

---

Typisches Verhalten  
charakteristischer Observabler für  
magnetische Moleküle

---

Diplomarbeit

Peter Hage  
Fachbereich Physik



Juni 2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>2</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2 Die Quantenmechanik magnetischer Moleküle</b>	<b>6</b>
2.1 Der HILBERT-Raum . . . . .	6
2.1.1 Der Ein-Teilchen-HILBERT-Raum . . . . .	6
2.1.2 Die Produktzustände . . . . .	7
2.1.3 Die Gesamtspin-Operatoren . . . . .	8
2.2 Der HAMILTON-Operator . . . . .	8
2.2.1 Das HEISENBERG-Modell . . . . .	9
2.2.2 Der ZEEMAN-Term . . . . .	10
2.2.3 Das klassische HEISENBERG-Modell . . . . .	11
<b>3 Die Thermodynamik magnetischer Moleküle</b>	<b>13</b>
3.1 Die kanonische Gesamtheit . . . . .	13
3.2 Die Entropie . . . . .	14
3.3 Typische Observable . . . . .	15
3.3.1 Die Magnetisierung . . . . .	15
3.3.2 Die magnetische Suszeptibilität . . . . .	15
3.3.3 Die thermodynamischen Potentiale . . . . .	16
3.3.4 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	17
3.3.5 Die spezifische Wärme . . . . .	18
3.3.6 Die SCHOTTKY-Wärmekapazität . . . . .	20
<b>4 Ausgesuchte Klassen magnetischer Moleküle</b>	<b>23</b>
4.1 k-partite Systeme . . . . .	23
4.2 Frustrierte Spinsysteme . . . . .	24
4.3 Das Pantaeder . . . . .	25
4.3.1 Das gleichseitige Dreieck . . . . .	27
4.3.2 Das Tetraeder . . . . .	27

4.4	Systeme mit Rotationsbändern . . . . .	28
4.4.1	Das Quadrat . . . . .	30
4.4.2	Das Oktaeder . . . . .	31
4.4.3	Das tripartite System mit Rotationsbändern mit $N = 12$	32
4.5	Die ARCHIMEDES-Körper . . . . .	33
4.5.1	Das Kuboktaeder . . . . .	33
4.5.2	Das Ikosidodekaeder . . . . .	34
4.6	Ringe . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>37</b>
5.1	Vergleich dreier Spinsysteme mit $Ns = 12$ . . . . .	37
5.2	Das Oktaeder . . . . .	46
5.2.1	Observable in Abhängigkeit von $s$ . . . . .	46
5.2.2	Das Oktaeder mit $s = \frac{5}{2}$ . . . . .	50
5.3	Vergleich dreier tripartiter Systeme mit $N = 12$ und $s = 1$ . .	53
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>69</b>
A.1	Kommutationen . . . . .	69
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>

# 1

## Einleitung

Bei Atomen und Ionen unterscheidet man zwischen es zwei Arten von Magnetismus, dem Diamagnetismus und dem Paramagnetismus. Beim Paramagnetismus richtet sich das magnetische Moment dieser Teilchen in Richtung und beim Diamagnetismus entgegengesetzt zu einem angelegten Magnetfeldes aus. Unter magnetischen Molekülen verstehen wir Moleküle, die neben diamagnetischen Ionen auch paramagnetische Ionen enthalten. Solche Moleküle gibt es seit einiger Zeit in vielen verschiedenen geometrischen Formen [1]. Bekannte Beispiele sind die so genannten *ferric wheels* [2] [3], bei denen die paramagnetischen Eisen-Ionen ringförmig im Molekül angeordnet sind. Ein anderes Beispiel ist das Keplerat  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  [4], bei dem die 30 enthaltenen Eisen-Ionen ein Ikosidodekaeder, einer der ARCHIMEDES-Körper [5] , bilden.

Durch die paramagnetischen Ionen haben magnetische Moleküle ganz besondere magnetischen Eigenschaften, die sich durch charakteristische Messgrößen, wie zum Beispiel die Magnetisierung, die magnetische Suszeptibilität oder die spezifische Wärme, zeigen. Eine genaue Beschreibung solcher Observabler ist erst mit Hilfe der Quantenmechanik möglich. Die Grundlagen für diese Beschreibung lieferte W. HEISENBERG im Jahr 1928 in seiner Arbeit *Zur Theorie des Ferromagnetismus* [6]. Sie lässt sich sowohl auf Festkörper, wie auch auf Moleküle anwenden.

Man erhofft sich durch die Beschreibung der charakteristischen Observablen von magnetischen Molekülen ein besseres Verständnis von den magnetischen Eigenschaften solcher Stoffe zu erlangen und somit den Weg für nutzbringende Anwendungen zu öffnen.

Magnetische Moleküle könnten zum Beispiel in naher Zukunft Anwendungen als magnetische Speicher [7], in Quantencomputern [8], als Kontrastmittel für die Resonanztomographie oder als Farbgeber für moderne Bildschirme (mittels *Light Induces Excited Spin State Trapping (LIESST)*) [9] finden.

In dieser Arbeit wird nicht auf konkrete magnetische Moleküle eingegangen, sondern es werden viel mehr allgemeine theoretische Strukturen, so genannte Spinsysteme, untersucht. Im ersten Kapitel wird die Quantenmechanik für magnetische Moleküle vorgestellt. Dort wird unter anderem das HEISENBERG-Modell beschrieben, das sich in der Vergangenheit schon oft für die Beschreibung von magnetischen Molekülen bewährt hat. Das zweite Kapitel handelt von der Thermodynamik magnetischer Moleküle. Es wird gezeigt, wie die charakteristischen Observablen berechnet werden können. Im darauf folgenden Kapitel werden einige ausgesuchte Klassen magnetischer Moleküle und dazu ein paar Beispiele für Spinsystem erläutert. Die Ergebnisse der Berechnungen an diesen Beispielsystemen werden im vierten Kapitel vorgestellt. Anhand dieser Ergebnisse wird das typische Verhalten der charakteristischen Observablen für die Beispielsysteme diskutiert.

# 2

## Die Quantenmechanik magnetischer Moleküle

An den magnetischen Molekülen interessieren uns besonders ihre magnetischen Eigenschaften. Um diese möglichst einfach beschreiben zu können, erstellen wir ein Modell, das so genannte Spinsystem. Dazu genügt es, nur die paramagnetischen Ionen des Moleküls zu betrachten. Man ordnet ihnen effektive Spins zu, und beschreibt ihre Wechselwirkung untereinander. Die möglichen Zustände dieser Spins bilden den HILBERT-Raum des Spinsystems, ihre Wechselwirkungen werden durch den HAMILTON-Operator beschrieben.

### 2.1 Der HILBERT-Raum

#### 2.1.1 Der Ein-Teilchen-HILBERT-Raum

Wir betrachten ein paramagnetisches Ion mit dem Spinoperator<sup>1</sup>  $\vec{s}$  und der Spinquantenzahl  $s$ . Die magnetische Quantenzahl bezeichnen wir mit  $m$ . Sie geht in ganzzahligen Schritten von  $-s$  bis  $+s$ . Dabei wählen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit die z-Richtung als die Richtung des Magnetfeldes.  $|m\rangle$  seien die gemeinsamen Eigenzustände zu  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}^z$  mit:

$$\hat{s}^2 |m\rangle = s(s+1) |m\rangle \quad (2.1)$$

$$\hat{s}^z |m\rangle = m |m\rangle. \quad (2.2)$$

Der HILBERT-Raum ist die Menge aller Spinzustände des Ions und wird durch diese Eigenzustände aufgespannt (2.3).

$$\mathbb{H} = \text{span}\{|-s\rangle, \dots, |s\rangle\} \quad (2.3)$$

---

<sup>1</sup>Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit ein Einheitensystem verwendet bei dem  $\hbar = 1$  ist.

Da die Eigenzustände eine Orthonormalbasis für den HILBERT-Raum bilden, gilt für dessen Dimension die Gleichung (2.4).

$$\dim \mathbb{H} = 2s + 1 \quad (2.4)$$

## 2.1.2 Die Produktzustände

Ein magnetisches Molekül enthält im Allgemeinen mehrere paramagnetische Ionen. Der gesamte Spinzustand des Moleküls besteht damit aus einer Kombination verschiedener Ein-Teilchen-Spinzustände.  $\mathbb{H}_n$  seien die HILBERT-Räume der einzelnen paramagnetischen Ionen gemäß Gleichung (2.3). Damit ergibt sich für den Gesamt-HILBERT-Raum  $\mathbb{H}$  des Moleküls:

$$\mathbb{H} = \bigotimes_{n=1}^N \mathbb{H}_n \quad (2.5)$$

Aus den Basiszuständen der Ein-Teilchen-HILBERT-Räume kann man die Produktbasis (2.6) bilden, und man erhält eine Orthonormalbasis für den Gesamt-HILBERT-Raum  $\mathbb{H}$ .

$$|m_1, \dots, m_N\rangle := |m_1\rangle \otimes \dots \otimes |m_N\rangle \quad (2.6)$$

Für die Dimension des gesamten HILBERT-Raumes gilt dann die Gleichung (2.7).

$$\dim \mathbb{H} = \prod_{n=1}^N \dim \mathbb{H}_n = \prod_{n=1}^N (2s_n + 1) \quad (2.7)$$

Für den Fall, dass alle Ionen die selbe Drehimpulsquantenzahl  $s$  besitzen gilt die Gleichung (2.8).

$$\dim \mathbb{H} = (2s + 1)^N \quad (2.8)$$

Die Spinoperatoren für die einzelnen Ionen ergeben sich damit als Tensorprodukt des Ein-Teilchen-Spinoperators  $\vec{\hat{s}}$  mit  $N - 1$  Ein-Teilchen-Eins-Operatoren (2.9).

$$\vec{\hat{s}}_n := \underbrace{\hat{1} \otimes \dots \otimes \hat{1}}_{n-1} \otimes \vec{\hat{s}} \otimes \underbrace{\hat{1} \otimes \dots \otimes \hat{1}}_{N-n} \quad (2.9)$$

Die Gleichungen (2.10-2.13) geben an, wie die Komponenten der Ein-Teilchen-Spinoperatoren auf die Produktbasis (2.6) wirken. Wegen der Linearität der Operatoren weiß man damit auch, wie diese Operatoren auf

eine Linearkombination der Produktbasis anzuwenden sind. Man kann mit ihnen die Ein-Teilchen-Spin-Eigenschaften jedes beliebigen Zustandes im HILBERT-Raume berechnen.

$$\hat{s}_n^z |m_1, \dots, m_N\rangle = m_n |m_1, \dots, m_N\rangle \quad (2.10)$$

$$\hat{s}_n^x |m_1, \dots, m_N\rangle = \frac{1}{2}(\hat{s}_n^+ + \hat{s}_n^-) |m_1, \dots, m_N\rangle \quad (2.11)$$

$$\hat{s}_n^y |m_1, \dots, m_N\rangle = \frac{1}{2i}(\hat{s}_n^+ - \hat{s}_n^-) |m_1, \dots, m_N\rangle \quad (2.12)$$

$$\hat{s}_n^\pm |m_1, \dots, m_N\rangle = \sqrt{s_n(s_n + 1) - m_n(m_n \pm 1)} |m_1, \dots, m_n \pm 1, \dots, m_N\rangle \quad (2.13)$$

### 2.1.3 Die Gesamtspin-Operatoren

Wir definieren einige Bezeichnungen für die häufig verwendeten Gesamtspin-Operatoren und Gesamtspin-Leiteroperatoren (2.14,2.15). Die Gesamtspin-Quantenzahl bezeichnen wir mit  $S$  und die gesamte magnetische Quantenzahl mit  $M$ .

$$\vec{\hat{S}} := \sum_{n=1}^N \vec{\hat{s}}_n \quad \hat{S}^+ := \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^+ \quad \hat{S}^- := \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^- \quad (2.14)$$

$$\hat{S}^x := \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^x \quad \hat{S}^y := \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^y \quad \hat{S}^z := \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^z \quad (2.15)$$

## 2.2 Der HAMILTON-Operator

Wir betrachten zunächst einen beliebigen HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  der linear vom Magnetfeld  $B$  abhängt (2.16).

$$\hat{H}(B) = \hat{H}_0 - B\hat{M} \quad (2.16)$$

Dabei sind die Operatoren  $\hat{H}_0$  und  $\hat{M}$  vom Magnetfeld  $B$  unabhängig. Der Operator  $\hat{M}$  wird Magnetisierungs-Operator genannt.

Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung des HAMILTON-Operators  $\hat{H}_0$  ohne Magnetfeld. In dem Buch *Magnetochemistry* von R. L. CARLIN [10] werden das isotrope HEISENBERG-Modell, das anisotrope ISING-Modell und das anisotrope XY-Modell beschrieben.

In dieser Arbeit wird nur das isotrope HEISENBERG-Modell verwendet.

Der Term  $-B\hat{M}$  entspricht dem ZEEMAN-Term.



## 2.2.1 Das HEISENBERG-Modell

Beim HEISENBERG-Modell wird die Energie des Spinsystems mit dem Operator (2.17) beschrieben [11]. Dabei sind  $J_{mn}$  die Austauschintegrale [11]. Sie hängen vom Aufbau des Molekül ab. Die Matrix  $\mathbf{J}$ , die aus den Zahlen  $J_{mn}$  gebildet wird, nennt man Kopplungsmatrix.

$$\hat{H}_0 = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N J_{mn} \vec{s}_m \cdot \vec{s}_n \quad (2.17)$$

$$J_{mn} \quad \text{Austauschintegrale [11]} \quad (2.18)$$

$$J_{mn} = J_{nm} \quad \forall m, n \in \{1, \dots, N\} \quad (2.19)$$

Die Kopplungsmatrix ist immer symmetrisch (2.19). Die Diagonalelemente der Kopplungsmatrix können beliebig gewählt werden, da sie lediglich einen konstanten Energieterm ergeben und für die Physik nur die Energiedifferenzen interessant sind. Sie können deshalb ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf Null gesetzt werden.

Ist  $J_{mn} \leq 0$  spricht man von einer ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen Spin  $m$  und Spin  $n$ . Ist hingegen  $J_{mn} \geq 0$  spricht man von einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Spins. Man spricht von einer Nächste-Nachbar-Wechselwirkung, wenn nur solche  $J_{mn} \neq 0$ , bei denen die Ionen  $m$  und  $n$  im Molekül räumlich benachbart sind.

In dieser Arbeit wird besonders auf Moleküle mit ausschließlich antiferromagnetischen Wechselwirkungen eingegangen.

Um die Matrixelemente des HAMILTON-Operators in der Produktbasis (2.6) zu bestimmen, ist es sinnvoll das Skalarprodukt  $\vec{s}_m \cdot \vec{s}_n$  umzuschreiben (2.20).

$$\begin{aligned} \vec{s}_m \cdot \vec{s}_n &= \hat{s}_m^x \hat{s}_n^x + \hat{s}_m^y \hat{s}_n^y + \hat{s}_m^z \hat{s}_n^z \\ &= \frac{1}{2}(\hat{s}_m^+ + \hat{s}_m^-) \frac{1}{2}(\hat{s}_n^+ + \hat{s}_n^-) + \frac{1}{2i}(\hat{s}_m^+ - \hat{s}_m^-) \frac{1}{2i}(\hat{s}_n^+ - \hat{s}_n^-) + \hat{s}_m^z \hat{s}_n^z \\ &= \frac{1}{4}(\hat{s}_m^+ \hat{s}_n^+ + \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+ + \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+ + \hat{s}_m^- \hat{s}_n^-) - \\ &\quad \frac{1}{4}(\hat{s}_m^+ \hat{s}_n^+ - \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+ - \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+ + \hat{s}_m^- \hat{s}_n^-) + \hat{s}_m^z \hat{s}_n^z \\ &= \frac{1}{2} \hat{s}_m^+ \hat{s}_n^- + \frac{1}{2} \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+ + \hat{s}_m^z \hat{s}_n^z \end{aligned} \quad (2.20)$$

Eingesetzt in den HAMILTON-Operator ergibt sich die Gleichung (2.21).

$$\hat{H}_0 = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N J_{mn} (\hat{s}_m^z \hat{s}_n^z + \frac{1}{2} \hat{s}_m^+ \hat{s}_n^- + \frac{1}{2} \hat{s}_m^- \hat{s}_n^+) \quad (2.21)$$

Die Matrixelemente können dann mit den Gleichungen (2.10) und (2.13) berechnet werden.

Eine wichtige Symmetrieeigenschaft des HAMILTON-Operators im HEISENBERG-Modell ist, dass er mit jeder Komponente des Gesamtspins (2.22) (Beweis im Anhang A.1) und damit auch mit  $\hat{S}^2$  (2.23) vertauscht.

$$[\hat{H}_0, \hat{S}^x] = 0 \quad [\hat{H}_0, \hat{S}^y] = 0 \quad [\hat{H}_0, \hat{S}^z] = 0 \quad (2.22)$$

$$[\hat{H}_0, \hat{S}^2] = 0 \quad (2.23)$$

Durch diese Symmetrie des HAMILTON-Operators ist es uns möglich, den HILBERT-Raum in invariante orthogonale Unterräume aufzuteilen, die die Diagonalisierung erleichtern. So kann man sich zum Beispiel auf die Unterräume zu einer festen Gesamtspinzahl  $\mathbb{H}(S)$ , zu einer festen gesamter magnetischer Quantenzahl  $\mathbb{H}(M)$  oder zu beiden  $\mathbb{H}(S, M)$  beschränken.

## 2.2.2 Der ZEEMAN-Term

Der niederländische Physiker P. ZEEMAN beobachtete 1896 eine Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld [12]. Die Aufspaltung der Energieniveaus von Teilchen mit den Drehimpulsen  $\vec{s}_n$  in einem Magnetfeld  $B$  lässt sich dann durch die Gleichung (2.24) beschreiben [12].

$$\hat{H} - \hat{H}_0 = B\mu_B \sum_{n=1}^N g_n \hat{s}_n^z \quad (2.24)$$

$$\mu_B = 9.2740154 \cdot 10^{-24} J/T \quad \text{BOHR-Magneton [13]} \quad (2.25)$$

$$g_n \quad \text{LANDÉ-Faktoren} \quad (2.26)$$

Dabei ist  $\mu_B$  das BOHR-Magneton (2.25) und  $g_n$  sind die LANDÉ-Faktoren (2.26). Die LANDÉ-Faktoren hängen sowohl von der Art der Ionen, als auch vom restlichen Aufbau des Moleküles, ab. Für den Fall, dass alle  $N$  Ionen gleicher Art (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ) sind und, dass man annehmen kann (z.B. wegen des symmetrischen Aufbaus des Moleküls), dass sie auf gleiche Art in das Molekül eingebunden sind, gilt die Gleichung (2.27).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + Bg\mu_B \hat{S}^z \quad (2.27)$$

Für den Energieterm  $Bg\mu_B$  wird manchmal die Abkürzung  $h$  verwendet (2.28).

$$h := g\mu_B B \quad (2.28)$$

Im Folgenden werden in dieser Arbeit nur solche Moleküle behandelt, für die Gleichung (2.27) gilt, oder angenommen werden kann, dass sie eine sehr gute Näherung darstellt.

Dann ergibt sich für den Magnetisierungs-Operator  $\hat{M}$  die Beziehung (2.29).

$$\hat{M} = -g\mu_B \hat{S}^z \quad (2.29)$$

Offensichtlich vertauscht der ZEEMAN-Term in diesem Fall mit  $\hat{S}^z$  und mit  $\hat{S}^2$ , allerdings nicht mit  $\hat{S}^x$  und  $\hat{S}^y$ . Die Isotropie geht also bei Anwendung eines äußeren Magnetfeldes verloren. Damit gelten für den HAMILTON-Operator  $\hat{H}$  der Form (2.27) die folgenden Vertauschungsrelationen (2.30,2.31).

$$[\hat{H}, \hat{S}^z] = 0 \quad (2.30)$$

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \quad (2.31)$$

Somit kann man bei der Diagonalisierung von  $\hat{H}$  die beiden Teiloperatoren  $\hat{H}_0$  und  $\hat{M}$  getrennt voneinander diagonalisieren.

### 2.2.3 Das klassische HEISENBERG-Modell

Wir betrachten nun den klassischen Grenzfall des HAMILTON-Operators. Dazu definieren wir eine neue Kopplungsmatrix (2.32) aus den Werten der alten Kopplungsmatrix und den Spinquantenzahlen.

$$K_{mn} := J_{mn} \sqrt{s_m(s_m + 1)s_n(s_n + 1)} \quad \forall m, n \quad (2.32)$$

Der HAMILTON-Operator hat dann folgende Gestalt (2.33).

$$\hat{H}_0 = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N K_{mn} \frac{\vec{s}_m}{\sqrt{s_m(s_m + 1)}} \cdot \frac{\vec{s}_n}{\sqrt{s_n(s_n + 1)}} \quad (2.33)$$

Für das klassische HEISENBERG-Modell geht man an dieser Stelle von den normierten Spinoperatoren zu dreidimensionalen Richtungsvektoren  $\vec{e}_m \in \mathbb{S}_2$  (2.34) über.

$$\mathbb{S}_2 := \{\vec{e} \in \mathbb{R}^3 : \vec{e} \cdot \vec{e} = 1\} \quad (2.34)$$

Für die klassische Energie des Spinsystems, bei einer bestimmten Ausrichtung der Spins, gilt dann die Gleichung (2.35).

$$E_{\text{klassisch}}((\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N) \in \mathbb{S}_2^N) := \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N K_{mn} \vec{e}_m \cdot \vec{e}_n \quad (2.35)$$

Der klassische Grundzustand eines Spinsystem ist dann die Ausrichtung der Spins, bei der diese Energie minimal wird (2.36).

$$\begin{aligned} a \in \mathbb{S}_2^N \text{ ist klassischer Grundzustand} \\ \Leftrightarrow E_{\text{klassisch}}(a) = \min_{b \in \mathbb{S}_2^N} E_{\text{klassisch}}(b) \end{aligned} \quad (2.36)$$

# 3

## Die Thermodynamik magnetischer Moleküle

### 3.1 Die kanonische Gesamtheit

Das Spinsystem eines magnetischen Moleküls ist niemals isoliert, denn es kann Energie mit dem Gitter des Moleküls und der Umgebung austauschen. Betrachten wir also ein magnetisches Molekül, das sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  befindet. Mit diesem soll es Energie austauschen können.

