

The conclusion to be drawn from these considerations is that the operators in $k_{1\dots s}$ from (4) do not produce secularities and that accordingly the collision-terms $\mathbf{k}_{1\dots n,\tau}$ from (2) do not lead to divergent expressions for $\tau \rightarrow \infty$ either. Therefore the partial summations performed in II satisfy the con-

dition that the expressions thus obtained must be nonsecular. On this basis it is possible to overcome the difficulties in the derivation of kinetic equations and also to get nondivergent expressions for transport coefficients.

Bedingungen für das Auftreten von Ferromagnetismus in realen Gasen

H. BRAETER und R. GRUNER

Universität Leipzig

und G. HEBER

Technische Universität Dresden

(Z. Naturforsch. 23 a, 648—654 [1968]; eingegangen am 7. August 1967)

We consider a gas consisting of particles (molecules) with spin 1/2 and vanishing electrical charge. We assume the existence of spin-dependent two-body-potentials of interaction between these particles. Our aim is to establish conditions for the appearance of ferromagnetism in such systems.

Calculations are done for a modified Lennard-Jones-type two-body-potential. The sum-over states is expanded with respect to cluster-integrals which are approximately calculated up to the fourth order. Cluster of higher order seem to give only unimportant contributions to the conditions mentioned. The conditions for ferrimagnetism are fulfilled, if the density of the gas is higher and the temperature lower than some critical values. The dependence of magnetization on temperature is given and some considerations regarding the equation of state are made. It is supposed that liquids of the same composition and interaction will also show ferromagnetism. The results seem to hold also for potentials which are not of the Lennard-Jones-type, but have the appropriate spin-dependence.

I. Einleitung

Der Ausgangspunkt für unsere Überlegungen war der experimentelle Befund, daß Ferromagnetismus in Festkörpern ohne kristalline Fernordnung auftreten kann¹. Das führt natürlich zu der Frage, ob auch in Flüssigkeiten eine ferromagnetische Ordnung möglich ist. Es besteht nämlich kein Unterschied zwischen der Art der Anordnung der Atome (bzw. Moleküle) in einem amorphen Festkörper und in einer Flüssigkeit. Für alle bekannten Materialien ist jedoch die Wechselwirkung, die die magnetische Ordnung erzeugt, kleiner als die Wechselwirkung, die die kristalline Ordnung hervorruft. Dieser Umstand führt zu der Regel:

$$T_{\text{Curie}} < T_{\text{Schmelz}}, \quad (1)$$

die, soweit wir wissen, für alle kristallinen Substanzen gilt. Es ist nun interessant zu untersuchen, welche Art von Wechselwirkung das Auftreten der entgegengesetzten Relation:

$$T_{\text{Curie}} > T_{\text{Schmelz}} \quad (2)$$

gestattet.

Im folgenden geben wir uns solch eine hypothetische Art von Wechselwirkung vor.

Die heutigen uns bekannten mikroskopischen Flüssigkeitstheorien basieren darauf, daß man die Theorien der Festkörper bzw. Gase (die beide selbständige ausgearbeitete Theorien darstellen) im Sinne der Beschreibung einer Flüssigkeit abändert. Diese Näherungen sind unbefriedigend, da sie die gleichzeitige Beschreibung aller Spezifika einer Flüssigkeit nicht gestatten. Weil man schwer überschauen kann, ob ein evtl. auftretender ferromagnetischer Effekt von der Verwandtschaft der Theorie mit den entsprechenden Festkörper- bzw. Gastheorien herührt oder nicht, haben wir die Untersuchung von Flüssigkeiten vorerst aufgegeben und uns einem Gasmodell zugewandt. Unsere Begründung hierfür ist folgende: Wenn in einem Gas eine ferromagnetische Ordnung möglich ist, dann wird sie sicherlich auch in der zugehörigen Flüssigkeit auftreten können.

¹ S. MADER u. A. S. NOWICK, Appl. Phys. Lett. 7, 57 [1965]. — B. ELSCHNER u. H. GÄRTNER, Z. Angew. Phys. 20, 342 [1966].



II. Gasmodell

Wir betrachten ein System von N identischen ungeladenen Teilchen (Elementarteilchen, Atome, Moleküle) mit dem Spin $\frac{1}{2}$, die paarweise miteinander wechselwirken mögen. Die innere Struktur dieser Teilchen werde als unwesentlich angesehen. Das System befindet sich in dem endlichen abgeschlossenen Volumen V und sei von einem Wärmebad mit der konstanten Temperatur T umgeben.

