

sehr viel für den zuerst beschriebenen Ausheilprozeß, wobei die ursprünglich zusammengehörigen Paare von je einer Leerstelle und einem Zwischengitteratom sich wiedervereinigen und wir möchten

annehmen, daß dies in unserem Falle der Hauptausheilvorgang ist.

Für Mithilfe bei der Durchführung der Messungen danke ich Herrn K. SCHNITZKE.

Über den Ferromagnetismus des Flächengitters

Von W. DÖRING *

Aus dem IBM-Forschungslaboratorium Adliswil-Zürich
(Z. Naturforsch. 16 a, 1008—1016 [1961]; eingegangen am 3. Juli 1961)

Es wird gezeigt, daß für das HEISENBERGSche Modell des Ferromagnetikums im Bereich tiefer Temperaturen, wo man nach BLOCH und DYSON Spinwellen ungestört superponieren darf, der Betrag des magnetischen Momentes für jeden endlichen Körper auch im Feld $H=0$ endlich bleibt. Die Formel für die Komponente des magnetischen Momentes in Feldrichtung divergiert für $H \rightarrow 0$, weil wegen der Vernachlässigung aller Anisotropien das theoretische Modell für jeden endlichen Körper superparamagnetisches Verhalten aufweist. Durch die bei sehr kleinen Feldern unzulässige Approximation der Summe über die Spinwellen durch ein Integral wird diese Divergenz beim Raumgitter beseitigt, beim Flächengitter nicht. Die korrigierte Berechnung ergibt für das quadratische Flächengitter bei positivem Austauschintegral bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten. Jedoch ist die Sättigungsmagnetisierung außer von der Temperatur noch logarithmisch von der Größe der Probe abhängig, weil im Feld $H=0$ die Winkel zwischen den Magnetisierungsvektoren in verschiedenen makroskopischen Teilen der Fläche schwanken. Eine magnetische Anisotropie verhindert diese Schwankungen. Sie bewirkt, daß die Sättigungsmagnetisierung von der Probengröße nicht mehr abhängt, dafür aber logarithmisch von dem Verhältnis der Anisotropieenergie zum Austauschintegral.

Wenn man für das HEISENBERGSche Modell¹ eines Ferromagnetikums die Sättigungsmagnetisierung einer dünnen Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet, tritt eine störende Divergenz auf, deren Sinn bisher anscheinend nicht richtig erkannt worden ist. Nach BLOCH² und BETHE³ erhält man die Energie der energetisch tiefsten Zustände angenähert richtig, wenn man die einzelnen Spinwellen ungestört superponiert. In dem Ausdruck für das mittlere magnetische Moment in Feldrichtung dividiert durch das magnetische Moment bei Parallelstellung aller Spins tritt dann eine Summe über alle Spinwellen auf. Wenn man nun für eine dünne Schicht bei fester Schichtdicke den Grenzübergang zu unendlich großer Ausdehnung der Schichtfläche vollzieht, kann man die Summe über die zur Schicht parallelen Komponenten der Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} der Spinwellen durch ein Integral ersetzen; diese Integrale müssen dann noch für eine Schicht endlicher Dicke über die Komponente k_z senkrecht zur Schicht summiert werden. Im Limes $H \rightarrow 0$ divergiert aber das Integral mit $k_z = 0$. KLEIN und SMITH⁴ sowie GLASS und KLEIN⁵ lassen deshalb in den Summen über die verschiedenen Vektoren \mathbf{k} den Sum-

manden zu $\mathbf{k} = 0$ fort. Dann aber wird die Summe von der Größe des betrachteten Körpers abhängig und liefert für $H = 0$ beim Grenzübergang zu unendlich großer Fläche ein divergentes Resultat. KLEIN und SMITH setzen deshalb ein endliches Flächenstück von etwa 1 cm² Fläche voraus. Ihre Ergebnisse hängen zwar von dieser willkürlich gewählten Flächengröße nur sehr schwach ab, so daß praktisch dadurch keine Unsicherheit entsteht. Es bleibt aber das unbehagliche Gefühl bestehen, daß sich hinter dieser Abhängigkeit ein unerkannter Fehler verbergen könnte.

Offenbar liegt die Schwierigkeit in dem doppelten Grenzübergang zu unendlich großem Volumen und zu unendlich kleiner Feldstärke. Das magnetische Moment dividiert durch das Moment bei vollständiger Sättigung ist aber nicht unabhängig von der Reihenfolge dieser Grenzübergänge. Für jeden endlichen Körper ist im Limes $H \rightarrow 0$ der Mittelwert jeder Komponente der Magnetisierung gleich null. Denn bei Abwesenheit eines äußeren Feldes haben zwei Zustände, die durch Umkehr aller magnetischen Momente auseinander hervorgehen, die gleiche Energie. Die Zustandssumme ist daher invariant gegen

* Beurlaubt von der Universität Gießen.

¹ W. HEISENBERG, Z. Phys. 49, 619 [1928].

² F. BLOCH, Z. Phys. 61, 206 [1930].

³ H. BETHE, Z. Phys. 71, 205 [1931].

⁴ M. J. KLEIN u. R. S. SMITH, Phys. Rev. 81, 378 [1951].

⁵ S. J. GLASS u. M. J. KLEIN, Phys. Rev. 109, 288 [1958].



die Umkehr aller magnetischen Momente und liefert für den thermodynamischen Mittelwert jeder Magnetisierungskomponente Null. Daran ändert sich auch nichts mehr, wenn man nach dem Grenzübergang $H \rightarrow 0$ das Volumen des betrachteten Körpers gegen unendlich gehen läßt. Wenn man dagegen umgekehrt erst das Volumen gegen unendlich gehen läßt und dann $H \rightarrow 0$, erhält man für ein Raumgitter, d. h. für einen in jeder Raumrichtung unendlich ausgedehnten Körper nach Bloch ein von Null verschiedenes Resultat.

Dieser Unterschied rührt physikalisch von den Richtungsschwankungen des Vektors des magnetischen Momentes her. Da in der theoretischen Berechnung die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die magnetische Wechselwirkung vernachlässigt werden, also auch die von der Körperform, der Kristallenergie und den Spannungen herrührenden Anisotropien, verhält sich unter den Voraussetzungen der Theorie jeder endliche Körper bei genügend kleinen Feldern superparamagnetisch. Im Limes $H \rightarrow 0$ nimmt der Vektor des magnetischen Momentes daher jede Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit an, so daß der Mittelwert jeder Komponente des magnetischen Momentes verschwindet. Ob auch der Betrag des magnetischen Momentes bei diesem Grenzübergang gegen Null geht, ist anscheinend bisher nicht untersucht worden. Im folgenden wird gezeigt werden, daß das nicht der Fall ist.

