

Die Messung an Bleisulfat (Zeile 9) diente Vergleichszwecken. Sie stellt eine Verbindung der Ergebnisse zur Streulänge von Blei her, die aus Messungen des freien Wirkungsquerschnitts mit großer Genauigkeit berechnet worden ist<sup>15</sup>.

Die Gegenüberstellung der Meßergebnisse mit den Literaturwerten in Tab. 3 zeigt eine gute Überein-

stimmung aller Daten. Die neuen Ergebnisse haben Unsicherheiten von weniger als  $\pm 1\%$  (absolute Standardabweichung  $\pm 0,02$  fm) und sind damit mindestens zehnmal genauer als die älteren Werte. Sie sind frei von prinzipiellen Korrekturen.

Der Betriebsmannschaft des FRM danken wir für stete Hilfsbereitschaft.

- <sup>1</sup> C. G. SHULL, Phys. Rev. Letters **21**, 1585 [1968].
- <sup>2</sup> H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Angew. Phys. **14**, 738 [1962].
- <sup>3</sup> L. KOESTER, Z. Physik **182**, 328 [1965]; **198**, 187 [1967].
- <sup>4</sup> L. KOESTER u. H. UNGERER, Z. Physik **219**, 300 [1969].
- <sup>5</sup> L. KOESTER u. K. KNOPF, Z. Naturforsch. **26 a**, 391 [1971].
- <sup>6</sup> H. MAIER-LEIBNITZ u. T. SPRINGER, Ann. Rev. Nucl. Sci. **16**, 207 [1966].
- <sup>7</sup> L. KOESTER u. W. NISTLER, Phys. Rev. Letters **27**, 956 [1971].
- <sup>8</sup> W. DILG, L. KOESTER u. W. NISTLER, Physics Letters **36 B**, 208 [1971].

- <sup>9</sup> W. D. TRÜSTEDT, Z. Naturforsch. **26 a**, 400 [1971].
- <sup>10</sup> C. G. SHULL u. E. O. WOLLAN, Phys. Rev. **81**, 527 [1951].
- <sup>11</sup> G. E. BACON u. J. S. PLANT, Z. Kristallographie **126**, 460 [1968]. — G. M. BROWN u. L. A. WALKER, Acta Cryst. **20**, 220 [1966].
- <sup>12</sup> F. WANG u. D. COX, Acta Cryst. **A 26**, 377 [1970].
- <sup>13</sup> D. E. COX u. V. J. MINKIEWIEZ, Acta Cryst. **A 27**, 494 [1971].
- <sup>14</sup> LE ROY HEATON u. S. S. SIDHU, Phys. Rev. **105**, 216 [1957].
- <sup>15</sup> W. DILG u. H. VONACH, Z. Naturforsch. **26 a**, 442 [1971].

## Zur Theorie der Jordan-Nachwirkung

ARTUR HAHN

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum

(Z. Naturforsch. **27 a**, 905—916 [1972]; eingegangen am 9. November 1971)

*Theory of Thermally Activated Relaxation in Ferromagnets*

The theory of the thermally activated relaxation process in a ferromagnet, leading to the phenomenon of Jordan-type aftereffect, is reinvestigated. The analysis is based on a more general statistical approach than the concept of a macroscopic free energy as a function of a macroscopic state variable usually employed in this field. Within the simplest possible model analytical results are obtained, leading to a re-establishment of the usual concept for small systems and its break-down for systems larger than a critical size. For large systems asymptotic results are obtained differing qualitatively from those of the conventional scheme. The most important result is a temperature-independent viscosity coefficient  $S_V$ , defined by Eq. (3) of the text.

### I. Einleitung

Die vorliegende Untersuchung soll einen Beitrag liefern zur Theorie langsamer Relaxationsprozesse in ferromagnetischen Systemen, die das Verhalten beim magnetischen Kriechen im Zeitbereich von der Größenordnung Sekunden oder auch in entsprechend niederfrequenten Wechselfeldern bestimmen. Dieses als Jordan-Nachwirkung bezeichnete Verhalten hat eine umfangreiche Literatur und es sei hier auf zwei neuere Monographien zu diesem Thema<sup>1, 2</sup> und auf einen insbesondere die bisherigen theoretischen Ansätze kritisch darstellenden zusammenfassenden Aufsatz<sup>3</sup> hingewiesen. Im Vordergrund des Interesses

der vorliegenden Untersuchung steht dabei die Temperaturabhängigkeit der von NÉEL<sup>4</sup> und STREET und WOOLLEY<sup>5</sup> eingeführten Nachwirkungskonstanten.

Das Gebiet der Jordan-Nachwirkung ist physikalisch charakterisiert durch eine experimentelle Zeitskala  $\tau$ , welche die charakteristische Zeit  $\tau_0$  für dissipative Bewegungen des Spinsystems in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht um viele Zehnerpotenzen übertrifft, so daß nicht nur  $\tau/\tau_0 \gg 1$ , sondern darüber hinaus

$$\log(\tau/\tau_0) \gg 1 \quad (1)$$

näherungsweise erfüllt ist. Da  $\tau_0$  charakteristisch von der Größenordnung  $10^{-9}$  s ist, findet man, bei  $\tau$  im Bereich von Sekunden, für den natürlichen Logarithmus auf der linken Seite von (1) etwa 20.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Elementarprozeß der Relaxation in diesem extrem niederfrequenten Bereich ist die thermische Diffusion des Zustandsvektors eines endlichen Teilvolumens des kooperativ gekoppelten ferromagnetischen Systems zwischen metastabilen Zuständen, welche durch Schwellen der freien Energie getrennt sind. In dem durch (1) charakterisierten Grenzfall ist der Zusammenhang der Relaxationszeit für die Diffusion über die Schwelle mit der Schwellenhöhe  $\Delta F$  durch eine Arrhenius-Gleichung

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta F/kT} \quad (2)$$

gegeben. Die Möglichkeit einer so einfachen Beschreibung des irreversiblen Diffusionsprozesses ist eng an das Erfülltsein der Bedingung (1) geknüpft. (2) stellt nichts anderes dar als die Bilanzgleichung zweier Ströme repräsentierender Punkte im Phasenraum für ein Gleichgewichtsensemble: Des Stromes vom relativen Minimum der freien Energie zur Schwelle infolge von relativ seltenen Fluktuationen und des dissipativen Stromes von der Schwelle zum metastabilen Zustand.

Der Nutzen von Bedingung (1) für eine theoretische Beschreibung liegt gerade darin, daß man die komplexe modellabhängige Kinematik und Dynamik der Brownschen Bewegung des Systems unter dem Einfluß einer Wechselwirkung mit dem Wärmebad mit geeigneten stochastischen Eigenschaften ersetzen kann durch bloße Angabe der Größenordnung einer Relaxationszeit  $\tau_0$ . Die Größe  $\tau_0$  mag dabei durchaus mit einer Unsicherheit von z. B. zwei Größenordnungen erklärt sein, ohne daß sich für die Anwendungen relevante Aussagen der Theorie praktisch ändern, welche regelmäßig Aussagen über  $\log \tau$  darstellen.

Für die Theorie von  $\log \tau$  als Funktion der Modellparameter Temperatur, Feldstärke, Anisotropie etc. darf daher  $\tau_0$ , welches viel schwächer von den Modellparametern abhängt als  $\Delta F/kT$ , in Gl. (2) als Konstante behandelt werden. Der Fall, daß Bedingung (1) nicht erfüllt ist, ist theoretisch von BROWN<sup>6</sup> und AHARONI<sup>7</sup> für ein klassisches Modell der Relaxation der Magnetisierungsrichtung des einachsig anisotropen Eindomänen teilchens behandelt worden. Für das Folgende sei die Gültigkeit von (1) vorausgesetzt.

Einige wesentliche Ansätze und Ergebnisse der in den schon zitierten Arbeiten von Néel und Street und Woolley erstmals formulierten phänomenologischen Theorie der Jordan-Nachwirkung sind von

dem speziellen durch die magnetische Mikrostruktur bestimmten und von Material zu Material stark variierenden Mechanismus des Kriechens der Magnetisierung unabhängig und sollen im folgenden in einer für die spätere Diskussion geeigneten Form wiedergegeben werden.