Da Austauschintegrale noch immer nicht zuverlässig berechenbar und damit die wirklichen Wechselwirkungspotentiale nicht bekannt sind, geben wir uns willkürlich zwei Wechselwirkungspotentiale, die den zwei möglichen Spinkonfigurationen entsprechen mögen, vor.

Weil es uns bei diesem Modell im wesentlichen nur darauf ankommt, ein Beispiel für ein (hypothetisches) ferromagnetisches Gas anzugeben, ist dies erlaubt. Unsere Betrachtungen lassen sich aber prinzipiell auch auf andere (evtl. experimentell bestimmte) Potentiale anwenden.

Die Wechselwirkungspotentiale seien:

$$A_{ik}^{\pm} = \begin{cases} \mp \frac{C}{(r_{ik})^6} & \text{für } r_{ik} > 2r_0 \\ \infty & \text{für } r_{ik} < 2r_0 \end{cases}, \quad (3)$$

$r_{ik} = r$ = Abstand des i -ten vom k -ten Teilchen,
 A_{ik}^+ für Teilchen mit parallelem Spin,
 A_{ik}^- für Teilchen mit antiparallelem Spin.
 r_0 sei der „Radius“ der Teilchen,
 $v_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ sei das „Volumen“ der Teilchen,
 $u_0 = C/(2r_0)^6$ ist der Maximalwert des Betrages des Potentials für $r > 2r_0$.
Bei Annahme der obengenannten Potentiale sei es gestattet, die Teilchen mit ihren Schwerpunkten zu

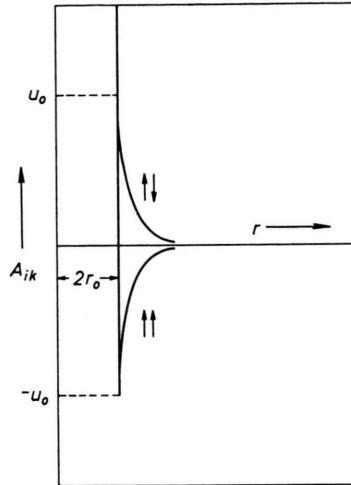


Abb. 1. Angenommene Wechselwirkungspotentiale zwischen zwei Teilchen: $\uparrow\uparrow \triangleq S = |s_1 + s_2| = 1$; $\downarrow\uparrow \triangleq S = 0$.

identifizieren. Es werde ein äußeres infinitesimal kleines Magnetfeld \mathbf{H} angelegt. Das heißt, es werde nur eine Richtungsquantisierung, aber keine Energieaufspaltung infolge des Magnetfeldes, erzeugt. Wir legen \mathbf{H} in $+z$ -Richtung

$$\mathbf{H} = (0, 0, H_z). \quad (4)$$

Die Potentiale wurden betragsmäßig gleich groß gewählt, um eine Vereinfachung der Rechnung zu erreichen. Es ist zu erwarten, daß eine unsymmetrische Wahl der Amplituden für $r > 2r_0$ (bei genügendem Abstand der Potentiale der verschiedenen Spinkonfigurationen) und eine andere funktionale Abhängigkeit der A_{ik} von r (wenn sie nur für $r \rightarrow \infty$ hinreichend schnell gegen Null streben) nur quantitative Änderungen bedingen.

Unter diesen Bedingungen wird das Zustandsintegral:

$$Z = V^N \int \frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{N! h^{3N}} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{V^N} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left(\sum_{i < j} A_{ij}^+ + \sum_{l,k} A_{lk}^- \right) \right\}; \quad (5)$$

m = Masse der Teilchen, n = Zahl der Teilchen mit Spin in $+z$ -Richtung; der Index i läuft über alle Teilchen, j läuft über alle Teilchen mit Spin wie i , l läuft über alle Teilchen mit Spin in $+z$ -Richtung, k läuft über alle Teilchen mit Spin in $-z$ -Richtung.