Vom Experiment her gesehen ist die theoretische Berechnung deshalb sehr unrealistisch. In Wirklichkeit ist stets eine Anisotropie vorhanden. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes sind zwar dann immer noch zwei Zustände mit entgegengesetzt gerichteten Magnetisierungsvektoren, aber sonst gleichen Verteilungen der Spinrichtungen energetisch gleichwertig, aber wenn die Magnetisierung in der Nähe einer Vorzugsrichtung liegt, geht sie bei genügend großen Körpern praktisch niemals in den entgegengesetzt magnetisierten Zustand über, weil die Energie der Zwischenlagen sich um hohe Vielfache von kT von derjenigen der Vorzugslage unterscheidet. Die Anisotropien unterdrücken also die superparamagnetischen Richtungsschwankungen und verhindern, daß während endlicher Untersuchungszeiten zwei durch Umkehr der Magnetisierungsvektoren auseinander hervorgehende Zustände gleich häufig auftreten. Wenn also die Theorie dieselbe Größe liefern soll, die man im Experiment erhält, muß man den Einfluß der superparamagnetischen Richtungs-

schwankungen eliminieren. Beim Raumgitter geschieht das gerade dadurch, daß man erst den Grenzübergang zu unendlich großem Volumen vollzieht und dann denjenigen gegen $H=0$. Denn wenn V sehr groß wird, genügt ein beliebig kleines Magnetfeld, um den Vektor des magnetischen Momentes praktisch vollständig in die Feldrichtung auszurichten. Es ist daher zu vermuten, daß die mittlere Komponente des magnetischen Momentes in Feldrichtung für genügend großes Volumen gleich dem mittleren Betrag des magnetischen Momentes wird, so daß man bei dem Grenzübergang erst $V \rightarrow \infty$ und dann $H \rightarrow 0$ den physikalisch allein interessierenden Betrag der Magnetisierung erhält. Im folgenden soll gezeigt werden, daß das nur zutrifft, wenn man bei dem Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ die Abmessungen in allen Raumrichtungen gegen unendlich gehen läßt, jedoch nicht ganz, wenn man an einer Schicht gegebener Dicke nur die Fläche gegen unendlich gehen läßt. Die Divergenzen bei der Berechnung der Magnetisierung dünner Schichten rühren also daher, daß der Einfluß der superparamagnetischen Richtungsschwankungen der Magnetisierung bei der üblichen Art der Durchführung des Grenzüberganges nicht vollständig ausgeschaltet wird.

I. Der Betrag der Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen

Wenn man nach Bloch die Energie der tiefsten Zustände als Summe über die Beiträge der einzelnen Spinwellen schreibt und die Spinwellen nach der Bose-Statistik superponiert, erhält man für die mittlere Komponente \bar{m} des magnetischen Momentes in Feldrichtung für einen Körper mit N lokalisierten Elektronen mit dem Moment μ bei tiefen Temperaturen

$$\bar{m} = N \mu \left(1 - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{f}} \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon(\mathbf{f})}{kT} + \frac{2\mu H}{kT} \right] - 1} \right). \quad (1)$$

Darin bedeutet $\varepsilon(\mathbf{f})$ die Energie einer Spinwelle mit dem Wellenvektor \mathbf{f} im Feld $H=0$. Für kleine $|\mathbf{f}|$ ist $\varepsilon(\mathbf{f}) = C \mathbf{f}^2$. Der Proportionalitätsfaktor C ist bis auf einen vom Gittertypus abhängigen Proportionalitätsfaktor gleich dem Austauschintegral J mal dem Quadrat der Gitterkonstanten a . Die Summe ist über alle möglichen \mathbf{f} -Vektoren zu erstrecken, deren Werte von Form und Größe des betrachteten Körpers abhängen. Die Summe beginnt auf jeden

Fall mit $\mathbf{f} = 0$, also $\varepsilon(\mathbf{f}) = 0$. Bei dem ersten Summanden mit $\mathbf{f} \neq 0$ liegt $|\mathbf{f}|$ in der Größenordnung der reziproken, größten linearen Ausdehnung L des Körpers. Die Energie der tiefsten Spinwelle mit $\mathbf{f} \neq 0$ beträgt also größenordnungsmäßig $J a^2/L^2$. Im Limes $H \rightarrow 0$ wird der erste Summand mit $\mathbf{f} = 0$ unendlich. Das bedeutet, daß die mittlere Zahl n_0 der Magnonen mit $\mathbf{f} = 0$ über alle Grenzen steigt. Da in Wirklichkeit die Summe aller Magnonen $\leq N$ bleiben muß und bei der Ableitung von (1) alle $n_i \ll N$ vorausgesetzt wurden, wird also (1) für sehr kleine H ungültig. Obwohl die ε -Werte bei großem L einen gegen kT sehr kleinen Abstand haben, darf man die Summe für kleines H nicht durch ein Integral ersetzen, denn für $2\mu H \ll J a^2/L^2$ ist der erste Summand mit $\mathbf{f} = 0$ in (1) viel größer als alle anderen. Das Integral über den \mathbf{f} -Raum ist in diesem Fall eine so schlechte Annäherung an die Summe, daß es im Limes $H \rightarrow 0$ für ein Raumgitter sogar endlich bleibt, während die Summe, welche durch das Integral approximiert werden soll, bei jedem endlichen Körper für $H \rightarrow 0$ gegen unendlich geht. Aus der Tatsache, daß das Integral beim Raumgitter für $H \rightarrow 0$ konvergent bleibt, beim Flächengitter und der linearen Kette aber nicht, darf man deshalb nicht schließen, daß nur Raumgitter ferromagnetisch sein könnten.

Es soll nun gezeigt werden, daß die Divergenz von (1) für $H \rightarrow 0$ an den Richtungsschwankungen des Vektors des magnetischen Momentes liegt. Dazu beachte man, daß der Operator zur Erzeugung eines Magnons mit $\mathbf{f} = 0$ identisch ist mit dem Operator, der die Komponente des gesamten Spinnmomentes des Körpers in Feldrichtung um \hbar vermindert unter Konstanzhaltung des Betrages des gesamten Spindrehimpulses und der Erwartungswerte aller Winkel zwischen zwei Spins. Eine Vermehrung von n_0 bei festen Werten aller anderen n_i ist also gleichwertig einem Herumdrehen aller Spins um ein und denselben Winkel. Der Umstand, daß der Summand n_0 zu $\mathbf{f} = 0$ in (1) bei sehr kleinem H sehr groß wird, bedeutet also nur, daß die Abweichungen zwischen Feld- und Momentenrichtung groß werden.

