

Universität Bielefeld – Fakultät für Physik

Einfluss der Dzyaloshinskii-Moriya- Wechselwirkung auf magnetische Moleküle

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Christian Heesing

im März 2016

betreut von

Prof. Dr. Jürgen Schnack

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Dahm
Prof. Dr. Jürgen Schnack

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vii
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Das Heisenberg-Modell	5
2.1.1. Verallgemeinerung des Modells	7
2.2. Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung	9
2.3. Symmetrien	11
2.3.1. S^z -Symmetrie	12
2.3.2. Konsequenzen der DM-Wechselwirkung	15
2.4. Observable des Systems	16
2.4.1. Mittlere Energie	16
2.4.2. Magnetisierung $\mathcal{M}(T, B)$	17
2.4.3. Suszeptibilität $\chi(T, B)$	18
2.4.4. Wärmekapazität $C_B(T)$	18
2.4.5. Magnetokalorik	19
3. Methodik	21
3.1. Das Problem	21
3.2. Vollständige Diagonalisierung	22
3.3. Lanczos und finite temperature Lanczos	23
3.3.1. Lanczos	23

3.3.2.	finite-temperature-Lanczos-Methode	26
3.3.3.	Erweiterung zu anisotropen Systemen	29
3.3.4.	Genauigkeit der Methode	32
4.	Spinringe	37
4.1.	Allgemeine Beschreibung	37
4.2.	Äquivalente Orientierungen	38
4.3.	Magnetisierung	47
4.4.	Suszeptibilität	53
4.5.	Wärmekapazität	54
4.6.	Magnetokalorik	58
4.6.1.	Entropie $S = 0.5 k_B$	61
4.6.2.	Entropie $S = 1.0 k_B$	73
4.6.3.	Entropie $S = 2.0 k_B$	76
4.7.	Energiedifferenzen	78
5.	Kuboktaeder	87
5.1.	Allgemeine Beschreibung	87
5.2.	Magnetisierung	89
5.3.	Suszeptibilität	91
5.4.	Wärmekapazität	92
5.5.	Magnetokalorik	94
5.5.1.	Entropie $S = 0.5 k_B$	98
5.5.2.	Entropie $S = 1.0 k_B$	104
5.5.3.	Entropie $S = 2.0 k_B$	106
5.6.	Energiedifferenzen	107
6.	Ikosidodekaeder	113
6.1.	Allgemeine Beschreibung	113
6.2.	Abschätzung der Genauigkeit	115
6.3.	Magnetisierung	116

6.4. Weitere Observable	117
7. Zusammenfassung und Ausblick	119
A. Graphiken	123
A.1. Ringe: Suszeptibilität	123
B. Dzyaloshinskii-Moriya-Vektoren	125
B.1. Kuboktaeder: \vec{D}_r	126
B.2. Kuboktaeder: \vec{D}_Δ	128
B.3. Kuboktaeder: \vec{D}_\square	130
B.4. Ikosidodekaeder: \vec{D}_r	132
B.5. Ikosidodekaeder: \vec{D}_Δ	135
B.6. Ikosidodekaeder: \vec{D}_5	138

Danksagung

Hiermit bedanke ich mich bei all jenen, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Im Besonderen danke ich

meinen Eltern, die mich immer unterstützt und mir dieses Studium ermöglicht haben.

Professor Jürgen Schnack für seine stets offene Tür und die Zeit, die er in die Betreuung dieser Arbeit investiert hat.

Oliver Hanebaum für die Diskussionen zur Numerik.

Michael Czopnik für die vielen Gespräche und die angenehme Zeit im Büro.

Hanne Litschewsky für die rundum gelungene Betreuung.

Charlotte Baumann und Luise Heesing für ihre liebevolle Unterstützung und Geduld.

1. Einleitung

Diese Dissertation befasst sich mit Aspekten des molekularen Magnetismus. Das wohl bekannteste magnetische Molekül, das Mn_{12} -acetat, wurde bereits 1980 von Lis [1] synthetisiert. Aber erst 1993 haben Sessoli *et al.* [2] entdeckt, dass es bei ausreichend tiefen Temperaturen eine Hysteresekurve besitzt. Moleküle, die eine Hysteresekurve besitzen, werden auch als Einzelmolekülmagnet oder single-molecule-magnet (SMM) bezeichnet. Ziel ist es, diese Klasse von Molekülen als Speichereinheit in Quantencomputern zu nutzen oder die Speichermedien in konventionellen Computern zu ersetzen.