Integrieren wir über die Impulse p_i , so erhalten wir

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Z' = Z_p Z' \quad (6) \quad \text{mit} \quad \lambda = \hbar / \sqrt{2\pi m k T}. \quad (7)$$

² J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

Wir wenden den MAYERschen² Kunstgriff zur Berechnung von Z' an, indem wir an Stelle der Größen A_{ik} die Größen:

$$f_{ij} = \exp \left\{ -\frac{A_{ij}^+}{kT} \right\} - 1, \quad f'_{ik} = \exp \left\{ -\frac{A_{ik}^-}{kT} \right\} - 1 \quad (8)$$

einführen.

Damit wird

$$Z' = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{V^N} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \prod_{l,k} (1 + f'_{lk}). \quad (9)$$

Bei der Auswertung der Zustandssumme werden wir

$$\exp \left\{ \mp \frac{u_0}{kT} \left(\frac{2r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

in eine Reihe nach dem Exponenten entwickeln. Um eine gute Konvergenz zu erreichen und um über dem Kondensationsbereich zu bleiben, fordern wir:

$$\frac{u_0}{kT} = \frac{1}{t} \leq 1. \quad (10)$$

Wenn wir klassische Statistik treiben wollen, muß natürlich

$$kT \gg \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (11)$$

gelten.

Nur bei Temperaturen, die der Bedingung (11) genügen, ist die de-Broglie-Wellenlänge der Teilchen klein gegen ihren mittleren Abstand und damit die klassische Statistik anwendbar.

Aus der Forderung, daß u_0 nicht sehr viel kleiner als kT sein darf (weil sonst die Potentialunterschiede zwischen Parallel- und Antiparallelstellung unwesentlich werden!) und (11) folgt, daß

$$u_0 \gg \frac{\hbar^2}{m(v_0 v)^{2/3}} \quad (12)$$

sein muß.

$$v = V/N v_0. \quad (13)$$

a) Zweierstoß

Wir nehmen zunächst an, daß sich immer nur zwei Teilchen gleichzeitig im gegenseitigen Wechselwirkungsbereich befinden (Näherung verdünnter Gase). Das heißt:

$$\begin{aligned} & \int \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{V^N} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \prod_{l,k} (1 + f'_{lk}) \\ &= \overline{\prod_{i < j} (1 + f_{ij})} \overline{\prod_{l,k} (1 + f'_{lk})} \approx \prod_{i < j} (1 + \bar{f}_{ij}) \prod_{l,k} (1 + \bar{f}'_{lk}), \end{aligned} \quad (14)$$

wobei

$$\bar{f}_{ij} = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j f_{ij}, \quad \bar{f}'_{lk} = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_l d\mathbf{r}_k f'_{lk} \quad (15)$$

sind. — Da die \bar{f}_{ij} bzw. \bar{f}'_{lk} für alle Werte von i und j (bzw. k) gleich sind, schreiben wir für Z' :

$$Z' = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (1 + \bar{f}_{ij})^{\binom{n}{2}} + \binom{N-n}{2} (1 + \bar{f}'_{lk})^{n(N-n)} \quad (16)$$

| bezeichne die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen mit parallelem Spin.

§ bezeichne die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen mit antiparallelem Spin.

Die zwei möglichen verschiedenen irreduziblen Cluster in der Näherung des Zweierstoßes (Zweiercluster) sehen dann wie folgt aus:

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} = \bar{f}_{ij} = g_2, \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} = \bar{f}'_{lk} = g'_2 \quad (17)$$

Es werden sämtliche Cluster, die nur aus geraden Linien bestehen, als „gerade“ Cluster und sämtliche Cluster, in denen mindestens eine Wellenlinie vor kommt, als „gewellte“ Cluster bezeichnet.

Wir bemerken noch an dieser Stelle, daß

$$\binom{n}{2} + \binom{N-n}{2} = \binom{N}{2} - n(N-n) \quad (18)$$

ist. Die Freie Energie des Systems lautet

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_p - kT \ln Z' = F_p + F'. \quad (19)$$

Mit den Bezeichnungen

$$\gamma_n = \binom{N}{n} \cdot \left(\frac{1+g'_2}{1+g_2} \right)^{n(N-n)} \quad \text{und} \quad \gamma_n^{\text{Max}} = \text{Max}\{\gamma_n\} \quad (20)$$

und mit der Formel (18) können wir F' folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} F' &= -kT \binom{N}{2} \ln(1+g_2) - kT \ln \gamma_n^{\text{Max}} \\ &\quad - kT \ln \sum_{n=0}^N \frac{\gamma_n}{\gamma_n^{\text{Max}}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Wenn man die Ungleichung

$$\sum_{n=0}^N \frac{\gamma_n}{\gamma_n^{\text{Max}}} < N + 1 \quad (22)$$

und die Tatsache, daß $\ln \gamma_n^{\text{Max}}$ von der Größenordnung N ist, berücksichtigt, so sieht man, daß man das letzte Glied der Gl. (21) vernachlässigen darf.