Der Einfluß dieser Richtungsschwankungen auf die Komponente des magnetischen Momentes in Feldrichtung kann nun aber leicht erfaßt werden. Für einen Körper mit dem Betrag m_s seines magnetischen Momentes beträgt für sehr große Werte seiner Drehimpulsquantenzahl j die mittlere Kompo-

nente \bar{m} des Momentes in Feldrichtung

$$\bar{m} = m_s \left(\cotgh \frac{m_s H}{k T} - \frac{k T}{m_s H} \right). \quad (2)$$

Diese klassische LANGEVIN-Formel ist eine gute Annäherung an die quantentheoretische Formel, solange $j \gg 1$ und $m_s H/j k T \ll 1$. Da m_s in der Größenordnung $N \mu$ liegen wird und j in der Größenordnung von N , ist die zweite Bedingung gleichbedeutend mit $\mu H/k T \ll 1$. Für großes N kann selbst bei Feldern, die diese Bedingung erfüllen, $m_s H/k T \gg 1$ sein, und dann folgt aus (2)

$$\bar{m} = m_s - k T/H. \quad (3)$$

Dasselbe Ergebnis folgt aber auch aus (1) für die gleichen Bedingungen. Wenn $\mu H/k T \ll 1$, aber $N \mu H/k T \gg 1$ ist, folgt

$$n_0 = \frac{1}{\exp\{2\mu H/k T\} - 1} = \frac{k T}{2\mu H} \ll N. \quad (4)$$

Dann ist man also noch im Gültigkeitsbereich der Formel (1). Da J bis auf Faktoren der Größenordnung 1 gleich $k T_c$ ist (T_c = CURIE-Temperatur), ist für Flächengitter und Raumgitter die Bedingung $N \mu H \gg k T$ für Temperaturen weit unterhalb T_c verträglich mit $\mu H \ll J a^2/L^2$, so daß man in (1) bei allen Summanden mit $\mathbf{f} \neq 0$ im Nenner $2\mu H$ gegen $\varepsilon(\mathbf{f})$ vernachlässigen kann. Dann lautet (1)

$$\bar{m} = N \mu \left(1 - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{f} \neq 0} \frac{1}{\exp\{\varepsilon(\mathbf{f})/k T\} - 1} \right) - \frac{k T}{H}. \quad (5)$$

Beim Vergleich mit (3) folgt daraus

$$m_s = N \mu \left(1 - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{f} \neq 0} \frac{1}{\exp\{\varepsilon(\mathbf{f})/k T\} - 1} \right). \quad (6)$$

Bevor wir dieses Ergebnis diskutieren, wollen wir es auf einem zweiten Wege nochmals ableiten ohne Benutzung der LANGEVIN-Formel (2), indem wir direkt den Betrag des magnetischen Momentes im Feld Null statistisch berechnen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Spinwellenzahlen n_i nicht beliebig groß werden können. In dem Zustand, in welchem alle $n_i = 0$ sind, ist die Komponente des gesamten Spindrehimpulses in Feldrichtung gleich $\frac{1}{2} N \hbar$ und der Betrag des Spindrehimpulses $\sqrt{j(j+1)} \hbar$ mit $j = \frac{1}{2} N$. Die Erzeugung jeder Spinwelle mit $\mathbf{f} \neq 0$ vermindert die Quantenzahl j des Spinbetrages um 1. Also gilt allgemein

$$j = \frac{N}{2} - \sum_{i=1}^N n_i.$$

Die Erzeugung einer Spinwelle mit $\mathbf{f} = 0$ verändert

j nicht, sondern vermindert nur die Komponente des gesamten Spindrehimpulses in Feldrichtung um \hbar . Im Feld $H=0$ ist aber die Energie von n_0 unabhängig. Aus einem Zustand mit der Spinbetragsquantenzahl j kann man in diesem Falle durch Herumdrehen aller Spins bzw. Hinzufügen von Spinwellen mit $\mathbf{f}=0$ insgesamt $(2j+1)$ verschiedene Zustände mit gleicher Energie herstellen. Der Begrenzung der Werte von n_0 kann man also Rechnung tragen, indem man in der Zustandssumme die Summation über n_0 durch eine Multiplikation des Terms zu einer gegebenen Folge der Werte n_1, n_2, \dots mit $(2j+1)$ ersetzt. Bei allen anderen n_i kann man bei der Berechnung der Zustandssumme bei tiefen Temperaturen als obere Grenze ohne Fehler unendlich setzen, weil bei ihnen wegen $\varepsilon(\mathbf{f}_i) \neq 0$ der Faktor $\exp\{-n_i \varepsilon(\mathbf{f}_i)/kT\}$ die Summanden mit großem n_i unterdrückt. In dem Temperaturbereich, in dem die ungestörte Superposition der Spinwellen eine gute Näherung darstellt, lautet also die Zustandssumme für $H=0$

$$Z = \sum_{\substack{n_i=0 \\ (i \geq 1)}}^{\infty} (2j+1) e^{-E/kT} \quad \text{mit} \quad E = \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon(\mathbf{f}_i). \quad (8)$$

Die Berücksichtigung des Höchstwertes $(2j+1)$ der möglichen Werte von n_0 genügt also bereits, um statt des für $H=0$ divergierenden Ausdruckes von BLOCH ein konvergentes Ergebnis zu erhalten.

Für den Mittelwert von j ergibt sich daraus

$$\bar{j} = \frac{1}{Z} \sum_{n_i} j(2j+1) e^{-E/kT}. \quad (9)$$

Da die Formel nur für tiefe Temperaturen gilt, bei denen \bar{j} in der Größenordnung von $\frac{1}{2}N$ liegt, ist \bar{j} mit dem Mittelwert von $\sqrt{j(j+1)}$ identisch. $2\mu\bar{j}$ ist daher der mittlere Betrag des magnetischen Momentes.