Viele magnetische Moleküle weisen jedoch eine antiferromagnetische Wechselwirkung auf, d.h. sie weisen im Grundzustand in der Regel keine Magnetisierung auf. Doch auch diese Moleküle sind Gegenstand von zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Ein mögliches Anwendungsgebiet ist die magnetische Kühlung, welche durch den magnetokalorischen Effekt möglich wird. Dabei unterscheidet man zwischen Kühlung bei Raumtemperatur und im sub-Kelvin-Bereich. Das derzeit gebräuchlichste Material, um sub-Kelvin Temperaturen zu erreichen, ist 3He . Da 3He aber sehr selten und dadurch sehr teuer ist, versucht man, magnetische Moleküle zu finden, die 3He als Kühlmittel ersetzen können.

In der theoretischen Physik verwendet man Spin-Modelle, um das Verhalten der Moleküle im Experiment erklären oder sogar vorhersagen zu können. Das hier verwendete Heisenberg-Modell eignet sich insbesondere zur Beschreibung von 3d-Elementen, da dort der Bahndrehimpuls im Festkörper unterdrückt ist. Aufgrund der Symmetrie, die das Modell besitzt, kann man verschiedene Vorhersagen machen. Man

kann zum Beispiel zeigen, dass bei sehr tiefen Temperaturen Moleküle mit antiferromagnetischer Kopplung ein Stufenmuster in der Magnetisierung aufweisen. In den letzten Jahren sind jedoch Moleküle synthetisiert worden, die diese Eigenschaft nicht aufweisen. Es gab bisher bereits Erklärungsversuche durch ein random-J-Modell [3] oder die Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen [4]. Auch anisotrope Wechselwirkungen können hierfür eine Erklärung sein. Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Frage, ob die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung, d.h. die antisymmetrische anisotrope Wechselwirkung, den Verlust der Stufen erklären kann und wie groß diese dazu sein müsste. Darauf aufbauend wird der Einfluss der Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung auf weitere Observablen von verschiedenen magnetischen Molekülen, deren Struktur bereits synthetisiert wurde, systematisch untersucht. Zu diesem Zweck werden Ringstrukturen in verschiedenen Größen und zwei archimedische Körper, ein Kuboktaeder und ein Ikosidodekaeder, bei verschiedenen Wechselwirkungsstärken betrachtet.

Der Aufbau dieser Arbeit ergibt sich deshalb wie folgt: Im nächsten Kapitel wird das hier verwendete Spin-Modell, d.h. das Heisenberg-Modell, mit allen relevanten Termen vorgestellt, wobei auf die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung nochmals speziell eingegangen wird. Da das Stufenmuster in der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ihren Ursprung in der S^z -Symmetrie hat, wird deren Bedeutung und Nutzen diskutiert. Das Kapitel endet mit den thermodynamischen Grundlagen zur Berechnung der untersuchten Observablen, wobei ein Schwerpunkt auf den magnetokalorischen Effekt gelegt wird. Das dritte Kapitel behandelt die verwendeten numerischen Verfahren zur Lösung des Problems. Dabei werden die Grenzen der vollständigen Diagonalisierung beschrieben und die *finite temperature Lanczos method* als Näherungsmethode für große Systeme vorgestellt. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse für die erste Klasse von Molekülen, die antiferromagnetischen Spinringe, gezeigt. Die Ringe variieren dabei in der Größe von fünf bis zwölf Spins, mit jeweils Spin $1/2$. Das fünfte Kapitel zeigt die Ergebnisse für ein Kuboktaeder mit Spin $1/2$. Das sechste Kapitel befasst sich mit dem größten hier untersuchten Molekül, dem

Ikosidodekaeder. Durch die Größe des Moleküls können dabei die magnetokalorischen Eigenschaften nicht untersucht werden.

Es stellt sich heraus, dass die Struktur der Moleküle entscheidenden Einfluss darauf hat, ab welcher Stärke der Einfluss der Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung zu sehen ist. Für manche Moleküle ist bereits eine Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung, die ein Fünftel der Heisenberg-Wechselwirkung beträgt, ausreicht, um eine deutlich sichtbare Veränderung der Magnetisierung zu bewirken. Betrachtet man den Verlauf der Energieniveaus abhängig vom Magnetfeld, so findet man zum einen durch die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung hervorgerufene avoided Levelcrossings und zum anderen können sich die gleichen Energieniveaus zweimal schneiden. Dies ist interessant, da die Levelcrossings bei der Untersuchung des magnetokalorischen Effekts zu Minima in den Isentropen führen können. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weitere interessante Fragestellungen.