Diesen Zustand nennt man in der statistischen Physik den kanonischen Zustand [14, Teil 3], und wir können den Dichteoperator (3.1) angeben.

Dichteoperator der kanonischen Gesamtheit:

$$\hat{W} := \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\hat{H}$  der HAMILTON-Operator und  $Z$  die Zustandssumme (3.2) des Systems.  $T$  ist die Temperatur des Wärmebades,  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante (3.4).

Zustandssumme:

$$Z := \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \quad (3.2)$$

$$T \quad \text{Temperatur} \quad (3.3)$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{BOLTZMANN-Konstante [13]} \quad (3.4)$$

$$\beta := \frac{1}{k_B T} \quad (3.5)$$

Es folgt Gleichung (3.6) für den Erwartungswert eines beliebigen Operators  $\hat{A}$  in der kanonischen Gesamtheit.

Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$  in der kanonischen Gesamtheit:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{W}\hat{A}) \quad (3.6)$$

Im Grenzfall, dass die Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt geht ( $\beta \rightarrow \infty$ ), sind nur die Grundzustände mit der Grundzustandsenergie  $E_0$  besetzt (3.7).

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \hat{W} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{e^{-\beta(\hat{H}-E_0)}}{\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-E_0)}} = \frac{\hat{P}_0}{\text{Tr} \hat{P}_0} \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\hat{P}_0$  der Projektor auf den Eigenraum der Grundzustände. Bilden  $|E_n\rangle$  eine Orthonormalbasis aus Eigenzuständen zu  $\hat{H}$  (3.8), so lässt sich dieser Projektor  $\hat{P}_0$  wie folgt definieren (3.9).

$$\hat{H} |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle \quad (3.8)$$

$$\hat{P}_0 |E_n\rangle := \begin{cases} |E_n\rangle & \text{falls } E_n \text{ Grundzustandsenergie} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.9)$$

Für den Erwartungswert am absoluten Nullpunkt gilt dann die Gleichung (3.10).

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{P}_0\hat{A})}{\text{Tr}(\hat{P}_0)} \quad (3.10)$$

## 3.2 Die Entropie

Zur Entwicklung der Thermodynamik für das Spinsystem eines magnetischen Moleküls gehen wir von der statistischen Definition der Entropie aus [14, Teil 1]. In ihrer quantenmechanischen Form erhalten wir mit unserem Dichteoperator folgende Definition der Entropie (3.11).

Entropie:

$$S := -k_B \text{Tr}(\hat{W} \ln \hat{W}) \quad (3.11)$$

Aus der Entropie ergibt sich die Wärmezufuhr  $\delta Q$  (3.12).

Wärmezufuhr:

$$\delta Q := T dS \quad (3.12)$$

### 3.3 Typische Observable

Die magnetischen Eigenschaften der Moleküle lassen sich anhand einiger typischer Observabler beschreiben, die wir in diesem Abschnitt vorstellen wollen. Dabei ist zu beachten, dass sich innerhalb dieser Arbeit alle extensiven Größen auf genau ein Molekül beziehen. Die entsprechenden molaren Größen erhält man durch Multiplikation mit der AVOGADRO-Zahl  $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}/\text{mol}$  [13].

#### 3.3.1 Die Magnetisierung

Den Erwartungswert des Magnetisierungs-Operators (2.16) nennen wir Magnetisierung (3.13).

Magnetisierung:

$$M(T, B) := \langle \hat{M} \rangle \quad (3.13)$$

Für den Fall gleichartiger paramagnetischer Ionen ist die Magnetisierung proportional zum Erwartungswert der z-Komponente des Gesamtpins (3.14).

$$M(T, B) = -g\mu_B \langle \hat{S}^z \rangle \quad (3.14)$$

Die Magnetisierung hängt wie folgt von der Zustandssumme des Systems ab (3.15).

$$M = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{M}) = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}{\partial B} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (3.15)$$

#### 3.3.2 Die magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität ist definiert als Änderung der Magnetisierung mit dem Magnetfeld bei konstanter Temperatur (3.16) [10].

Suszeptibilität:

$$\chi(T, B) := \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T \quad (3.16)$$

Insbesondere definiert man noch die Null-Feld-Suszeptibilität (3.17).

Null-Feld Suszeptibilität:

$$\chi_0(T) := \chi(T, B = 0) \quad (3.17)$$

Wie in folgender Rechnung gezeigt wird, lässt sich die magnetische Suszeptibilität auch mit der Varianz des Magnetisierungs-Operators darstellen (3.19). Diese Form ist besonders für numerische Berechnungen geeignet, da sie ohne Ableitungen auskommt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{W}}{\partial B} &= \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \right) = \frac{1}{Z^2} \left( -\beta e^{-\beta \hat{H}} \hat{M} Z - e^{-\beta \hat{H}} \frac{\partial Z}{\partial B} \right) \\ &= -\beta \hat{W} \hat{M} + \beta \hat{W} \langle \hat{M} \rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \chi(T, B) &= \frac{\partial M(T, B)}{\partial B} = \frac{\partial \text{Tr}(\hat{W} \hat{M})}{\partial B} = \text{Tr} \left( \frac{\partial \hat{W}}{\partial B} \hat{M} \right) \\ &= \text{Tr}(-\beta \hat{W} \hat{M}^2 + \beta \langle \hat{M} \rangle \hat{W} \hat{M}) \\ &= -\beta (\langle \hat{M}^2 \rangle - \langle \hat{M} \rangle^2) \end{aligned} \quad (3.19)$$

### 3.3.3 Die thermodynamischen Potentiale

Bilden wir über beide Seiten der Gleichung (2.16) den thermischen Erwartungswert, so erhalten wir die Gleichung (3.20).

$$\underbrace{\text{Tr}(\hat{W} \hat{H})}_H = \underbrace{\text{Tr}(\hat{W} \hat{H}_0)}_U - B \underbrace{\text{Tr}(\hat{W} \hat{M})}_M \quad (3.20)$$

In Analogie zur Thermodynamik der idealen Gase führen wir folgende Bezeichnungen für die thermodynamischen Potentiale ein. Dabei entspricht dem Magnetfeld  $B$  beim magnetischen Molekül der Druck  $p$  beim Gas und der Magnetisierung  $M$  (3.13) das Volumen  $V$ . Diese Bezeichnungen der thermodynamischen Potentiale und die hier verwendete Analogie sind rein willkürlich eingeführt und sollten nicht mit Bezeichnungen in anderen Schriften verwechselt werden.



Magnetische Innere Energie :

$$U(T, B) := \langle \hat{H}_0 \rangle \quad (3.21)$$

Magnetische Enthalpie :

$$H(T, B) := \langle \hat{H} \rangle \quad (3.22)$$

Magnetische freie GIBBS-Energie :

$$G(T, B) := H(T, B) - TS \quad (3.23)$$

Aus der freien GIBBS-Energie folgt dann die Beziehung (3.24) durch Einsetzen der statistischen Definition der Entropie (3.11):

$$\begin{aligned} G &= H + k_B T \operatorname{Tr}(\hat{W} \ln \hat{W}) \\ &= \frac{1}{Z} \operatorname{Tr}(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}) + \frac{k_B T}{Z} \operatorname{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}(-\beta \hat{H} - \ln Z)) \\ \Rightarrow \quad G &= -k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (3.24)$$

### 3.3.4 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Mit dem im vorherigen Abschnitt angegebenen thermodynamischen Potentialen kann man nun den ersten Hauptsatz der Thermodynamik in seiner üblichen Form (3.26) für das Spinsystem eines magnetischen Moleküls formulieren.

Aus Ableitung der Entropie (3.11) ergibt sich für die Wärmezufuhr  $\delta Q$  die Beziehung (3.25).

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \operatorname{Tr}(d\hat{W} \ln \hat{W} + \hat{W} d(\ln \hat{W})) \\ &= -k_B \operatorname{Tr}(d\hat{W} \ln \hat{W}) - k_B \operatorname{Tr}(d\hat{W}) \\ &= -k_B \operatorname{Tr}(d\hat{W} \ln \hat{W}) - k_B d \operatorname{Tr}(\hat{W}) \\ &= -k_B \operatorname{Tr}(d\hat{W} \ln \hat{W}) \end{aligned}$$

Einsetzen des Dichteoperators  $\hat{W}$  (3.1) ergibt:

$$\begin{aligned}
 &= -k_B \operatorname{Tr}(\mathrm{d}\hat{W}(-\beta\hat{H} - \ln Z)) \\
 &= +k_B\beta \operatorname{Tr}(\hat{H}\mathrm{d}\hat{W}) + \ln Z \operatorname{Tr}(\mathrm{d}\hat{W}) \\
 &= +\frac{1}{T} \operatorname{Tr}(\hat{H}\mathrm{d}\hat{W}) + \ln Z \mathrm{d}1 \\
 \Rightarrow \delta Q &:= T\mathrm{d}S = \operatorname{Tr}(\hat{H}\mathrm{d}\hat{W}) \tag{3.25}
 \end{aligned}$$

Leitet man nun die Gleichung (3.20) ab und setzt obige Beziehung (3.25) ein, so erhält man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik (3.26). Dabei ist der Term  $B\mathrm{d}M$  die von außen geleistete Arbeit  $\delta A$ .

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Tr}(\hat{H}\mathrm{d}\hat{W}) + \operatorname{Tr}(\hat{W}\mathrm{d}\hat{H}) &= \mathrm{d}U - M\mathrm{d}B - B\mathrm{d}M \\
 T\mathrm{d}S + \operatorname{Tr}(\hat{W}\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}B} \mathrm{d}B) &= \mathrm{d}U - M\mathrm{d}B - B\mathrm{d}M \\
 T\mathrm{d}S - M\mathrm{d}B &= \mathrm{d}U - M\mathrm{d}B - B\mathrm{d}M \\
 T\mathrm{d}S &= \mathrm{d}U - \underbrace{B\mathrm{d}M}_{\delta A}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Erster Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta A \tag{3.26}$$

### 3.3.5 Die spezifische Wärme

Die spezifische Wärme ist definiert als Verhältnis von Wärmezufuhr zur Temperaturänderung [10]. Dieses Verhältnis ist aber auch davon abhängig, wie sich die anderen Größen bei der Temperaturänderung verhalten. Wir definieren daher die spezifische Wärme bei konstanter Magnetisierung (3.27) und die spezifische Wärme bei konstanter Magnetfeldstärke (3.28).

spezifische Wärme bei konstanter Magnetisierung:

$$c_M := \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_M \tag{3.27}$$

spezifische Wärme bei konstanter Magnetfeldstärke:

$$c_B := \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_B \quad (3.28)$$

Die spezifischen Wärmen sind besonders wichtig, da man sie experimentell bestimmen kann. Eine Versuchsbeschreibung zur Messung dieser spezifischen Wärmen mit Calorimetern findet man im Buch *Magnetochemistry* von CARLIN [10]. Dabei ist zu beachten, dass die experimentell bestimmte spezifische Wärme nicht nur vom Spinsystem des Moleküls stammt, sondern auch vom Gittersystem. Der Anteil aus dem Gittersystem ist nicht vom Magnetfeld  $B$  abhängig, so dass es oft sinnvoller ist, die Differenz  $c_B(T, B) - c_B(T, 0)$  zu berechnen.

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (3.26) und der Gleichung (3.20) werden im Folgenden weitere Beziehungen (3.29,3.30) für die spezifischen Wärmen abgeleitet.

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + BdM = \frac{\partial U(T, M)}{\partial T} dT + \frac{\partial U(T, M)}{\partial M} dM + BdM \\ \Rightarrow c_M &= \frac{\partial U(T, M)}{\partial T} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \delta Q &= dH + MdB = \frac{\partial H(T, B)}{\partial T} dT + \frac{\partial H(T, B)}{\partial B} dB + MdB \\ \Rightarrow c_B &= \frac{\partial H(T, B)}{\partial T} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld  $c_B$  lässt sich auch mit der Varianz des HAMILTON-Operators beschreiben (3.31). Auch diese Beziehung kommt ohne Ableitung aus.

$$\begin{aligned} \Rightarrow c_B &= \frac{\partial}{\partial T} \text{Tr} \frac{\hat{H} e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \text{Tr} \frac{\hat{H}^2 e^{-\beta \hat{H}} Z - \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \text{Tr}(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}})}{Z^2} \\ \Rightarrow c_B &= k_B \beta^2 (\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2) \end{aligned} \quad (3.31)$$

### 3.3.6 Die SCHOTTKY-Wärmekapazität

Bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts sind hauptsächlich die Zustände mit niedrigen Energien besetzt. Man kann deshalb ein Quantensystem mit diskretem Spektrum bei kleinen Temperaturen näherungsweise durch seine zwei tiefsten Energieniveaus beschreiben. Eine interessante Observable bei der Untersuchung von Zwei-Niveau-Systemen ist die Wärmekapazität. Die Wärmekapazität eines Zwei-Niveau-Systems nennt man SCHOTTKY-Wärmekapazität [15].

Zur Berechnung der SCHOTTKY-Wärmekapazität (3.34) gehen wir von einem Quantensystem mit den beiden Energien  $E_1$  und  $E_2$  und deren Entartungen  $D_1$  und  $D_2$  aus. Zur Vereinfachung führen wir die Bezeichnungen  $\Delta$ , für die Anregungslücke  $E_2 - E_1$  (3.32), und  $Q$ , für den Entartungsquotienten  $D_2/D_1$  (3.33), ein.

$$\Delta := E_2 - E_1 \quad (3.32)$$

$$Q := \frac{D_2}{D_1} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_B}{k_B} &= \beta^2 (\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2) \\ &= \beta^2 \frac{D_1 E_1^2 \exp(-\beta E_1) + D_2 E_2^2 \exp(-\beta E_2)}{D_1 \exp(-\beta E_1) + D_2 \exp(-\beta E_2)} - \\ &\quad \beta^2 \frac{(D_1 E_1 \exp(-\beta E_1) + D_2 E_2 \exp(-\beta E_2))^2}{(D_1 \exp(-\beta E_1) + D_2 \exp(-\beta E_2))^2} \\ &= \beta^2 \frac{E_1^2 + Q E_2^2 \exp(-\beta \Delta)}{1 + Q \exp(-\beta \Delta)} - \beta^2 \frac{(E_1 + Q E_2 \exp(-\beta \Delta))^2}{(1 + Q \exp(-\beta \Delta))^2} \\ &= \frac{Q \beta^2 \Delta^2 \exp(-\beta \Delta)}{(1 + Q \exp(-\beta \Delta))^2} \end{aligned} \quad (3.34)$$

In der Abbildung 3.1 ist die Temperaturabhängigkeit der SCHOTTKY-Wärmekapazität bei einer Anregungslücke von  $\Delta = 1J$  für verschiedene Entartungsquotienten  $Q$  dargestellt. Man erkennt, dass die SCHOTTKY-Wärmekapazität ein charakteristisches Maximum bei  $k_B T \approx 0.4J$  besitzt, das für größere Entartungsquotienten höher wird. Dieses charakteristische Maximum wird auch SCHOTTKY-Peak genannt.

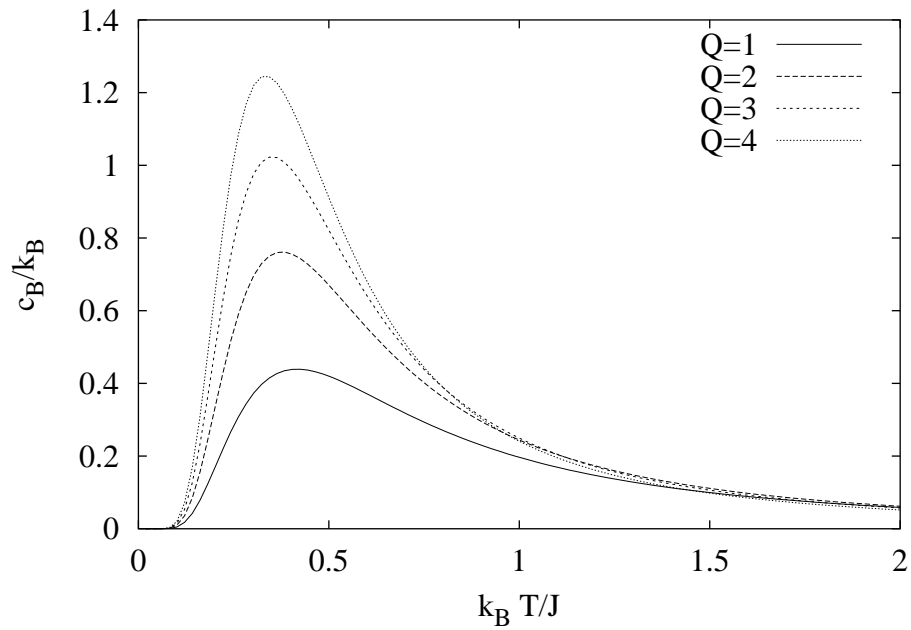


Abbildung 3.1: Die SCHOTTKY-Wärmekapazität  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei einer Anregungslücke von  $\Delta = 1J$  für verschiedene Entartungsquotienten  $Q$ .

Die SCHOTTKY-Wärmekapazität bei gleicher Entartung ( $Q = 1$ ) für verschiedene Anregungslücken ist in dem Bild 3.2 abgebildet. Die Höhe des SCHOTTKY-Peaks ändert sich nicht, seine Lage wandert aber für größere Anregungslücken zu höheren Temperaturen.

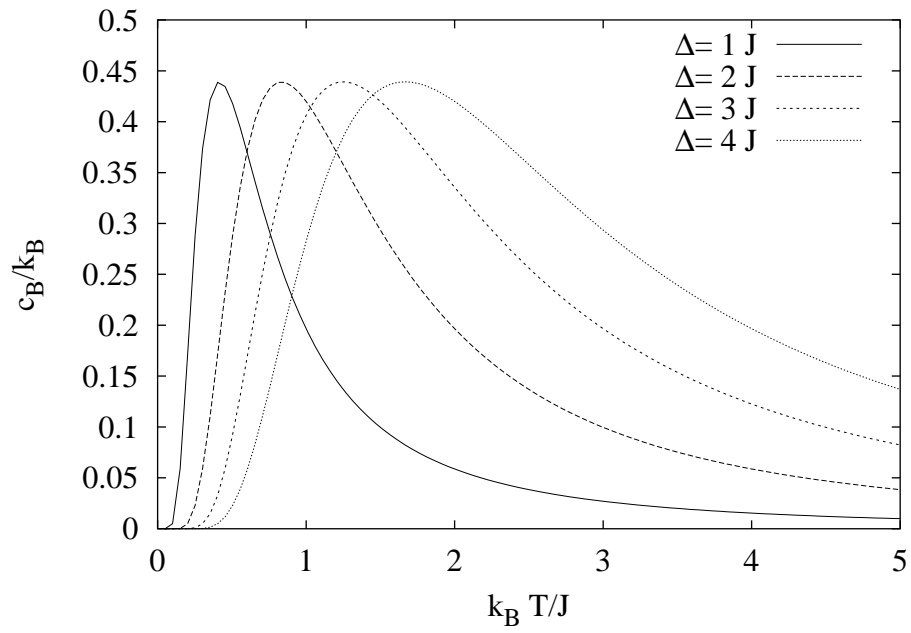


Abbildung 3.2: Die SCHOTTKY-Wärmekapazität  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei einem Entartungsquotient  $Q = 1$  für verschiedene Anregungslücken  $\Delta$ .

# 4

## Ausgesuchte Klassen magnetischer Moleküle

Die Spinsysteme magnetischer Moleküle lassen sich aufgrund ihrer Eigenschaften, wie zum Beispiel ihre Symmetrieeigenschaften, in verschiedene Klassen aufteilen. Diese Eigenschaften sind stark mit der Struktur der Kopplungsmatrix  $J$  verbunden. In der Arbeit *Continuous families of isospectral Heisenberg spin systems and the limits of inference from measurements* von H. J. SCHMIDT und M. LUBAN [16] werden zum Beispiel Spinsysteme mit unterschiedlichen Kopplungsmatrizen aber gleichen Energiespektren untersucht. Die in diesem Kapitel vorgestellten Spinsysteme haben alle hochsymmetrische geometrische Formen, bei denen sich Spins mit der gleichen Spinquantenzahl an den Ecken dieser Formen befinden und entlang der Kanten koppeln.

### 4.1 k-partite Systeme

Der Begriff k-partit stammt aus der Graphentheorie [17]. Übertragen auf die Spinsysteme bedeutet dies, dass man die  $N$  Ionen in  $k$  disjunkte Untergitter  $\mathbb{U}_g$  aufteilen kann, so dass alle Kopplungsmatrixelemente  $J_{mn}$  gleich 0 sind, bei denen Spin  $m$  und Spin  $n$  im selben Untergitter sind.<sup>1</sup>

Anders ausgedrückt ist ein Spinsystem k-partit, wenn man jedes der  $N$  Ionen in einer von  $k$  Farben einfärben kann, so dass Ionen gleicher Farbe nicht miteinander koppeln. An Stelle des Begriffs „k-partit“ wird deshalb auch der Begriff „k-kolorierbar“ verwendet. Statt „2-partit“ sagen wir bipartit und statt „3-partit“ tripartit.