Die Gl. (21) ist folgender Aussage äquivalent: Wenn wir formal eine Freie Energie F'_n einführen, die außer von v und t noch von n abhängt, dann muß im stabilen Gleichgewicht F'_n minimal bezüglich n sein.

$$F'_n = -kT \ln \left\{ \binom{N}{n} (1+g_2)^{\binom{N}{2}} \left(\frac{1+g'_2}{1+g_2} \right)^{n(N-n)} \right\}. \quad (23)$$

Da n in der Regel sehr groß ist, kann man es wie eine kontinuierliche Variable behandeln. Die oben genannte Forderung läßt sich dann wie folgt ausdrücken:

$$\frac{\partial F'_n}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 F'_n}{\partial n^2} > 0. \quad (24)$$

Die Auswertung von (15) ergibt

$$g_2 = -\frac{8}{Nv} \left(1 - \frac{1}{t} - \frac{1}{6t^2} - \frac{1}{30t^3} - \dots \right),$$

$$g'_2 = -\frac{8}{Nv} \left(1 + \frac{1}{t} - \frac{1}{6t^2} + \frac{1}{30t^3} - \dots \right). \quad (25)$$

Das heißt $g_2, g'_2 \ll 1$, so daß wir

$$\ln \frac{1+g'_2}{1+g_2} \approx g'_2 - g_2 \quad (26)$$

schreiben können. Mit Hilfe der Stirlingschen Formel erhalten wir:

$$\frac{\partial F'_n}{\partial n} = -kT \left\{ (N-2n)(g'_2 - g_2) + \ln \frac{N-n}{n} + \frac{2n-N}{2n(N-n)} \right\} = 0. \quad (27)$$

Das letzte Glied in (27) kann vernachlässigt werden. Wenn wir noch die Größen

$$v = n/N, \quad \sigma = 1 - 2v \quad \text{und} \quad N(g'_2 - g_2) = D \quad (28)$$

(σ = relative Magnetisierung) einführen, können wir an Stelle von (27)

$$\ln \frac{1-v}{v} = \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = (1-2v)D = \sigma D \quad (29)$$

schreiben.

Die Gl. (29) läßt sich nicht elementar lösen. Man kann sich jedoch leicht davon überzeugen, daß $v = \frac{1}{2}$, d. h. $\sigma = 0$ immer eine Lösung von (29) ist. In Abb. 2 sind die Kurven $\ln(1-v)/v$ und $(1-2v)D$ aufgetragen.

Die Schnittpunkte beider Kurven sind Lösungen von (29). In Abhängigkeit vom Anstieg der Gera-

den (der durch D charakterisiert wird) können entweder drei oder nur ein Schnittpunkt vorhanden sein. Wenn wir mit Hilfe von (24) diese beiden Fälle untersuchen, dann erhalten wir

$$D < \frac{N^2}{2n(N-n)} \quad \text{oder} \quad \left| n - \frac{N}{2} \right| > \frac{N}{2} \sqrt{1 - \frac{2}{D}}. \quad (30)$$

Das heißt, nur wenn $D > 2$ ist, kann man zwei Minima erwarten. Bei $v = \frac{1}{2}$ liegt dann ein relatives Maximum (das Gleichgewicht ist dann bei $v = \frac{1}{2}$ instabil). Für $D \leq 2$ gibt es nur ein Minimum, welches bei $v = \frac{1}{2}$ liegt, d. h. $\sigma = 0$. Mit anderen Worten, für $D \leq 2$ ist kein Ferromagnetismus zu erwarten. Wie wir gesehen haben, liefert die Größe von D ein Kriterium für das Auftreten von Ferromagnetismus. D ist aber außerdem die einzige Größe in (29), in der die Zustandparameter v und t vorkommen. Das Auftreten von Ferromagnetismus ist also außer von den die Substanz charakterisierenden Größen u_0 und v_0 nur noch von v und t zu beeinflussen. Aus den Gln. (25) und (28) erhalten wird für D

$$D = \frac{16}{vt} + \frac{8}{15v t^3} + \dots \quad (31)$$

Das zweite Glied in (31) können wir wegen (10) vernachlässigen und erhalten dann

$$vt < 8 \quad (32)$$

als notwendige Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus.