Das zentrale Ergebnis ist eine logarithmische Zeitabhängigkeit der Relaxationsfunktion

$$M(t) = M_0 + c S_v(T) \log t, \quad (3)$$

d. h. der Antwort der Magnetisierung  $M(t)$  auf eine stufenförmige Feldstärkeänderung in einem mittleren Zeitbereich  $t$ .  $c$  ist hierbei die irreversible Suszeptibilität, die sinnvollerweise als Vorfaktor abgespalten wird, aus Gründen, die auch aus der folgenden Diskussion ersichtlich werden.

Die logarithmische Zeitabhängigkeit der Relaxationsfunktion ist eine direkte Konsequenz der Tatsache, daß der Logarithmus der Relaxationszeit für das Ensemble der voneinander unabhängig vorausgesetzten Elementarprozesse praktisch konstant verteilt ist in einem weiten Intervall von Relaxationszeiten um die charakteristische Zeit des Experiments. Nach Gl. (2) bedeutet das eine praktisch konstante Verteilung der Schwellenhöhen  $\Delta F$ , wobei bereits die Konstanz der Verteilung in einem Intervall sehr kleiner relativer Änderung von  $\Delta F$  genügt, da wegen (1) zu einer kleinen relativen Änderung von  $\Delta F$  eine sehr große relative Änderung von  $\tau$  gehört. Näherungsweise Konstanz der Verteilung von  $\Delta F$  in einem sehr kleinen Intervall relativer Änderung von  $\Delta F$  ist aber trivialerweise erfüllt, sobald das Spektrum der  $\Delta F$  breit ist gegen dieses Intervall – insofern ist die konstante Verteilung von  $\log \tau$  und, als ihre Konsequenz, die logarithmische Zeitabhängigkeit der Relaxationsfunktion eine direkte Folge der Größenordnungsbeziehung (1). Die logarithmische Zeitabhängigkeit der Relaxationsfunktionen wurde praktisch in allen experimentell untersuchten Fällen bestätigt.

Die in Gl. (3) auftretende Größe  $c S_v$  hat im Rahmen der allgemeinen phänomenologischen Theorie die Bedeutung des Produkts aus der mittleren irreversiblen Magnetisierungsänderung  $\Delta M$  pro Barkhausen-Sprung und der Anzahldichte, mit der  $\log \tau$  in der Umgebung der durch die Zeitskala des Experiments vorgegebenen Zeit  $\tau_{\exp}$  (konstant) verteilt ist:

$$c \cdot S_v(T) = \Delta M \left( \frac{dn}{d(\Delta F/kT)} \right)_{\Delta F/kT = \log(\tau_{\exp}/\tau_0)}. \quad (4)$$

Spezielle Modelle des Elementarprozesses der Relaxation kann man stets so formulieren, daß die Verteilung der Schwellenhöhen durch eine Verteilung eines für den Einzelprozeß definierten kritischen Feldes  $H_c$  zustande kommt, welches selbst wieder in dem engen überhaupt für das Relaxationsverhalten auf der experimentellen Zeitskala relevanten Intervall konstant verteilt ist.  $H_c$  ist dabei dasjenige äußere Feld, für welches der Barkhausen-Sprung auch ohne thermische Aktivierung auf Grund eines reinen Dissipationsprozesses stattfindet und es ist die Schwellenhöhe

$$\Delta F = \Delta F(T, H_c - H) \quad (5)$$

eine nur für  $H < H_c$  erklärte und für  $H \rightarrow H_c$  verschwindende Funktion.  $c S_v(T)$  läßt sich demnach auch darstellen als

$$c \cdot S_v(T) = \Delta M(dn/dH_c) S_v(T), \quad (6)$$

mit

$$S_v(T) = \left( \frac{\partial H_c}{\partial (\Delta F/kT)} \right)_{\Delta F/kT = \log(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)}. \quad (7)$$

Der abgespaltene Faktor  $\Delta M dn/dH_c$  ist tatsächlich ersichtlich gerade gleich der irreversiblen Suszeptibilität  $c$ , so daß die Bezeichnung der auf der rechten Seite von (6) auftretenden Größe (7) mit  $S_v(T)$  gerechtfertigt ist.

Die Beziehung (5) gestattet,  $S_v(T)$  in der Form

$$S_v(T) = - \left( \frac{\partial (\Delta F/kT)}{\partial H} \right)^{-1}_{\Delta F/kT = \log(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)} \quad (8)$$

darzustellen. Diese Form hat den Vorteil, daß zur Berechnung von  $S_v(T)$  in einem speziellen Modell die Verteilung der kritischen Felder  $H_c$  über das Ensemble der Elementarprozesse gar nicht mehr explizit berücksichtigt zu werden braucht. Vielmehr genügt es, für einen einzelnen Vertreter mit festem  $H_c$  die Abhängigkeit der Schwellenhöhe vom äußeren Feld zu untersuchen. Die Größen auf der jeweils rechten Seite der Gl. (4), (7) und (8) sind bei fester Temperatur und für den durch die experimentelle Zeitskala praktisch scharf vorgegebenen Wert von  $\Delta F/kT$  zu nehmen. Die letztere Bedingung wird durch Adjustieren des äußeren Feldes erreicht.

Im Unterschied zur Ableitung der analytischen Form (3) der Relaxationsfunktion verlangt die Berechnung der Nachwirkungskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur ein detailliertes Modell des elementaren Relaxationsprozesses, welches die Schwellenhöhe  $\Delta F$  als Funktion von  $T$  und  $H$  zu

bestimmen gestattet.  $S_v(T)$  ergibt sich dann nach (8).

Bisher diskutierte Modelle von der im folgenden Abschnitt II zu besprechenden Art liefern dabei in einem Temperaturbereich, in welchem die die magnetische Struktur bestimmenden thermodynamischen Parameter wie spontane Magnetisierung, Anisotropiekonstanten, Magnetostriktion als praktisch temperaturunabhängig betrachtet werden können, eine mit der Temperatur im engeren Sinne monoton steigende Nachwirkungskonstante

$$dS_v(T)/dt > 0. \quad (9)$$

In der folgenden Untersuchung soll gezeigt werden, daß der Gültigkeitsbereich dieser Modelle prinzipiell auf in gewissem Sinne kleine Fluktuationsvolumina beschränkt ist und daß insbesondere die monotone Temperaturabhängigkeit (9) nur in diesem Bereich zu erwarten ist.

Die Untersuchung wurde nicht zuletzt in der Hoffnung durchgeführt, daß sie einen Beitrag liefern kann zum Verständnis einiger bisher ganz unverstandener experimenteller Befunde über die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Kriechens. So fanden PFRENGER und STIERSTADT<sup>8</sup> an einer Reihe von Nickelproben eine über einen weiten Temperaturbereich praktisch konstante Nachwirkungskonstante. In anderen Fällen berichtet dieselbe Arbeitsgruppe<sup>9, 10</sup> über eine sehr komplexe Temperaturabhängigkeit von  $S_v(T)$  für Nickelproben verschiedener magnetischer Härte. LAMBECK und SCHEIBE<sup>2, 11</sup> beobachteten an dünnen Eisenschichten eine der Beziehung (9) widersprechende Temperaturabhängigkeit der thermisch aktivierten Wandwanderung.

## II. Konzept der makroskopischen freien Energie

In der vorliegenden Arbeit soll insbesondere mit Blick auf die Temperaturabhängigkeit von  $S_v(T)$  ein spezieller Aspekt aller bisher zur Beschreibung des elementaren Relaxationsprozesses konzipierten Modelle kritisch untersucht werden, welcher als das „Konzept der makroskopischen freien Energie“ bezeichnet werden kann. Dieses Konzept läßt sich ohne Bezugnahme auf ein spezielles Modell in folgender Weise beschreiben:

Es wird eine Variable  $L$  vom Charakter einer makroskopischen Zustandsgröße eingeführt. Diese kann die  $x$ -Koordinate einer Bloch-Wand sein<sup>4, 12</sup>, der Winkel einer makroskopischen Magnetisierungs-

richtung zu einer Anisotropieachse<sup>6, 7, 13</sup> oder im Falle einer detaillierteren Beschreibung der Mikrostruktur z. B. eine Koordinate, welche die Durchbiegung einer Bloch-Wand zwischen Haftstellen beschreibt<sup>14</sup>. Sodann wird die Existenz einer freien Energie als Funktion von  $L$  postuliert, welche mit der thermodynamischen freien Energie des korrespondierenden makroskopischen Systems identifiziert wird<sup>15</sup>. In diesem Sinne wird das Teilvolumen der Probe, in welchem die zur Überwindung der Schwelle führende Fluktuation stattfindet, als bereits sehr groß behandelt.