2. Theoretische Grundlagen

Im folgenden werden die in dieser Arbeit benötigten Grundlagen beschrieben. Zunächst wird das Heisenberg-Modell, mit dessen Hilfe Spin-Systeme beschrieben werden können, vorgestellt. Dabei werden die unterschiedlichen Anteile kurz diskutiert. Im folgenden wird dann die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung, d.h. der antisymmetrische Anteil, noch einmal genauer beleuchtet. Anschließend gibt es einen Überblick über die Bedeutung und Auswirkung von im System vorhandenen Symmetrien, insbesondere der S^z -Symmetrie und welche Konsequenzen sich aus deren Verlust ergeben. Der letzte Teil des Kapitels widmet sich den betrachteten Observablen, wobei auf den magnetokalorische Effekt näher eingegangen wird.

2.1. Das Heisenberg-Modell

Das Heisenberg-Modell [5] kann dazu benutzt werden, das Verhalten von magnetischen Molekülen in einem Magnetfeld zu beschreiben. Dabei handelt es sich um ein effektives Modell, d.h. man führt neue Größen, die das System beschreiben, ein oder reduziert das bisher verwendete Modell. Ziel ist es dabei immer, den Rechenaufwand, den man benötigt, um das Verhalten des Systems zu beschreiben, zu verringern. Der Preis, den man dafür zahlt, ist, dass man Genauigkeit verliert und/oder nicht mehr Zugriff auf alle Informationen des Systems hat.

Die Wellenfunktion eines Elektrons in einem magnetischen Molekül lässt sich in Orts- und Spinanteil trennen. Im Heisenberg-Modell wird nur noch der Spinanteil berücksichtigt. Desweiteren werden die freien Elektronen der Metallionen innerhalb

des Moleküls, zu jeweils einem Spin s_i zusammengefasst. Der Ligand, also die chemische Struktur, in die die Metallionen eingebettet sind, bestimmt zusammen mit der Art der Ionen die Wechselwirkung J zwischen den einzelnen Spins.

Der Hamiltonoperator des Heisenberg-Modells lautet

$$\tilde{H}_{\text{Heis}} = -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{i < j} J_{ij} \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j. \quad (2.1)$$

Dabei ist s_i der Einzelspin-Operator des Spins am Platz i und J_{ij} die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins an den Plätzen i und j . Man beachte, dass Operatoren in dieser Notation durch eine \sim gekennzeichnet werden. Definiert man das Heisenberg-Modell auf diese Weise, entspricht $J_{ij} > 0$ einem ferromagnetischen Austausch, d.h. im Grundzustand wird eine parallele Ausrichtung bevorzugt und $J_{ij} < 0$ einem antiferromagnetischen Austausch, d.h. eine antiparallele Ausrichtung ist energetisch günstiger.

Die Wechselwirkung eines externen Magnetfelds mit dem Molekül wird mit Hilfe des Zeemanterms

$$\tilde{H}_{\text{Zee}} = \mu_B \sum_i g_i \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{B}, \quad (2.2)$$

beschrieben. μ_B ist das bohrsche Magneton, g der gyromagnetische- oder g -Faktor des i -ten Spins und \vec{B} das Magnetfeld.

Nun muss noch eine geeignete Basis gewählt werden. Hierfür bietet sich die Produktbasis

$$|\vec{m}_i\rangle = |m_i^1, m_i^2, \dots, m_i^N\rangle, \quad (2.3)$$

an. Der obere Index nummeriert dabei die einzelnen Spins durch, während der untere zum i -ten Produktzustand die zugehörigen m -Quantenzahlen beschreibt. Um die Produktbasis sinnvoll nutzen zu können, werden jetzt noch die Leiteroperatoren

$$\tilde{s}^\pm = \tilde{s}^x \pm i\tilde{s}^y, \quad (2.4)$$

eingeführt. Deren Wirkung auf einen Produktzustand ist definiert durch

$$\tilde{s}_n^\pm |m_i^1, \dots, m_i^n, \dots, m_i^N\rangle = \hbar \sqrt{s_n(s_n + 1) - m_i^n(m_i^n \pm 1)} |m_i^1, \dots, m_i^n \pm 1, \dots, m_i^N\rangle. \quad (2.5)$$

