**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 41 (1968)

**Heft:** 6-7

Artikel: Negative Wärmeleitung in Spinsystemen

Autor: Fick, E. / Sauermann, G. / Schwegler, H.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-113932

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Negative Wärmeleitung in Spinsystemen

#### von E. Fick, G. Sauermann und H. Schwegler

Lehrstuhl für Theoretische Festkörperphysik der Technischen Hochschule Darmstadt

(6. V. 68)

Abstract. Equations for heat conduction in spin systems with several temperatures are examined. It is shown from quantum mechanical statistics that negative heat conduction is possible, which means that a partial system may be heated without another system present possessing higher temperature. The second law of thermodynamics is not violated. The negative heat conduction is important for the longitudinal magnetic susceptibility. It explains  $\chi(\omega, H)$  as found in cross relaxation experiments.

#### 1. Einleitung

Die dynamische magnetische Suszeptibilität  $\chi(\omega, H)$  und die damit korrelierte Relaxationsfunktion  $\Phi(t, H)$  hängen wesentlich von den inneren Wechselwirkungen in der paramagnetischen Probe ab. Dieser Einfluss lässt sich in vielen Fällen – insbesondere im Fall der longitudinalen Suszeptibilität – dadurch theoretisch erfassen, dass man die zeitlichen Veränderungen jener Teilenergien, von denen man annehmen kann, dass sie am Prozess wesentlich beteiligt sind, auf Wärmeleitungsgleichungen abbildet. Das bedeutet, dass man das physikalische System in «Teilsysteme» (vgl. dazu S. 815) aufteilt, die in thermodynamisch völlig legitimer Weise durch ihre inneren Energien, Temperaturen und Wärmekapazitäten gekennzeichnet sind; sie müssen aber nicht räumlich getrennt sein. Die zwischen diesen Teilsystemen herrschende (schwache) Wechselwirkung bewirkt einen Wärmeleitungsprozess, bei dem sich die Temperaturen und Energien der Teilsysteme zeitlich verändern. Wenn einer der Teile das Zeeman-System ist, so erhält man über die Zeeman-Temperatur die Relaxationsfunktion  $\Phi(t, H)$  und daraus die magnetische Suszeptibilität  $\chi(\omega, H)$ .

Dieses Konzept wurde erstmals [1] an Hand der Spin-Gitter-Relaxation entwickelt, in der zwischen dem Zeeman- und Phononensystem die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Wärmeleitung bewirkt. Die Spin-Spin-Relaxation [2] lässt sich ebenfalls mit diesem Verfahren behandeln, wenn man den durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung bedingten Energiestrom innerhalb des Spinsystems zwischen Zeeman- und Austauschsystem untersucht. Die Methode ist aber keineswegs auf zwei Teilsysteme beschränkt [3–6]. Man kann zu Zeeman-, Austausch- und Gitterenergie etwa noch die Kristallfeldenergie, Pärchenenergie oder die Hyperfeinenergie hinzunehmen und gelangt damit zu einer theoretisch befriedigenden Erklärung der sogenannten Cross-Relaxation, die in verschiedenen Experimenten [7] untersucht wurde.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir darauf hinweisen, dass innerhalb eines Spinsystems, in dem mindestens drei Teilenergien am Relaxationsvorgang beteiligt sind, eine negative Wärmeleitung stattfinden kann, was in der normalen Wärmeleitung räumlich getrennter Systeme nicht möglich ist. Es sollen schliesslich die Folgerungen diskutiert werden, die sich aus negativen Wärmeleitungskoeffizienten ergeben.

### 2. Die Wärmeleitungskoeffizienten

Liegen in einem System b Teilsysteme mit den Temperaturen  $T_{\mu}=1/(k\,\beta_{\mu})$  (k=Boltzmann-Konstante;  $\mu=1,\ldots$ , b) vor, so ist die zeitliche Änderung der Energie  $U_{\nu}$  gegeben durch die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{dU_{\nu}(t)}{dt} = -k \sum_{\mu=1}^{b} G_{\nu \mu} \beta_{\mu}(t)$$
 (1)