Die Endlichkeit des Teilvolumens wird berücksichtigt durch einen Faktor Volumen, welcher dem extensiven Charakter der makroskopischen freien Energie Rechnung trägt. An Stelle des Volumens selbst benutzten wir für die folgende Diskussion die Zahl  $N$  der Gitterplätze des relevanten Teilvolumens, so daß die freie Energie geschrieben werden kann als

$$F(T, L, H) = N f(T, L, H). \quad (10)$$

Hierin bedeutet nun  $f(T, L, H)$  eine freie Energiedichte.

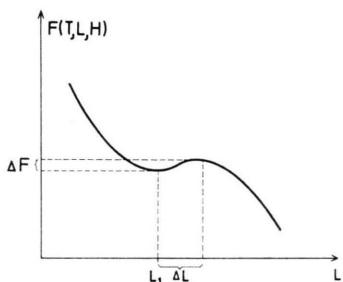


Abb. 1. Zu dem im Text behandelten Konzept einer makroskopischen freien Energie in der Umgebung des metastabilen Zustandes.

Bei geeignet gewählter äußerer Feldstärke, welche, wie durch die Bezeichnung angedeutet, als Parameter in die Form von  $f(T, L, H)$  eingeht<sup>16</sup>, hat  $f(T, L, H)$  und damit  $F(T, L, H)$  als Funktion von  $L$  bei fester Temperatur  $T$  und Feldstärke betrachtet, ein flaches relatives Minimum bei einem Wert  $L = L_1$ . Dieses ist in Abb. 1 angedeutet. Auch die Tiefe des Minimums wird durch das äußere Feld festgelegt und kann durch Adjustieren dieses Feldes auf die für Beobachtbarkeit der Überwindung der Schwelle in experimentellen Zeiten erforderliche Größe  $\Delta F = k T \log(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)$  gebracht werden.  $\Delta F$  ist in Abb. 1 angedeutet, desgleichen der Bereich  $\Delta L$

der makroskopischen Variablen  $L$ , der zur Schwelle gehört. Die Nachwirkungskonstante ist dann nach (8) bestimmt durch die Variation der Schwellenhöhe mit dem äußeren Feld.

Das so beschriebene allgemeine Schema eines Modells der Nachwirkungskonstanten enthält eine Inkonsistenz. Diese besteht darin, daß einerseits an das für die Fluktuation relevante Volumen die Forderung einer gewissen Größe gestellt werden muß, damit das Konzept der thermodynamischen freien Energie als Funktion der Variablen  $L$  – im einfachsten Falle z. B. die Benutzung einer makroskopischen Anisotropieenergie – einen Sinn hat. Andererseits schrumpft, wenn man im theoretischen Modell diese Forderung durch ein möglichst großes  $N$  erfüllt, wegen der Normierung (10) und weil  $\Delta F$  durch die experimentelle Zeitskala praktisch scharf vorgegeben ist, das zur Schwelle gehörige Intervall  $\Delta L$  immer stärker zusammen und  $L$  verliert damit den Charakter einer makroskopischen Zustandsvariablen. Auf der Hand liegende Beispiele sind wieder Drehprozeß und Wandverschiebung: Je größer das Volumen ist, in welchem die Drehung der Magnetisierungsrichtung erfolgt, um so dichter liegen, bei vorgegebener Schwellenhöhe und dieser Bedingung angepaßtem äußerem Feld, der metastabile Zustand und das Maximum der freien Energie auf der Winkelskala beieinander. Ähnliches gilt, wenn  $\Delta L$  die Verschiebung einer Wandposition bedeutet, für deren Abhängigkeit von der Wandfläche.

Ersichtlich hat aber das Konzept einer makroskopischen freien Energie als Funktion von  $L$  nur Sinn, wenn man sich für die Variation der freien Energie auf einer makroskopischen Skala  $L$  interessiert. Die konzeptionelle Schwierigkeit besteht, etwas präziser ausgedrückt, darin, daß es nicht möglich ist, die Benutzung einer thermodynamischen freien Energie durch einen idealisierenden Grenzübergang  $N \rightarrow \infty$  zu rechtfertigen, da die Physik des Problems durch eine absolut vorgegebene Schwellenhöhe  $\Delta F$  charakterisiert ist und nicht durch eine feste Energiedichte  $\Delta F/N$ .

Tatsächlich ist die Grundlage des skizzierten klassischen Modells, die seine Rechtfertigung in gewissen Grenzen erlaubt, eine Einteilung der Zustandsänderungen des ferromagnetischen Systems in solche von primärem und sekundärem Charakter, wobei die ersten, die die Größe der spontanen Magnetisierung betreffen und mit Energien von der Größenordnung des Austauschintegrals  $J$  pro Spin ver-

knüpft sind, für den thermisch aktivierte Relaxationsprozeß gar nicht relevant sind. Die Beschreibung der thermisch aktivierten Relaxation metastabiler Zustände beschränkt sich damit auf Prozesse, bei denen nur sekundäre Energien wie Anisotropie- und magnetostatische Energien angeregt werden. Seien diese Energien durch eine Größenordnung  $K$  charakterisiert, so erlaubt die Größenordnungsbeziehung

$$J \gg K \quad (11)$$

einen Bereich von Systemgrößen, für welche im Sinne der oben durchgeführten Diskussion  $\Delta L$  hinreichend groß ist, um die klassische Beschreibung zu rechtfertigen. Für sehr große Systeme jedoch bricht die Beschreibung zusammen, da  $\Delta L$  in einen Größenordnungsbereich kommt, in dem thermodynamische Fluktuationen des Betrages der spontanen Magnetisierung und nicht nur die Fluktuation eines einzelnen makroskopischen Parameters wie Magnetisierungsrichtung oder Bloch-Wandposition für die Diffusion des Zustandsvektors des ferromagnetisch verkoppelten Spinsystems aus dem metastabilen Zustand heraus von Bedeutung sind. Die Bedingung eines in diesem Sinne großen Systems wird am Ende des folgenden Abschnitts für ein spezielles Modell präzisiert.

### III. Das einachsig anisotrope endliche Spingitter

Im folgenden soll für den Spezialfall des einachsig anisotropen ferromagnetischen Eindomänen teilchens im achsenparallelen und der Magnetisierung entgegengerichteten äußeren Feld ein verallgemeinertes Modell der thermisch aktivierten Relaxation vorgeschlagen und diskutiert werden. Als Parameter  $L$ , welcher den Zustand des Systems oder dessen Verteilung eine Gesamtheit solcher Systeme beschreibt, bietet sich die Magnetisierungskomponente in Feldrichtung an. Das Modell kann durch Benutzung der Spinwellennäherung und eines einfachen Modell-Hamilton-Operators zur Beschreibung der Anisotropie so stark simplifiziert werden, daß darauf verzichtet werden kann, ab ovo die Existenz einer extensiven makroskopischen freien Energie als Funktion von  $L$  zu fordern. Vielmehr ist es möglich, eine freie Energie für das endliche System zu definieren und zu untersuchen, in welchem Variationsbereich der Modellparameter ein Ersatz dieser Größe durch die thermodynamische freie Energie gerechtfertigt werden kann.

Um einem möglichen Mißverständnis vorzubeugen, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Untersuchung des im folgenden genauer definierten einfachen Modells als eine exemplarische Untersuchung des in Abschnitt II angesprochenen allgemeinen konzeptionellen Problems zu verstehen ist und nicht etwa den Eindruck erwecken sollte, das anisotrope Eindomänen teilchen sei im Vergleich mit anderen Modellen, etwa demjenigen der Bloch-Wandverschiebung, besonders gut zur Beschreibung der Jordan-Nachwirkung in einem aktuellen Material geeignet. Das ist sogar sicher nicht der Fall bei den meisten massiven Ferromagneticis. Dagegen ist die allgemeine Problematik der Verwendung einer extensiven makroskopischen freien Energie allen Modellen gemeinsam. Die am speziellen Modell gewonnenen Erkenntnisse können daher wahrscheinlich durch entsprechend vorsichtige Interpretation verallgemeinert werden, wobei den Parametern abgedrehte Bedeutung zuzuschreiben ist. Dieses Verfahren ist um so erfolgversprechender, als die gewonnenen Aussagen von sehr allgemeiner Natur sind und in ihnen nur zwei Parameter  $J$  und  $K_0$  auftreten mit der Bedeutung charakteristischer atomarer Energien für die isotrope Austauschwechselwirkung einerseits und „sekundärer“ magnetischer Energiebeiträge andererseits – im Modell ist  $K_0$  eine Kristallanisotropieenergie. De facto geht  $K_0$  nicht einmal selbst in die wesentlichen Ergebnisse, z. B. Gl. (49), ein, sondern nur die Aussage, daß  $K_0$  klein ist gegen  $J$ .