---

<sup>1</sup>Die restlichen Kopplungsmatrixelemente können beliebige Werte annehmen.

## 4.2 Frustrierte Spinsysteme

Wir nennen ein Spinsystem frustriert, wenn es in seinen klassischen Grundzuständen (2.36) mindestens zwei Spinrichtungen  $\vec{e}_m$  und  $\vec{e}_n$  gibt, die weder parallel (4.1) noch antiparallel (4.2) ausgerichtet sind.

$$\text{parallel} \quad \vec{e}_m \cdot \vec{e}_n = 1 \quad (4.1)$$

$$\text{antiparallel} \quad \vec{e}_m \cdot \vec{e}_n = -1 \quad (4.2)$$

In der Abbildung 4.1 sind Beispiele für bipartite, nicht bipartite, frustrierte und nicht frustrierte Spinsysteme dargestellt. Man erkennt daran, dass schon kleine Unterschiede in den Wechselwirkungen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Spinsysteme haben können.

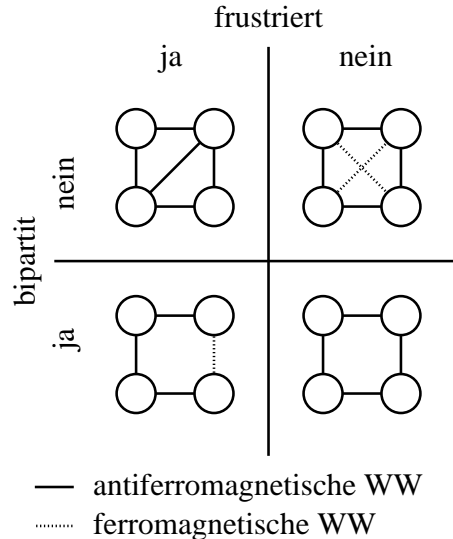


Abbildung 4.1: Beispiele für bipartite, nicht bipartite, frustrierte und nicht frustrierte Spinsysteme.

In dem Artikel *Exact ground state properties of the classical Heisenberg model for giant magnetic molecules*. von M. AXENOVICH und M. LUBAN wird für das tripartite antiferromagnetische Ikosidodekaeder gezeigt, dass die Spins im Grundzustand nur drei verschiedene Richtungen mit relativen Winkeln von  $120^\circ$  annehmen [18]. Dieser Grundzustand gilt entsprechend auch für andere tripartite antiferromagnetische Spinsysteme, deren Formen in Dreiecke aufgeteilt werden können. Zu diesen Systemen gehören auch das Dreieck, das Oktaeder und das Kuboktaeder, die weiter unten vorgestellt werden. All diese Systeme sind damit frustrierte Spinsysteme.



### 4.3 Das Pantaeder

Als Pantaeder bezeichnen wir magnetische Moleküle, die mit einer Kopplungsmatrix  $J_{mn}$  der Form (4.3) beschrieben werden können. Beim Pantaeder koppelt jeder Spin mit jedem gleich stark.

$$J_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{falls } m = n \\ J & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.3)$$

Der HEISENBERG-HAMILTON-Operator ist dann, bis auf einen konstanten Energieterm  $E$  (4.5), proportional zum Quadrat des Gesamtspin-Operators (4.4).

$$\hat{H}_0 = J\hat{S}^2 - E \quad (4.4)$$

$$E = \sum_{n=1}^N \hat{s}_n^2 = \sum_{n=1}^N s_n(s_n + 1) \quad (4.5)$$

Er ist deshalb in der gleichen Basis wie  $\hat{S}^2$  diagonal mit den folgenden Eigenwerten (4.6).

$$E(S) = JS(S + 1) - E \quad (4.6)$$

Ein solches Energiespektrum nennen wir Rotationsband. Der Begriff Rotationsband stammt vom starren Rotator. Für die Rotationsenergie des starren Rotators mit dem Trägheitsmoment  $\Theta$  und dem Drehimpuls-Operator  $\hat{L}$  gilt die Beziehung (4.7) [19].

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2\Theta} \vec{\hat{L}}^2 \quad (4.7)$$

Offensichtlich ergibt sich dann das Energiespektrum (4.8).

$$E(L) = \frac{1}{2\Theta} L(L + 1) \quad (4.8)$$

Bekannte Beispiele für Pantaeder sind zum Beispiel der Dimer [20] oder der Trimer [21].

Mit angelegtem Magnetfeld hat ein Pantaeder folgende Energieeigenwerte (4.9), da  $\hat{S}^2$  mit  $\hat{S}^z$  vertauscht.

$$E(S, M) = JS(S + 1) - E + g\mu_B BM \quad (4.9)$$

Bei fester Gesamtspinquantenzahl  $S$  haben die Zustände mit der kleinsten gesamten magnetischen Quantenzahl  $M$  die kleinste Energie (4.10). Alle

Grundzustände haben damit die Quantenzahl  $M = -S$ . Wie in nachfolgender Rechnung (4.11) gezeigt wird, kreuzen sich die beiden Energieniveaus  $E(S+1, -S-1)$  und  $E(S, -S)$  bei einem Magnetfeld von  $g\mu_B B \geq 2J(S+1)$ .

$$\min_M E(S, M) = E(S, -S) \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} & E(S+1, -(S+1)) \leq E(S, -S) \\ \Leftrightarrow & J(S+1)(S+2) - E - g\mu_B B(S+1) \leq JS(S+1) - E - g\mu_B BS \\ \Leftrightarrow & J(S^2 + 2S + S + 2) - g\mu_B B \leq J(S^2 + S) \\ \Leftrightarrow & g\mu_B B \geq J2(S+1) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Das bedeutet, dass der Grundzustand des Pantaeders bis  $g\mu_B B = 2J$  die Gesamtspinquantenzahl  $S = 0$  hat, von dort bis  $g\mu_B B = 4J$  die Quantenzahl  $S = 1$ , bis  $g\mu_B B = 6J$  die Quantenzahl  $S = 2$  und so weiter (siehe Abbildung 4.2).

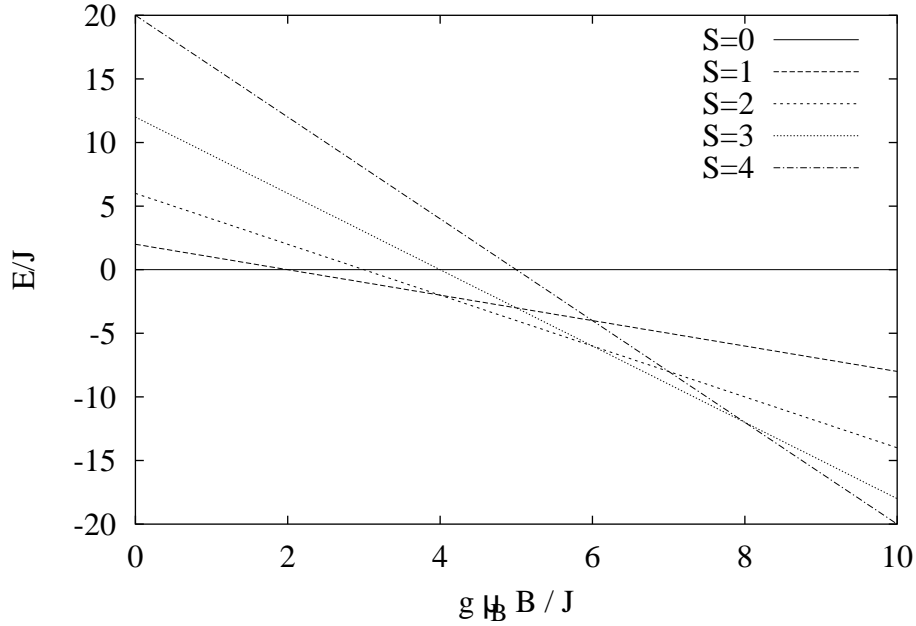


Abbildung 4.2: Die Energiewerte der relativen Grundzustände in den Unterräumen  $\mathbb{H}(S)$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$  für ein Pantaeder.

Bei der Temperatur  $T = 0$  sind nur die Grundzustände besetzt. Daraus folgt, dass die Magnetisierung bei der Temperatur  $T = 0$  proportional zur Quantenzahl  $M$  der Grundzustände ist. Die Magnetisierungskurve eines Pantaeders

bei der Temperatur  $T = 0$  bildet damit eine gleichmäßige Treppe mit dem Stufenabstand von  $\Delta(g\mu_B B/J) = 2$  und der Stufenhöhe  $\Delta(M/(g\mu_B)) = 1$ .

### 4.3.1 Das gleichseitige Dreieck

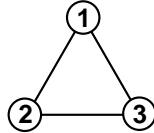


Abbildung 4.3: Das gleichseitige Dreieck mit Nummerierung der Ecken.

Das gleichseitige Dreieck ist das Pantaeder mit drei Spins mit der Spinquanzenzahl  $s$  (siehe Abbildung 4.3). Die Kopplungsmatrix lautet dann wie folgt (4.12). Das System ist tripartit mit den drei einzelnen Spins als Untergitter.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Der HAMILTON-Operator für das gleichseitige Dreieck lautet damit (4.13).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - 3s(s+1)) \quad (4.13)$$

### 4.3.2 Das Tetraeder

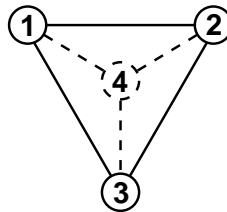


Abbildung 4.4: Das Tetraeder mit Nummerierung der Ecken.

Das Pantaeder mit vier Spins mit der Spinquanzenzahl  $s$  nennen wir Tetraeder (siehe Abbildung 4.4). Es hat eine Kopplungsmatrix der folgenden Form

(4.14). Mit den vier einzelnen Spins als Untergitter ist das System 4-partit.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Das Tetraeder hat folgenden HAMILTON-Operator (4.15).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - 4s(s+1)) \quad (4.15)$$

## 4.4 Systeme mit Rotationsbändern

Wir betrachten nun magnetische Moleküle mit  $N$  paramagnetischen Ionen mit der Spinquantenzahl  $s$ . Können wir diese Ionen in  $G$  disjunkte Untermengen  $\mathbb{U}_g$  aufteilen, und lässt sich die Kopplungsmatrix  $J_{mn}$  in der Form (4.16) schreiben, so nennen wir dieses Molekül ein *System mit Rotationsbändern*. Wie wir später sehen werden, setzt sich das Energiespektrum eines solchen Spinsystems aus mehreren Rotationsbändern zusammen. Ein solches System ist immer G-partit, aber nicht alle G-partiten Systeme sind Systeme mit Rotationsbändern. Die Pantaeder sind die Spezialfälle der Form (4.16), bei denen alle Untermengen aus nur einem Spin bestehen.

$$J_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{falls Spin m und Spin n in der selben Untermenge } \mathbb{U}_g \\ J & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.16)$$

Im HEISENBERG-Modell lässt sich der Operator  $\hat{H}_0$  dann durch die Differenz von Gesamtspin-Operatoren beziehungsweise Pantaedern darstellen (4.17).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - \sum_{g=1}^G \hat{S}_g^2) \quad (4.17)$$

Dabei sind  $\vec{\hat{S}}_g$  (4.18) die Gesamtspin-Operatoren der Untermengen  $\mathbb{U}_g$ .

$$\vec{\hat{S}}_g := \sum_{j \in \mathbb{U}_g} \vec{\hat{S}}_j \quad (4.18)$$

Es folgt die Gleichung (4.19) für den Gesamtspin-Operator  $\vec{\hat{S}}$  des Moleküls.

$$\vec{\hat{S}} := \sum_{g=1}^G \vec{\hat{S}}_g \quad (4.19)$$

Alle Untermengen-Gesamtspin-Operatoren vertauschen untereinander (4.21) und mit dem Gesamtspin-Operator (4.20). Außerdem vertauschen sie mit der z-Komponente des Gesamtspins (4.23).

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_g^2] = 0 \quad \forall g \in \mathbb{G} := \{1, \dots, G\} \quad (4.20)$$

$$[\hat{S}_g^2, \hat{S}_h^2] = 0 \quad \forall g, h \in \mathbb{G} \quad (4.21)$$

$$[\hat{S}^z, \hat{S}^2] = 0 \quad (4.22)$$

$$[\hat{S}^z, \hat{S}_g^2] = 0 \quad \forall g \in \mathbb{G} \quad (4.23)$$

Damit gibt es zu den Operatoren  $\hat{S}^2, \hat{S}^z, \hat{S}_1^2, \dots, \hat{S}_G^2$  ein gemeinsames Orthonormalsystem aus Eigenzuständen  $|S, M, S_1, \dots, S_G\rangle$ . Dabei ist zu beachten, dass, wegen der Drehimpuls-Kopplungen, nicht alle Kombinationen der Quantenzahlen  $S, M, S_1, \dots, S_G$  auftreten können. So muss zum Beispiel die Bedingung (4.24) gelten.

$$S \leq \sum_{g=1}^G S_g \quad (4.24)$$

Werden mittels Drehimpuls-Kopplungen die möglichen Zustände  $|S, M, S_1, \dots, S_G\rangle$  und deren Entartungen bestimmt, so lassen sich die Energieeigenwerte analytisch mit Gleichung (4.25) berechnen.

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |S, M, S_1, \dots, S_G\rangle &= J \left( \hat{S}^2 - \sum_{g=1}^G \hat{S}_g^2 \right) |S, M, S_1, \dots, S_G\rangle \\ &= J \left( S(S+1) - \sum_{g=1}^G S_g(S_g+1) \right) |S, M, S_1, \dots, S_G\rangle \\ &= E_{S_1 \dots S_G}(S) |S, M, S_1, \dots, S_G\rangle \end{aligned} \quad (4.25)$$

In Gleichung (4.25) erkennt man die Rotationsbänder-Struktur. Die Zustände mit konstanten Untermengen-Quantenzahlen  $S_g$  bilden jeweils ein Rotationsband mit den Energien gemäß der Gleichung (4.26).

$$E_{S_1 \dots S_G}(S) = JS(S+1) - E_{S_1 \dots S_G}(0) \quad (4.26)$$

Mit Magnetfeld kommt noch der ZEEMAN-Term hinzu (4.27).

$$E_{S_1 \dots S_G}(S, M) = JS(S+1) - E_{S_1 \dots S_G}(0) + g\mu_B BM \quad (4.27)$$

Betrachten wir ein Rotationsband  $E_{S_1 \dots S_G}(S, M)$  und das Rotationsband  $E_{S_1 \dots S_{l-1} \dots S_G}$ , bei dem der Gesamtspin  $S_l$  einer Untermenge  $\mathbb{U}_l$  um 1 erniedrigt wurde. Dann gilt für die Differenz  $\Delta E(S, M)$  der beiden Rotationsbänder die Regel (4.28).

$$\begin{aligned}
\Delta E(S, M) &= E_{S_1 \dots S_{l-1} \dots S_G}(S) - E_{S_1 \dots S_G}(S) \\
&= E_{S_1 \dots S_{l-1} \dots S_G}(0) - E_{S_1 \dots S_G}(0) \\
&= JS_l(S_l + 1) - JS_l(S_l - 1) \\
&= JS_l(S_l + 1 - (S_l - 1)) \\
\Leftrightarrow \Delta E(S, M) &= 2JS_l
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Die Grundzustände der Systeme mit Rotationsbändern werden bei angelegtem Magnetfeld immer durch das tiefliegende Band bestimmt, da die Niveaus zwar aufgespalten werden, sich der Abstand aber nicht ändert (4.28). Wie die Pantaeder haben deshalb auch die Systeme mit Rotationsbändern bei  $T = 0$  eine gleichmäßige treppenförmige Magnetisierungskurve mit dem Stufenabstand von  $\Delta(g\mu_B B/J) = 2$  und der Stufenhöhe  $\Delta(M/(g\mu_B)) = 1$ . Es folgen Beispiele für Systeme mit Rotationsbändern.

#### 4.4.1 Das Quadrat

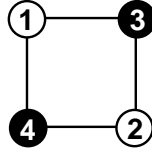


Abbildung 4.5: Das Quadrat mit bipartiter Einfärbung und Nummerierung der Ecken.

Beim Quadrat koppeln 4 Spins auf den Ecken eines Quadrates entlang der Kanten (siehe Abbildung 4.5). Die Gleichung (4.29) ist eine Form der Koppelungsmatrix für das Quadrat angegeben.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.29}$$

Mit den beiden Untergittern  $\mathbb{U}_1 = \{1, 2\}$  und  $\mathbb{U}_2 = \{3, 4\}$  lässt sich der HAMILTON-Operator für das Quadrat wie folgt darstellen (4.30).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \tag{4.30}$$

Die Gesamtspin-Quantenzahl  $S$  des Quadrats kann dabei ganzzahlige Werte von 0 („Spins heben sich gegenseitig auf“) bis  $4s$  („alle 4 Spins weisen in die gleiche Richtung“) annehmen (4.32). Für die drei Untergitter-Gesamtspin-Quantenzahlen ergeben sich entsprechend ganzzahlige Werte von 0 bis  $2s$  (4.31).

$$S_1, S_2 \in \{0, 1, \dots, 2s\} \quad (4.31)$$

$$S \in \{0, 1, \dots, 4s\} \quad (4.32)$$

#### 4.4.2 Das Oktaeder

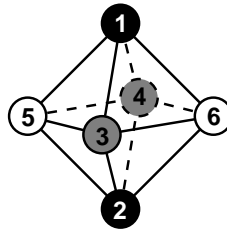


Abbildung 4.6: Das Oktaeders mit tripartiter Einfärbung und Nummerierung der Ecken.

Unter einem Oktaeder wollen wir im Folgenden ein magnetisches Molekül verstehen, das aus 6 gleichartigen paramagnetischen Ionen mit einer Spinquantenzahl  $s$  besteht, die sich an den Ecken eines Oktaeders, einer der PLATON-Körper, befinden und entlang der Kanten dieses Oktaeders untereinander koppeln (siehe Abbildung 4.6). Die Kopplungsmatrix des Oktaeders lässt sich dann bei geeigneter Nummerierung der Ionen durch die Form (4.33) darstellen.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Damit ist das Oktaeder ein tripartites System mit Rotationsbändern, aber kein Pantaeder. Die drei Untergitter  $\mathbb{U}_1 = \{1, 2\}$ ,  $\mathbb{U}_2 = \{3, 4\}$  und  $\mathbb{U}_3 = \{5, 6\}$  bestehen dabei aus den zwei jeweils gegenüberliegenden Spins des Oktaeders. Der HAMILTON-Operator aus Gleichung (4.17) wird dann zu Gleichung (4.34).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 - \hat{S}_3^2) \quad (4.34)$$

Die möglichen Gesamtspin-Quantenzahlen  $S$  und Untergitter-Gesamtspin-Quantenzahlen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  liegen in folgenden Mengen (4.36,4.35).

$$S_1, S_2, S_3 \in \{0, 1, \dots, 2s\} \quad (4.35)$$

$$S \in \{0, 1, \dots, 6s\} \quad (4.36)$$

### 4.4.3 Das tripartite System mit Rotationsbändern mit $N = 12$

Das tripartite System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  ist das Spinsystem mit folgenden HAMILTON-Operator (4.37).

$$\hat{H}_0 = J(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 - \hat{S}_3^2) \quad (4.37)$$

Dabei sind  $\vec{S}_1$ ,  $\vec{S}_2$  und  $\vec{S}_3$  die Untergitter-Gesamtspins (4.38).

$$\vec{S}_1 = \sum_{g=1}^4 \vec{S}_g \quad \vec{S}_2 = \sum_{g=5}^8 \vec{S}_g \quad \vec{S}_3 = \sum_{g=9}^{12} \vec{S}_g \quad (4.38)$$

Die Kopplungsmatrix dieses Systems hat damit folgende Form (4.39).

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Folgende Werte sind für die Gesamtspinquantenzahlen  $S$  und die Untergitter-Gesamtspinquantenzahlen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  möglich (4.41,4.40).

$$S_1, S_2, S_3 \in \{0, 1, \dots, 4s\} \quad (4.40)$$

$$S \in \{0, 1, \dots, 12s\} \quad (4.41)$$



## 4.5 Die ARCHIMEDES-Körper

In diesem werden zwei Spinsysteme vorgestellt, deren Geometrie ARCHIMEDES-Körper sind. Es handelt sich dabei um das Kuboktaeder und das Ikosidodekaeder. Die beiden Körper haben sehr ähnliche Symmetrieeigenschaften. Sie sind beide tripartit mit drei gleich großen Untergittern.

### 4.5.1 Das Kuboktaeder

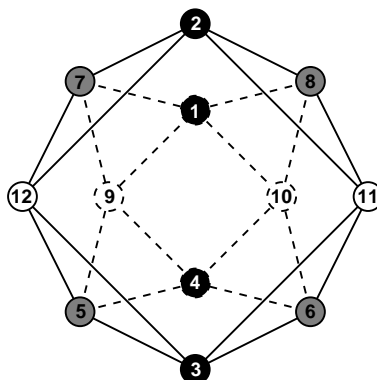


Abbildung 4.7: Das Kuboktaeders mit tripartiter Einfärbung und Nummerierung der Ecken.