Sie folgt unmittelbar aus der Thermodynamik irreversibler Prozesse [8]. Wie in einer früheren Arbeit [5] gezeigt wurde, lässt sich diese Gleichung aber auch quantentheoretisch herleiten. Gleichzeitig erhält man damit für die Koeffizienten  $G_{\nu\mu}$  einen Ausdruck, der ihre mikrophysikalische Berechnung erlaubt,

$$G_{\mu\nu} = G_{\nu\mu} = -\frac{1}{2k} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i/\hbar} \mathcal{H}_0 \tau \stackrel{\circ}{\mathcal{H}}_{\nu} e^{-i/\hbar} \mathcal{H}_0 \tau \stackrel{\circ}{\mathcal{H}}_{\mu} \rangle_{\beta_0} d\tau$$

$$\text{mit} \quad \mathring{\mathcal{H}}_{\nu} = \frac{i}{\hbar} \left[ \mathcal{H}, \mathcal{H}_{\nu} \right] \qquad (2)$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die b Teilhamiltonoperatoren alle untereinander vertauschen ( $[\mathcal{H}_{\nu}, \mathcal{H}_{\mu}] = 0$ ). Die weiteren Voraussetzungen können der zitierten Arbeit [5] entnommen werden.  $\langle \cdot \rangle_{\beta_0}$  ist der thermische Erwartungswert bei einer mittleren Temperatur  $\beta_0$ , von der die  $\beta_{\mu}(t)$  nur wenig abweichen sollen.

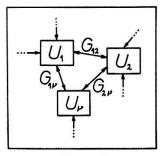
Eine Konsequenz der Beziehung (2) ist

$$\sum_{\nu} G_{\nu \, \mu} = 0 \,, \tag{3}$$

welche nach Gleichung (1) besagt, dass die gesamte innere Energie  $\sum_{\nu} U_{\nu}$  zeitlich konstant ist. Mit Gleichung (3) lässt sich die allgemeine Wärmeleitungsgleichung (1) auch in der Form

$$\frac{dU_{\nu}}{dt} = k \sum_{\mu} G_{\nu \mu} \left( \beta_{\nu} - \beta_{\mu} \right) \tag{4}$$

schreiben. Der Ausdruck  $k G_{\nu \mu} (\beta_{\nu} - \beta_{\mu})$  stellt den Energiefluss von  $\mu$  nach  $\nu$  dar (Fig. 1). Die Ausserdiagonalelemente  $G_{\nu \mu} (\nu \neq \mu)$  sind daher die Wärmeleitungskoeffizienten zwischen den Systemen  $\nu$  und  $\mu$ . Die Diagonalelemente  $G_{\mu \mu}$  sind nach Gleichung (3) lediglich eine Abkürzung für die Summe  $-\sum_{\nu(\pm \mu)} G_{\nu \mu}$ .



Figur 1

Zur Wärmeleitungsgleichung (4).

Mit Hilfe der Beziehung (2) lässt sich verifizieren, dass die  $G_{\nu\mu}$  eine negativ semidefinite Matrix bilden, die Diagonalelemente  $G_{\mu\mu}$  sind also negativ. Damit ist gewährleistet, dass die Entropieproduktion

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{\nu} \beta_{\nu} \frac{dU_{\nu}}{dt} = -k^2 \sum_{\nu, \mu} G_{\nu \mu} \beta_{\nu} \beta_{\mu} = \frac{k^2}{2} \sum_{\nu, \mu} G_{\nu \mu} (\beta_{\nu} - \beta_{\mu})^2$$
 (5)

stets positiv ist.

Die Wärmeleitungskoeffizienten  $G_{\nu\mu}$  dürfen nicht mit dem Wärmeleitfähigkeitstensor  $\lambda_{ik}$  des Fourierschen Gesetzes räumlicher Wärmeleitung verwechselt werden. Den Zusammenhang erhält man bekanntlich [8], indem man die Indizes  $\mu$  als Nummern der verschiedenen räumlichen Zellen interpretiert ( $\mu \rightarrow r$ ) und in Gleichung (1) den Übergang zu sehr kleinen Zellenvolumen ausführt,

$$\varrho(\mathbf{r}) \frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -k \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \beta(\mathbf{r}', t) d^3x'.$$

