4}$ gehen. Und selbst wenn die Atome einander sehr nahe sind (Gitterabst.), glaube ich, dass die Energiedifferenzen, die durch Änderung der relat. Bahnneigung entstehen, sehr viel grösser sind, als die ~~Resonanz~~ Austausch differenzen. Man wird also die höheren Zustände (d.h. andere Bahnneigungen) ebensogut vernachlässigen können wie den Fall, dass mehrere Elektronen an einem Atom sind. Dies bedeutet ~~also~~: die Bahnmomente der Atome kompensieren sich infolge der Kristallsymmetrie (diese Annahme ist natürlich auch mehr empirisch gerechtfertigt durch ~~die~~ Tatsache $g = 2$ bei Einstein-de Haas, als theoretisch

Institut für theoretische Physik
der Universität

bis in die Einzelheiten zu begründen.) Welche Rolle die Spinmomente des Atomrestes spielen, wird vom Modell abhängen; im allgemeinen wird auch auf diese ~~die~~ meine Rechnung anwendbar sein (oder eine für mehrere Elektronen pro Atom ~~erweiterte~~ Fassung derselben). ~~Natürlich~~ Es ist ~~es~~ sicher in manchen Fällen zu speziell, den Zustand von 1 Elektron per Atom zu betrachten; andererseits wird doch wegen der ~~Empf~~ Empfindlichkeit der Resonanzfrequenzen (e^{-R}) in den meisten Fällen ein bestimmtes Elektron den Hauptbeitrag zum Ferromagnetismus liefern; das braucht aber keineswegs ~~das~~ ein Valenzelektron zu sein. Damit komme ich auch gleich zur Frage nach dem Vorzeichen von J. Es ist mir nicht gelungen, eine halbwegs brauchbare Abschätzung von J zu bekommen. J ist nach Lo-Heitl (E_{12}'') ein ~~Summe~~ Aggregat von etwa 6 Gliedern, die alle von gleicher Grössenordnung sind und ~~doch~~ auf deren relativ kleine Differenz alles ankommt. Unter den Gliedern ist auch ein Mittelwert von $\frac{1}{r_{12}}$, der natürlich jeder exakten Behandlung spottet. Also nur in dem speziellen Fall, wo beide Atome im 1S-Zustand sind, kann man aus allgemeinen Gesichtspunkten schliessen, da (Term ohne Knoten am tiefsten!) dass J negativ ist. In allen andern Fällen sehe ich nicht die geringste Möglichkeit, ohne die schwersten Dampfwalzen etwas über das Vorzeichen von J zu erfahren.