Ein Kuboktaeder ist ein magnetisches Molekül, das aus 12 paramagnetischen Ionen mit einer Spinquantenzahl  $s$  besteht, die sich an den Ecken eines Kuboktaeders befinden und entlang der Kanten koppeln (siehe Abbildung 4.7). Die Kopplungsmatrix des Kuboktaeders lässt sich dann bei geeigneter Nummerierung der Ionen durch die Form (4.42) darstellen.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

Wählt man jetzt die drei Untergitter  $\mathbb{U}_1 = \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $\mathbb{U}_2 = \{5, 6, 7, 8\}$  und  $\mathbb{U}_3 = \{9, 10, 11, 12\}$ , so sieht man, dass das Kuboktaeder ein tripartites System ist, denn die entsprechenden Untermatrizen sind überall 0. Da das Kuboktaeder kein System mit Rotationsbändern ist, müssen die Eigenwerte des HAMILTON-Operators mit numerischer Diagonalisierung berechnet werden.

#### 4.5.2 Das Ikosidodekaeder

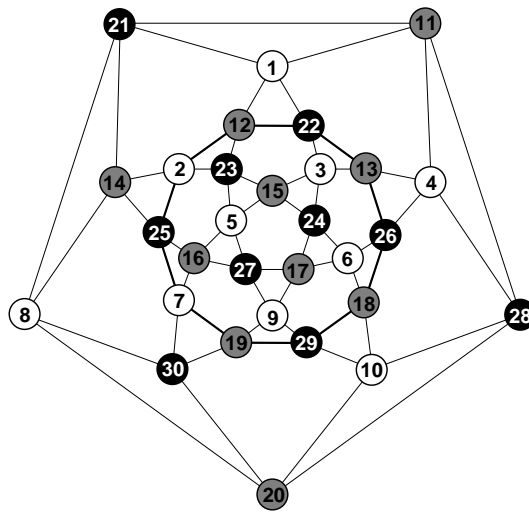


Abbildung 4.8: Der Graph eines Ikosidodekaeders mit tripartiter Einfärbung und Nummerierung der Ecken.

Ein magnetisches Molekül mit 30 Spins einer Spinquantenzahl  $s$ , das bei geeigneter Nummerierung folgende Kopplungsmatrix (4.43) besitzt, nennen wir Ikosidodekaeder (siehe Abbildung 4.8).

Dieses System ist von besonderer Bedeutung, weil es Chemikern der Universität Bielefeld gelungen ist, ein Molekül herzustellen, das eine solche Struktur besitzt [22]. Es handelt sich dabei um das Keplerat  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ , bei dem 30 paramagnetischen Eisen-Ionen auf den Ecken eines Ikosidodekaeders angeordnet sind. Diese Eisen-Ionen haben die Spinquantenzahl  $s = \frac{5}{2}$ . Geht man nur von Nächste-Nachbar-Wechselwirkung im HEISENBERG-Modell aus, so beschreibt dieses Molekül gerade das hier vorgestellte Spinsystem.

$$\mathbf{J} = J \begin{pmatrix} O & A & B \\ A^T & O & C \\ B^T & C^T & O \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

$$O = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Das Ikosidodekaeder ist ein tripartites System. Mit der obigen Kopplungsmatrix (4.43) hat es zum Beispiel die folgenden drei Untergitter  $\mathbb{U}_1$ ,  $\mathbb{U}_2$  und  $\mathbb{U}_3$  (4.44).

$$\begin{aligned} \mathbb{U}_1 &= \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\} \\ \mathbb{U}_2 &= \{11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20\} \\ \mathbb{U}_3 &= \{21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30\} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Auch bei Ikosidodekaeder muss der HAMILTON-Operator mit der Numerik diagonalisiert werden.

## 4.6 Ringe

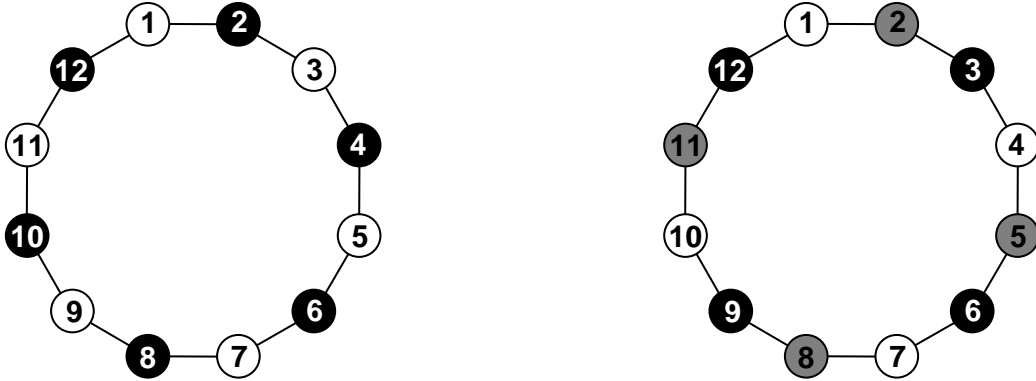


Abbildung 4.9: Der Graph eines Ringes mit 12 Spins mit bipartiter (links) bzw. tripartiter (rechts) Einfärbung und Nummerierung der Ecken.

Als Ringe bezeichnen wir magnetische Moleküle, die mit einer Kopplungsmatrix  $J_{mn}$  der Form (4.45) beschrieben werden können.

$$J_{mn} = \begin{cases} J & \text{falls } m \equiv n \pm 1 \pmod{N} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.45)$$

Ringe mit einer geraden Anzahl von paramagnetischen Ionen sind immer bipartit mit zwei gleichgroßen Ungergittern. Ebenso sind Ringe, bei denen die Anzahl an paramagnetischen Ionen ein Vielfaches von drei ist, tripartit mit drei gleichgroßen Untergittern, usw.

Im Allgemeinen besitzen Ringe also keine Rotationsbänder. In der Arbeit *Spin dynamics of finite antiferromagnetic Heisenberg spin rings* von O. WALDMANN [23] wird aber gezeigt, dass man die tiefliegenden Zustände bei bipartiten Ringen für kleine  $N$  und grosse  $s$  näherungsweise durch Rotationsbänder beschreiben kann.

Einige Eigenschaften der relativen Grundzustände von antiferromagnetischen Ringen werden in dem Artikel *Quantum numbers for relative ground states of antiferromagnetic Heisenberg spin rings* von K. BÄRWINKEL et al. vorgestellt [24].

Die Eigenwerte des HAMILTON-Operators von Ringen können mit numerischen Diagonalisierungs-Verfahren bestimmt werden.

# 5

## Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die typischen Observablen, der in Kapitel 4 behandelten Spinsysteme, vorgestellt. Bei den Pentaedern und den Systemen mit Rotationsbändern wurde dazu zuerst eine Basis mittels Drehimpulskopplungen berechnet. Danach wurden mit der Formel (4.9), beziehungsweise der Formel (4.27), die Eigenwerte bestimmt. Die ARCHIMEDES-Körper und die Ringe wurden mit einem numerischen Verfahren von J. SCHNACK diagonalisiert. Die Ergebnisse wurden mir freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Wegen der hohen Dimension konnten die Systeme mit 12 Spins nur bis zu einer Spinquantenzahl  $s = 1$  berechnet werden, da der Arbeitsspeicher der verwendeten Rechner für größere Dimensionen nicht ausreichte. Das Ikosidodekaeder konnte aus diesem Grund leider nicht diagonalisiert werden, denn die Dimension seines HILBERT-Raumes ist schon bei  $s = \frac{1}{2}$  zu groß. Aus den Eigenwerten wurden dann die Magnetisierung (3.14), die Suszeptibilität (3.19) und die spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld (3.31) mit den entsprechenden Formeln ermittelt.

### 5.1 Vergleich dreier Spinsysteme mit $N_s = 12$ .

Messungen von H. NOJIRI haben ergeben, dass die magnetische Suszeptibilität bei  $T = 0.42\text{K}$  beim Keplerat  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  ein lokales Minimum bei ungefähr  $B/B_s = 1/3$  aufweist. Dabei ist  $B_s$  die Sättigungsmagnetfeldstärke, die Magnetfeldstärke, ab der, bei der Temperatur  $T = 0$ , die maximale Magnetisierung  $M_{max}$  erreicht wird. Weiter haben M. LUBAN und C. SCHRÖDER mit dem klassischen HEISENBERG-Modell gezeigt, dass das Dreieck, das Oktaeder, das Kuboktaeder und das Ikosidodekaeder ein solches Minimum in der Suszeptibilität zeigen [25]. Anscheinend tritt dieser Effekt gerade bei den tripartiten Systemen auf. An dieser Stelle untersuchen wir deshalb drei

quantenmechanische Spinsysteme mit sehr ähnlichen Eigenschaften aber unterschiedlicher Symmetrien. Es handelt sich bei den Systemen um das tripartite Dreieck mit  $s = 4$ , das 4-partite Tetraeder mit  $s = 3$  und das bipartite Quadrat  $s = 3$ . Das Dreieck und das Tetraeder sind Pantaeder und das Quadrat ist ein System mit Rotationsbändern. Bei allen drei Spinsystemen ist das Produkt aus Spinanzahl und Spinquantenzahl  $Ns = 12$ .

Die Ähnlichkeit der magnetischen Eigenschaften sind deutlich anhand der Observablen zu erkennen. Die Energiespektren vom Dreieck 5.1, vom Tetraeder 5.2 und das unterste Rotationsband vom Quadrat 5.3 unterscheidet sich nur um eine konstante Verschiebung.

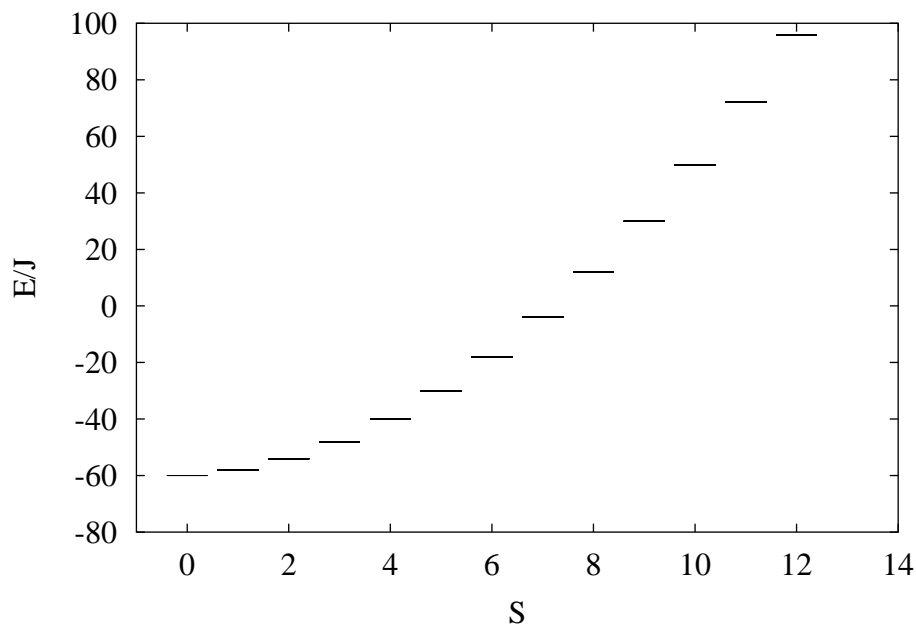


Abbildung 5.1: Das Energiespektrum des Dreiecks  $s = 4$ .

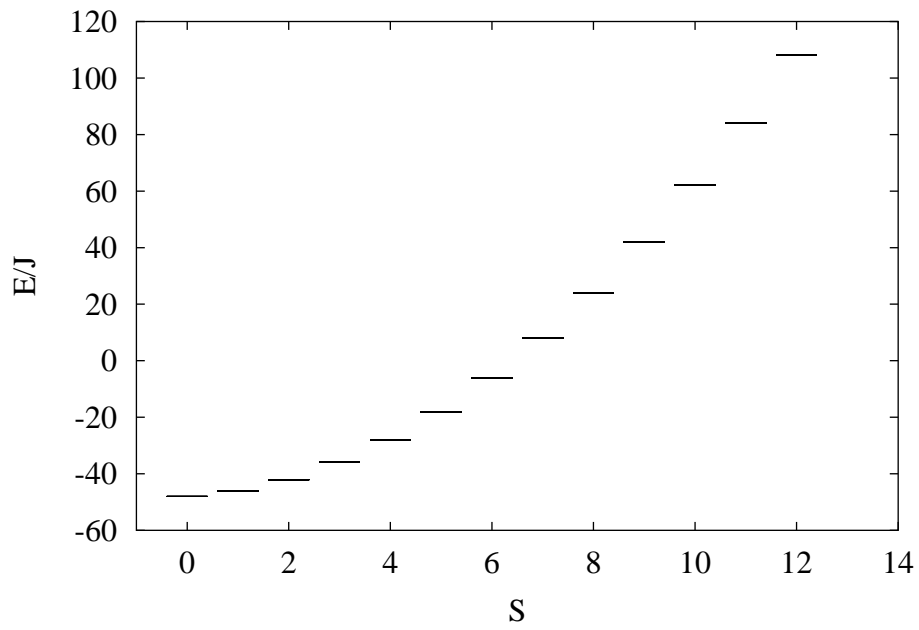


Abbildung 5.2: Das Energiespektrum des Tetraeders  $s = 3$ .

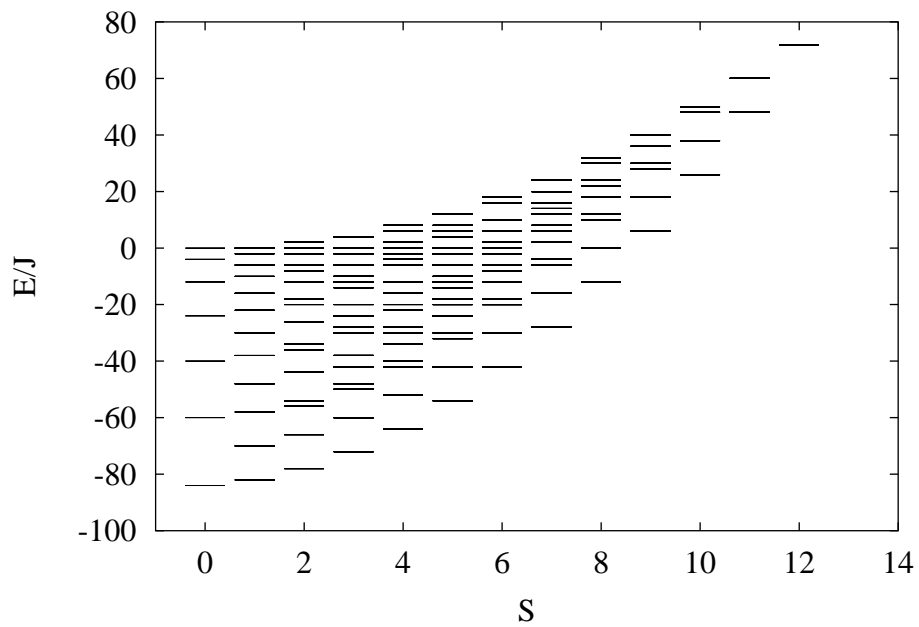


Abbildung 5.3: Das Energiespektrum des Quadrats  $s = 3$ .

Die Magnetisierungskurven 5.4, 5.5 und 5.6 bei der Temperatur  $T = 0$  sind für alle drei Systeme identisch.

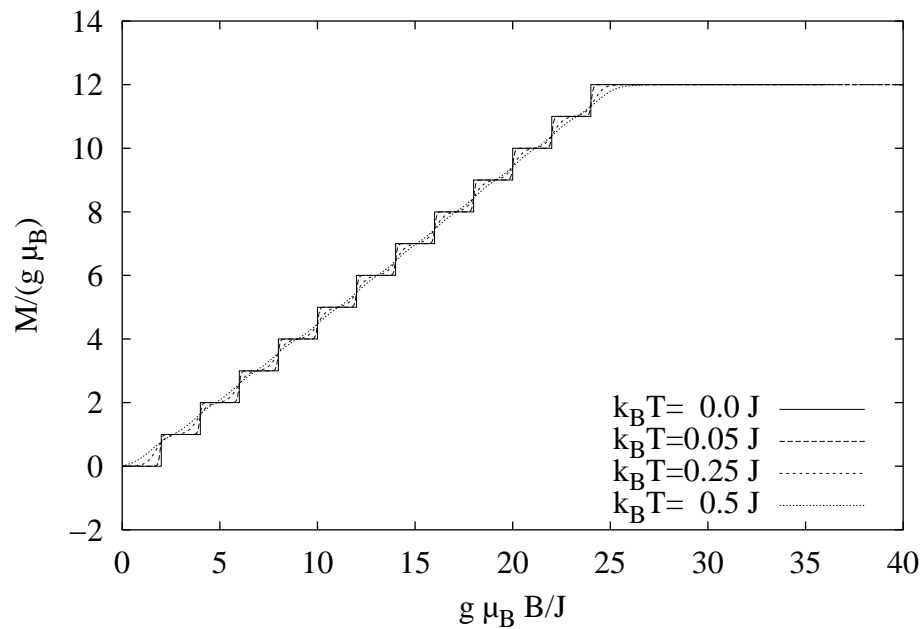


Abbildung 5.4: Die Magnetisierungskurven für das Dreieck  $s = 4$ .



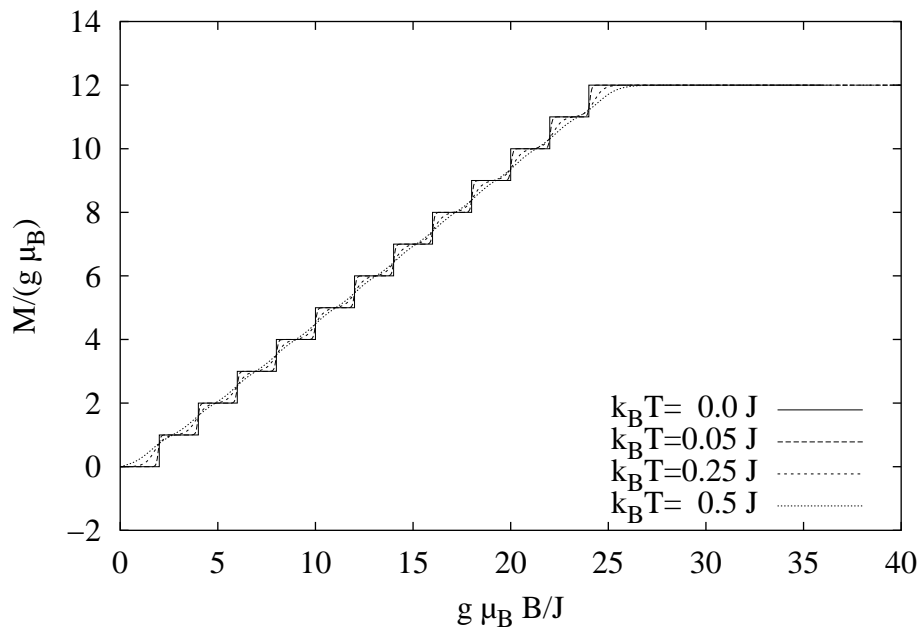


Abbildung 5.5: Die Magnetisierungskurven für das Tetraeder  $s = 3$ .

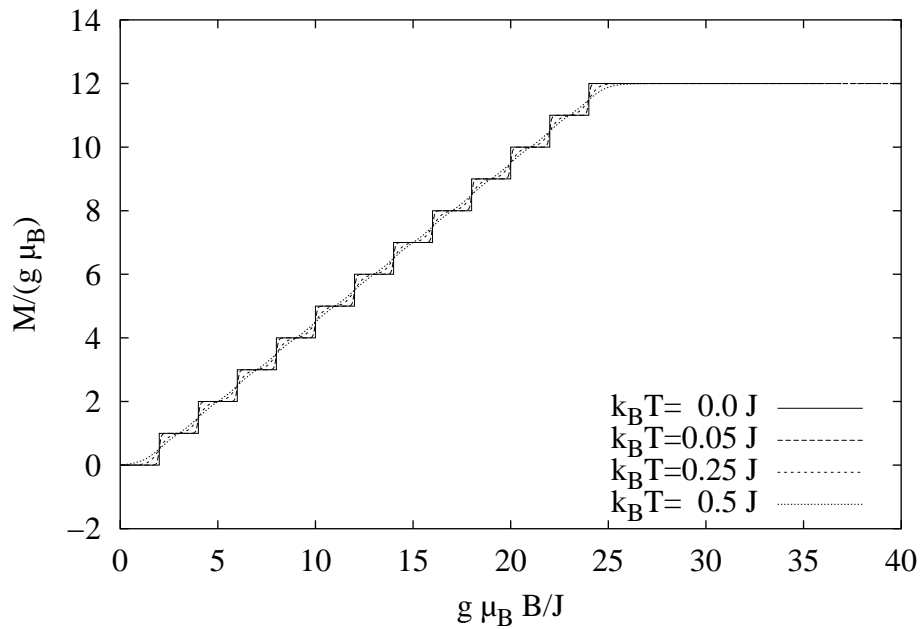


Abbildung 5.6: Die Magnetisierungskurven für das Quadrat  $s = 3$ .

Unterschiede zeigen sich erst bei von Null verschiedenen Temperaturen. Am besten sieht man dies an den Suszeptibilitäten in den Abbildungen 5.7, 5.8 und 5.9. Dabei ist die Suszeptibilität nicht, wie üblich, über die Magnetfeldstärke aufgetragen, sondern in Abhängigkeit von der Magnetisierung, weil der Effekt dadurch besser zu erkennen ist. Beim Dreieck gibt es ein auffallendes Minimum bei  $M/M_{max} = 1/3$  und beim Tetraeder ein kleineres bei  $M/M_{max} = 1/2$ . Da beide Systeme, bis auf die unwesentliche Konstante, das gleiche Energiespektrum besitzen, kann die Ursache für diesen Unterschied nur an den unterschiedlichen Entartungen der einzelnen Niveaus liegen. Beim Quadrat ist kein Einbruch in der Suszeptibilität zu erkennen.