Wenn die örtliche Veränderung von  $\beta$  langsam gegenüber jener von G ist, entwickelt man  $\beta(\mathbf{r}')$  bis zu Quadraten in  $x_i-x_i$ . Man erhält damit die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung. Im einfachsten Fall eines translationsinvarianten Problems, G=G  $(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ , lautet damit der (dann ortsunabhängige) Wärmeleitfähigkeitstensor

$$\lambda_{ik} = k \int G(\mathbf{r}) \ x_i \ x_k \ d^3x \ .$$

Dieser Tensor eines anisotropen Mediums kann natürlich bei geeigneter Wahl des räumlichen Koordinatensystems negative Ausserdiagonalelemente besitzen. Dies hat jedoch mit unseren Aussagen über negative Wärmeleitung nichts zu tun.

#### 3. Die Vorzeichen der Wärmeleitungskoeffizienten

a) Wärmeleitung im zerlegten Fall

Die Hamiltonoperatoren der Teilsysteme gewöhnlicher Wärmeleitungsprobleme haben die Eigenschaft, dass jedes  $\mathcal{H}_{\nu}$  für sich in einem Teilraum  $\mathfrak{U}_{\nu}$  des gesamten unitären Raumes  $\mathfrak{U}$  wirkt, der direkter Produktraum

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2 \oplus \ldots \oplus \mathfrak{U}_b$$

ist (Beispiel: Zeeman-Energie und Phononen-Energie). Ein solcher Satz von Observablen definiert eine zerlegbare Beobachtungsebene [9], die definitionsgemäss bereits in zerlegter Gestalt vorliegt<sup>1</sup>).

Ausserdem habe die Wechselwirkung  $\mathcal{H}'$  zwischen den Teilsystemen die Gestalt

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \rho} \mathcal{H}_{\lambda \varrho} \,, \tag{6}$$

wobei  $\mathcal{H}_{\lambda\rho}$  nur von den Variablen der Teilsysteme  $\lambda$  und  $\varrho$  abhängen sollen (Fig. 2), so dass  $[\mathcal{H}_{\lambda\rho}, \mathcal{H}_{\mu}] = 0$  für  $\mu \neq \lambda$ ,  $\varrho$  gilt. Damit folgt aus Gleichung (2), wenn man berücksichtigt, dass man unter der Spur die Operatoren zyklisch vertauschen darf, dass die Wärmeleitungskoeffizienten  $G_{\nu\mu}$  ( $\nu \neq \mu$ ) sich als Funktional der Teilhamilton-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eine Beobachtungsebene ist nur bis auf lineare Transformationen (vgl. Kap. 8 von [9]) definiert. Sie heisst zerlegbar, wenn durch solche Transformationen die oben erklärte zerlegte Gestalt hergestellt werden kann.

operatoren  $\mathcal{H}_{\nu}$ ,  $\mathcal{H}_{\mu}$  und dem Wechselwirkungsanteil  $\mathcal{H}_{\nu\mu}$  allein ergeben. Das heisst, dass z.B.

$$G_{12} = G_{12}(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_{12})$$

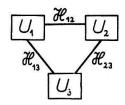
unabhängig davon ist, ob die weiteren Teilhamiltonoperatoren  $\mathcal{H}_3$ ,  $\mathcal{H}_4$ ,... und Wechselwirkungen  $\mathcal{H}_{13}$ ,  $\mathcal{H}_{23}$ ,... vorhanden sind oder nicht. Der Wert von  $G_{12}$  ist also aus einem reinen Zweiersystem, allein bestehend aus  $\mathcal{H}_1$ ,  $\mathcal{H}_2$  und  $\mathcal{H}_{12}$  berechenbar. Für dieses liefert Gleichung (3)

$$G_{12} = G_{12}^{(2)} = -G_{22}^{(2)} \geqslant 0$$

Im zerlegten Fall mit Wechselwirkungen (6) sind alle Wärmeleitungskoeffizienten positiv,

$$G_{\nu \mu} \geqslant 0 \ (\nu \neq \mu) \tag{7}$$

d.h. für jeden Wärmeleitungskanal existiert eine positive Entropieproduktion.

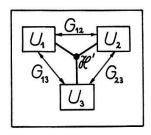


Figur 2

Wärmeleitung im zerlegbaren Fall für b = 3.