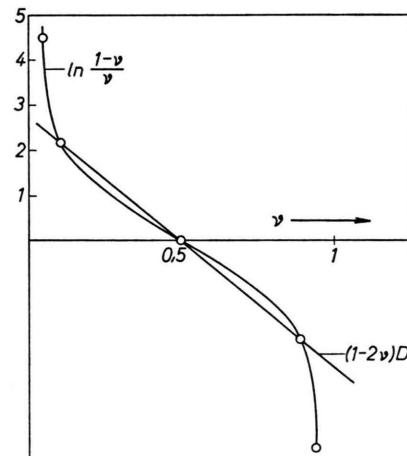
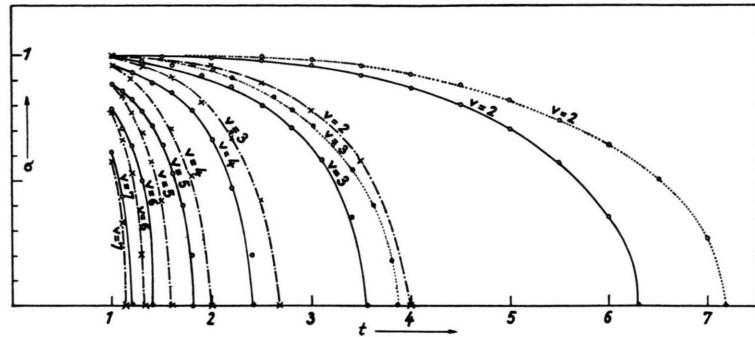


Abb. 2. Graphische Lösung von Gl. (29).

Da σ stets kleiner als 1 sein muß, gilt folgende Entwicklung:

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = 2 \left(\sigma + \frac{\sigma^3}{3} + \frac{\sigma^5}{5} + \dots \right). \quad (33)$$

Abb. 3. Magnetisierungskurven. —— \triangleq Gl. (42), —·—·— \triangleq Gl. (29), ····· \triangleq Gl. (43).

Für kleine σ folgt also:

$$\sigma = \sqrt{3} \frac{t_c}{t} \left(1 - \frac{t}{t_c}\right) \quad (34)$$

mit $t_c = 8/v$ = reduzierte Curie-Temperatur. (35)

Die Curie-Temperatur selbst lässt sich demnach mit Hilfe der Formel:

$$T_c = 8 \frac{u_0}{k} \cdot \frac{N v_0}{V} \quad (36)$$

berechnen. Die Curie-Temperatur ist außer von den das Gas charakterisierenden Größen u_0 und v_0 nur dichteabhängig.

BONCH-BRUEVICH³ erhält für den Heisenberg-Ferromagneten:

$$\sigma = \sqrt{3} \tau (1 - \tau/\tau_c) \quad (37)$$

ebenfalls in der Näherung für kleine σ .

Die Magnetisierungskurven, die nach der Formel (29) bestimmt wurden, sind in Abb. 3 dargestellt.

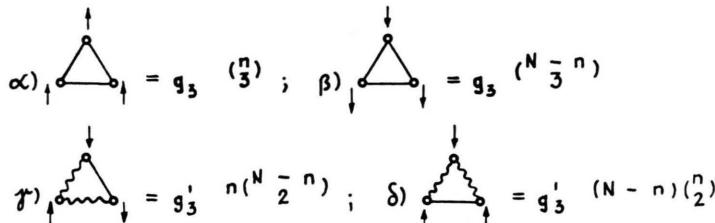
b) Höhere Näherungen

Die Näherung der verdünnten Gase reicht nicht aus, um einigermaßen gesicherte Aussagen über die