Das klassische Konzept der Behandlung des Eindomänen teilchens besteht in der Vernachlässigung der Fluktuationen des Magnetisierungsbetrages und Berücksichtigung nur der Fluktuationen der Magnetisierungsrichtung. Es wurde zuerst von NÉEL<sup>13</sup>, später von Brown in den schon zitierten Arbeiten ausführlich diskutiert.

Wir benutzen zur Beschreibung der gegenüber dem Néel-Brown'schen klassischen Modell in der skizzierten Weise verallgemeinerten Situation den Modell-Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\mu H \hat{L} + N K_0 \left[ 1 - \left( \frac{N_s - \hat{L}}{N_s} \right)^2 \right] + \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (12)$$

Hier stellt der letzte Term den isotropen Anteil der Austauschwechselwirkung in Spinwellennäherung dar.  $\hat{n}_{\mathbf{k}}$  ist der Operator der Magnonenanzahl zum Wellenvektor  $\mathbf{k}$ . Das diskrete Energiespektrum  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  des endlichen Kristalls hängt von Gittertyp und Typ der Begrenzungsflächen ab. Da Einzelheiten für die

geplante Diskussion unerheblich sind, benutzen wir für das Folgende als repräsentativ das besonders einfache Spektrum

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = J s (a \mathbf{k})^2 = \pi^2 N^{-2/3} J s \mathbf{x}^2; \quad \mathbf{k} = \pi N^{-1/3} a^{-1} \mathbf{x}, \quad (13)$$

wie es für einen einfach kubischen Würfel von DÖRING<sup>17</sup> im Heisenberg-Modell mit nächster Nachbarwechselwirkung berechnet wurde.  $a$  ist dabei die Gitterkonstante,  $J$  das Austauschintegral,  $s$  der atomare Spin,  $N$  die Zahl der Gitterplätze des Würfels und  $\mathbf{x}$  durchläuft positiv-ganzzahlige Vektoren. Die Anregungsenergie des langwelligsten Spinwellenmodus mit von 0 verschiedenem Wellenvektor, welche in folgenden Abschätzungen eine Rolle spielt, sei mit

$$\varepsilon_{100} = \pi^2 J s N^{-2/3} \quad (14)$$

bezeichnet. Mit

$$\hat{L} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \quad (15)$$

ist die Zahl der Linksspins bezeichnet. Die Annahme des Dispersionsgesetzes (13) beschränkt die Anwendbarkeit des Modells auf große Spinwellenlängen, die Vernachlässigung kinematischer Wechselwirkung auf eine kleine relative Magnonenzahl  $L/N$ . Das bedeutet nicht nur Beschränkung auf Temperaturen klein gegen die Curie-Temperatur, sondern auch auf eine Lage der Energieschwelle bei kleinen Magnonenzahlen. Der Term  $-\mu H \hat{L}$  in (12) beschreibt die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld  $H$ .  $\mu$  ist das Bohrsche Magneton.

Der verbleibende Term

$$N K_0 \left[ 1 - \left( \frac{N s - \hat{L}}{N s} \right)^2 \right] = \mu H_{co} \hat{L} - \frac{K_0}{N s^2} \hat{L}^2 \quad (16)$$

mit  $\mu H_{co} = 2 K_0 / s$ , (17)

wobei  $s$  den atomaren Spin bedeutet, stellt einen Ansatz zur Beschreibung der einachsigen Anisotropie dar, dem die Philosophie einer Molekularfeldnäherung eines realistischeren mikroskopischen Anisotropie-Hamilton-Operators, etwa vom Ein-Ionen-Typ, zugrunde liegt, nämlich: Vernachlässigung aller Nichtdiagonalelemente zwischen verschiedenen Vielmagnonenzuständen und Ersatz der Diagonalelemente durch einen von der Magnetisierungskomponente in Feldrichtung abhängigen Mittelwert. Bei Wahl der Form (16) für diesen Ansatz hat dann  $K_0$  die Bedeutung der auf ein Atom normierten Anisotropiekonstanten für  $T = 0$  in der klassischen phäno-

menologischen Formel  $K_0(1 - \cos^2 \vartheta) + 0(\cos^4 \vartheta)$  für die Beschreibung einachsiger Anisotropie. (16) stellt eine Entwicklung der Molekularfeldnäherung nach Potenzen der Magnonenzahl bis zu quadratischen Gliedern dar.

Die freie Energie in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\beta^{-1} = k T \quad (18)$$

und Magnonenzahl  $L$  ergibt sich im Modell zu

$$F(T, L, H) = \mu(H_{co} - H) L - (K/N s^2) L^2 + F_B(T, L). \quad (19)$$

$F_B(T, L)$  ist dabei die freie Energie des endlichen Systems freier Bosonen mit dem Energiespektrum (13) und fest vorgegebener Teilchenzahl  $L$ , definiert mit Hilfe des Projektionsoperators  $P_L$  auf den Unterraum vorgegebener Gesamtagnonenzahl  $L$  durch

$$\exp[-\beta F_B(T, L)] = \text{sp} \{ P_L \exp[-\beta \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}] \}. \quad (20)$$

Der thermodynamische Limes der durch (20) für das endliche System definierten freien Energie, im folgenden kurz als „thermodynamische freie Energie“ bezeichnet,

$$f_B(T, l) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ L/N \rightarrow l}} \{N^{-1} F_B(T, L)\} \quad (21)$$

des freien Bose-Gases ist wohlbekannt<sup>18</sup>. Insbesondere ist  $f_B(T, l)$  unabhängig von  $l$  für das kondensierte System, d. h. für  $l$  oberhalb der kritischen Dichte

$$l_c = \zeta(3/2) (4 \pi \beta J s)^{-3/2}. \quad (22)$$

$\zeta(3/2) = 2,61 \dots$  ist die Riemannsche  $\zeta$ -Funktion zum Argument  $3/2$ . In „magnetischer Sprache“ ist

$$\sigma = (s - l_c)/s \quad (23)$$

die relative spontane Magnetisierung in Spinwellennäherung.

Für  $l < l_c$  ist  $f_B(T, l)$  bei fester Temperatur eine monoton fallende und nach unten konvexe Funktion von  $l$ , von welcher uns für das folgende die Entwicklung für kleine Werte von  $(l_c - l)/l_c$  interessiert. Für diese liefern aus der Theorie des idealen Bose-Gases bekannte Standardverfahren<sup>19</sup>

$$f_B(T, l) - f_B(T, l_c) = (16 \pi^2/3) \beta^{-1} (\beta J s)^3 (l_c - l)^3. \quad (24)$$

Die durch (20) definierte freie Energie des endlichen Systems freier Bosonen ist eine für alle  $L$  im

engeren Sinne monoton abnehmende Funktion von  $L$ . Sie kann unter gewissen Voraussetzungen und in beschränkten Variationsbereichen von  $L$ , wie an anderer Stelle<sup>20</sup> gezeigt wird, durch

$$F_B(T, L) = N f_B(T, L/N) \quad (25)$$

approximiert werden, und zwar für  $L$  in zwei Bereichen, im folgenden mit I und II bezeichnet, oberhalb und unterhalb von  $N l_c$  und weit genug von dieser Zahl entfernt. Die für die Anwendung auf das vorliegende Problem wichtigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Unter der schwachen und im folgenden stets als erfüllt vorausgesetzten Bedingung

$$\beta \varepsilon_{100} \ll 1, \quad (26)$$

die wegen (14) äquivalent ist mit

$$N^{1/3} \gg \pi(\beta J s)^{1/2}, \quad (27)$$

stellt (25) eine gute Näherung dar für

$$|L - N l_c| \gg \delta L \quad (28)$$

mit

$$\delta L = (\beta \varepsilon_{100})^{-1} = \pi^{-2}(\beta J s)^{-1} N^{2/3}. \quad (29)$$

Das hier eingeführte  $\delta L$  hat eine einfache anschauliche Bedeutung: Wegen (26) ist

$$\delta L = (\beta \varepsilon_{100})^{-1} \cong (e^{\beta \varepsilon_{100}} - 1)^{-1} \quad (30)$$

praktisch gleich der Gleichgewichtsmagnonenanzahl im niedrigerenergetischsten von  $\mathbf{k} = 0$  verschiedenen (100)-Spinwellenzustand bei nicht vorgegebener Magnonenanzahl (verschwindendem chemischem Potential).