# b) Wärmeleitung im nichtzerlegbaren Fall

Betrachtet man innerhalb eines Spinsystems etwa die Wärmeleitung zwischen dem Zeeman- und Austauschsystem, so haben die zugehörigen Hamiltonoperatoren nicht mehr die Eigenschaft, dass jeder für sich in einem Teilraum des gesamten unitären Raumes wirkt. Dasselbe gilt, wenn wir noch einen Kristallfeld-Hamiltonoperator, einen Pärchen-Hamiltonoperator oder einen Hyperfeinwechselwirkungs-Hamiltonoperator hinzunehmen. Ein solcher Satz von Observablen  $\mathcal{H}_{\nu}^{2}$ ) definiert eine nichtzerlegbare Beobachtungsebene [9]. Auch die Wechselwirkung (z.B. die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung) kann dann nicht mehr die Gestalt (6) haben. Sie verbindet alle Teilsysteme<sup>3</sup>) gleichmässig (Fig. 3). Die Wärmeleitungskoeffizienten sind



Figur 3

Wärmeleitung in nichtzerlegbaren Fall für b = 3.

<sup>2)</sup> Ihre Vertauschbarkeit sei nach wie vor vorausgesetzt.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Die «Teilsysteme» sind also im nichtzerlegbaren Fall lediglich durch die Hamiltonoperatoren  $\mathcal{H}_1, \ldots, \mathcal{H}_b$  definiert und nicht – wie in der gewöhnlichen, zerlegbaren Thermodynamik – durch eigene unitäre Räume.

i. allg. Funktionale *aller* Hamiltonoperatoren, z.B. hängt  $G_{12}$  auch von  $\mathcal{H}_3, \ldots, \mathcal{H}_{13}, \mathcal{H}_{23}, \ldots$  ab,

$$G_{12} = G_{12}(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \dots, \mathcal{H}_{12}, \mathcal{H}_{13}, \mathcal{H}_{23}, \dots)$$
 (8)

Man kann daher  $G_{12}$  nicht mehr als Wärmeleitungskoeffizienten eines reinen Zweiersystems betrachten. Damit versagt auch der Schluss, der auf Gleichung (7) geführt hat. Bei der Wärmeleitung im Rahmen einer nichtzerlegbaren Beobachtungsebene können daher einige Wärmeleitungskoeffizienten  $G_{\nu,\mu}$  negativ sein<sup>4</sup>),

$$G_{\nu\mu} \geqq 0 \quad (\nu + \mu) \tag{9}$$

 $G_{\mu\mu}$  ist natürlich stets negativ.

Bei der theoretischen Untersuchung [6] eines Spinsystems, bestehend aus Zeeman-Energie, einem beliebigen System  $\mathcal{H}_2$  (z.B. Kristallfeld-, Pärchen- oder Hyperfeinenergie) und der Austauschenergie  $\mathcal{H}_3$  zeigte sich explizit, dass tatsächlich negative Wärmeleitungskoeffizienten realisiert sind<sup>5</sup>),

$$G_{12} = C H H_i \frac{1}{\tau_i} > 0;$$
  $G_{13} = C H (H - H_i) \frac{1}{\tau_i} \gtrsim 0;$  
$$G_{23} = -C H_i (H - H_i) \frac{1}{\tau_i} \lesssim 0.$$
 (10)

Dabei sind C die Curiekonstante, H das äussere, statische Magnetfeld,  $H_i$  die harmonischen Feldstärken der Cross-Relaxation und  $\tau_i$  positive Zeitkonstanten. Diese negativen Wärmeleitungskoeffizienten sind die Ursache für zusätzliche Erhaltungssätze innerhalb des Spinsystems, die sich augenscheinlich in der magnetischen Suszeptibilität äussern (vgl. Kap. 4).