Zusammen mit dem \tilde{s}^z -Operator, der mit

$$\tilde{s}_n^z |m_i^1, \dots, m_i^n, \dots, m_i^N\rangle = \hbar m_i^n |m_i^1, \dots, m_i^n, \dots, m_i^N\rangle, \quad (2.6)$$

auf einen Produktzustand wirkt, lässt sich Gl. (2.1) ausdrücken durch

$$\tilde{H}_{\text{Heis}} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{i < j} J_{ij} \left(2 \cdot \tilde{s}_i^z \cdot \tilde{s}_j^z + \tilde{s}_i^+ \cdot \tilde{s}_j^- + \tilde{s}_i^- \cdot \tilde{s}_j^+ \right). \quad (2.7)$$

Der gesamte Hamiltonoperator aus Heisenberg- und Zeemanterm ergibt sich unter den für den Rest der Arbeit geltenden Annahmen, dass das Magnetfeld parallel zur z -Achse liegt, alle Spins den gleichen g -Faktor besitzen und $\hbar = 1$ gewählt wird, wie folgt:

$$\tilde{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \left(2 \cdot \tilde{s}_i^z \cdot \tilde{s}_j^z + \tilde{s}_i^+ \cdot \tilde{s}_j^- + \tilde{s}_i^- \cdot \tilde{s}_j^+ \right) + g \mu_B \sum_i \tilde{s}_i^z \cdot B^z. \quad (2.8)$$

Hiermit kann man nun die Hamilton-Matrix in der Produktbasis aufstellen.

2.1.1. Verallgemeinerung des Modells

Das Heisenberg-Modell ist isotrop, d.h. die relative Ausrichtung der magnetischen Ionen und der Liganden zu einem externen Magnetfeld wird nicht berücksichtigt. Die Anisotropie der Wechselwirkung kann berücksichtigt werden, indem man die Austauschwechselwirkung nicht mehr als Skalar, sondern als Matrix

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} J^{xx} & J^{xy} & J^{xz} \\ J^{yx} & J^{yy} & J^{yz} \\ J^{zx} & J^{zy} & J^{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

schreibt. In dieser Matrix werden anschließend alle räumlichen Informationen verarbeitet. Der Hamiltonian nimmt hiermit die Form

$$\underline{H} = - \sum_{i,j} \underline{\tilde{s}}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \underline{\tilde{s}}_j, \quad (2.10)$$

an. Ausgeschrieben und mit den Leiteroperatoren ausgedrückt erhält man:

$$\begin{aligned} \underline{\tilde{s}}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \underline{\tilde{s}}_j &= \underline{s}_i^+ \underline{s}_j^+ (J_{ij}^{xx} - iJ_{ij}^{xy} - iJ_{ij}^{yx} - J_{ij}^{yy}) / 4 \\ &+ \underline{s}_i^+ \underline{s}_j^- (J_{ij}^{xx} + iJ_{ij}^{xy} - iJ_{ij}^{yx} + J_{ij}^{yy}) / 4 \\ &+ \underline{s}_i^- \underline{s}_j^+ (J_{ij}^{xx} - iJ_{ij}^{xy} + iJ_{ij}^{yx} - J_{ij}^{yy}) / 4 \\ &+ \underline{s}_i^- \underline{s}_j^- (J_{ij}^{xx} + iJ_{ij}^{xy} + iJ_{ij}^{yx} - J_{ij}^{yy}) / 4 \\ &+ \underline{s}_i^+ \underline{s}_j^z (J_{ij}^{xz} - iJ_{ij}^{yz}) / 2 \\ &+ \underline{s}_i^- \underline{s}_j^z (J_{ij}^{xz} + iJ_{ij}^{yz}) / 2 \\ &+ \underline{s}_i^z \underline{s}_j^+ (J_{ij}^{zx} - iJ_{ij}^{zy}) / 2 \\ &+ \underline{s}_i^z \underline{s}_j^- (J_{ij}^{zx} + iJ_{ij}^{zy}) / 2 \\ &+ \underline{s}_i^z \underline{s}_j^z J_{ij}^{zz}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Da die verschiedenen räumlichen Anteile aus der J-Matrix nicht direkt ersichtlich sind, nutzt man die aus der linearen Algebra bekannte Eigenschaft, dass sich eine beliebige Matrix wie folgt in drei Anteile aufspalten lässt - in eine konstante Diagonale, was hier dem isotropen Heisenberg-Term entspricht, einen anisotropen symmetrischen und einen anisotropen antisymmetrischen Anteil:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} J^{Heis} & 0 & 0 \\ 0 & J^{Heis} & 0 \\ 0 & 0 & J^{Heis} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E^1 & E^4 & E^5 \\ E^4 & E^2 & E^6 \\ E^5 & E^6 & E^3 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & D^z & -D^y \\ -D^z & 0 & D^x \\ D^y & -D^x & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Der antisymmetrische Anteil wird in diesem Zusammenhang auch Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung genannt. Im nächsten Abschnitt wird deutlich, warum die