Zur Auswertung von (9) berechnet man zunächst

$$\sum_{\substack{n_i=0 \\ (i \geq 1)}}^{\infty} e^{-E/kT} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{1 - \exp(-\varepsilon(\mathbf{f}_i)/kT)}. \quad (10)$$

Die Summe $\sum n_i e^{-E/kT}$ ergibt sich daraus durch Differentiation nach $\varepsilon(\mathbf{f}_i)$ bei festgehaltenen anderen ε -Werten und Multiplikation mit $(-kT)$. Durch wiederholte Anwendung dieses Tricks ergibt sich schließlich aus (8) und (9)

$$j = \frac{N}{2} \left\{ 1 - \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \bar{n}_i + \frac{4}{N(N+1)} \frac{\sum_{i=1}^N \bar{n}_i (\bar{n}_i + 1)}{1 - \frac{2}{N+1} \sum_{i=1}^N \bar{n}_i} \right\}. \quad (11)$$

Dabei wurde zur Abkürzung

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\{\varepsilon(\mathbf{f}_i)/kT\} - 1} \quad (12)$$

gesetzt. Da die Voraussetzungen der Ableitung nur für tiefe Temperaturen gelten, bei denen $\bar{n}_i \ll N$ ist, kann man den dritten Summanden in der Klammer von (11), der von der Größenordnung $(\bar{n}_i/N)^2$ ist, als klein gegen die anderen streichen. Damit ergibt sich für den Betrag $2\mu\bar{j}$ des magnetischen Momentes wieder die Formel (6).

Dieses Ergebnis besagt: Man erhält den mittleren Betrag des magnetischen Momentes für $H=0$ oder so kleine Felder, daß $\mu H \ll J a^2/L^2$ ist, indem man in der BLOCHschen Formel (1) für die mittlere Komponente des magnetischen Momentes in Feldrichtung den im Limes $H \rightarrow 0$ divergierenden Summanden zu $\mathbf{f}=0$ streicht. Dadurch eliminiert man aus der theoretischen Rechnung den Einfluß der superparamagnetischen Richtungsschwankungen des magnetischen Momentes in sehr kleinen Feldern, welcher im Experiment wegen des Vorhandenseins der Anisotropien ebenfalls ausgeschaltet ist. Die Streichung dieses Summanden haben auch schon KLEIN und SMITH vorgenommen, ohne jedoch die physikalische Bedeutung dieses Vorgehens herauszustellen.

Nach (6) erhält man ferner für den Betrag des magnetischen Momentes jedes endlichen Körpers im Limes $T \rightarrow 0$ den Wert $N\mu$, auch für das Flächengitter und die lineare Kette. Das bedeutet aber noch nicht, daß auch das Flächengitter und die lineare Kette ferromagnetisch sind. Denn es kann sein, daß die Magnetisierung, also im wesentlichen der Quotient $m_s/N\mu$, für große Flächengitter mit wachsender Temperatur um so rascher gegen null geht, je größer das betrachtete Flächenstück ist, so daß man für makroskopische Probekörper außer bei extrem tiefen Temperaturen keine Magnetisierung beobachtet. Das soll im nächsten Abschnitt untersucht werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die Schlußweise von BLOCH nicht völlig einwandfrei ist. BLOCH ersetzt nämlich die Summen über die möglichen \mathbf{f} -Vektoren durch Integrale im \mathbf{f} -Raum. Das ist nur zulässig, wenn diejenigen \mathbf{f} -Vektoren, bei denen $\varepsilon(\mathbf{f})$ vergleichbar mit $2\mu H$ ist, dem Betrage nach schon groß gegen $1/L$ sind, so daß die relative Änderung von $\varepsilon(\mathbf{f}) + 2\mu H$ von einem möglichen \mathbf{f} -Wert zum nächsten sehr klein ist. Bei $H=0$ ist das bei den kleinsten \mathbf{f} -Werten niemals der Fall. Die Zahl der \mathbf{f} -Vektoren in einem festen kleinen Inter-

vall von $|\mathbf{f}|$ ist beim Raumgitter proportional $|\mathbf{f}|^2$, beim Flächengitter proportional $|\mathbf{f}|$. Da $\overline{n_i}$ für $H=0$ und kleine $|k|$ proportional $1/|\mathbf{f}|^2$ ist, bleibt im Raumgitter das Produkt aus $\overline{n_i}$ und Dichte der \mathbf{f} -Vektoren im Limes $|\mathbf{f}| \rightarrow 0$ endlich. Durch den Übergang zum Integral wird daher im Raumgitter der Beitrag des Summanden mit $|\mathbf{f}| = 0$ praktisch unterdrückt, so daß das Integral den richtigen Wert des Betrages des magnetischen Momentes liefert. Beim Flächengitter dagegen steigt dieses Produkt im Limes $|\mathbf{f}| \rightarrow 0$ so stark gegen unendlich, daß das Integral divergiert. In diesem Fall bleibt es unklar, ob das Integral nur die superparamagnetischen Richtungsschwankungen der Magnetisierung unvollständig eliminiert oder ob diese Divergenz andere Ursachen hat.

II. Der Betrag der Sättigungsmagnetisierung für das quadratische Flächengitter

Zur weiteren Klärung der obigen Frage berechnen wir (6) weiter für ein quadratisches Flächengitter mit der Gitterkonstante a , in welchem das Austauschintegral J nur für nächste Nachbarn von null verschieden ist. Dann gilt

$$\varepsilon(\mathbf{f}) = 2J(2 - \cos a k_x - \cos a k_y). \quad (13)$$

Wegen $N = L^2/a^2$ erhält man damit

$$\frac{m_s}{N\mu} = 1 - \frac{\Theta}{2\pi^2} S_1 - \frac{\Theta^2}{2\pi^2} S_2 - \frac{\Theta^3}{2\pi^3} S_3 - \dots \quad (17)$$

$$\text{mit} \quad S_1 = \sum_{n_x, n_y} \frac{\alpha^2}{e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1}, \quad S_2 = \sum_{n_x, n_y} \frac{\alpha^2}{12} \frac{e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)}}{(e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1)^2} \alpha^4(n_x^4 + n_y^4), \quad (18a, b)$$

$$S_3 = \sum_{n_x, n_y} \alpha^2 \left\{ \frac{e^{2\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)}}{(e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1)^3} \frac{\alpha^8(n_x^4 + n_y^4)^2}{144} - \frac{e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)}}{(e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1)^2} \left(\frac{\alpha^6(n_x^6 + n_y^6)}{360} + \frac{\alpha^8(n_x^4 + n_y^4)^2}{288} \right) \right\}. \quad (18c)$$