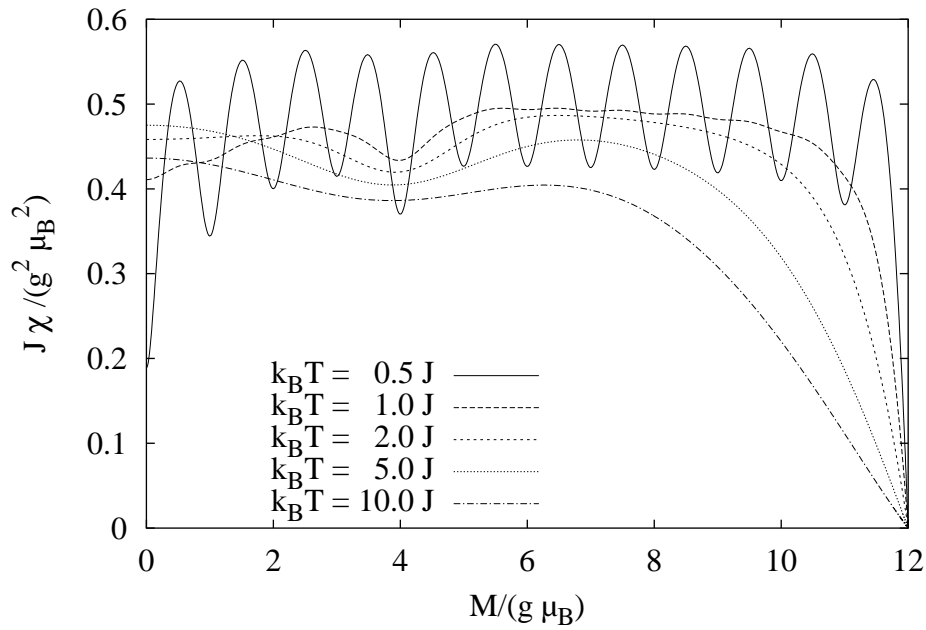


Abbildung 5.7: Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Magnetisierung für das Dreieck  $s = 4$ .

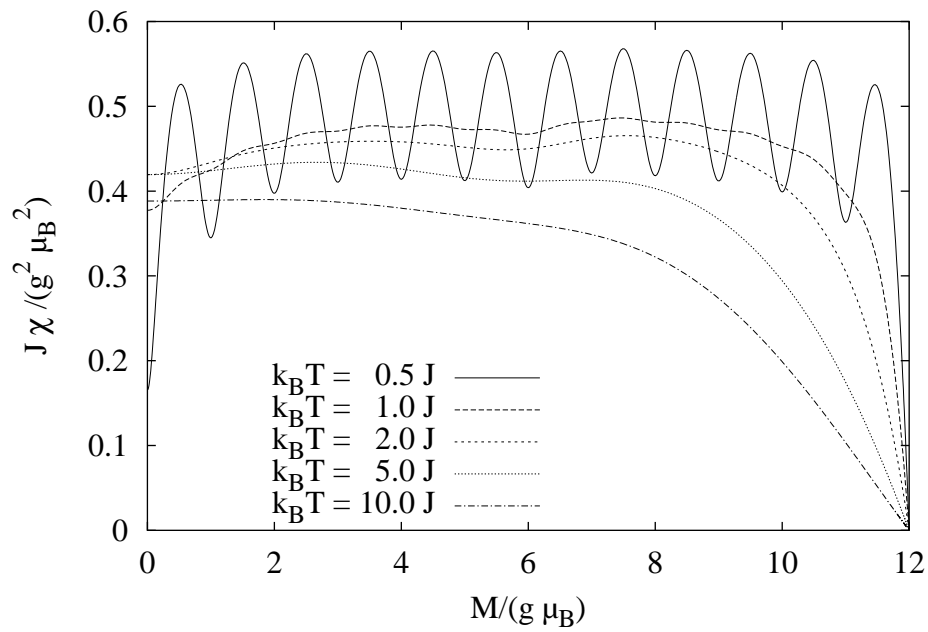


Abbildung 5.8: Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Magnetisierung für das Tetraeder  $s = 3$ .

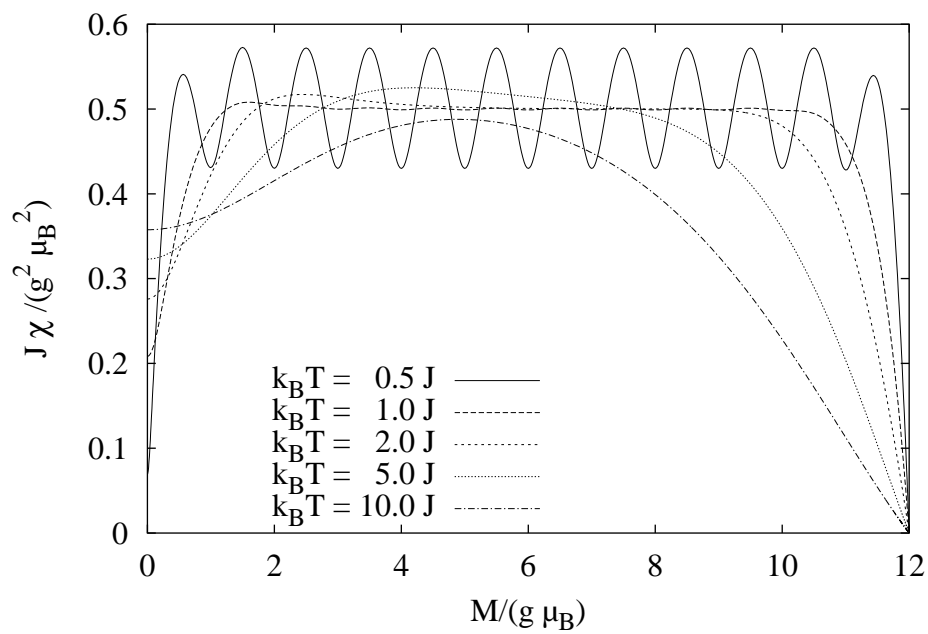


Abbildung 5.9: Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Magnetisierung für das Quadrat  $s = 3$ .

Die spezifischen Wärmen  $c_B$  der beiden Panttaeder zeigen in den Abbildungen 5.10 und 5.11 einen ähnlichen Verlauf. Beim Tetraeder ist sie etwas kleiner als beim Dreieck. Beim Quadrat verhält sich die spezifische Wärme jedoch ganz anders, wie man in Abbildung 5.12 sehen kann.

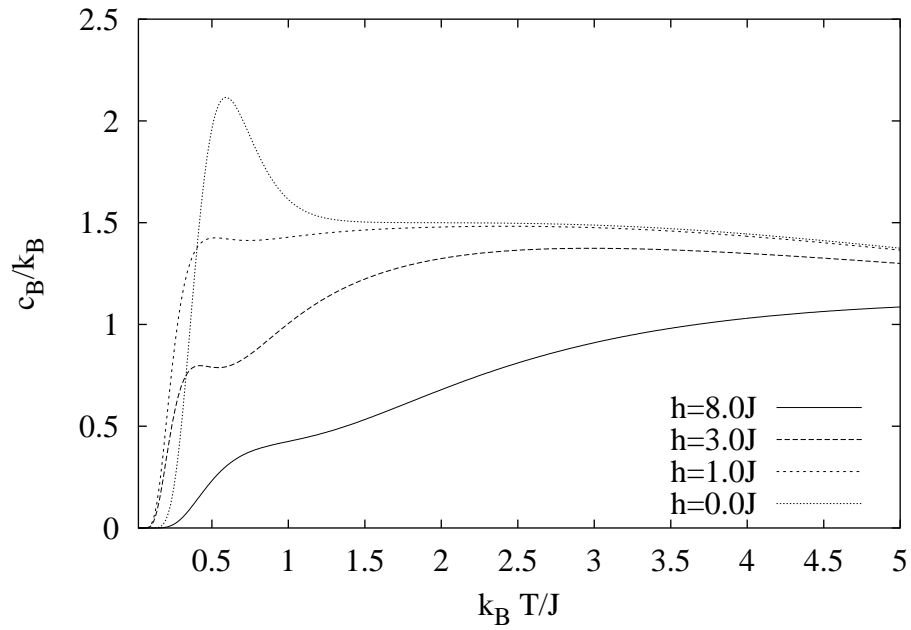


Abbildung 5.10: Die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme  $c_B$  beim Dreieck  $s = 4$ .

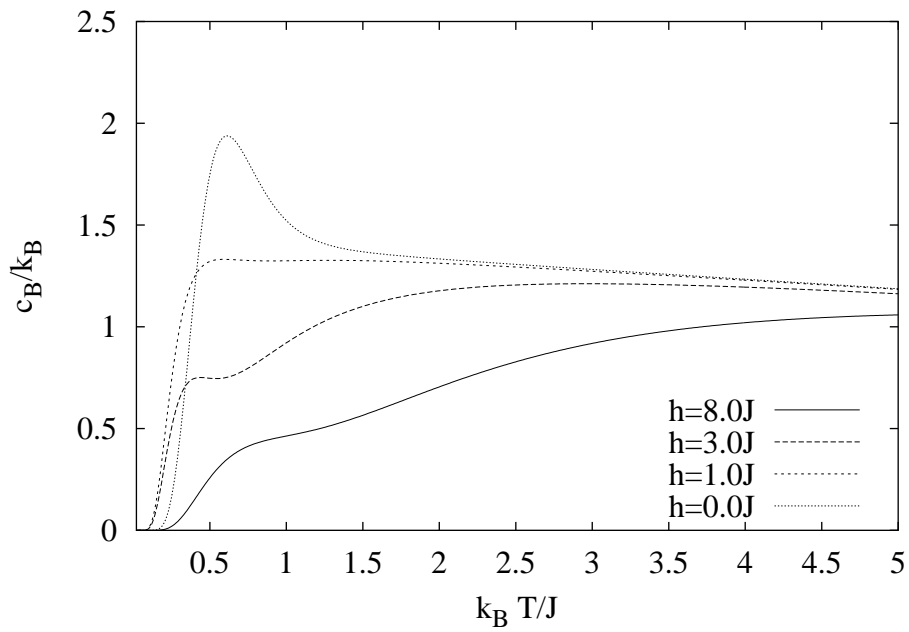


Abbildung 5.11: Die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme  $c_B$  beim Tetraeder  $s = 3$ .

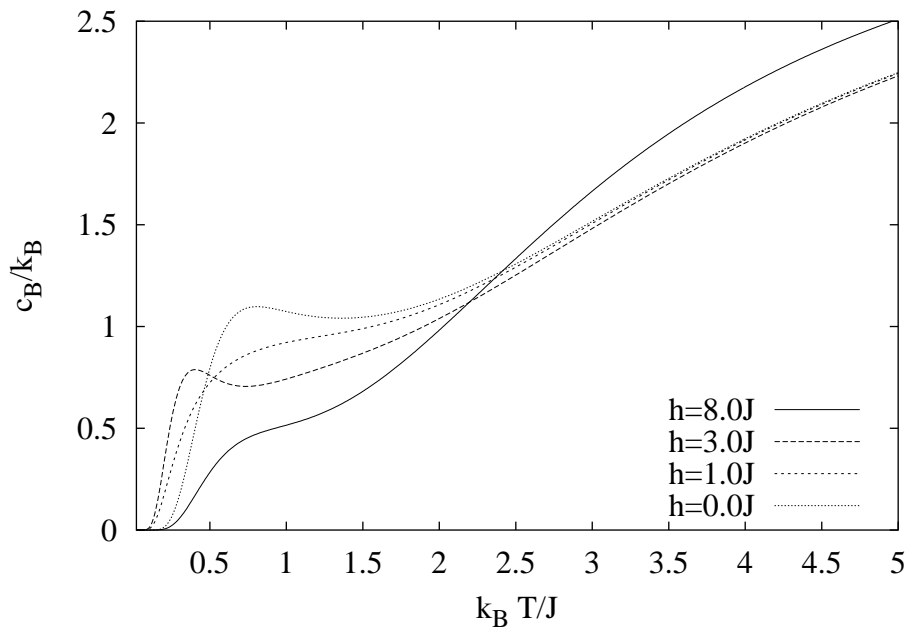


Abbildung 5.12: Die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme  $c_B$  beim Quadrat  $s = 3$ .

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich der lokale Einbruch der Suszeptibilität beim tripartiten System bei  $M/M_{max} = \frac{1}{3}$  zeigt und beim 4-partiten System bei  $M/M_{max} = \frac{1}{2}$ . Beim bipartiten Quadrat gibt es kein solches Minimum. Somit lässt sich vermuten, dass dieser Effekt mit den Symmetrieeigenschaften der Systeme eng zusammenhängt, genaueres muss aber noch untersucht werden.

## 5.2 Das Oktaeder

Wegen der hohen Dimensionen der HILBERT-Räume lassen sich die Eigenwerte vieler Spinsysteme mit hohen Spinquantenzahlen  $s$  nicht mehr berechnen. Bei Systemen mit Rotationsbändern lassen sie sich jedoch leicht mittels Drehimpuls-Kopplungen bestimmen. Wir benutzen daher das Oktaeder, um das Verhalten typischer Observabler bei relativ hohen Spinquantenzahlen zu zeigen.

### 5.2.1 Observable in Abhängigkeit von $s$

In diesem Unterabschnitt wird die Abhängigkeit verschiedener Observabler von der Spinquantenzahl  $s$  untersucht. Dabei wurden die Eigenwerte und die typischen Observablen für Oktaeder mit Spinquantenzahlen von  $s = \frac{1}{2}$  bis  $s = 5$  berechnet.

In Abbildung 5.13 sieht man die treppenförmige Magnetisierungskurven bei der Temperatur  $T = 0$ . Wie zu erwarten war, haben sie den Stufenabstand  $\Delta(g\mu_B B/J) = 2$  und die Stufenhöhe  $\Delta(M/(g\mu_B)) = 1$ . Bei jeder Erhöhung der Spinquantenzahl  $s$  um  $\Delta s = \frac{1}{2}$  verlängert sich die Magnetisierungskurve um  $N\Delta s = 3$  Stufen.

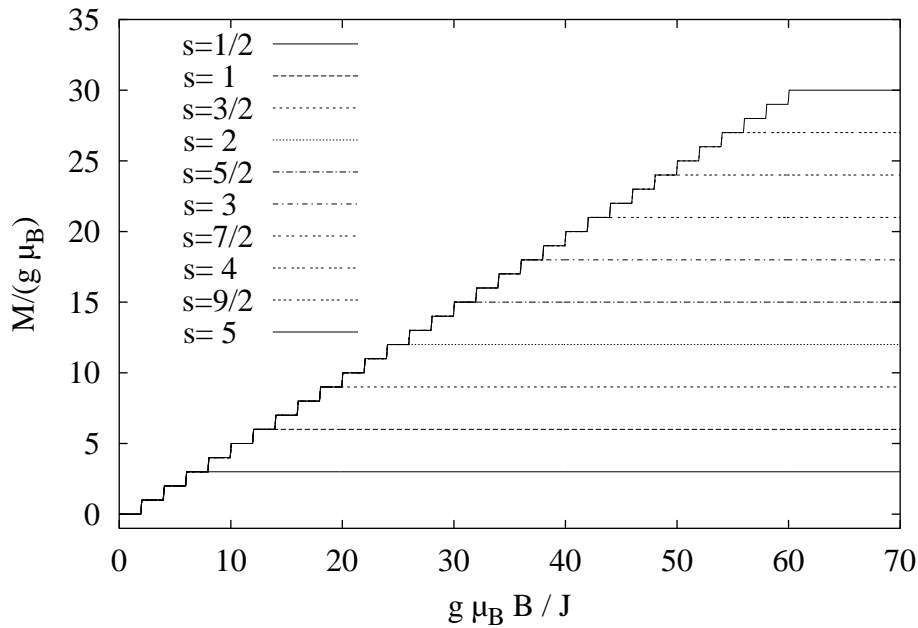


Abbildung 5.13: Die Magnetisierungskurven  $M$  über  $B$  bei  $T = 0$  für Oktaeder verschiedener Spins  $s$ .

Auch das Oktaeder zeigt den oben schon erwähnten Effekt, dass die Suszeptibilität bei einem Drittel der maximalen Magnetisierung einbricht. In Abbildung 5.14 ist die magnetische Suszeptibilität über die Magnetisierung bei einer ausgewählten Temperatur aufgetragen. Die Temperatur ist so gewählt, dass die Treppenstufen in der Magnetisierungskurve, und damit die Schwingungen in der Suszeptibilitätskurve, fast ganz „ausgewaschen“ sind. Man erkennt einen Anstieg der Suszeptibilität mit steigender Spinquantenzahl. Wie erwartet, sehen wir das lokale Minimum der Kurve, das unabhängig von der Spinquantenzahl bei  $M/M_{max} = \frac{1}{3}$  liegt. Für hohe Spinquantenzahlen wird das Minimum immer schwächer. M. LUBAN hat aber gezeigt, dass das Oktaeder auch im klassischen Fall ein solches Minimum besitzt [26].

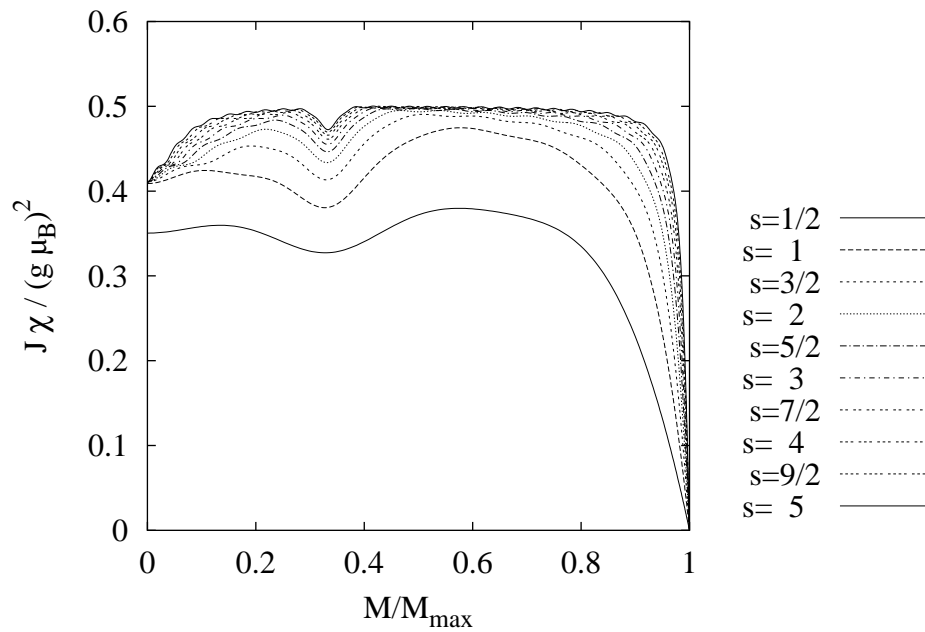


Abbildung 5.14: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  bei  $k_B T/J = 1.0$  bei Oktaedern verschiedener Spins  $s$ .

Bei kleinen Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nahezu unabhängig von der Spinquantenzahl  $s$ , wie man in Abbildung 5.15 erkennen kann. Die Abstände der Energieniveaus innerhalb der Rotationsbänder sind bei allen Spins gleich. Bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts sind hauptsächlich die tiefliegenden Niveaus besetzt, somit haben dort alle Oktaeder ähnliche magnetische Eigenschaften.



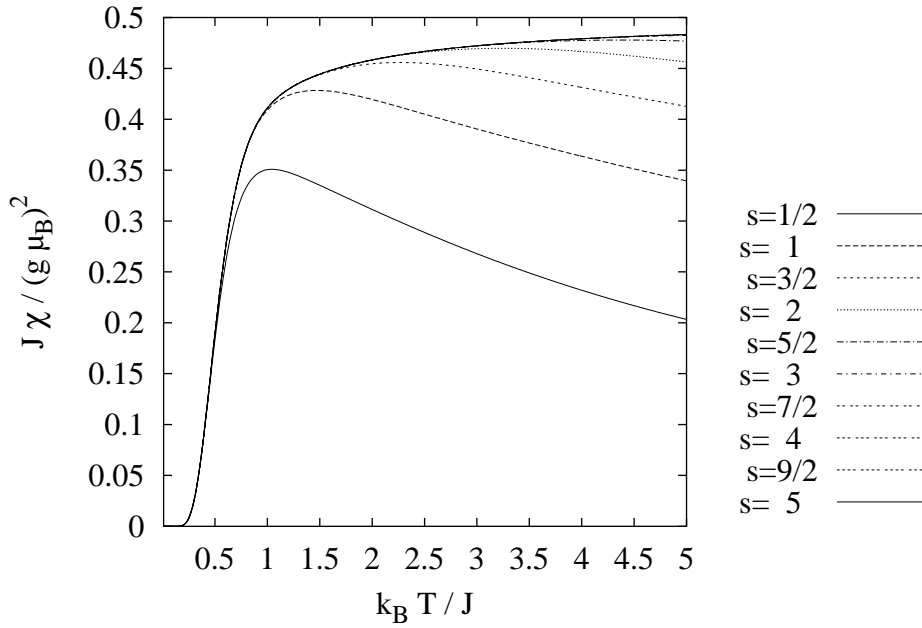


Abbildung 5.15: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei  $B = 0$  (rechts) bei Oktaedern verschiedener Spins  $s$ .