Abbildung 2 zeigt schematisch die Bereiche I und II, in welchen die freie Energie praktisch durch die thermodynamische freie Energie gegeben ist, und als untere Kurve den Verlauf von  $F_B(T, L)$  mit  $L$  in reduzierten Einheiten. Für die im folgenden interessierenden  $L$ -Werte ist dabei, sofern sie im Bereich II liegen, stets

$$l_c - L/N \ll l_c, \quad (31)$$

so daß in diesem Bereich die thermodynamische freie Energie durch die kubische Parabel (24) gegeben ist.

Das Modell ist in geschlossener analytischer Form elementar lösbar und insbesondere die Nachwirkungskonstante nach (8) berechenbar, wenn die Parameter und insbesondere die Systemgröße  $N$  solche Werte haben, daß die Schwelle der freien Energie entweder praktisch ganz im Bereich I oder

ganz im Bereich II liegt. Beide Fälle treten auf. Wir diskutieren zunächst den ersten.

Die  $L$ -Unabhängigkeit von  $f_B$  und damit  $F_B$  im Bereich I resultiert aus der Kondensation der Magnonen in den  $\mathbf{k} = 0$ -Spinwellenzustand. Nur dessen Population ändert sich bei Variation der Magnonenzahl. Tritt die Schwelle in diesem Bereich auf, so bedeutet dies, daß nur die Anregung der Spinwelle  $\mathbf{k} = 0$  für die Überwindung der Schwelle relevant ist, das heißt aber: homogene Drehprozesse der Gesamtmagnetisierung. Fluktuationen der Besetzungszahlen der  $\mathbf{k} \neq 0$ -Moden, d. h. Fluktuationen des Magnetisierungsbetrages, spielen in diesem Fall keine Rolle für die Überwindung der Schwelle. Dies ist gerade die Voraussetzung des klassischen Modells von Néel und Brown und die vorliegende Analyse gibt die Möglichkeit, dessen Gültigkeitsgrenzen zu bestimmen.

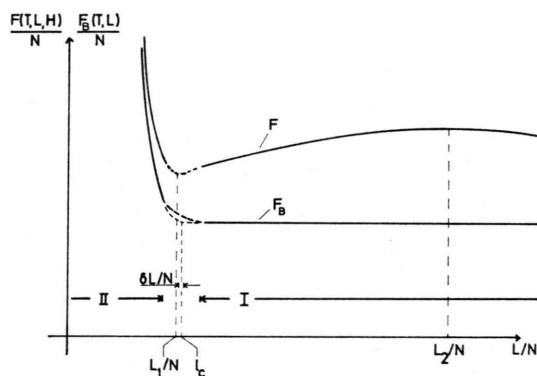


Abb. 2. Bereiche I und II, in denen die freie Energie des endlichen Systems durch die thermodynamische freie Energie approximiert werden kann. Verlauf der freien Energie in dem durch Formel (45) bzw. (55) des Textes gegebenen Grenzfall  $N \ll N_c$ . Für  $N \gg N_c$  hat die Schwelle im reduzierten Maßstab der Abbildung eine viel geringere Höhe und tritt im Bereich II auf.

Abbildung 2 zeigt als obere Kurve den prinzipiellen Verlauf von  $F(T, L, H)$  in diesem Falle. Im Bereich I ist der Beitrag  $F_B(T, L)$  zu  $F(T, L, H)$  in (19) eine  $L$ -unabhängige, im folgenden mit  $A$  bezeichnete Konstante, so daß in diesem Bereich gilt:

$$F(T, L, H) = A + \mu(H_{co} - H)L - (K_0/N s^2)L^2. \quad (32)$$

Es seien  $L_1$  und  $L_2$ , wie in Abb. 2 angedeutet, die Werte von  $L$ , für welche  $F(T, L, H)$  das Minimum bzw. das Maximum annimmt. Für den Fall, daß  $L_2$  die Bedingung (28) erfüllt

$$L_2 - N l_c \gg \delta L \quad (33)$$

und außerdem

$$L_2 - N l_c \gg |N l_c - L_1| \quad (34)$$

gilt, ist  $F(T, L, H)$  fast im ganzen Bereich des Anstiegs durch (32) gegeben. Weil  $L_1$  im Sinne von (34) dicht bei  $N l_c$  liegt, kann dann

$$\Delta F = F(T, L_2, H) - F(T, L_1, H) \quad (35)$$

approximiert werden durch die Differenz der rechten Seite von (32) für  $L=L_2$  und  $L=N l_c$ , welche sich unter Benutzung von (17) und (23) darstellen lässt als

$$\Delta F = \mu (H_c' - H) (L_2 - N l_c) - (K_0/N s^2) (L_2 - N l_c)^2 \quad (36)$$

$$\text{mit } \mu H_c' = 2 K_0 \sigma / s \quad (37)$$

oder auch als

$$\Delta F = -\mu H (L_2 - N l_c) + N K \left\{ 1 - \left( \frac{N s - L_2}{N s \sigma} \right)^2 \right\} \quad (38)$$

$$\text{mit } K = K_0 \sigma^2. \quad (39)$$

Die letzte Form<sup>21</sup> zeigt besonders deutlich die Äquivalenz mit dem klassischen Modell: die geschweifte Klammer auf der rechten Seite von (38) entspricht ersichtlich der klassischen Größe  $(1 - \cos^2 \vartheta)$ .

Die Berechnung der Nachwirkungskonstanten in diesem Modell nach Gl. (8) ist elementar. Man hat zu beachten, daß der Wert der äußeren Feldstärke  $H$  durch den durch die experimentelle Zeitskala fest vorgegebenen Wert von  $\beta \Delta F$  in dem bereits erläuterten Sinne festgelegt ist. In den Ergebnissen eliminiert man daher praktischerweise  $H$  mit Hilfe von  $\beta \Delta F$ . Man erhält dann

$$S_v(T) = \mu^{-1} (K_0^{1/2} / s) (\Delta F / k T)^{-1/2} N^{-1/2} (k T)^{1/2}. \quad (40)$$

Die Nachwirkungskonstante variiert demnach mit der Temperatur wie  $T^{1/2}$  und damit ist (9) erfüllt.

Wir notieren ferner noch, daß das Maximum auftritt bei

$$L_2 - N l_c = K_0^{-1/2} s (\beta \Delta F)^{1/2} N^{1/2} \beta^{-1/2}. \quad (41)$$

(41) gestattet, die durch (33) und (34) gegebenen Gültigkeitsgrenzen der Entwicklung in Form von Bedingungen für die Modellparameter zu gewinnen, worin das Hauptziel der Untersuchung dieses Falles besteht.

Wir schreiben (33) zunächst in der Form

$$(L_2 - N l_c) \beta \varepsilon_{100} \gg 1, \quad (42)$$

welche eine sehr anschauliche Diskussion dieser Bedingung erlaubt. Da  $L_2 - N l_c$  gemäß (41) propor-

tional  $N^{1/2}$ , die Energie  $\varepsilon_{100}$  der langwelligen Spinwelle dagegen proportional  $N^{-2/3}$  variiert, stellt (42) eine Kleinheitsforderung für  $N$  dar, welche durch Einsetzen von (41) und (14) die Form

$$N^{1/3} \ll \pi^4 (\Delta F / k T) (J s / k T) (J s^3 / K_0) \quad (43)$$

annimmt.