Die Summe ist über alle n_x und n_y zu erstrecken mit Ausnahme $n_x = n_y = 0$. Die in Wirklichkeit vorhandene obere Grenze für n_x und n_y spielt bei großem L keine Rolle. Denn wenn $L/a \approx 10^7$ ist (entsprechend $L = 1$ cm) und $0,5 T_c > T > 10^{-3} T_c$, ist α größenordnungsmäßig 10^{-4} bis 10^{-6} . αn_x und αn_y werden also schon wesentlich größer als 1, lange bevor n_x und n_y vergleichbar mit $N \approx 10^{14}$ sind. Die Summanden in S_2 und S_3 sind bei $n_x = n_y = 0$ regulär. Für $\alpha \ll 1$ kann man daher diese Summen ohne wesentliche Fehler durch Integrale ersetzen und die Bedingung $n_x^2 + n_y^2 \neq 0$ außer Betracht lassen. Der dadurch bedingte Fehler hat die Größenordnung α^2 . Mit den Integrationsvariablen $\alpha n_x = x$, $\alpha n_y = y$ erhält man

$$S_2 = \frac{1}{12} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{x^2 + y^2}}{(e^{x^2 + y^2} - 1)^2} (x^4 + y^4) dx dy = \frac{\pi^3}{48} \quad (19)$$

$$\text{und} \quad S_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{e^{2(x^2 + y^2)}}{(e^{x^2 + y^2} - 1)^3} \frac{(x^4 + y^4)^2}{144} - \frac{e^{x^2 + y^2}}{(e^{x^2 + y^2} - 1)^2} \left(\frac{x^6 + y^6}{360} + \frac{(x^4 + y^4)^2}{288} \right) \right\} dx dy = \frac{5\pi}{128} \zeta(3). \quad (20)$$

Da es bei großen Flächen auf die Randbedingungen an den Kanten nicht ankommt, fordern wir Periodizität mit der großen Länge L in x - und y -Richtung, setzen also

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad (n_x, n_y \text{ ganz}). \quad (14)$$

Wir entwickeln die Summe nach Potenzen von kT/J und berücksichtigen alle Terme bis zum 3. Glied. Nach DYSON⁶ machen sich die Wechselwirkungen zwischen den Spinwellen erst beim nächsten Glied bemerkbar. Mit den Abkürzungen

$$kT/J = \Theta \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{J}{kT}} \frac{2\pi a}{L} = \alpha \quad (15)$$

erhält man aus (13)

$$\frac{\varepsilon(\mathbf{f})}{kT} = \alpha^2(n_x^2 + n_y^2) - \frac{\Theta}{12} \alpha^4(n_x^4 + n_y^4) + \frac{\Theta^2}{360} \alpha^6(n_x^6 + n_y^6) - \dots \quad (16)$$

Bei der Summation über n_x und n_y werden in (6) die Summanden klein, sobald $\alpha \sqrt{n_x^2 + n_y^2}$ groß gegen 1 wird. Solange also $\Theta \ll 1$ ist, sind der zweite und dritte Summand in (16) bei den zur Summe wesentlich beitragenden Summanden kleine Korrekturen.

⁶ F. J. DYSON, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 [1956].

S_1 erfordert eine sorgfältigere Berechnung, weil dort die ersten Summanden nahezu gleich $1/(n_x^2 + n_y^2)$ sind und sich von Summand zu Summand sehr rasch ändern. Ein Ersetzen der Summe durch ein Integral würde selbst bei beliebig kleinem α einen merklichen Fehler bedingen. Deshalb wurde die Summe bis zu einer gewissen Grenze $n_x^2 + n_y^2 = \varrho^2$ gliedweise summiert und erst von da an durch ein Integral approximiert:

$$S_1 = \sum_{n_x^2 + n_y^2 \leq \varrho^2} \frac{\alpha^2}{e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1} + \int \int_{x^2 + y^2 = \alpha^2 \varrho^2}^{\infty} \frac{dx dy}{e^{x^2 + y^2} - 1}. \quad (21)$$

Selbst wenn ϱ in der Größenordnung 100 liegt, ist $\alpha \varrho$ noch sehr klein, so daß man das Integral folgendermaßen weiter entwickeln kann:

$$\int \int_{x^2 + y^2 = \alpha^2 \varrho^2}^{\infty} \frac{dx dy}{e^{x^2 + y^2} - 1} = \pi \int_{z = \alpha^2 \varrho^2}^{\infty} \frac{dz}{e^z - 1} = -\pi \ln(1 - e^{-\alpha^2 \varrho^2}) = -2\pi \ln \alpha \varrho + \frac{\pi}{2} \alpha^2 \varrho^2 - \frac{\pi}{24} \alpha^4 \varrho^4 + \dots \quad (22)$$

In der Summe kann man jeden Summanden in eine Potenzreihe nach α^2 entwickeln. Bei den höheren Entwicklungskoeffizienten außer dem ersten kann die Summe durch eine Integration ersetzt werden und liefert

$$\sum_{n_x^2 + n_y^2 \leq \varrho^2} \frac{\alpha^2}{e^{\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)} - 1} = \sum_{n_x^2 + n_y^2 \leq \varrho^2} \frac{1}{n_x^2 + n_y^2} - \frac{\alpha^2}{2} (\pi \varrho^2 - 1) + \frac{\pi}{24} \alpha^4 \varrho^4 - \dots \quad (23)$$

Die Größe $(\pi \varrho^2 - 1)$ bedeutet die Zahl der Summanden. Sie ist gleich der Fläche des Kreises mit dem Radius ϱ minus 1 (weil der Summand $n_x = n_y = 0$ auszulassen ist). Das ist keine ganze Zahl. Bei der Ausführung der Summation über $1/(n_x^2 + n_y^2)$ ist darum zu beachten, daß am Rande des Summationsgebietes einige Summanden sozusagen teilweise zu berücksichtigen sind, indem zu der Summe über alle Summanden mit $n_x^2 + n_y^2 \leq \varrho^2$ als Korrektur noch $1/\varrho^2$ mal der Differenz aus $(\pi \varrho^2 - 1)$ und der Zahl der Summanden hinzugefügt wird. Beim Einsetzen von (22) und (23) in (21) heben sich alle höheren Potenzen von ϱ fort. Die numerische Berechnung der Summe für $\varrho = 10$ und $\varrho = 13$ lieferte, bis auf $1 \cdot 10^{-3}$ genau, dasselbe Ergebnis, nämlich

$$S_1 = \left\{ \sum_{n_x^2 + n_y^2 \leq \varrho^2} \frac{1}{n_x^2 + n_y^2} - 2\pi \ln \varrho \right\} - 2\pi \ln \alpha + \frac{\alpha^2}{2} = 2,584 - 2\pi \ln \alpha + \frac{\alpha^2}{2} \dots \quad (24)$$