Bei der spezifischen Wärme  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur sieht man in der Abbildung 5.16 für jede Spinquantenzahl  $s$  eine Kurve mit zwei lokalen Maxima. Das erste Maximum befindet sich bei allen Spinquantenzahlen an der gleichen Stelle  $k_B T / J \approx 0.6$ , das zweite wandert mit zunehmender Spinquantenzahlen zu höheren Temperaturen. Die Lage des ersten Maximums wird hauptsächlich von der Energiedifferenz zwischen den  $S = 1$  und  $S = 0$  Zuständen im untersten Band bestimmt und kann deswegen durch den SCHOTTKY-Peak angenähert werden. Diese Energiedifferenz ist für alle Spinquantenzahlen gleich  $\Delta = 2J$  (4.9). Das zweite Maximum wandert bei größerer Spinquantenzahl  $s$  zu höheren Temperaturen. Bei Spin  $s = \frac{1}{2}$  liegen beide Maxima an der gleichen Stelle. Auch hier kann das Maximum durch den SCHOTTKY-Peak genähert werden. Der erste angeregte Zustand ist zusätzlich entartet, weil bei  $s = \frac{1}{2}$  der Bandabstand der beiden tieflegendsten Rotationsbänder ebenfalls  $2J$  beträgt (4.28).

Im klassischen Grenzfall scheint die spezifische Wärme  $c_B$  bei Temperaturen ab ungefähr  $k_B T = 1J$  gegen  $1.5k_B$  zu gehen, wie es auch bei einem starren Rotator mit 3 Freiheitsgraden der Fall ist.

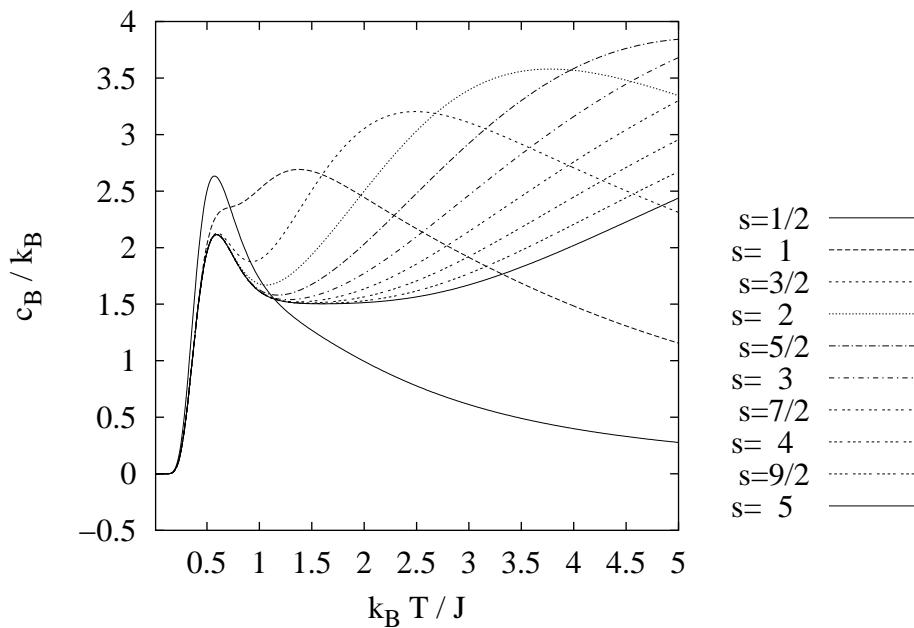


Abbildung 5.16: Die spezifische Wärme  $c_B$  (links) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei  $B = 0$  bei Oktaedern verschiedener Spins  $s$ .

### 5.2.2 Das Oktaeder mit $s = \frac{5}{2}$

An dieser Stelle sollen die typischen Observablen eines tripartiten Systemes mit Rotationsbändern am Beispiel des Oktaeders  $s = \frac{5}{2}$  gezeigt werden. Das Energiespektrum 5.17 zeigt wieder deutlich die parabelförmigen Rotationsbänder. Auch sind die gleichmäßigen Treppenstufen und deren „Auswaschen“ bei höheren Temperaturen bei der Magnetisierungskurve 5.18 zu sehen. Die Suszeptibilität, aufgetragen über die Magnetisierung 5.19, zeigt wieder eine Delle bei  $M/M_{max} = 1/3$ . Ihr Temperaturverhalten ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die spezifische Wärme  $c_B$  erkennt man in Abbildung 5.21.

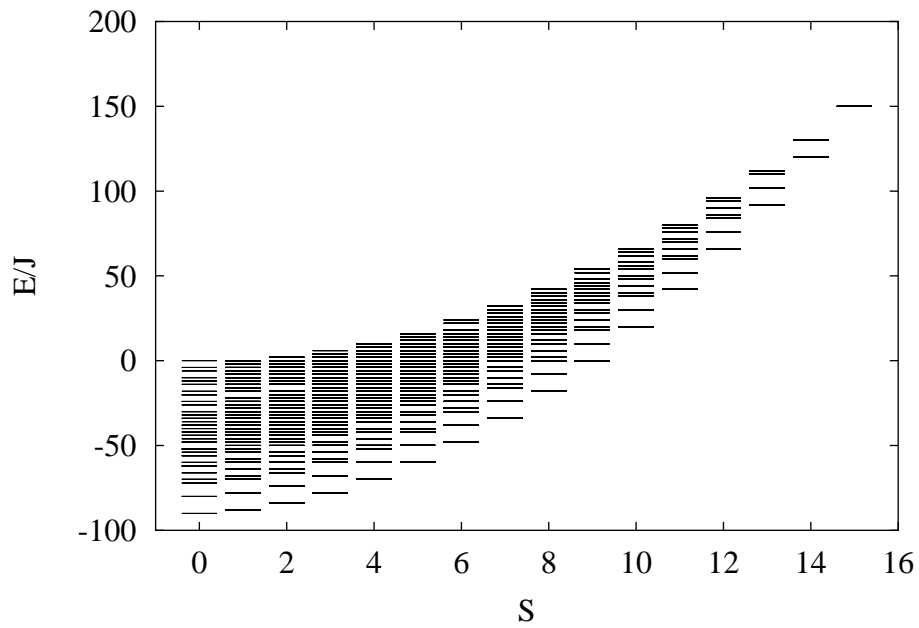


Abbildung 5.17: Die Energieeigenwerte  $E$  in Abhängigkeit von der Gesamtspinzahl  $S$  bei einem Oktaeder mit  $s = \frac{5}{2}$ .

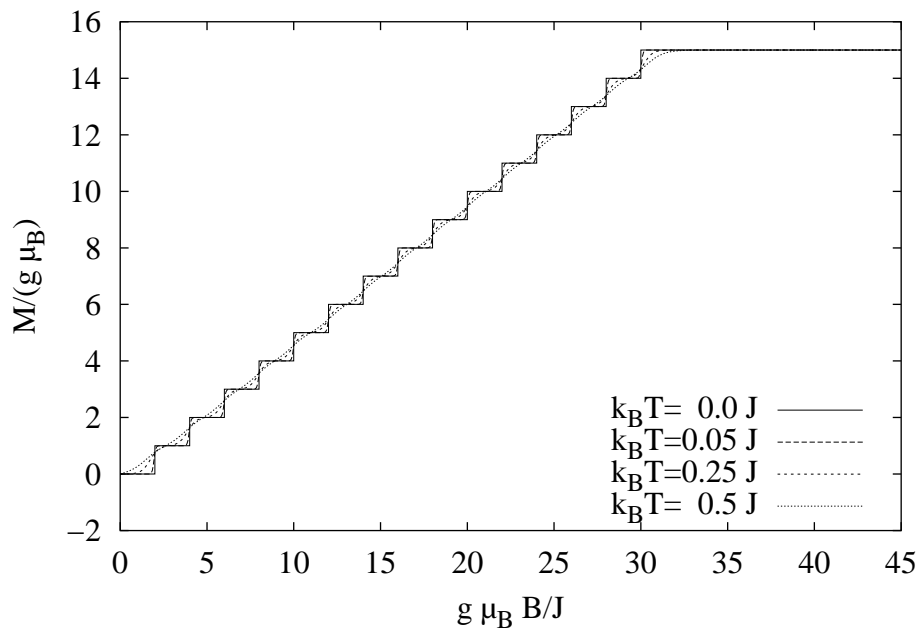


Abbildung 5.18: Die Magnetisierungskurve  $M$  über  $B$  bei einem Oktaeder mit  $s = \frac{5}{2}$ .

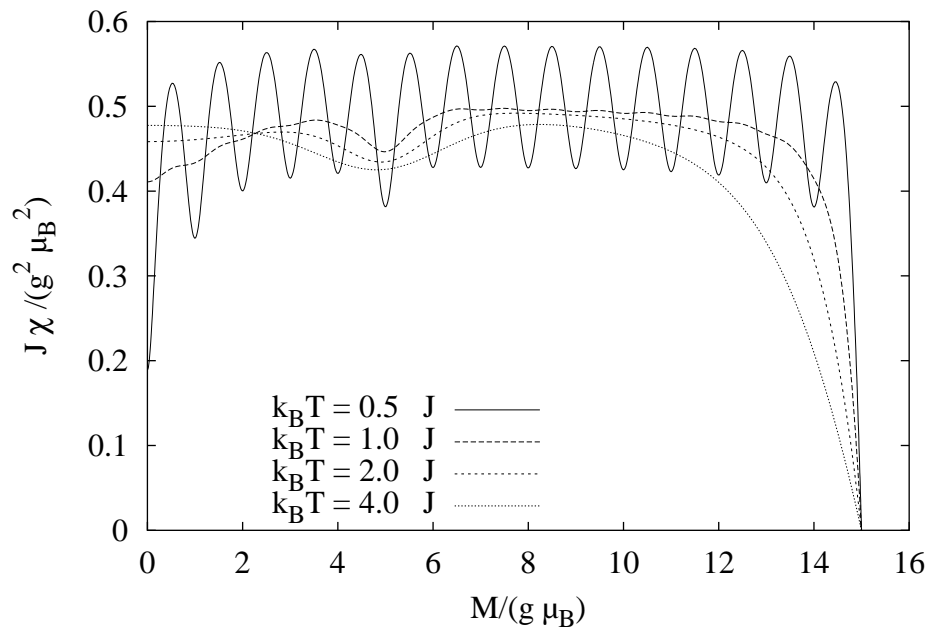


Abbildung 5.19: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  bei einem Oktaeder mit  $s = \frac{5}{2}$ .

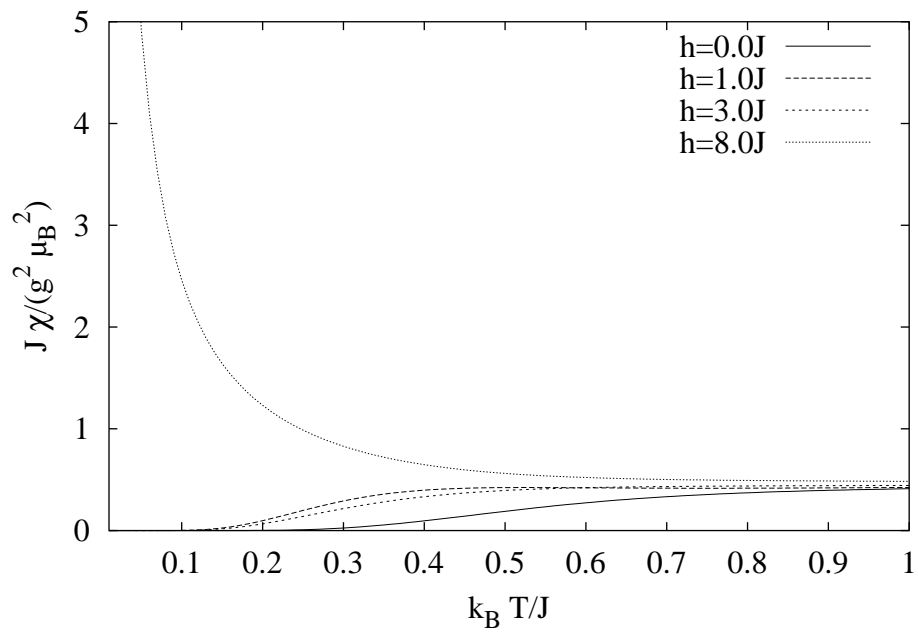


Abbildung 5.20: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei einem Oktaeder mit  $s = \frac{5}{2}$ .

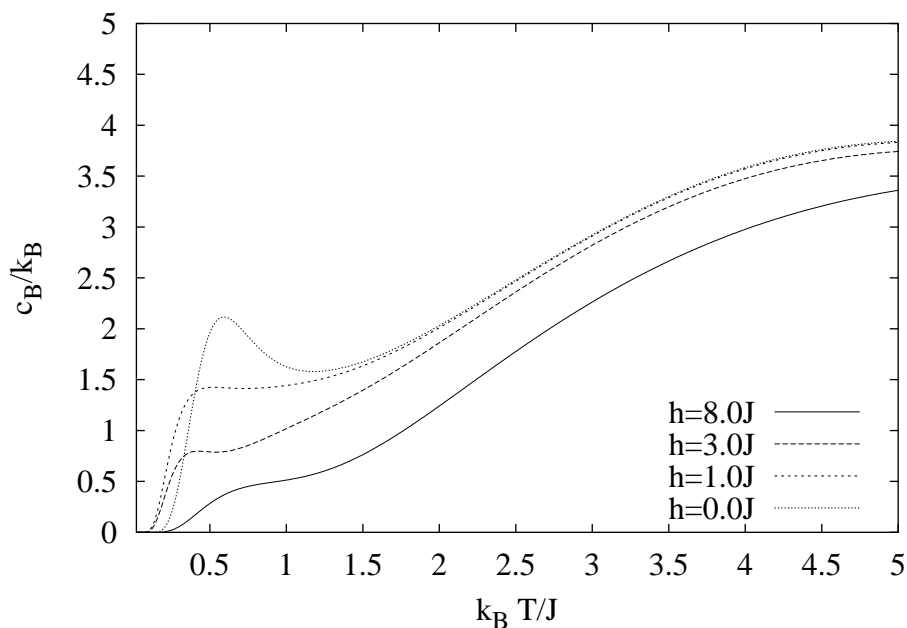


Abbildung 5.21: Die spezifische Wärme  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei einem Oktaeder mit  $s = \frac{5}{2}$ .

### 5.3 Vergleich dreier tripartiter Systeme mit $N = 12$ und $s = 1$

Es werden in diesem Abschnitt drei verschiedene Spinsysteme mit der gleichen Anzahl paramagnetischer Ionen von  $N = 12$  verglichen. Dabei handelt es sich um das Kuboktaeder, den Ring mit 12 Spins und das tripartite System mit Rotationsbändern mit 12 Spins, jeweils mit der Spinquantenzahl  $s = 1$ . Diese Spinsysteme wurden in Kapitel 4 vorgestellt. Dabei soll untersucht werden, in wie weit kompliziertere Systeme, wie das Kuboktaeder oder Ringe ähnliche magnetische Eigenschaften zeigen, wie entsprechende einfacher zu berechnende Systeme mit Rotationsbändern. In dem Artikel *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$*  von J. SCHNACK et al. [27] werden Rotationsbänder zur näherungsweise Beschreibung des Ikosidodekaeders verwendet. Wegen der hohen Dimension des HILBERT-Raumes des Ikosidodekaeders konnte jedoch nicht das gesamte Energiespektrum dieses Systems berechnet werden. Dadurch konnte das vereinfachte Rotationsbandmodell nur näherungsweise mit dem Ikosidodekaeder-Spinsystem verglichen werden. Es werden deshalb an dieser Stelle drei kleinere Spinsysteme vorgestellt, bei denen das komplette

Energiespektrum berechnet werden konnte.

Die Energieeigenwerte sind in den Abbildungen 5.22, 5.23 und 5.24 in Abhängigkeit von der Gesamtspinquantenzahl  $S$  dargestellt. Man erkennt beim System mit Rotationsbändern deutlich die parabelförmigen Rotationsbänder mit den regelmäßigen Bandabständen. Beim Ring und beim Kuboktaeder liegen die Energieniveaus sehr dicht beieinander, wobei sich die relativen Grundzustände beim Ring etwas von den restlichen Zuständen absetzen.

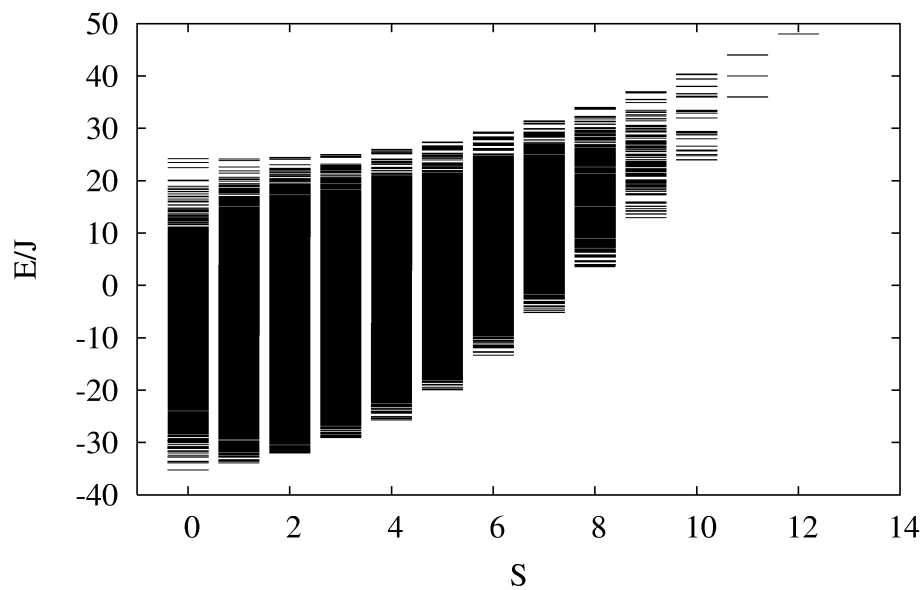


Abbildung 5.22: Die Energieeigenwerte  $E$  in Abhängigkeit von der Gesamtspinquantenzahl  $S$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

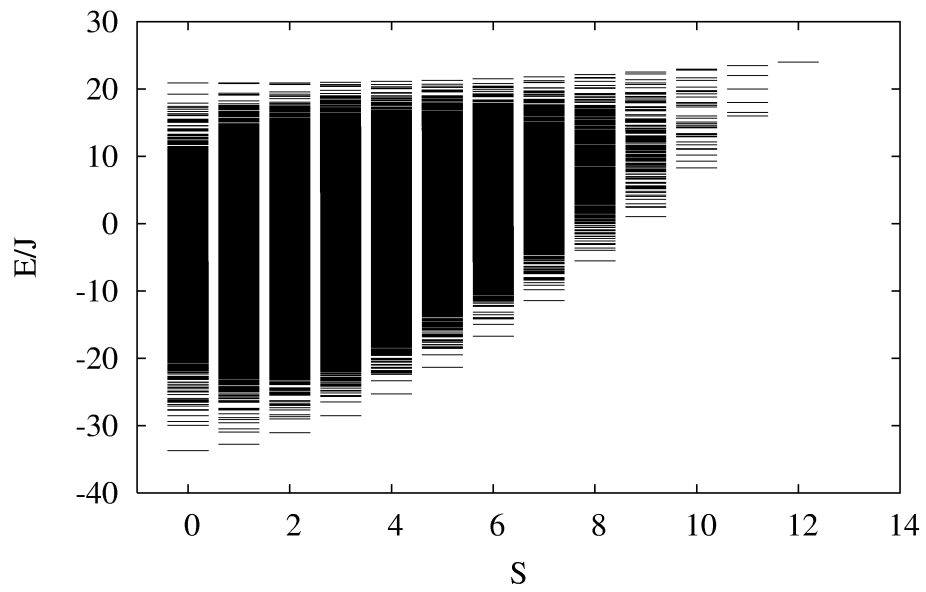


Abbildung 5.23: Die Energieeigenwerte  $E$  in Abhängigkeit von der Gesamtspinzahl  $S$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

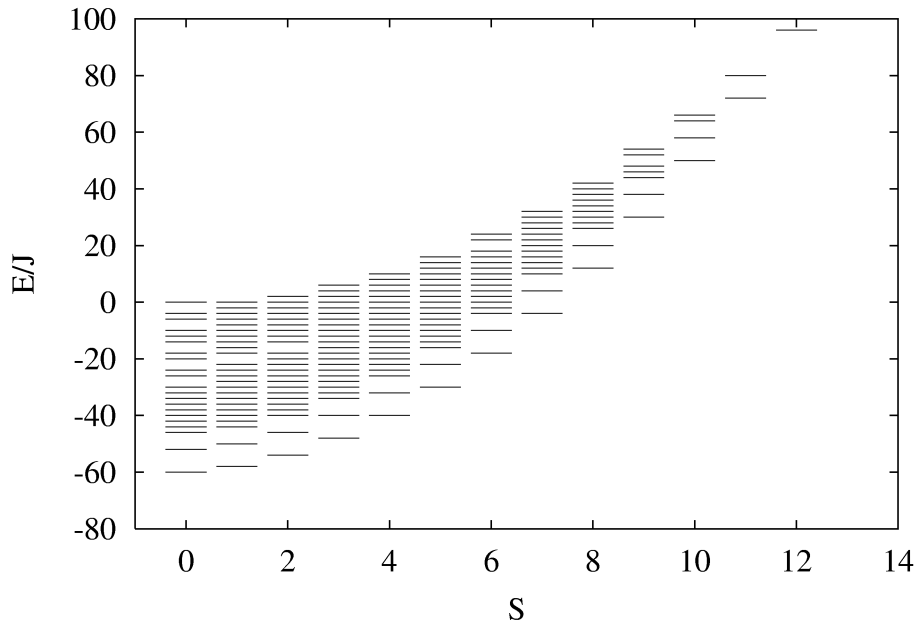


Abbildung 5.24: Die Energieeigenwerte  $E$  in Abhängigkeit von der Gesamtspinzahls  $S$  beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

Aus den Eigenwerten wurden dann die typischen Observablen berechnet. Die Magnetisierungskurven sind in den Grafiken 5.25, 5.26 und 5.27 abgebildet. Bei der Temperatur  $T = 0$  besitzen alle drei Systeme eine treppenförmige Magnetisierungskurve. Während der Stufenabstand beim System mit Rotationsbändern konstant ist, nimmt er beim Ring mit größerem Magnetfeld leicht ab. Beim Kuboktaeder sind die Stufenabstände recht unregelmäßig. Auffällig ist die besonders lange Treppenstufe bei  $M = M_{max}/3 = 4$  und die Stufe mit der Länge 0 bei  $M = 13$ . Bei höheren Temperaturen zeigen alle drei Systeme eine fast geradlinige Magnetisierungskurve.