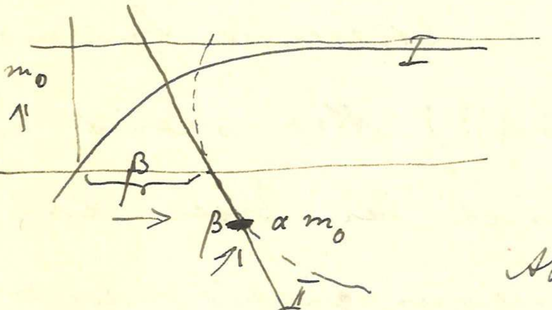
0017,052a

Institut für theoretische Physik
der Universität

LEIPZIG C 1, den
Linnéstr. 5

Ich habe allerdings den starken Verdacht, dass J am ehesten bei ~~höheren, also~~ p, d-Bahnen negativ positiv wird, dagegen nicht bei s-Bahnen. Dafür spricht z. B., dass die O_2-Molekel offenbar ein resultierendes Spinmoment besitzt (oder erinnere ich mich hier falsch?). Also scheint es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch bei Eisen-Ko-Ni die d-Bahnen die Schuld am Ferromagnetismus tragen. Aber ich muss dies einstweilen ganz unbestimmt lassen. Sicher ist nur, dass die Heitlersche Methode immer anwendbar ist, wenn die Richtungsentartung vorher aufgehoben ist. —— Dass Fe, Co, Ni-Lösungen keinen Ferrom. zeigen, kommt einfach von den zu grossen Abständen der Atome. Die Austausch-energien gehen ja mit e^{-R} zu Null. Schon bei Abständen von ~~[illegible] $\cdot 10^{-8}$ cm~~ $5 \cdot 10^{-8}$ cm würde wahrscheinlich (wenn man sich die Atome dann noch gitterartig angeordnet denkt) der Curiepunkt bei, sagen wir $\left(\frac{1}{1000}\right)^0$ abs. liegen. Also die Lösungen machen mir gar keine Sorge. Der Curiepunkt kommt übrigens bei meiner Theorie genau so heraus, wie bei Weiss: diejenige Temperatur, bei der die beiden Kurven meines letzten Briefs zum ersten Mal keinen Schnittpunkt mehr aufweisen. Ich nehme an, dass die

„höheren Zustände" bei diesen Temperaturen noch lange nicht in Betracht gezogen werden brauchen. — Was bei negativem $J_{(12)}$ herauskommt: Dasselbe, wie bei Weiss, wenn man dort das Vorzeichen des „inneren Feldes" umkehrt. Die Kurven liegen dann so:



Es ergibt sich also ~~kleiner~~ Paramagnetismus, etwas geringer als für positive ~~J_{12}~~ (und kleine) J_{12}.

Abweichungen vom Curieschen Gesetz werden bei meiner Theorie sowieso herauskommen, da die ~~Schnitt~~kurve II eigentlich keine Gerade, sondern eine kubische Parabel ist. Ob die Abweichung in erster Näherung von der Form $\frac{1}{T-\Theta}$ oder $\frac{1}{T+\Theta}$ ist, weiss ich noch nicht; (ich vermute $\frac{1}{T-\Theta}$, da die Parabel nach rechts ~~geht~~ offen ist).

— Die mathematische Verbindung Deiner Theorie aller Zustände mit meiner wäre natürlich sehr wünschenswert. Aber mir scheint eine solche Verbindung einstweilen hoffnungslos kompliziert; andererseits kann man sich ja qualitativ leicht überlegen, was herauskommen wird für diesen Übergang.

3.) Zur Berechnung der Zustandssumme. Ich habe versucht, meine Formeln sauberer folgendermassen abzuschätzen: Der Boltzmannfaktor $e^{\beta m + \frac{j^2}{2nz}\alpha - \alpha' \frac{j^2}{2nz}\cdots}$ heisse $e^{\beta m}\cdot f(j)$. Hierbei sind α und β ~~höchstens~~

Institut für theoretische Physik
der Universität

LEIPZIG C 1, den
Linnéstr. 5

von der Grössenordnung 1. Die Zustandssumme heisst

$$\Sigma = \sum_{m=-j}^{m=+j} \sum_{j=0}^{n} e^{\beta m} \cdot f(j) \left[\binom{2n}{n+j} - \binom{2n}{n+j+1} \right]$$

$$= \overbrace{\sum_{m=-n}^{n} e^{\beta m} f(m) \binom{2n}{n+m}}^{\Sigma_1} + \overbrace{\sum_{m=-j}^{m=+j} \sum_{j=0}^{n} e^{\beta m} \left(f(j+1) - f(j) \right) \binom{2n}{n+j+1}}^{\Sigma_2}$$

Nun ist $\sum_{m=-j}^{m=+j} e^{\beta m} = \frac{e^{\beta(j+1)} - e^{-\beta j}}{e^{\beta} - 1}$, also

$$\Sigma = \Sigma_1 + \frac{1}{e^{\beta} - 1} \sum_{j=0}^{n} \left(e^{\beta(j+1)} - e^{-\beta j} \right) \left(f(j+1) - f(j) \right) \binom{2n}{n+j+1}$$