Insgesamt erhält man bei Vernachlässigung aller Glieder proportional α^2 für das quadratische Flächengitter

$$\frac{m_s}{N\mu} = 1 - \frac{\Theta}{2\pi} \ln \Theta - \frac{\Theta}{\pi} \ln \frac{L}{a} + 0,454_1 \Theta - 0,0327 \Theta^2 - 0,0075 \Theta^3 - \dots \quad (25)$$

Für extrem kleine Θ ist hiernach $m_s/N\mu > 1$. Für diesen Temperaturbereich gilt diese Formel aber nicht, weil bei ihrer Ableitung

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\Theta}} \frac{2\pi a}{L} \ll 1$$

vorausgesetzt wurde. Aus demselben Grunde ist es gegenstandslos, daß diese Formel im Limes $T \rightarrow 0$ (also außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches) ebenso wie die entsprechende Formel von KLEIN und SMITH für eine dünne Schicht den NERNSTschen Wärmesatz verletzen würde.

Das wichtigste, in (25) enthaltene Resultat ist der Umstand, daß auch noch der Betrag des magnetischen Momentes m_s dividiert durch $N\mu$ von der Größe L der Probe abhängig ist, so daß man für sehr große L nicht mehr im Gültigkeitsbereich

$1 - m_s/N\mu \ll 1$ dieser Formel bleibt. Dieselbe Divergenz tritt bei der entsprechenden Rechnung für dünne Schichten, ja sogar für Schichten beliebig groß, aber endlichen Dicke auf, denn dabei treten außer den beim Flächengitter allein vorkommenden Summanden mit $k_z = 0$ nur noch weitere Summen mit $k_z \neq 0$ hinzu, welche aber alle von L unabhängig sind. Hier sind die Verhältnisse aber so durchsichtig, daß man ihre physikalische Bedeutung klar erkennen kann. Daraus folgt nicht, daß das quadratische Flächengitter nicht ferromagnetisch sei, denn bei tiefen, aber durchaus nicht extrem niedrigen Temperaturen ist der von L abhängige Summand auch noch für makroskopische Flächenstücke klein. Für $\Theta = 0,05$ und $L/a \approx 10^7$ (entsprechend $L \approx 1$ cm) ist $(\Theta/\pi) \ln(L/a) \approx 0,25$ und wächst bei Zunahme

von L um einen Faktor 10 nur um etwa 0,04. Erst bei Flächenstücken mit der Ausdehnung von Kilometern würde man den Gültigkeitsbereich von (25) eindeutig überschreiten. Wenn man für das Austauschintegral einen Wert wie bei Eisen voraussetzt, würde die angenommene Temperatur die Größenordnung von 50°K haben. Bei tieferen Temperaturen wäre der Einfluß der L -Abhängigkeit noch geringer. Unter den beim Experiment vorliegenden Bedingungen würde man also eine Substanz mit einem solchen Verhalten sicherlich als ferromagnetisch bezeichnen. Das soll im nächsten Abschnitt noch genauer begründet werden durch den Nachweis, daß die in (25) enthaltene schwache Abhängigkeit von der Probengröße vollends verschwindet, sobald nur eine schwache Anisotropie vorhanden ist.

Man beachte, daß die praktisch ganz unwesentliche logarithmische Divergenz für $L \rightarrow \infty$ neben den superparamagnetischen Richtungsschwankungen zu der Divergenz des Blochschen Resultates für das Flächengitter beigetragen hat. Denn wenn man in (1) die Summe durch ein Integral ersetzt, macht man effektiv in der Formel für $\bar{m}/N\mu$ den Grenzübergang $L \rightarrow \infty$.

Tatsächlich divergiert dabei im Falle $H=0$ nicht nur die Formel für $\bar{m}/N\mu$, sondern auch diejenige für $m_s/N\mu$. Praktisch besagt das aber nichts, weil es für $m_s/N\mu$ bei tiefen Temperaturen erst bei ungewöhnlich großen Flächenstücken eine Rolle spielt. Ferner ist zu beachten, daß die erhaltene Größenabhängigkeit von $m_s/N\mu$ nicht auf einem Randeinfluß beruht. Die durch (14) eingeführte Periodizität bedeutet eigentlich, daß wir ein quadratisches Flächenstück mit den Zusammenhangsverhältnissen eines Torus betrachtet haben. Die Geraden $x=L$ und $x=0$ sind als identisch anzusehen. Der betrachtete Körper hat also keinen Rand. Vielmehr hat jedes Atom die gleiche Nachbarschaft.

Die Ursache für die Abhängigkeit der Größe $m_s/N\mu$ von L tritt deutlicher hervor, wenn wir die entsprechende Größe für ein quadratisches Teilstück des Gitters mit der Kantenlänge l und der Atomzahl $p=l^2/a^2$ abschätzen. Eine Spinwelle, deren Wellenlänge groß gegen l ist, bewirkt in einem solchen Teilstück nur eine Richtungsänderung aller Spins und fast keine Änderung der Winkel zwischen ihnen, ändert also den Betrag des gesamten Spinmomentes nicht. Eine Spinwelle, deren Wellenlänge klein gegen l ist, vermindert den Betrag der Magnetisierung in jedem Teilstück der Größe l^2 um den gleichen

Wert. Da die Änderung in der ganzen Probe 2μ ist, beträgt die Änderung in dem betrachteten Teilstück $2\mu l^2/L^2 = 2\mu p/N$. Wenn man zur Abschätzung so rechnet, als ob alle Spinwellen mit $|\mathbf{k}| < 2\pi/l$ keinen Einfluß auf den Betrag des magnetischen Momentes haben und alle mit $|\mathbf{k}| > 2\pi/l$ denselben Einfluß wie diejenigen mit großem $|\mathbf{k}|$, erhält man für den Betrag des magnetischen Momentes m_s' des betrachteten Teilstückes

$$m_s' = p\mu - 2\mu \frac{p}{N} \sum_{|\mathbf{k}| > 2\pi/l} \bar{n}_i. \quad (26)$$