Möglichkeit der Entstehung von Spinordnungen zu machen. Die Bedingung (32) für den Ferromagnetismus, die in der Näherung des Zweierstoßes erhalten wurden, zeigt deutlich, daß das Gas offensichtlich hochkomprimiert sein muß. Gemäß (32) kann v je nach Wahl von t nur zwischen $1 < v < 8$ variieren. v stellt das Verhältnis vom zur Verfügung stehenden Volumen zum $\pi/3 \sqrt{2}$ -fachen des Volumens dar, welches das Gas bei dichtester Kugelpackung einnehmen würde. Deshalb müssen in den höheren Näherungen die Fälle behandelt werden, in denen sich mehrere Teilchen gleichzeitig im gegenseitigen Wechselwirkungsgebiet befinden. Die Berechnung der hierbei auftretenden Cluster ist ungleich schwieriger, als im Falle des Zweierstoßes. Wir haben versucht, den Dreier- und Viererstoß zu berechnen. Noch höhere Näherungen dürften sich praktisch kaum noch ausrechnen lassen. Die einzige Hoffnung, mit Hilfe der MAYERSchen Clusterentwicklung zu einem brauchbaren Resultat zu gelangen, besteht darin, daß die Cluster höherer Ordnung immer unwesentlichere Beiträge zur Ferromagnetismusbedingung liefern.

b 1) Dreierstoß

Wir nehmen an, daß sich 3 Teilchen gleichzeitig im gegenseitigen Wechselwirkungsbereich befinden. Hierbei gibt es 4 verschiedene irreduzible Cluster zu unterscheiden, die den möglichen Spinkonfigurationen beim Dreierstoß entsprechen.



Die Zahlen hinter den Clustern entsprechen den Häufigkeiten (Gewichten), mit denen die Cluster auftreten.

³ V. L. BONCH-BRUEVICH u. S. V. TYABLIKOV, The Green Function Method in Statistical Mechanics, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

Die Zustandssumme nimmt jetzt die Gestalt:

$$Z' = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \prod (1 + \bar{f}_{ij}) \prod (1 + \bar{f}_{ik}) \prod (1 + \bar{f}_{ij} \bar{f}_{jk} \bar{f}_{ki}) \prod (1 + \bar{f}_{ij} \bar{f}'_{jk} \bar{f}'_{ki}) \quad (38)$$

an. Wenn wir die Bezeichnungen

$$\bar{f}_{ij} \bar{f}_{jk} \bar{f}_{ki} \equiv g_3, \quad \bar{f}_{ij} \bar{f}'_{jk} \bar{f}'_{ki} \equiv g'_3 \quad (39)$$

einführen, dann nimmt Z' die folgende Form an:

$$Z' = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (1 + g_2)^{\binom{N-n}{2}} + \binom{n}{2} (1 + g'_2)^{n(N-n)} \cdot (1 + g_3)^{\binom{n}{3}} + \binom{N-n}{3} (1 + g'_3)^{n(\binom{N-n}{2} + (N-n)\binom{n}{2})}. \quad (40)$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet in der Näherung des Dreierstoßes:

$$\ln \frac{1-\nu}{\nu} = (1 - 2\nu) \left(N(g_2 - g'_2) + \frac{N^2}{2} (g_3 - g'_3) \right). \quad (41)$$

Wenn wir die Integrale (39) auswerten, erhalten wir an Stelle von (41)

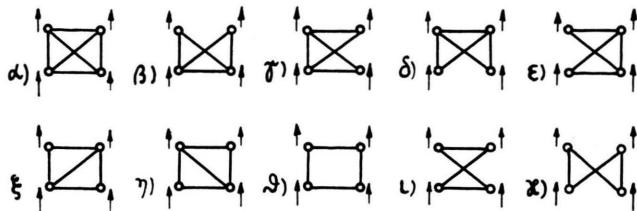
$$\ln \frac{1-\nu}{\nu} = (1 - 2\nu) \left(\frac{16}{vt} + \frac{8}{15v t^3} + \frac{20,636}{v^2 t} - \frac{14,487}{v^2 t^2} - \frac{5,025}{v^2 t^3} + O(t^{-4}) \right). \quad (42)$$

Die dazugehörigen Magnetisierungskurven und der Vergleich mit den Magnetisierungskurven aus der ersten Näherung sind aus Abb. 3 ersichtlich.

b 2) Viererstoß

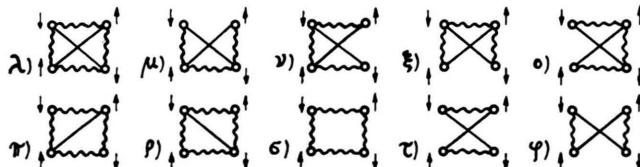
Die beiden ersten Näherungen sind bis zur Ordnung t^{-3} (Entwicklung der Exponentialfunktion) berechnet worden. In der nächsthöheren Näherung, die die gleichzeitige Wechselwirkung von vier Teilchen berücksichtigt, ist der Rechenaufwand nur noch bis zur Ordnung t^{-1} vertretbar.