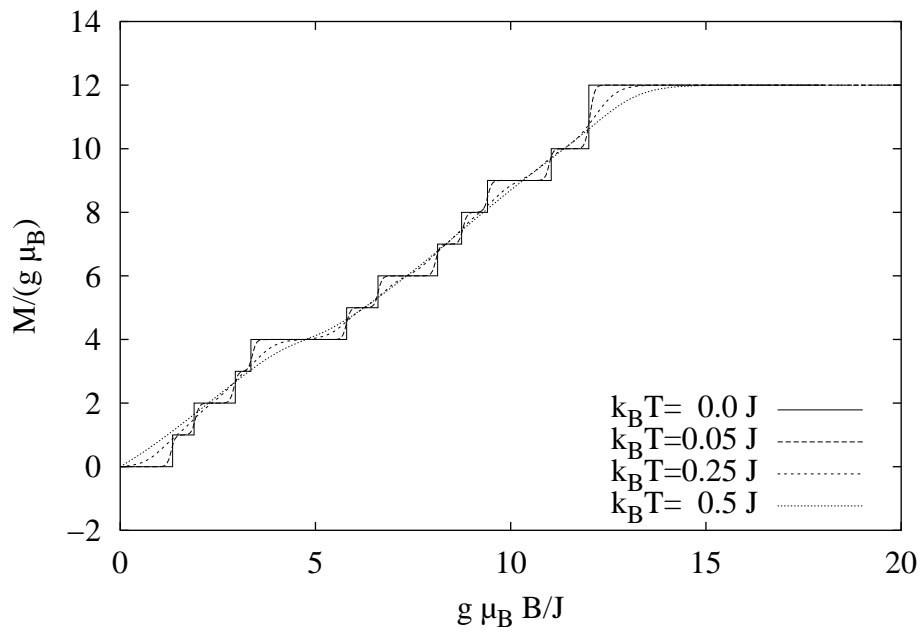


Abbildung 5.25: Die Magnetisierungskurve  $M$  über  $B$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

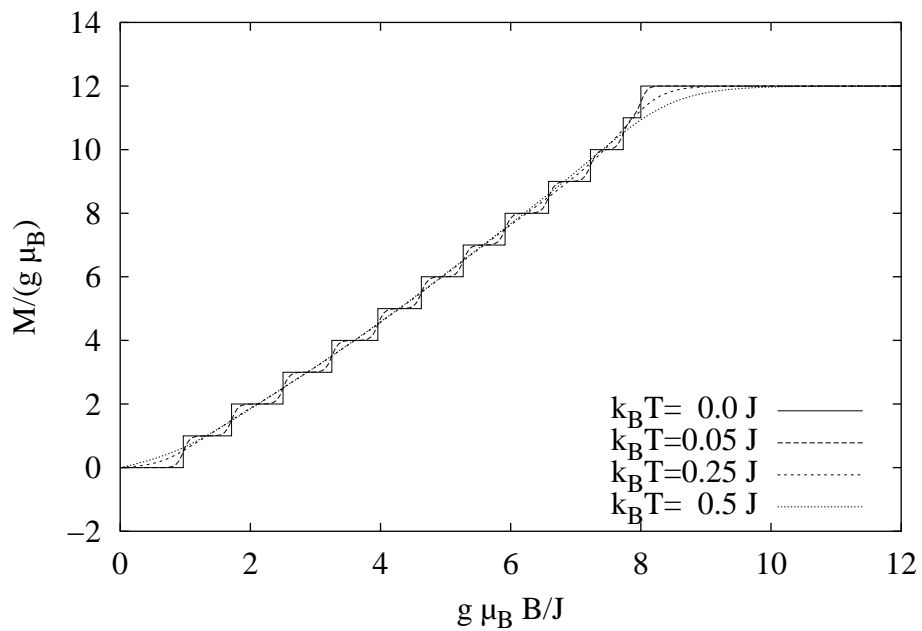


Abbildung 5.26: Die Magnetisierungskurve  $M$  über  $B$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

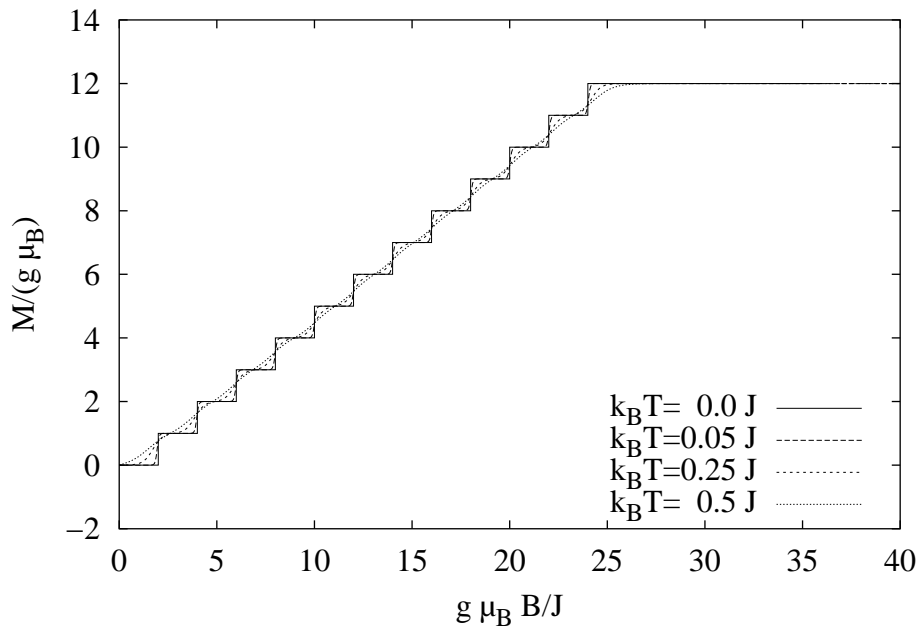


Abbildung 5.27: Die Magnetisierungskurve  $M$  über  $B$  (links) beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

Die folgenden Abbildungen 5.28, 5.29 und 5.30 zeigen die Suszeptibilitäten der drei Systeme in Abhängigkeit von der Magnetisierung. Beim Kuboktaeder und beim System mit Rotationsbändern sieht man deutlich das charakteristische Minimum bei  $M/M_{max} = \frac{1}{3}$ . Der Ring zeigt diese Eigenschaft nicht, er ist aber, im Gegensatz zu den anderen beiden Systemen, nicht nur tripartit, sondern auch bipartit.

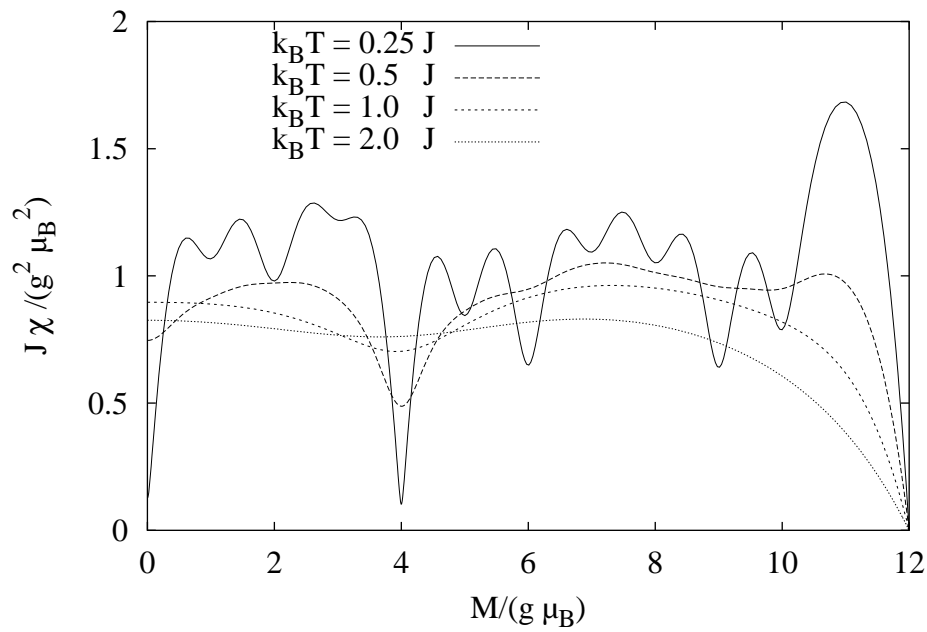


Abbildung 5.28: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

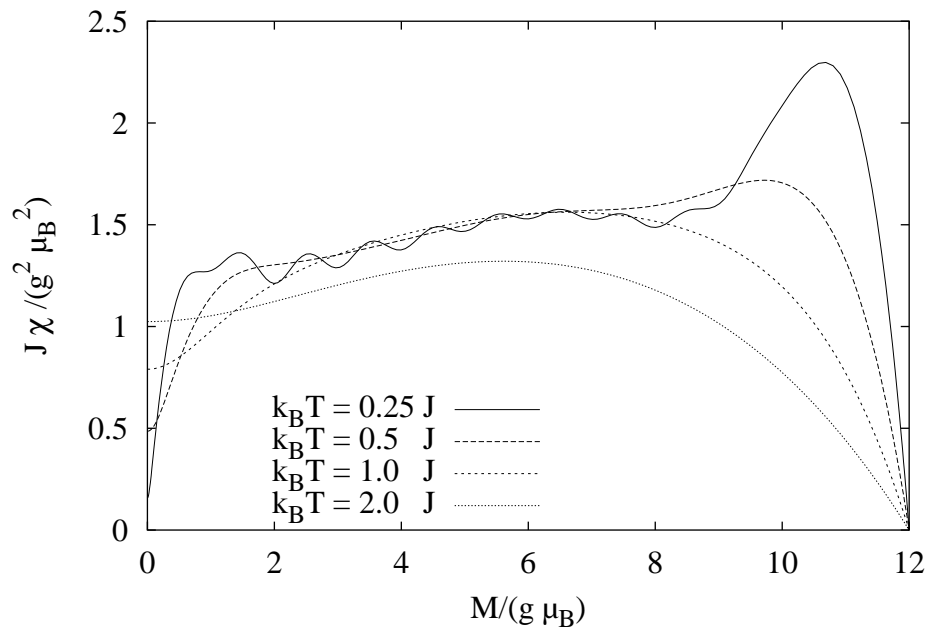


Abbildung 5.29: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

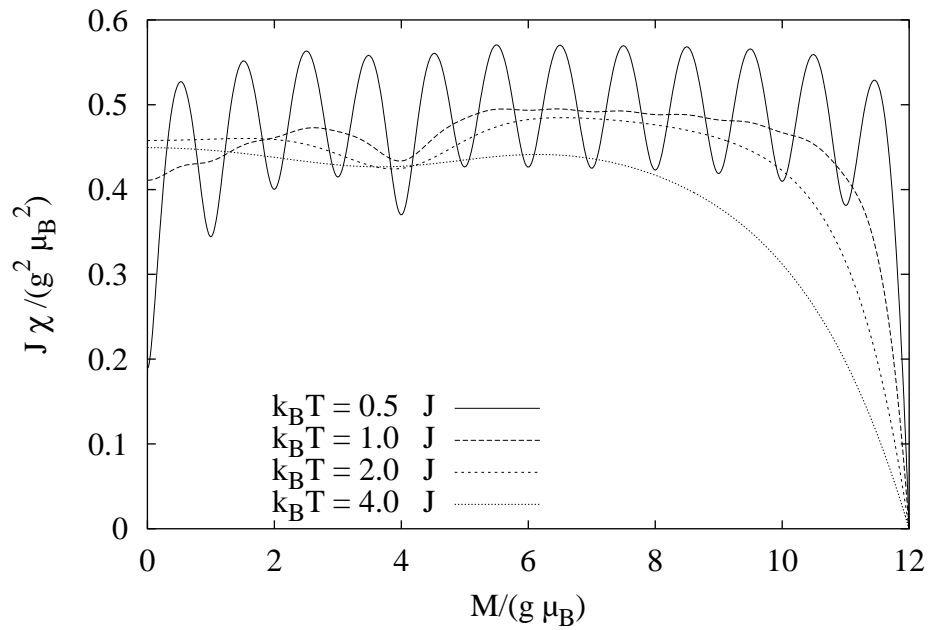


Abbildung 5.30: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Magnetisierung  $M$  beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten ist in den Grafiken 5.31, 5.32 und 5.33 abgebildet. Hier sind keine auffälligen Gemeinsamkeiten der drei Systeme zu erkennen.

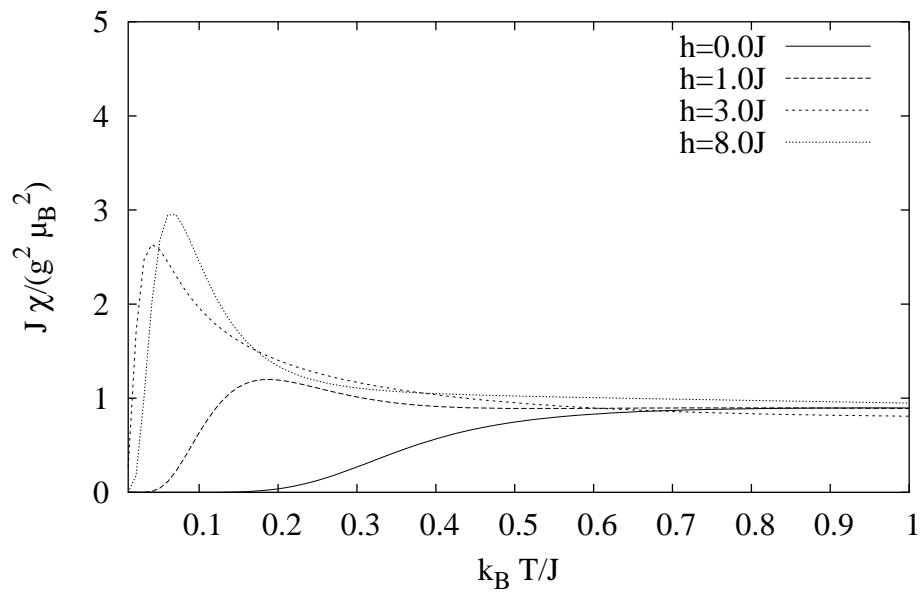


Abbildung 5.31: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

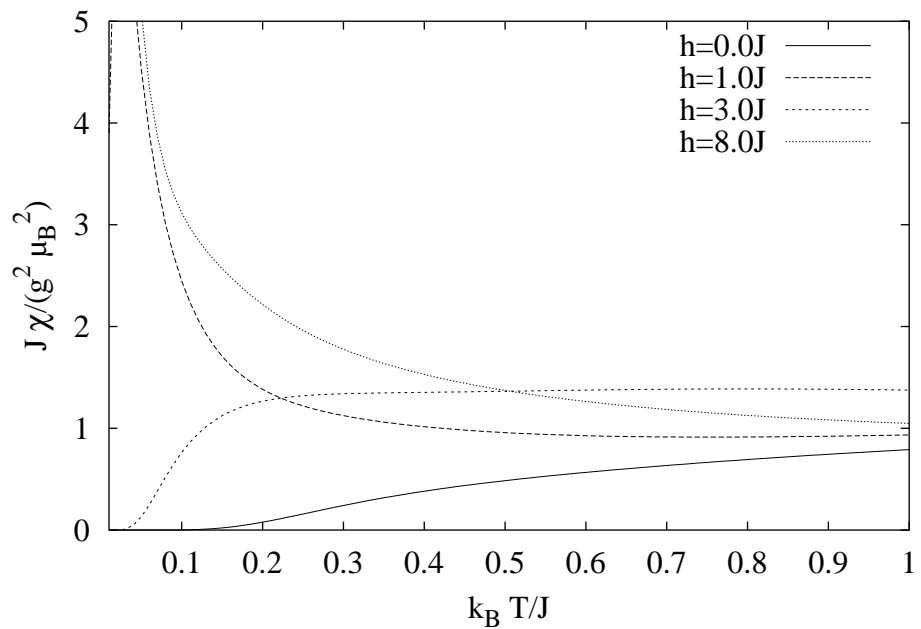


Abbildung 5.32: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

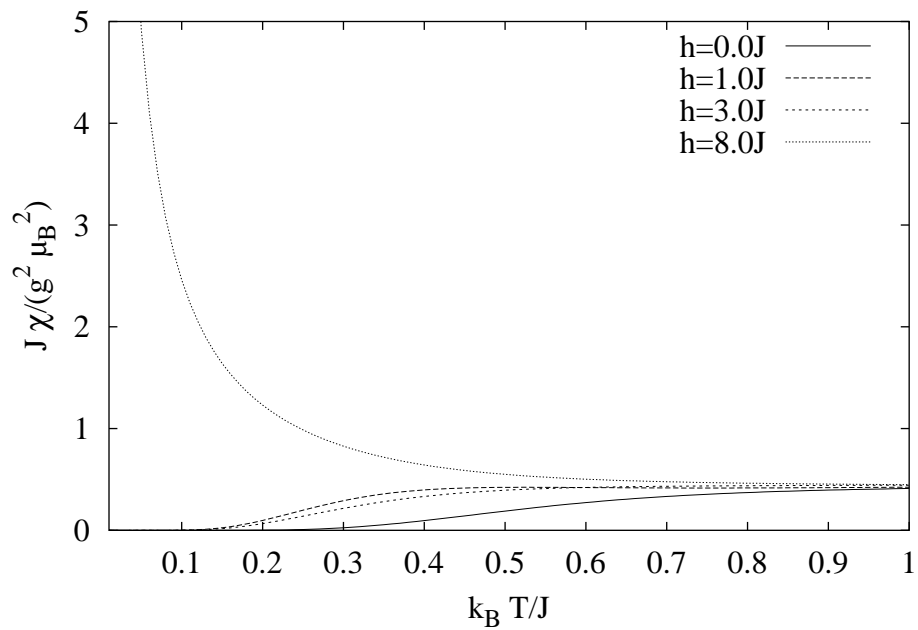


Abbildung 5.33: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

Auch die spezifische Wärme  $c_B$  der drei Systeme unterscheiden sich sehr stark voneinander, wie man in den folgenden Abbildungen 5.35, 5.36 und 5.34 sieht.