Wenn nun l noch groß gegen die Gitterkonstante, aber klein gegen L ist, kann man die Summe durch ein Integral approximieren und erhält für $H=0$ und kleine Θ in erster Näherung

$$\frac{m_s'}{p\mu} = 1 - \frac{2}{N} \sum_{|\mathbf{k}| > 2\pi/l} \frac{1}{\exp\left(\frac{J a^2}{k T} |\mathbf{k}|^2\right) - 1} \quad (27)$$

$$= 1 - \frac{\Theta}{2\pi^2} \int_{x^2+y^2=4\pi^2 a^2/l^2}^{\infty} \int \frac{dx dy}{e^{x^2+y^2}-1} \quad (28)$$

$$= 1 + \frac{\Theta}{2\pi} \ln(1 - e^{-4\pi^2 a^2/l^2 \Theta}).$$

Ist $4\pi^2 a^2/l^2 \Theta \ll 1$, so erhält man also, analog zu dem Beginn der Reihe in (25)

$$\frac{m_s'}{p\mu} = 1 - \frac{\Theta}{2\pi} \ln \Theta - \frac{\Theta}{\pi} \ln \frac{l}{a} + 0,58 \Theta - \dots \quad (29)$$

Das unterscheidet sich von (25) im wesentlichen nur dadurch, daß L durch l ersetzt wurde. $m_s'/p\mu$ ist also etwas größer als $m_s/N\mu$.

Die Abhängigkeit des Betrages der Sättigungsmagnetisierung $m_s/N\mu$ von der Größe der Fläche hat also folgende Bedeutung: Wenn man die Fläche L^2 in kleine Teilstücke der Fläche l^2 zerschneiden würde, würde in jedem Stück der Betrag des magnetischen Momentes den durch (29) gegebenen Wert annehmen, aber wegen $H=0$ und Vernachlässigung aller Anisotropien jede Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Der Betrag des magnetischen Momentes aller L^2/l^2 -Stücke zusammen wäre dann für $L^2/l^2 \gg 1$ im Mittel sehr klein. Fügt man nun die Stücke zusammen, so daß die Austauschwechselwirkung über die Fugen hinweg wirksam wird, so sind die Richtungen der Vektoren der magnetischen Momente der Teilstücke nicht mehr statistisch unabhängig; sie werden aber auch nicht immer genau übereinstimmen. Deshalb ist der Betrag des magnetischen Momentes des ganzen Stückes mit der Fläche L^2 nicht genau L^2/l^2 -mal größer als derjenige der Teil-

stücke, sondern wird für genügend großes L sogar klein dagegen. Mit anderen Worten: Bei einem quadratischen Flächengitter reichen die nur zwischen Nachbarn wirkenden Austauschkräfte nicht aus, um eine Korrelation der Richtungsschwankungen des Magnetisierungsvektors in einem Teilstück des Gitters mit denjenigen eines anderen Teilstückes über beliebig große Entfernungen hinweg zu erzeugen. Es gibt also keine „long-distance-order“ im strengen Sinn. Der Abstand aber, für den diese Korrelation der Richtungen klein wird, liegt unter den vorn diskutierten Bedingungen $\Theta = 0,05$ in der Größenordnung von Metern. Im Prinzip gilt das auch für jedes Blech endlicher Dicke, weil dabei, wie erwähnt, dieselbe Divergenz auftritt, nur ist dafür diese Entfernung noch viel größer. Wenn jedoch die superparamagnetischen Richtungsänderungen des Vektors des magnetischen Momentes in den einzelnen Teilstücken durch eine Anisotropie klein gehalten werden, wird ihre Ausrichtung durch die Austauschkräfte beim Zusammenfügen der Teilstücke erleichtert. Wie HERRING und KITTEL⁷ zeigten, entsteht dann sofort eine „long-distance-order“.

III. Der Betrag des magnetischen Momentes beim Vorhandensein einer Anisotropie

Wir betrachten jetzt ein quadratisches Flächengitter, in dem für die Magnetisierungsrichtung eine einachsige Anisotropie besteht. Die Probe sei so groß, daß die Energie zum Magnetisieren in einer schweren Richtung sehr groß gegen kT ist. Ein äußeres Feld sei nicht vorhanden, wohl aber soll die Magnetisierung in der ganzen Probe in der Nähe der einen Vorzugslage liegen. Die Wirkung der Anisotropie ist dann einem Feld H_a in der Vorzugsrichtung gleichwertig. Es ist zweckmäßig, in der theoretischen Überlegung die Anisotropie durch dieses Feld zu ersetzen. Denn dadurch wird die im Prinzip bei jeder endlichen Temperatur vorhandene Möglichkeit, daß der Magnetisierungsvektor in der ganzen Probe von der einen Vorzugslage in die andere springt, im theoretischen Ansatz für das thermodynamische Gleichgewicht ausgeschaltet; bei den Messungen ist dieser Vorgang wegen der endlichen Beobachtungszeiten und der Seltenheit seines Vorkommens praktisch auch eliminiert. Dann ist die Rechnung sehr einfach. Man hat nur in (6) im

Nenner zu $\varepsilon(\mathbf{f})$ den Summanden $2\mu H_a$ hinzuzufügen. Von Gl. (13) an läuft die Rechnung im übrigen genauso wie früher. Man erhält denselben Ausdruck wie (17), nur ist in den Summenformeln (18 a) bis (18 c) in den Exponenten zu $\alpha^2(n_x^2 + n_y^2)$ überall der Summand $\gamma = 2\mu H_a/kT$ hinzuzufügen. Für Anisotropiefeldstärken von einigen Oersted und nicht extrem tiefe Temperaturen ist für makroskopische Proben $\gamma \gg \alpha^2$. Also kann man jetzt alle Summen durch Integrale ersetzen und erhält:

$$S_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx dy}{e^{x^2+y^2+\gamma}-1} = -\pi \ln(1-e^{-\gamma}) \quad (30a)$$

$$= -\pi \ln \gamma + \frac{\pi \gamma}{2} - \frac{\pi \gamma^2}{24} + \dots,$$

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{x^2+y^2+\gamma}}{(e^{x^2+y^2+\gamma}-1)^2} \frac{x^4+y^4}{12} dx dy \quad (30b)$$

$$= \frac{\pi^3}{48} + \frac{\pi \gamma}{8} \ln \gamma - \frac{\pi \gamma}{8} - \frac{\pi \gamma^2}{32} \dots,$$

$$S_3 = \frac{5\pi}{128} \left(\zeta(3) - \frac{\pi^2}{6} \gamma - \frac{\gamma^2}{2} \ln \gamma + \frac{3}{4} \gamma^2 - \dots \right). \quad (30c)$$