Der physikalische Grund für das Versagen des klassischen Modells für ein sehr großes System liegt auf der Hand und ist aus der Größenordnungsbedingung (42) direkt ablesbar: Damit die thermisch aktivierte Relaxation praktisch ausschließlich über die Anregung des ( $\mathbf{k} = 0$ )-Spinwellenmodus erfolgt, müssen die ( $\mathbf{k} \neq 0$ )-Moden so hohe Austauschenergie haben, daß vergleichbar hohe Population dieser Spinwellenzustände infolge eines kleinen Boltzmann-Faktors außerordentlich viel unwahrscheinlicher ist als die des Zustandes mit  $\mathbf{k} = 0$ . Da jedoch mit wachsender Systemgröße die langwelligsten Spinwellen immer niederenergetischer werden, ist diese Bedingung schließlich nicht mehr erfüllt, und zwar, wie erst die im vorstehenden durchgeführte genauere Diskussion ergeben hat, deshalb, weil diese Abnahme der langwelligen Spinwellenenergien mit der Systemgröße schneller erfolgt als die Zunahme der zur Überwindung einer fest vorgegebenen Schwellenhöhe gehörenden Magnonenanzahl  $L_2 - N l_c$ . Die Koordinate  $L_2/N$  des Maximums von  $F(T, L, H)$  nimmt auf der reduzierten Skala der Abb. 2 mit steigendem  $N$  proportional  $N^{-1/2}$  ab, so daß die Schwelle schließlich nicht mehr im Bereich I auftritt. Dieses Wandern der Schwelle in Abb. 2 nach links mit steigender Systemgröße ist gerade bedingt durch die Vorschrift eines fest vorgegebenen Wertes von  $\Delta F$  und einer entsprechenden Abnahme der Schwellenhöhe  $\Delta F/N$  auf der Ordinatenskala der Abbildung. Insofern exemplifiziert und präzisiert die in diesem Abschnitt durchgeführte Analyse den in Abschnitt II dargestellten allgemeinen Sachverhalt an einem speziellen Modell.

Die zweite Bedingung (34) für die Gültigkeit des klassischen Modells ist schwächer als die bereits diskutierte (33) oder ihr äquivalent und kann daher unberücksichtigt bleiben, falls  $|N l_c - L_1|$  von kleinerer oder gleicher Größenordnung ist wie  $\delta L$ . Ist das dagegen nicht der Fall, vielmehr

$$N l_c - L_1 \gg \delta L, \quad (44)$$

so bedeutet das, daß  $L_1$  im Bereich II auftritt, in welchem  $F(T, L, H)$  wieder durch einen einfachen

analytischen Ausdruck gegeben ist. Dies gestattet,  $L_1$  explizit als Funktion der Modellparameter durch Extremieren von  $F(\beta, L, H)$  zu bestimmen und die Bedingung (34) in Form einer Bedingung für die Modellparameter zu schreiben. Die einfache, hier nicht durchgeführte Rechnung führt auf

$$N^{1/3} \ll 4\pi^{4/3}(\Delta F/kT)^{1/3}(Js/kT)(Js^3/K_0). \quad (45)$$

Da  $\Delta F/kT$ , wie in der Einleitung diskutiert, charakteristisch etwa gleich 20 ist, ist diese Bedingung etwa um den numerischen Faktor 40 schärfer als (43), und stellt daher in jedem Falle eine hinreichende Bedingung für den hier diskutierten Grenzfall dar. Die Gültigkeit des klassischen Modells ist durch (45) auf in gewissem Sinne kleine  $N$  beschränkt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß wegen der für konventionelle Ferromagnetika stets erfüllten Größenordnungsbeziehung (11)

$$J \gg K_0 \quad (46)$$

die Bedingungen (45) und (27) miteinander verträglich sind.

Interessanterweise gibt es für asymptotisch große  $N$  einen zweiten Bereich, in dem das hier betrachtete Modell einfache analytische Lösungen aufweist. Dieser Bereich ist dadurch charakterisiert, daß die Fluktuationen der Besetzungszahlen einer großen Zahl niederenergetischer Spinwellenzustände für die Entfernung des Systems aus dem metastabilen Zustand verantwortlich sind und die Fluktuation der Besetzungszahl eines einzelnen Zustandes, z. B. auch des ( $\mathbf{k} = 0$ )-Modus, völlig vernachlässigbar ist. Die Schwelle tritt, bei entsprechend der Bedingung einer vorgegebenen Schwellenhöhe angepaßtem äußerem Feld, in diesem Falle im Bereich II von Abb. 2 auf. Man erhält in diesem Fall durch Kombination der Gln. (19), (24), (25), (37) und (23)

$$\begin{aligned} F(T, L, H) = & \mu(H_c' - H)(L - Nl_c) \\ & - (K_0/Ns^2)(L - Nl_c)^2 \\ & - (16\mu^2/3)\beta^{-1}N^{-2}(\beta Js)^3(L - Nl_c)^3. \end{aligned} \quad (47)$$

Die Diskussion dieser kubischen Parabel für ein äußeres Feld  $H$ , welches zu einem vorgeschriebenen Wert der Schwellenhöhe  $\Delta F$  führt, und die Berechnung der Nachwirkungskonstanten  $S_v(T)$  nach Gl. (8) ist elementar. Man findet, daß die Extremwerte der freien Energie bei Magnonenzahlen

$$\begin{aligned} L_{1,2} - Nl_c = & (N/16\pi^2)(\beta Js)^{-2}(K_0/s^3J) \\ & \cdot [-1 \mp 4 \cdot 3^{1/3}\pi^{4/3}(\beta Js)(Js^3/K_0)(\beta \Delta F)^{1/3}N^{-1/3}] \end{aligned} \quad (48)$$

auftreten. Für die Nachwirkungskonstante erhält man

$$S_v(T) = (2\pi)(3\pi)^{-1/3}\mu^{-1}(\Delta F/kT)^{-1/3}JsN^{-2/3}, \quad (49)$$

also im Gegensatz zur der allgemeinen Eigenschaft (9) der klassischen Modelle einen temperaturunabhängigen Wert. Die Bedingung dafür, daß das Intervall  $(L_1, L_2)$  in den Bereich II fällt und damit die Rechtfertigung für die Approximation (47) der freien Energie in diesem Intervall kann durch Einsetzen von (48) in (28) explizit formuliert werden. Prüft man zunächst das Erfülltsein dieser Bedingung für die Intervallmitte durch Einsetzen von

$$L = (L_1 + L_2)/2 = Nl_c - (N/16\pi^2)(\beta Js)^{-2}(K_0/s^3J) \quad (50)$$

und des Ausdrucks (29) für  $\delta L$  in (28), so wird man nach Umordnung der Faktoren auf

$$N^{1/3} \gg 16(Js^3/K_0)(Js/kT) \quad (51)$$

geführt. Die Größenordnungsbeziehung (28) ist mindestens dann auch für das ganze Intervall erfüllt, wenn

$$(L_2 - L_1)/2 \ll Nl_c - (L_2 + L_1)/2 \quad (52)$$

gilt. Setzt man in diese Bedingung  $L_1$  und  $L_2$  aus (48) ein, so ergibt sich mit

$$N^{1/3} \gg 4 \cdot 3^{1/3} \cdot \pi^{4/3}(\Delta F/kT)^{1/3}(Js^3/K_0)(Js/kT) \quad (53)$$

eine Bedingung, die wegen  $\Delta F/kT \cong 20$  nur unwesentlich, nämlich um einen Zahlenfaktor von etwa 5, schärfer ist als (51).

Die rechten Seiten der Größenordnungsbeziehungen (53) und (45) stimmen bis auf einen unwichtigen Zahlenfaktor  $3^{1/3}$  überein. Unter Beachtung von  $\Delta F/kT \cong 20$  und Einführung der kritischen Linearabmessung

$$N_c^{1/3} = 50(Js^3/K_0)(Js/kT) \quad (54)$$

lässt sich daher (45) in der Form

$$N^{1/3} \ll N_c^{1/3} \quad (55)$$

und (53) als

$$N^{1/3} \gg N_c^{1/3} \quad (56)$$

darstellen.

#### IV. Zusammenfassung und Diskussion

Die im vorausgehenden Abschnitt durchgeführte Untersuchung hat ergeben, daß das Nachwirkungs-

verhalten eines stark idealisierten Modellsystems für den Elementarprozeß der Jordan-Nachwirkung von der Systemgröße abhängt. Asymptotische Ergebnisse in geschlossener Form konnten gewonnen werden für Systeme, die entweder klein oder aber groß gegen die durch (54) gegebene kritische Linearabmessung sind, während im Übergangsgebiet keine einfachen Lösungen existieren. Das Auftreten einer solchen kritischen Systemgröße ist ein bisher nicht bekannter Aspekt der Theorie der Nachwirkung. Für in diesem Sinne kleine Systeme konnte die übliche Vorstellung bestätigt werden, daß die thermische Aktivierung über eine Anregung sekundärer Energien erfolgt und Fluktuationen des Magnetisierungsbetrages, d. h. mit der Anregung von Austauschenergie verbundene Fluktuationsprozesse, keine Rolle spielen, da sie mit zu hohen Energien verbunden sind. Die für diesen Grenzfall an die Linearabmessung des Systems zu stellende Kleinheitsforderung (55) ist durchaus verträglich mit der Bedingung, daß  $kT$  groß ist gegen den energetischen Abstand der Spinwellenanregungen — das System also bezüglich des Betrages der spontanen Magnetisierung bereits als makroskopisch betrachtet werden kann. Wie bereits im Zusammenhang mit (46) diskutiert, ist die Ursache für diese Verträglichkeit die Tatsache, daß das Austauschintegral groß ist gegen die sekundären Energien charakterisierenden Parameter, im vorliegenden Falle  $K_0$ . Die Nachwirkungskonstante ist in diesem Teilchengrößenbereich bei temperaturunabhängigen makroskopischen Parametern, wie spontane Magnetisierung und Anisotropiekonstanten, eine monoton steigende Funktion der Temperatur; für das spezielle Modell variiert  $S_v$  proportional  $T^{1/2}$ .