Wir betrachten den Wärmeleitungsvorgang in einem nichtzerlegbaren Dreier-System mit  $G_{12} > 0$ ,  $G_{13} < 0$  und  $G_{23} > 0$  (Fig. 3). Wenn lediglich die Teilenergie  $\mathcal{H}_1$  magnetfeldabhängig ist (Zeeman-Energie), so erfolgt durch eine plötzliche Verringerung des Magnetfeldes nur eine Abkühlung von 1, d.h. unmittelbar nachher ist  $\beta_1^0 > \beta_2^0 = \beta_3^0$ . Aus Gleichung (4) folgt für die Energieänderungen in diesem Zeitpunkt

$$\left(\frac{dU_{1}}{dt}\right)^{0} = k \left(G_{12} + G_{13}\right) \left(\beta_{1}^{0} - \beta_{2}^{0}\right) = -k G_{11} \left(\beta_{1}^{0} - \beta_{2}^{0}\right) > 0$$

$$\left(\frac{dU_{2}}{dt}\right)^{0} = k G_{12} \left(\beta_{2}^{0} - \beta_{1}^{0}\right) < 0,$$

$$\left(\frac{dU_{3}}{dt}\right)^{0} = k G_{13} \left(\beta_{3}^{0} - \beta_{1}^{0}\right) > 0.$$
(11)

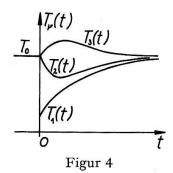
Wir erhalten also das Ergebnis, dass die Energie des Systems 3 von selbst zunimmt, obwohl kein anderes System mit einer höheren Temperatur vorhanden ist (vgl. Fig. 4).

Dieser Sachverhalt bedeutet aber keine Verletzung des Zweiten Hauptsatzes, da in einer nichtzerlegbaren Beobachtungsebene nur eine Entropie  $S(x_1, \ldots, x_a, \beta_1, \ldots, \beta_b)$ 

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Dies ist auch im Fall einer zerlegbaren Beobachtungsebene möglich, wenn man die zerlegte Gestalt künstlich durch lineare Transformationen zerstört.

<sup>5)</sup> Dasselbe gilt auch für ein System, in dem zwischen dem Zeeman-, Kristallfeld- und Phononensystem durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ein Wärmeleitungsvorgang erzeugt wird [10] (Spin-Gitter-Relaxation). Da hierfür ein Ein-Ionenmodell genügt, kann dieses Ergebnis auch direkt durch Bilanzgleichungen gewonnen werden.

 $(x_{\alpha} = \text{äussere Parameter, wie Magnetfeld, Volumen usw.})$  für das Gesamtsystem existiert [11, 12, 9]. Diese Entropie nimmt nach Gleichung (5) beim Wärmeleitungsvorgang zu, da ja die Wärmeleitungskoeffizienten eine negativ semidefinite Matrix bilden.



Qualitativer Verlauf der Temperaturen in einem Dreiersystem mit negativer Wärmeleitung.

Die negativen Wärmeleitungskoeffizienten sind nicht etwa eine Folge eines illegitimen Gebrauchs des Temperaturbegriffs. Es wurde gezeigt [9], dass die über einem verallgemeinerten kanonischen statistischen Operator definierten Grössen  $\beta_{\mu}$  tatsächlich die Eigenschaften besitzen, die der Nullte Hauptsatz erfordert, und dass nach dem Zweiten Hauptsatz  $T_{\mu}=1/(k\,\beta_{\mu})$  die absoluten Temperaturen [12] der Teilsysteme darstellen.

Beachtet man, dass im nichtzerlegbaren Fall jede innere Energie  $U_{\nu}(x_1,\ldots,x_a,\beta_1,\ldots,\beta_b)$  i. allg. eine Funktion aller Temperaturen ist, so lässt sich Gleichung (4) als Differentialgleichungssystem für die  $\beta_{\mu}(t)$  schreiben [4, 5], aus dem sich etwa der zeitliche Verlauf der Zeeman-Temperatur ( $T_1$  in Fig. 4) und damit die magnetische Relaxationsfunktion  $\Phi(t,H)$  berechnen lässt [6].

# 4. Die Möglichkeit von Erhaltungssätzen als Folge negativer Wärmeleitungskoeffizienten

Bei der Diskussion der Wärmeleitungsgleichungen ist die Frage wichtig, ob es ausser der Gesamtenergie  $U=\Sigma~U_{\nu}$  weitere Linearkombinationen der Teilenergien gibt, die zeitlich konstant sind.