Da unter normalen Bedingungen $\gamma \ll 1$ ist, genügt überall die Berücksichtigung des ersten Gliedes. Damit ergibt sich:

$$\frac{m_s}{N\mu} = 1 - \frac{\Theta}{2\pi} \ln \Theta - \frac{\Theta}{2\pi} \ln \frac{J}{2\mu H_a} \quad (31)$$

$$- 0,0327 \Theta^2 - 0,0075 \Theta^3 - \dots$$

Jetzt ist $m_s/N\mu$ von der Größe der betrachteten Probe unabhängig. Dafür ist aber eine, wenn auch sehr schwache Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Größe der Anisotropie aufgetreten. Man kann sich leicht überlegen, daß man für den Quotienten $m_s'/p\mu$ für ein Teilstück der Fläche l^2 nach (26) und (27) in diesem Fall denselben Wert erhält wie nach (31), sofern nur $l^2/\alpha^2 \gg J/2\mu H_a$ ist. Das ist für $H_a \approx 10$ Oe und für ein Austauschintegral der Größenordnung wie bei Eisen für $l \gg 1000$ Å der Fall. Das bedeutet, daß für Flächenstücke, die groß gegen diese kritische Ausdehnung sind, die Sättigungsmagnetisierung von der Größe der Fläche unabhängig ist.

Damit ist meiner Ansicht nach nachgewiesen, daß das HEISENBERGSche Modell für ein quadratisches Flächengitter mit positivem Austauschintegral sich bei genügend tiefen Temperaturen ferromagnetisch verhält, wenn man nur keine ungewöhnlich großen Proben ins Auge faßt oder wenn die superpara-

⁷ C. HERRING u. CH. KITTEL, Phys. Rev. **81**, 869 [1951].

magnetischen Schwankungen der Richtung des makroskopischen Magnetisierungsvektors durch ein äußeres Feld oder eine magnetische Anisotropie unterdrückt werden. Es bedarf danach wohl kaum des Hinweises, daß dieses Resultat qualitativ für jedes Flächengitter gilt, ja sogar auch für die lineare Kette. Im letzteren Fall ist lediglich die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der Länge der Kette bzw. die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung einer unendlich langen Kette von der Stärke der Anisotropie wesentlich stärker als beim Flächengitter.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß man für das HEISENBERG'sche Modell und tiefe Temperaturen den Betrag des magnetischen Momentes im Feld null erhält, wenn man in der BLOCH'schen Formel den Summanden zur Spinwelle mit unendlich großer Wellenlänge streicht. Im Limes $T \rightarrow 0$ strebt bei positivem Austauschintegral der Betrag des magnetischen Momentes jedes endlichen Körpers gegen den größtmöglichen Wert.

2. Bei einem quadratischen Flächengitter würde

bei Abwesenheit eines Magnetfeldes und Fehlen jeder Anisotropie das magnetische Moment eines sehr großen Flächenstückes dividiert durch die Fläche sehr klein gegen den Höchstwert dieser Größe sein. Das ergibt sich aber nur deshalb, weil die Magnetisierungsrichtungen von verschiedenen, aber durchaus makroskopischen Flächenstücken gegeneinander schwanken. Für ein Stück mit einer Fläche der Größenordnung 1 cm^2 erhält man bei tiefen Temperaturen einen von Null verschiedenen Mittelwert des Betrages des Magnetisierungsvektors, welcher nur schwach von der Größe der Probe abhängt.

3. Ein Flächengitter mit einer magnetischen Anisotropie zeigt für das HEISENBERG'sche Modell einen normalen Ferromagnetismus, bei dem die Sättigungsmagnetisierung allerdings außer von der Temperatur und dem Austauschintegral noch logarithmisch von dem Verhältnis der Anisotropieenergie zum Austauschintegral abhängt. Für das quadratische Flächengitter werden die ersten Glieder der Reihenentwicklung für die spontane Magnetisierung nach steigenden Potenzen der Temperatur berechnet.

Herrn Dr. GUTZWILLER und Herrn Dr. THOMAS habe ich für zahlreiche anregende Diskussionen sehr zu danken.

Mikrowellenabsorption und innere Beweglichkeit von Methyläthern in verdünnter Lösung*

Von G. KLAGES und A. ZENTEK

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 1016—1021 [1961]; eingegangen am 7. Juli 1961)

In Erweiterung früherer Messungen bei m-Wellen wurde die Absorption einiger aromatischer Methoxy-Verbindungen in verdünnter Benzollösung im Mikrowellengebiet bestimmt, um aus der Form der Absorptionskurve jetzt Aussagen über das Relaxationsspektrum zu gewinnen. Dem BUDÓ'schen Modell einer frei drehbaren Gruppe folgend, wird als erste Näherung die Analyse mit zwei DEBYE-Termen versucht. Danach sind Methoxynaphthaline völlig, Dianisyle nahezu starr, während die Dispersionsstufe mit der kurzen Relaxationszeit, die der Gruppenbeweglichkeit zugeordnet wird, bei den übrigen Verbindungen nur 10 bis 30% der gesamten Dispersion ausmacht und lediglich bei Veratrol 76% erreicht.

In der letzten Zeit ist verschiedentlich¹⁻⁴ darauf hingewiesen worden, daß neben der Lage der Absorptionskurve über der Frequenzskala mehr noch ihre Form herangezogen werden sollte, um die dielektrischen Eigenschaften einer polaren Molekel in verdünnter Lösung zu charakterisieren. Man ge-

winnt so erste Aufschlüsse über die Struktur des Spektrums der Relaxationszeiten und kann z. B. entscheiden, ob die molekularen Dipole sich mit einer einzigen Relaxationszeit im Felde orientieren oder nicht. Speziell läßt sich damit ein Beitrag zur Frage der Drehbarkeit einer polaren Gruppe innerhalb

* Siehe auch Phys. Verhandl. 11, 157 [1960].

¹ G. KLAGES, F. HUFNAGEL u. H. KRAMER, Arch. Sci. 12, (fasc. spéc.) 14 [1959].

² H. KRAMER, Z. Naturforsch. 15 a, 66 [1960].

³ F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. 15 a, 723 [1960].

⁴ G. KLAGES u. R. LANGPAPE, Z. Naturforsch. 15 a, 964 [1960].