Im Grenzfall eines asymptotisch großen Systems dagegen findet man eine temperaturunabhängige Nachwirkungskonstante. Auch und gerade im Zusammenhang mit der Diskussion noch teilweise unverstandener experimenteller Ergebnisse, von denen einige in der Einleitung angedeutet wurden, ist es eine Frage von großem Interesse, ob dieses Verhalten modellspezifisch ist oder ob es eine allgemeine asymptotische Eigenschaft der thermisch aktivierten Relaxation in ferromagnetischen Systemen darstellt, welche durch gute Homogenität in räumlich sehr ausgedehnten Bereichen charakterisiert sind. Es gibt Argumente, welche eine solche allgemeine Gültigkeit des hier für das spezielle Modell gefundenen Ergebnisses erwarten lassen. Da die Frage an anderer

Stelle ausführlicher erörtert werden soll, seien diese Argumente hier in verkürzter Form dargestellt:

Zunächst erscheint die Beteiligung einer großen Zahl niederenergetischer elementarer Anregungsmoden am Relaxationsprozeß, d. h. Fluktuationen des Magnetisierungsbetrages, für das Modellsystem nicht spezifisch, sondern eine allgemeine bei einem hinreichend großen System zu erwartende Folge der Tatsache zu sein, daß das Spektrum der langwelligen Anregungen der Austauschenergie sehr dicht wird.

Untersucht man nun weiterhin, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Nachwirkungskonstanten im Modell bestimmt ist, und wie insbesondere die Temperaturabhängigkeit für das große System zustande kommt, so findet man folgendes:

Ist, wie im vorliegenden Fall durch Gl. (47), die freie Energie als Funktion der Komponente  $L$  des magnetischen Moments in Feldrichtung gegeben durch

$$F = \text{const} + \mu(H_c - H)L - BL^2 - CL^3, \quad (57)$$

mit positivem Koeffizienten  $C$ , so wird die durch (8) definierte Nachwirkungskonstante gleich

$$S_v = 2^{-1/3} \mu^{-1} (kT)^{2/3} C^{1/3} (\Delta F/kT)^{1/2}. \quad (58)$$

Ihre Temperaturabhängigkeit ist daher durch den Faktor  $T^{2/3} C^{1/3}$  gegeben. Für das diskutierte Modell ist nach Gl. (47)

$$C = (16\pi^2/3) N^{-2} (J s)^3 (kT)^{-2} \quad (59)$$

proportional  $T^{-2}$ . Daraus folgt die Temperaturunabhängigkeit von  $S_v$ .

Der Ansatz (57) mit allgemeinen Koeffizienten  $H_c$ ,  $B$ ,  $C$  scheint nun für die Beschreibung der freien Energie als Funktion des magnetischen Gesamt-moments in Feldrichtung in der Umgebung der Schwelle viel allgemeiner und unabhängig von der speziellen gerade vorliegenden magnetischen Struktur im Sinne der ersten Terme einer Reihenentwicklung für den Bereich der Schwelle begründbar, und zwar gerade für eine räumlich ausgedehnte Struktur, bei welcher die Variation des Moments im Bereich der Schwelle klein ist gegen das Moment der Gesamtstruktur. Die Koeffizienten  $H_c$  und  $B$  haben dann eine andere (und gegebenenfalls sehr komplexe) Bedeutung als die entsprechenden Koeffizienten in Gl. (47), jedoch hängt die Nachwirkungskonstante nur von  $C$  ab.

Das Argument, welches zu einer Verallgemeinerung des Ergebnisses für  $S_v$  führt, lautet nun, daß  $C$

unabhängig von der speziellen magnetischen Struktur für das asymptotisch große System allein durch die – nur vom Systemvolumen und Konstante  $J$  der isotropen Austauschwechselwirkung abhängige – Zustandsdichte des Spinwellenspektrums und damit in allen Fällen durch (59) gegeben ist. Um dieses Argument voll verständlich zu machen, ist die Beobachtung von Interesse, daß Beiträge sekundärer Energien zum  $L^3$ -Term in (47) oder (57) von der Größenordnung  $N \cdot K \cdot (L/N)^3$  sein sollten, wenn  $K$  die Größenordnung der sekundären Energie (Anisotropie etc.) pro Atom charakterisiert. Der Beitrag zu  $C$  ist damit von der Größenordnung  $N^{-2} \cdot K$  und ist wegen  $J \gg K$ ,  $J/kT \gtrsim 1$  völlig vernachlässigbar gegenüber (59).<sup>22</sup>

Über eine ausführlichere Untersuchung dieser Verallgemeinerung des zentralen Ergebnisses für asymptotisch große Systeme wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei Annahme charakteristischer Werte für die Parameter, welche die kritische Linearabmessung des Systems nach (54) bestimmen, etwa

$$s = 1, \quad J/K_0 \cong 10^2, \quad kT/J \cong 1 \quad (60)$$

– die letzte Annahme bedeutet für die ferromagnetischen Übergangselemente Temperaturen von der Größenordnung Zimmertemperatur –, erhält man

für die kritische Linearabmessung

$$N_c^{1/3} \cong 5 \cdot 10^3. \quad (61)$$

Dies entspricht einer Länge von der Größenordnung  $1 \mu\text{m}$ . Bei Materialien mit Inhomogenitäten der magnetischen Struktur auf einer feineren Skala sollte daher das nach den klassischen Nachwirkungsmodellen erwartete Verhalten beobachtbar sein. Charakteristische Beispiele sind Systeme aus isolierten Eindomänen Teilchen oder die magnetisch harten Alnico-Legierungen mit ihrer chemisch inhomogenen Struktur, an welchen insbesondere das monotone Steigen der Nachwirkungskonstanten mit der Temperatur ganz ausgeprägt und eindeutig gefunden wurde. Im Bereich sehr homogener und daher magnetisch weicher Materialien dagegen ist prinzipiell mit einer qualitativen Änderung des Nachwirkungsverhaltens in dem in dieser Arbeit diskutierten Sinne zu rechnen. Die in der Einleitung zitierten experimentellen Arbeiten an weichem Nickel und an dünnen Schichten scheinen in diese Richtung zu weisen.

Herrn Professor Dr. E. KNELLER, Bochum, und Herrn Professor Dr. K. STIERSTADT, München, danke ich herzlich für wertvolle Hinweise auf experimentelle Ergebnisse.

windung der Schwelle. Obwohl die hier gegebene Beschreibung daher formal das Modell von Néel nicht umfaßt, ist der im folgenden diskutierte Zug der klassischen Modelle auch für die von Néel gegebene Behandlung charakteristisch. Dieser besteht darin, die Untersuchung zu reduzieren auf die eines einzigen, mit einer makroskopischen Variation des Systemzustandes verknüpften Freiheitsgrades.

<sup>16</sup>  $L$  ist regelmäßig eine monotone Funktion der Komponenten des magnetischen Moments in Feldrichtung, im einfachsten Falle diese Komponente selbst. Die Tatsache, daß damit Feldstärke und Magnetisierung nebeneinander als unabhängige Variable in der freien Energie auftreten, darf nicht verwundern, da Nichtgleichgewichtszustände der Magnetisierung betrachtet werden.

<sup>17</sup> W. DÖRING, Z. Naturforsch. **16a**, 1008, 1146 [1961].

<sup>18</sup> In dem sowieso dem Dispersionsgesetz (13) zugrunde liegenden Grenzfall kleiner Wellenvektoren bzw. tiefer Temperaturen kann in üblicher Weise auch die Begrenzung des Spektrums der Wellenvektoren auf die zentrale Brillouin-Zone vernachlässigt werden, und man erhält, indem man alle Summationen über  $\mathbf{z}$  formal bis unendlich erstreckt, vollkommene Analogie zum idealen Bose-Gas aus Teilchen der Masse  $m$  mit geeignet formulierten Randbedingungen, wenn man den Parameter  $s J a^2$  des magnetischen Modells mit  $\hbar^2/2m$  identifiziert.