Da $f(j+1) - f(j)$ das Vorzeichen wechselt, wenn man ~~man von~~ $+j$ ~~und~~ in $-j$ verwandelt {dies stimmt ~~nicht ganz~~ nur in der Näherung, in der ~~weil~~ man ~~f(j) eventuell die Form~~ $e^{\frac{a}{n}(j^2+j)}$ durch $e^{\frac{a}{n}j^2}$ ersetzen darf. ~~oder ähnlich hat, da dies nicht nur, wie in dieser Näherung,~~ $e^{\frac{a}{n}j^2}$. Der Unterschied der beiden Möglichkeiten macht einen Faktor der Grössenordnung $e^{\frac{a}{n}j}$ also $\sim$ Grössenordnung 1 aus, siehe später}, so kann man den Anteil des Gliedes $-e^{-\beta j}$ in Σ_2 einfach so berücksichtigen, dass man dies Glied streicht, aber dafür in Σ_2 von $j = -n$ bis $j = +n$ summiert. Schreibt man für den Summationsbuchstaben ~~wieder~~ m statt j in Σ_2, so ergibt sich schliesslich:

$$\Sigma = \sum_{-n}^{+n} e^{\beta m} f(m) \binom{2n}{m+n} + \frac{1}{e^{\beta} - 1} \sum_{m=-n}^{+n} e^{\beta(m+1)} \left(f(m+1) - f(m) \right) \binom{2n}{n+m+1}$$

Institut für theoretische Physik der Universität LEIPZIG

Wir bekommen also ein Aggregat von 3 Summen des gleichen Typus. Unter Heraushebung der geeigneten Faktoren wird sich also ergeben (m_0 = ~~...~~ Mittelwert von m), wenn wieder ein steiles Maximum bei $m \sim m_0$ angenommen wird:

$$\sum = f(\beta, \alpha, m_0) \sum_{m=-n}^{+n} e^{\beta \xi m} \cdot f(m, m_0) \cdot \binom{2n}{n+m}$$

$$= f(\beta, \alpha, m_0) \cdot \left(e^{\frac{1}{2}\beta + \cdots} + e^{-\frac{1}{2}\beta - \cdots} \right)^{2n},$$

wo f eine Funktion von β, α, m_0 ist, die sich jedenfalls etwa wie e^{β} relativ langsam verändert. Beim Differenzieren des $\log \sum$ ist also der Beitrag dieses Faktors gegenüber dem Glied $2n \log(e^{\cdots} + e^{-\cdots})$ ganz zu streichen. Dies scheint mir auch erst die nachträgliche Rechtfertigung dafür, dass im Exponenten von e entwickelt wurde nach Potenzen von n, j, m. Selbst ein Faktor der Grössenordnung 1 macht nichts aus, da alle andern Grössen so ausserordentlich rasch veränderlich sind. Aus dem gleichen Grunde glaube ich auch, dass $\tilde{m}$ ~~m_0~~ ein ~~scharfes~~ steiles Maximum sein muss (wie übrigens immer bei ähnlichen Rechnungen mit kanonischen Gesamtheiten), weil sowohl der Boltzmannfaktor ($\sim e^{J\varepsilon}$) als auch der Fakultätenausdruck $\binom{2n}{n+m}$ ausserordentlich stark veränderliche Funktionen sind. Die mittlere Schwankung von Δm um m_0 wird wohl von der Ordnung $\sqrt{n}$ sein. – Im übrigen verstehst Du sowas besser als ich! – –

Ob ich nach München geh, ist noch unsicher; ich glaub aber nicht, weil die Versuchung für mich, nach Mü. zu gehen, so gross ist, dass es nachträglich prinzipiell nicht mehr entscheidbar wäre, ob ich zu Ferien, oder zur Bunsentagung nach Mü. gekommen bin. Sollte ich gehen, so schreib ich Dir noch vorher. Viele Grüsse von Institut zu Institut

Dein W. Heisenberg.