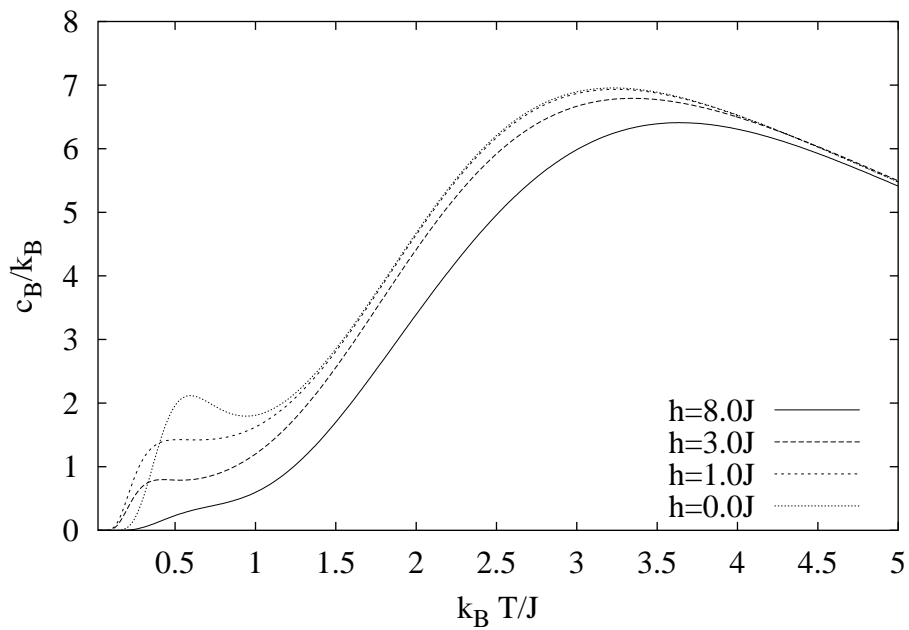


Abbildung 5.34: Die spezifische Wärme  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

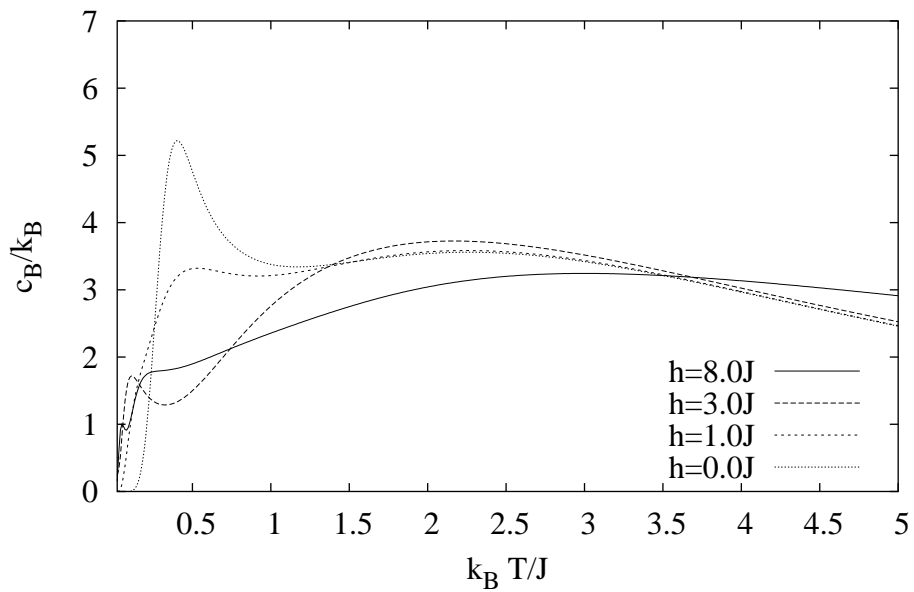


Abbildung 5.35: Die spezifische Wärme  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

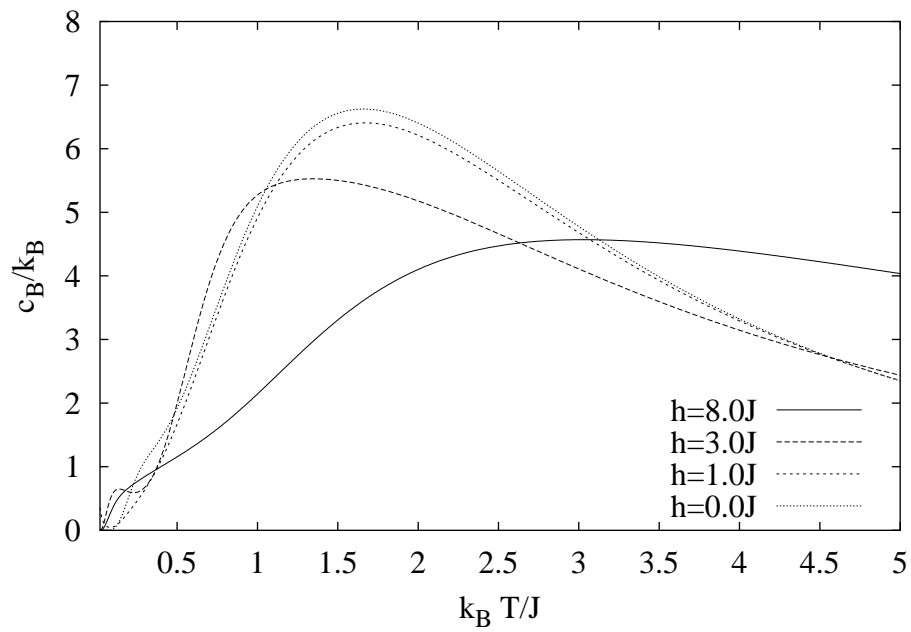


Abbildung 5.36: Die spezifische Wärme  $c_B$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

In den folgenden Abbildungen 5.37, 5.38 und 5.39 ist noch die Differenz  $c_B(T, B) - c_B(T, 0)$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



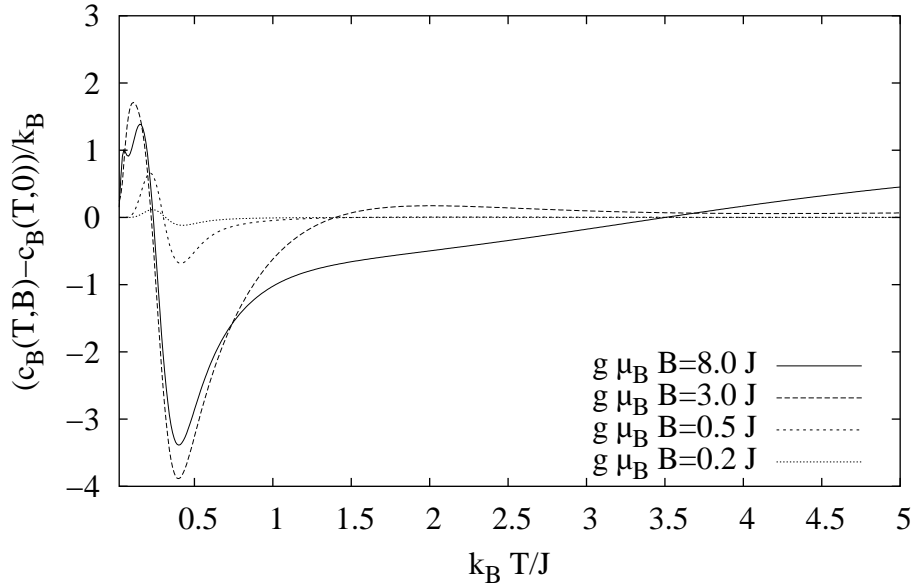


Abbildung 5.37: Die Differenz  $c_B(T, B) - c_B(T, 0)$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Kuboktaeder mit  $s = 1$ .

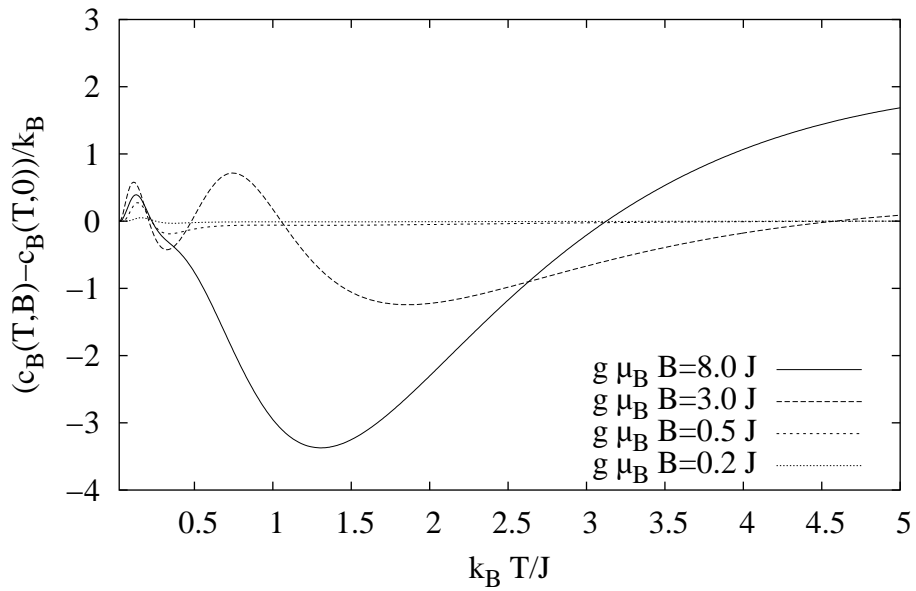


Abbildung 5.38: Die Differenz  $c_B(T, B) - c_B(T, 0)$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim Ring mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

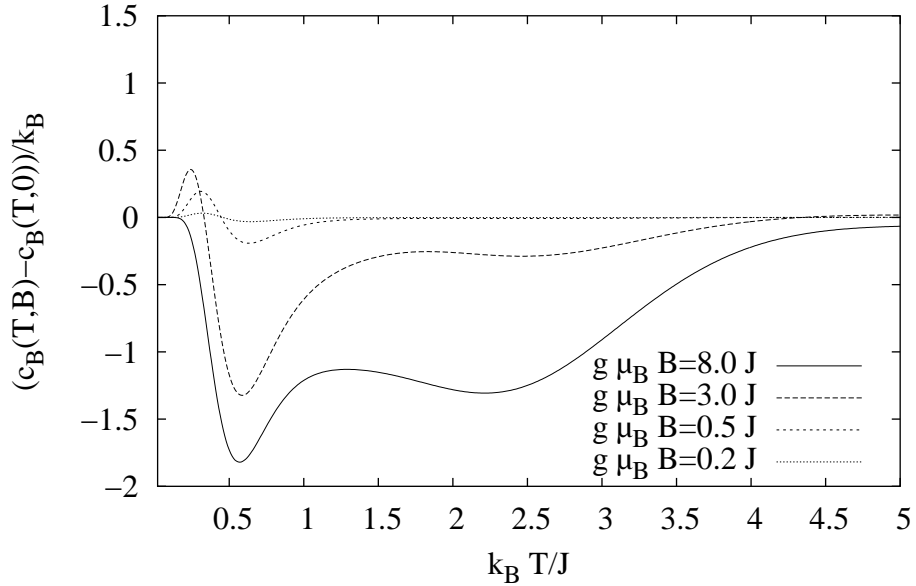


Abbildung 5.39: Die Differenz  $c_B(T, B) - c_B(T, 0)$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  beim tripartiten System mit Rotationsbändern mit  $N = 12$  und  $s = 1$ .

Insgesamt erkennt man am typischen Verhalten der charakteristischen Observablen, dass eine angenäherte Beschreibung des Kuboktaeders oder des Rings mit 12 Spins durch das tripartite System mit Rotationsbändern mit 12 Spins nicht möglich ist. O. WALDMANN hat für bipartite Ringe aber auch schon gezeigt, dass eine Näherung mit Rotationsbändern für große Spinzahlen  $N$  und kleine Spinquantenzahlen  $s$  nicht mehr möglich ist [23]. Daher darf man hoffen, dass das Kuboktaeder, der Ring mit 12 Spins, das Ikosidodekaeder und andere Systeme für hohe Spinquantenzahlen besser durch Systeme mit Rotationsbändern angenähert werden können.

Auch bei den hier untersuchten drei Systemen hat sich gezeigt, dass der charakteristische Einbruch der Suszeptibilität bei  $M/M_{max} = \frac{1}{3}$  bei den rein tripartiten Systemen auftritt, bei den anderen Systemen aber nicht.

## 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel der Physik ist es, magnetische Eigenschaften von Molekülen, wie zum Beispiel vom Keplerat  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ , zu verstehen. Bei größeren Molekülen ist die Dimension des HILBERT-Raumes allerdings zu hoch, um die HAMILTON-Matrix mit klassischen Diagonalisierungsverfahren diagonalisieren zu können und somit die Eigenwerte zu bestimmen, die für die Berechnung der Observablen benötigt werden. Es gibt aber einfache Spinsysteme, wie die Pantaoeder oder die Systeme mit Rotationsbändern, bei denen die Berechnung der Eigenwerte selbst für hohe Ionenzahlen  $N$  und Spinquantenzahlen  $s$  keine Schwierigkeiten bereiten. So wurde am Beispiel des Oktaeders mit  $N = 6$  Observable auch für sehr hohe Spinquantenzahlen bis  $s = 5$  berechnet.

Es wurde auf Grund der Berechnungen im vorhergehenden Kapitel auch deutlich, dass die typischen Observablen nicht nur von der Lage der Energieeigenwerte, sondern auch von deren Entartungen abhängt.

In frühen Arbeiten von O. WALDMANN [23] und von J. SCHNACK et al. [27] wurden Rotationsband-Modelle zur näherungsweise Beschreibung für komplexe Systeme wie Ringe und Ikosidodekaeder benutzt. Hier wurde anhand der numerisch diagonalisierbaren Systeme mit  $N = 12$  und  $s = 1$  gezeigt, dass zwar bei sehr kleinen Temperaturen sehr leichte Ähnlichkeiten der Observablen vorhanden sind, z.B. bilden die Magnetisierungskurven bei kleinen Temperaturen eine angenähert gleichmäßige Treppe, insgesamt eine Vereinfachung der Systeme auf Rotationsbänder aber ungenügend ist. Allerdings sind die Systeme mit einer Ionenzahl  $N = 12$  relativ groß und haben mit  $s = 1$  eine sehr kleine Spinquantenzahl. Wie WALDMANN gezeigt hat, gelten die Näherungen für bipartite Ringe in diesem Fall nicht. Hier wurde gezeigt, dass auch das Kuboktaeder mit  $s = 1$  nicht zufriedenstellend durch ein System mit Rotationsbändern angenähert werden kann. Wie bei den Ringen darf man hoffen, dass eine solche Näherung für größere Spinquantenzahlen, wie zum Beispiel  $s = 5/2$ , besser werden.

Auch ist in den Berechnungen aufgefallen, dass die Suszeptibilität bei allen hier untersuchten rein tripartiten Systemen ein lokales Minimum bei  $M/M_{max} = 1/3$  besitzt. Die anderen Systeme haben an dieser Stelle kein Minimum. Es ist also anzunehmen, dass diese charakteristische Eigenschaft eng mit den Symmetrieeigenschaften der Spinsysteme zusammenhängt, dieses ist jedoch noch zu untersuchen.

# Anhang A

## Anhang

### A.1 Kommutationen

Im Unterabschnitt 2.2.1 wurde erwähnt, dass der HAMILTON-Operator im HEISENBERG-Modell mit jeder Komponente des Gesamtspin-Operators vertauscht. Wegen der enormen Wichtigkeit dieser Behauptung für die Berechnung von Spinsystem, soll sie hier ausführlich bewiesen werden (A.1). Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir die z-Komponente  $\hat{S}^z$  des Gesamtspin-Operators, die Vertauschungsrelationen mit den anderen beiden Komponenten können wegen der Isotropie des HEISENBERG-Modells entsprechend gezeigt werden.

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0, \hat{S}^z] &= \left[ \sum_{i,j} J_{ij} \vec{\hat{S}}_i \cdot \vec{\hat{S}}_j, \sum_k \hat{S}_k^z \right] = \sum_{i,j} J_{ij} \sum_k [\vec{\hat{S}}_i \cdot \vec{\hat{S}}_j, \hat{S}_k^z] \\ &= \sum_{i,j} J_{ij} \sum_k \sum_{d=x}^z [\hat{S}_i^d \hat{S}_j^d, \hat{S}_k^z] \quad \text{A.2 einsetzen} \\ &= \sum_{i,j} J_{ij} \sum_k \sum_{d=x}^z i \sum_{e=x}^z (\varepsilon^{dze} \delta_{jk} \hat{S}_i^d \hat{S}_j^e - \varepsilon^{zde} \delta_{ik} \hat{S}_i^e \hat{S}_j^d) \\ &= i \sum_{i,j} J_{ij} \sum_{d=x}^z \sum_{e=x}^z (\varepsilon^{dze} \hat{S}_i^d \hat{S}_j^e - \varepsilon^{zde} \hat{S}_i^e \hat{S}_j^d) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned}
[\hat{S}_i^d \hat{S}_j^d, \hat{S}_k^z] &= \hat{S}_i^d \hat{S}_j^d \hat{S}_k^z - \hat{S}_k^z \hat{S}_i^d \hat{S}_j^d \\
&= \hat{S}_i^d \hat{S}_k^z \hat{S}_j^d + i \sum_{e=x}^z \varepsilon^{dze} \delta_{jk} \hat{S}_i^d \hat{S}_j^e - \hat{S}_i^d \hat{S}_k^z \hat{S}_j^d - i \sum_{e=x}^z \varepsilon^{zde} \delta_{ik} \hat{S}_i^e \hat{S}_j^d \\
&= i \sum_{e=x}^z (\varepsilon^{dze} \delta_{jk} \hat{S}_i^d \hat{S}_j^e - \varepsilon^{zde} \delta_{ik} \hat{S}_i^e \hat{S}_j^d) \tag{A.2}
\end{aligned}$$

# Literaturverzeichnis

- [1] GATTESCHI, DANTE, ANDREA CANESCHI, L. PARDI und ROBERTA SESSOLI: *Large clusters of metal ions: The transition from molecular to bulk magnets*. Science, 265:1054, 1994.
- [2] TAFT, KINGSLEY L., CHRISTOPHER D. DELFS, GEORGIA C. PAPAETHYMIU, SIMON FONER, DANTE GATTESCHI und STEPHEN J. LIPPARD:  $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ , *a molecular ferric wheel*. J. Am. Chem. Soc., 116:823, 1994.
- [3] ABBATI, GIAN LUCA, ANDREA CANESCHI, ANDREA CORNIA, ANTONIO C. FABRETTI und DANTE GATTESCHI:  $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})]_{12}$ : *synthesis, solid-state characterization and reactivity of a new molecular ferric wheel*. Inorg. Chim. Acta, 297:291, 2000.
- [4] MÜLLER, ACHIM, MARSHALL LUBAN, CHRISTIAN SCHRÖDER, ROBERT MODLER, PAUL KÖGERLER, MARIA AXENOVICH, JÜRGEN SCHNACK, PAUL C. CANFIELD, SERGEI BUD'KO und NEIL HARRISON: *Classical and quantum magnetism in giant Keplerate magnetic molecules*. Chem. Phys. Chem., 2:517, 2001.
- [5] WENNINGER, MAGNUS J.: *Polyhedron Models*. Cambridge University Press, 1971.
- [6] HEISENBERG, WERNER: *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Z. f. Phys., 49:619–636, 1928.
- [7] SESSOLI, ROBERTA, DANTE GATTESCHI, ANDREA CANESCHI und M. A. NOVAK: *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*. Nature, 365:141–143, 1993.
- [8] LEUENBERGER, M. N. und D. LOSS: *Quantum computing in molecular magnets*. Nature, 410:789–793, 2001.

- [9] GÜTLICH, PHILIPP, ANDREAS HAUSER und HARTMUT SPIERING: *Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe*. Angew. Chem., 106:2109, 1994.
- [10] CARLIN, RICHARD LEWIS: *Magnetochemistry*. Springer, Berlin [u.a.], 1986.
- [11] VAN VLECK, J. H.: *Survey of the theory of ferromagnetism*. Rev. Mod. Phys., 17:27, 1945.
- [12] HAKEN, HERMANN und H. C. WOLF: *Atom- und Quantenphysik*. Springer, Berlin [u.a.], 1990.
- [13] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/general/constants.html>.
- [14] DIU, BERNARD, CLAUDINE GUTHMANN, DANIELLE LEDERER und BERNARD ROULET: *Grundlagen der Statistischen Physik*. de Gruyter, D-10785 Berlin, 1994.
- [15] HORST STÖCKER, WALTER GREINER UND LUDWIG NEISE UND: *Theoretische Physik Band 9*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1987.
- [16] SCHMIDT, HEINZ-JÜRGEN und MARSHALL LUBAN: *Continuous families of isospectral Heisenberg spin systems and the limits of inference from measurements*. J. Phys. A: Math. Gen., 34:2839, 2001.
- [17] SWAMY, M. N. S. und K. THULASIRAMAN: *Graphs, Networks, and Algorithms*. John Wiley & Sons, New York [u.a.], 1981.
- [18] AXENOVICH, MARIA und MARSHALL LUBAN: *Exact ground state properties of the classical Heisenberg model for giant magnetic molecules*. Phys. Rev. B, 63:100407, 2001.
- [19] HAKEN, HERMANN und H. C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin [u.a.], 1998.
- [20] MENTRUP, DETLEF, JÜRGEN SCHNACK und MARSHALL LUBAN: *Spin dynamics of quantum and classical Heisenberg dimers*. Physica A, 272:153, 1999.
- [21] MENTRUP, DETLEF, HEINZ-JÜRGEN SCHMIDT, JÜRGEN SCHNACK und MARSHALL LUBAN: *Transition from quantum to classical Heisenberg trimers: Thermodynamics and time correlation functions*. Physica A, 278:214, 2000.



- [22] MÜLLER, ACHIM, SABYASACHI SARKAR, SYED QAISER NAZIR SHAH, HARTMUT BÖGGE, MARC SCHMIDTMANN, SHATARUPTA SARKAR, PAUL KÖGERLER, B. HAUPTFLEISCH, A.X. TRAUTWEIN und V. SCHÜNEMANN: *Archimedean synthesis and magic numbers: „Sizing” giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type*. Angew. Chem. Int. Ed., 38:3238, 1999.
- [23] WALDMANN, OLIVER: *Spin dynamics of finite antiferromagnetic Heisenberg spin rings*. Phys. Rev. B, 65:024424, 2002.
- [24] BÄRWINKEL, KLAUS, PETER HAGE, HEINZ-JÜRGEN SCHMIDT und JÜRGEN SCHNACK: *Quantum numbers for relative ground states of antiferromagnetic Heisenberg spin rings*. Phys. Rev. B, 2003. (eingereicht) (arXiv:cond-mat/0303386v1).
- [25] SCHRÖDER, C., H. NOJIRI, M. LUBAN und P. KÖGERLER. (in Vorbereitung).
- [26] LUBAN, MARSHALL: *New Issues in Zero Dimensions: Magnetic Molecules*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. (noch nicht veröffentlicht).
- [27] SCHNACK, JÜRGEN, MARSHALL LUBAN und ROBERT MODLER: *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$* . Europhys. Lett., 56 (6):863–869, 2001.

# Danksagung

Abschließend möchte ich noch bei JÖRG BARTKE, PROF. DR. KLAUS BÄRWINKEL, MIRKO BRÜGER, MATTHIAS EXLER, FRANK HESMER, FELIX HOMANN, PROF. MARSHALL LUBAN, DR. DETLEF MENTRUP, DR. ANDREI POSTNIKOV, PROF. DR. HEINZ-JÜRGEN SCHMIDT und DR. JÜRGEN SCHNACK bedanken, die mir mit ihren Ratschlägen, mit ihren Anregungen und mit ihrem Material zur Seite standen.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den aufgeführten Hilfsmitteln verfasst zu haben.

Osnabrück, Juni 2003

— Peter Hage —