<sup>19</sup> Die Aussage (24) ist zumindest implizit in der Standardlehrbuchliteratur enthalten, z. B. A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1956, § 12.7. Für die explizite Formulierung in der hier benutzten Form sei auf <sup>20</sup> verwiesen.

- <sup>1</sup> H. KRONMÜLLER, Nachwirkung in Ferromagnetika, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- <sup>2</sup> M. LAMBECK, Barkhausen-Effekt und Nachwirkung in Ferromagnetika, de Gruyter, Berlin 1971.
- <sup>3</sup> W. F. BROWN, in: R. E. BURGESS (editor), Fluctuation Phenomena in Solids, Academic Press, New York 1965, pp. 37–78.
- <sup>4</sup> L. NÉEL, J. Phys. Rad. **11**, 49 [1950]; **12**, 339 [1951].
- <sup>5</sup> R. STREET u. J. C. WOOLLEY, Proc. Phys. Soc. London A **62**, 562 [1949]; B **63**, 509 [1950]; B **65**, 679 [1952].
- <sup>6</sup> W. F. BROWN, J. Appl. Phys. Suppl. **30**, 130 S [1959]; Phys. Rev. **130**, 1677 [1963].
- <sup>7</sup> A. AHARONI, Phys. Rev. **135 A**, 447 [1964].
- <sup>8</sup> E. PFRINGER u. K. STIERSTADT, Z. Angew. Phys. **23**, 20 [1967].
- <sup>9</sup> K. STIERSTADT, Naturwiss. **54**, 553 [1967]; Z. Phys. **229**, 97 [1969].
- <sup>10</sup> D. ESSL, T. LINHART, H. MAYER u. K. STIERSTADT, Phys. Lett. **33 A**, 407 [1970].
- <sup>11</sup> M. LAMBECK u. A. SCHEIBE, Abstracts of the 1969 Intermag Conference 25.7., Amsterdam 1969; IEEE Trans. Magn. MAG **5**, No. 3, 569 [1969].
- <sup>12</sup> E. PFRINGER, Z. Angew. Phys. **23**, 25 [1967].
- <sup>13</sup> L. NÉEL, Ann. Géophys. **5**, 99 [1949].
- <sup>14</sup> H. RIEGER, Z. Metallkde. **54**, 229 [1963].
- <sup>15</sup> Die von NÉEL <sup>4</sup> benutzte Beschreibung der thermisch aktivierte Bloch-Wandwanderung mit Hilfe eines fluktuierten effektiven Feldes enthält die freie Energie als Funktion der Wandposition zwar nur implizit in Form der Voraussetzung der Existenz eines kritischen Feldes zur Über-

<sup>20</sup> A. HAHN, erscheint demnächst.

<sup>21</sup> Die durch (39) ausgedrückte Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstanten proportional  $\sigma^2$  ist auch im Rahmen der Molekularfeldnäherung falsch, da

$$(K - K_0) \{1 - (N s - L_2)^2 / (N s \sigma)^2\}$$

einen Term höherer als zweiter Ordnung in der Magnonenzahl darstellt und solche Terme bereits in (16) nicht mitgenommen wurden. Man kann also in (38)  $K$  in gleicher

Näherung durch  $K_0$  ersetzen. Die Analyse beschränkt sich damit auf so tiefe Temperaturen, daß die Temperaturabhängigkeit der Kristallanisotropie vernachlässigt werden kann, was ganz im Sinne der vorliegenden Untersuchung des Gültigkeitsbereichs von (9) ist.

<sup>22</sup> Dasselbe Argument rechtfertigt auch für das spezielle untersuchte Modell erst die Vernachlässigung von  $L^3$ -Terminen in (16) und ihre Mitnahme in (47).

## Der Einfluß der Umgebung auf die Spektren gelöster Moleküle in Lösungsmittelmischungen

A. KAWSKI und C. STRZAŁKOWSKA

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk  
und Institut für Physik der Pädagogischen Hochschule Kraków

(Z. Naturforsch. 27 a, 916—919 [1972]; eingegangen am 6. März 1972)

*The Influence of Environment on the Spectra of Solid Molecules in Solvent Mixtures*

Ein Vergleich spektroskopischer Daten mit theoretischen Aussagen über die Wirkung des Lösungsmittels auf die Elektronenübergänge gelöster Moleküle liefert Aussagen über die Struktur der Solvathülle gelöster polarer Moleküle. An den Molekülen N-Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin und N-Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin in n-Heptan-n-Butanol-Mischungen lassen sich, wegen der Anreicherung der polaren Lösungsmittelmoleküle in der Nachbarschaft eines gelösten Moleküls, lokale effektive DK-Werte feststellen, die erheblich von der mittleren DK des Lösungsmittels abweichen.

Der Einfluß von Lösungsmittelmischungen aus einer polaren und einer unpolaren Komponente auf die Stokessche Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde in den letzten Jahren mehrfach untersucht<sup>1–7</sup>. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in Mischungen in der Nachbarschaft gelöster Moleküle eine Nahordnung im Lösungsmittel auftritt. Nach DIMROTH<sup>8, 9</sup> umgibt sich ein Farbstoffmolekül bevorzugt mit dem ihm verwandten Lösungsmittelpartner, und dieser Solvatkomplex verteilt sich im restlichen Lösungsmittel. Dabei entsteht die Frage nach der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, wenn das gelöste Fluoreszenzmolekül ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Wir versuchten, diese Frage durch experimentelle Ermittlung des mittleren Ausfüllungsgrades  $\langle \gamma \rangle$  der Solvathülle mit den polaren Lösungsmittelmolekülen nach einem von BACHSCHIEV u. a.<sup>6</sup> vorgeschlagenen Verfahren zu beantworten.

Es werden zwei Lösungsmittel, n-Heptan (I) und n-Butanol (II), ausgewählt, deren Molekülradien und Brechungssindizes ungefähr gleich sind ( $r_I \approx r_{II} \approx r$  und  $n_I \approx n_{II} \approx 1,39$ ). Der mittlere Ausfüllungsgrad  $\langle \gamma \rangle$  der ersten Koordinationssphäre mit den polaren Lösungsmittelmolekülen (II) wird definiert

durch die Beziehung

$$\langle \gamma \rangle \equiv \langle \gamma_{II} \rangle = 1 - \langle \gamma_I \rangle = \langle Z_{II} \rangle / (\langle Z_I \rangle + \langle Z_{II} \rangle), \quad (1)$$

wobei  $\langle Z_I \rangle$  und  $\langle Z_{II} \rangle$  die mittleren Anzahlen der Lösungsmittelmoleküle I und II sind.

Die effektive lokale Dielektrizitätskonstante (DK)  $\langle \epsilon_I \rangle$  der Solvathülle ist dann

$$\langle \epsilon_I \rangle = \epsilon_I \langle \gamma_I \rangle + \epsilon_{II} \langle \gamma_{II} \rangle, \quad (2)$$

wo  $\epsilon_I$ ,  $\epsilon_{II}$  die DK von n-Heptan bzw. n-Butanol bedeuten.

Da  $\langle \epsilon_I \rangle$  aus den spektroskopischen Messungen erschlossen werden kann, ergibt sich aus (1) und (2)

$$\langle \gamma \rangle = (\langle \epsilon_I \rangle - \epsilon_I) / (\epsilon_{II} - \epsilon_I). \quad (3)$$

Die Theorie des Lösungsmitteleinflusses auf die Elektronenübergänge<sup>10–12</sup> gibt für die Verschiebung der Absorptions- oder Fluoreszenzbanden  $\delta\nu_{A, F}$  die Relation an:

$$\begin{aligned} \delta\nu_{A, F} &= (\Delta\tilde{\nu}_{A, F}^{I+II} - \Delta\tilde{\nu}_{A, F}^I) \\ &= -C_{A, F} \left( \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left( \frac{\langle \epsilon_I \rangle - 1}{\langle \epsilon_I \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

mit

$$C_A = \frac{1}{2} (m_2 - m_1) \quad (5)$$

und

$$C_F = \frac{1}{2} (m_1 + m_2), \quad (6)$$

wobei die unabhängigen Parameter

$$m_1 = \frac{2(\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2}{h c a^3} \quad (7)$$