Es gilt der Satz: Wenn alle Wärmeleitungskoeffizienten  $G_{\nu\mu} \geqslant 0$   $(\nu \neq \mu)$  sind, so ist ein zusätzlicher Erhaltungssatz einer Linearkombination von Teilenergien stets an einer Kästchenstruktur der Matrix  $G_{\nu\mu}$  direkt zu sehen (von trivialen Vertauschungen einzelner Zeilen oder Spalten abgesehen). Liegt also für  $G_{\nu\mu} \geqslant 0$   $(\nu \neq \mu)$  keine Kästchenstruktur vor, so existiert auch kein zusätzlicher Erhaltungssatz.

Zum Beweis nehmen wir an, dass eine Erhaltungsgrösse

$$\tilde{U} = \sum_{\nu} \alpha_{\nu} \ U_{\nu}(t) = \text{const}$$
 (12)

existiert. Dann muss auf Grund der Wärmeleitungsgleichungen (1) für beliebige Zeiten t gelten

$$\sum_{\nu \mu} \alpha_{\nu} G_{\nu \mu} \beta_{\mu}(t) = \sum_{\nu \mu} \alpha_{\nu} G_{\nu \mu} \beta_{\mu}(0) = 0.$$
 (13)

Dies muss für beliebige Anfangsbedingungen stimmen, also

$$\sum_{\nu} \alpha_{\nu} G_{\nu \mu} = 0; \quad \sum_{\nu, \mu} \alpha_{\nu} G_{\nu \mu} \alpha_{\mu} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} G_{\nu \mu} (\alpha_{\mu} - \alpha_{\nu})^{2} = 0$$
 (14)

(wobei  $\sum_{\nu}G_{\nu\,\mu}=0$  benutzt wurde). Setzen wir nun alle  $G_{\nu\,\mu}\geqslant 0$  ( $\nu\neq\mu$ ) voraus, so muss für jedes  $\nu$  und  $\mu$ 

$$G_{\nu\mu} (\alpha_{\mu} - \alpha_{\nu})^2 = 0 \tag{15}$$

sein. Unter den  $\alpha_{\mu}$  können einige den gleichen Wert  $\alpha$  haben. Ordnen wir die Indizes folgendermassen

$$lpha_{\mu}=lpha$$
 für  $\mu=1,\ldots,p$ ,  $lpha_{\mu}+lpha$  für  $\mu=p+1,\ldots,b$ , (16)

dann muss $G_{\nu\,\mu}$ die Kästchenform haben

$$G = \begin{array}{c} 1 \dots p & p+1 \dots b \\ \vdots & & & \\ p & & & \\ p+1 & \vdots & & \\ \vdots & & & \\ b & & & \end{array}$$
 (17)

Der Spezialfall p=b bedeutet die Erhaltung der Gesamtenergie. Wenn alle  $\alpha_{\mu}$  verschieden sind, folgt, dass die ganze Matrix verschwindet.

Während also bei positiven Wärmeleitungskoeffizienten ein (zum Erhaltungssatz der Gesamtenergie) zusätzlicher Erhaltungssatz stets direkt zu Tage treten muss, können nach Gleichung (14) bei negativen Wärmeleitungskoeffizienten «verborgene» Erhaltungssätze existieren, d. h. solche, die nicht an einer Kästchenstruktur der Matrix  $G_{\nu\mu}$  unmittelbar abzulesen sind.

Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Diskussion von magnetischen Relaxationsproblemen. Bei Suszeptibilitätsmessungen koppelt nämlich ein Teilsystem, für das näherungsweise ein Erhaltungssatz gilt, bei genügend hohen Frequenzen ab; d. h., es liefert keinen Beitrag zur Suszeptibilität. Liegen lauter positive Wärmeleitungskoeffizienten vor, so kann nach dem oben Gesagten das abkoppelnde System nur eines der ursprünglichen Teilsysteme oder eine einfache Summe solcher Teilsysteme (gleiche  $\alpha_{\mu}$ ;  $\mu=1,\ldots,p$ ) sein. Üblicherweise ist das abkoppelnde System das Gitter. Man misst für Frequenzen oberhalb  $1/\tau_{GS}$  ( $\tau_{GS}$  Spin-Gitter-Relaxationszeit) die adiabatische Spinsuszeptibilität mit dem bekannten Magnetfeldverhalten.