Beim Viererstoß sind folgende Fälle zu unterscheiden: Mit dem Gewicht $\binom{n}{4}$:

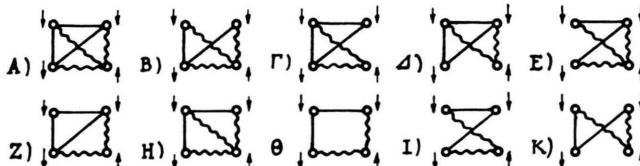


Mit dem Gewicht $\binom{N-n}{4}$ treten sämtliche Cluster von α) bis ξ) noch einmal auf, nur mit nach unten gerichteten Pfeilen.

Mit dem Gewicht $\binom{n}{2} (\binom{N-n}{2})$:



Mit dem Gewicht $n \binom{N-n}{3}$:



Mit dem Gewicht $(N-n) \binom{n}{3}$ treten sämtliche Cluster von A) bis K) noch einmal auf, nur mit entgegengesetzten gerichteten Pfeilen. Von den 50 Clustern sind in Wirklichkeit nur 10 voneinander verschieden. (Nebenbei sei bemerkt, daß die Anzahl der irreduziblen Cluster beim Fünferstoß die stattliche Höhe von 1428 erreicht.) Der Cluster α) läßt sich nicht mehr elementar auswerten. Man ist gezwungen, ihn numerisch mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine zu bestimmen. $\alpha = -15,30/N^3 v^3 t$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet in der Näherung des Viererstoßes:

$$\ln \frac{1-v}{v} = (1-2v) \left(\underbrace{\frac{16}{vt} + \frac{8}{15vt^3}}_{\text{Zweierstoß}} + \underbrace{\frac{20,636}{v^2t} - \frac{14,487}{v^2t^2} - \frac{5,025}{v^2t^3}}_{\text{Dreierstoß}} + \underbrace{\frac{27,940}{v^3t} - \frac{15,30}{v^3t}}_{\text{Viererstoß}} \right) \dots . \quad (43)$$

Man sieht, daß die Terme innerhalb einer Ordnung in v mit wachsender Potenz von $1/t$ kleiner werden. Weiterhin kann man feststellen, daß die Beiträge der Cluster zur Gleichgewichtsbedingung mit wachsender Näherung kleiner werden.

Es ist auch zu erkennen, daß die Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus (43) in den höheren Näherungen weniger streng ist als in den niedrigeren.

Bleibt noch zu bemerken, daß man einerseits t und v so klein wie möglich wählen möchte, um eine große Magnetisierung zu erhalten (vgl. Abb. 3), und andererseits sollten t und v möglichst groß sein, um eine gute Konvergenz zu erreichen. Beides ist bei $v=4$ und $t=2$ einigermaßen zufriedenstellend zu erreichen.

III. Schlußbemerkungen

Unsere Ergebnisse bestätigen die Hoffnung, daß Ferromagnetismus im Prinzip auch in Gasen auftre-

ten kann, wenn eine Wechselwirkung von der in Abb. 1 gezeigten Art (oder ähnlich) existiert.

Wir kennen jedoch im Augenblick keine Substanz mit einer solchen Wechselwirkung. Zwischen zwei O_2 -Molekülen scheint eine ähnliche Wechselwirkung zu existieren, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, so daß O_2 gewisse Eigenschaften eines Antiferromagneten aufweist⁴. Uns scheint allerdings eine ferromagnetische Flüssigkeit vom technischen Gesichtspunkt aus interessanter zu sein (keine Kristallenergie etc.). Wir möchten deshalb eine Überprüfung aller Moleküle mit einem Grundzustandsspin $\neq 0$ vorschlagen. Es kann auch sein, daß durch die Untersuchung von Mischungen verschiedener Arten solcher Moleküle in Abhängigkeit von der Art der Wechselwirkung interessante Eigenschaften (ferromagnetische Flüssigkeit) gefunden werden können.

⁴ A. PERRIER u. H. KAMERLINGH-ONNES, Communications from Phys. Lab. of Univ. of Leiden, Nr. 116, 124a, 134d, 139a bis 139d.