Haben wir dagegen negative Wärmeleitungskoeffizienten vorliegen, so kann eine Erhaltung für kompliziertere Linearkombinationen der Teilenergien gelten. So wurde für die in [6] diskutierte Cross-Relaxation (vgl. Kap. 3b) gefunden, dass näherungsweise eine magnetfeldabhängige Linearkombination zweier Spin-Teilenergien Erhaltungsgrösse ist. Daraus ergibt sich, dass die der adiabatischen Spinsuszeptibilität entsprechende Grösse einen komplizierten Magnetfeldverlauf besitzt. Dieses mit den Experimenten [7] übereinstimmende Verhalten ist als eine Folge der negativen Wärmeleitung anzusehen.

#### Literaturverzeichnis

- [1] H. B. G. CASIMIR and F. DU PRE, Physica 5, 507 (1938).
- [2] B. N. Provotorov, Soviet Phys. JETP 15, 611 (1962). S. R. HARTMANN and A. G. ANDERSON, XIth Colloque Ampère Eindhoven (North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1963). S. R. HARTMANN, Phys. Rev. 133, A17 (1964).
- [3] J. VAN VLECK, Suppl. Nuovo Cim. 6, 1181 (1957).
- [4] R. Kubo, M. Yokota, S. Nakajima, J. Phys. Soc. Japan 12, 1203 (1957). R. L. Peterson, Phys. Rev. 139, A1151 (1965). L. L. Buishvili, Sov. Phys. JETP 22, 1277 (1966). L. L. Buishvili and M. D. Zviadadse, Physics Letters 24A, 661 (1967).
- [5] H. Schwegler und G. Sauermann, Z. Physik 204, 375 (1967).
- [6] G. SAUERMANN und H. SCHWEGLER, Z. Physik 209, 355 (1968).
- [7] J. VAN DEN BROEK, L. C. VAN DER MAREL and C. J. GORTER, Physica 25, 371 (1959). K. H. HELLWEGE, R. VON KLOT und G. WEBER, Phys. kondens. Materie 2, 397 (1964). G. WEBER, Phys. kondens. Materie 2, 408 (1964). R. VON KLOT und G. WEBER, Z. Phys. 209, 380 (1968). R. CREMER, N. GABRIELSEN, S. HÜFNER, K. NICOLAY und G. WEBER, Phys. kondens. Materie 5, 5 (1966). A. J. VAN DUYNEVELDT, H. R. C. TROMP and C. J. GORTER, Physica 38, 205 (1968). K. AMAYA, Y. TOKUNAGA, T. HASEDA, Physica, im Erscheinen.
- [8] J. Meinner und H. G. Reik, Hdbch. Phys. (Flügge) Bd. III, 2 (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen und Heidelberg 1959).
- [9] E. Fick und H. Schwegler, Z. Phys. 200, 165 (1967).
- [10] E. Siré, Diplomarbeit, TH Darmstadt (1968), unveröffentlicht.
- [11] E. Fick, Physica 27, 415 (1961).
- [12] H. ZIEMANN, Ann. Phys. 18, 299 (1966). W. VINZENZ, Ann. Phys., im Erscheinen.

# Newtons Auffassung der Mathematik und die mathematische Form der «Principia»

von Markus Fierz

(ETH Zürich)

(29. II. 68)

Wer theoretische Mechanik unterrichtet, der beruft sich auf Newton, und er nennt die Bewegungsgleichungen «die Newtonschen Gleichungen». Aber in dem berühmten Werke Newtons über Mechanik, den «Philosophiae Naturalis Principia Mathematica» von 1687 wird er vergeblich nach Bewegungsgleichungen suchen. Und doch behandelt Newton in seinem Werk einen grossen Teil all der Probleme, die wir auch heute in unseren Vorlesungen behandeln. Aber dies geschieht in einer uns fremd gewordenen mathematischen Form: diese ist geometrisch. Anstatt Formeln erscheinen Figuren, in denen Endpunkte von Strecken mit Buchstaben bezeichnet sind. Die mathematischen Aussagen sind nun solche über Proportionen zwischen Strecken oder zwischen Flächen, die umständlich mit Worten formuliert werden.