auf den ersten Blick ungewöhnliche Schreibweise dafür gewählt wurde.

Ein ähnliches Vorgehen ist für einen anisotropen g -Faktor möglich. Darauf wird in dieser Arbeit jedoch verzichtet.

2.2. Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung

Die Dzyaloshinskii-Moriya(DM)-Wechselwirkung [6, 7] ist der antisymmetrische Austausch zwischen zwei Spins, der seinen Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung hat. Die gebräuchlichste Schreibweise ist

$$\underline{H}_{\text{DM}} = \sum_{i < j} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{s}_i \times \vec{s}_j). \quad (2.13)$$

Auch dies kann man mit Hilfe der Leiteroperatoren umschreiben zu

$$\begin{aligned} \underline{H}_{\text{DM}} &= \sum_{i < j} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{s}_i \times \vec{s}_j) \\ &= \sum_{i < j} \left[-\frac{iD_{ij}^x + D_{ij}^y}{2} s_i^+ \cdot s_j^z + \frac{iD_{ij}^x - D_{ij}^y}{2} s_i^- \cdot s_j^z \right. \\ &\quad + \frac{iD_{ij}^x + D_{ij}^y}{2} s_i^z \cdot s_j^+ + \frac{-iD_{ij}^x + D_{ij}^y}{2} s_i^z \cdot s_j^- \\ &\quad \left. - \frac{iD_{ij}^z}{2} s_i^- \cdot s_j^+ + \frac{iD_{ij}^z}{2} s_i^+ \cdot s_j^- \right]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

\vec{D} bezeichnet den DM-Vektor, d.h. die Orientierung der Wechselwirkung. Zur Bestimmung der Orientierung dieses Vektors hat Moriya [6] fünf Regeln aufgestellt. Die Ausgangslage ist, dass die zwei Spins, für die der DM-Vektor bestimmt werden soll, jeweils an den Punkten A und B lokalisiert sind. Der Punkt C halbiert die direkte Linie \overline{AB} . Die Regeln lauten dann wie folgt:

- i. Wenn C ein Inversionszentrum ist, folgt dass

$$\vec{D} = 0.$$

ii. Wenn es eine Spiegelebene \mathbf{E} senkrecht zu \overline{AB} gibt, die durch C geht, ist

$$\vec{D} \parallel \mathbf{E} \text{ bzw. } \vec{D} \perp \overline{AB}.$$

iii. Wenn es eine Spiegelebene \mathbf{E} gibt, die A und B enthält, dann ist

$$\vec{D} \perp \mathbf{E}.$$

iv. Wenn es eine zweifache Rotationsachse R gibt, die senkrecht zu \overline{AB} ist und durch C geht, ist

$$\vec{D} \perp R.$$

v. Wenn \overline{AB} eine n -fache Rotationsachse R mit $n > 1$ ist, folgt

$$\vec{D} \parallel \overline{AB}.$$

Betrachtet man diese Regeln gibt es insgesamt zwei Möglichkeiten für die Richtung der DM-Vektors, nämlich $\vec{D} \parallel \overline{AB}$ oder $\vec{D} \perp \overline{AB}$. Die exakte Position ist von Molekül zu Molekül verschieden und hängt von der unmittelbaren Umgebung der jeweiligen Ionen, d.h. dem genutzten Liganden, ab.

Was auffällt ist, dass keine Aussage über das Vorzeichen des DM-Vektors gemacht wird. Dies ist vermutlich darin begründet, dass die DM-Wechselwirkung antisymmetrisch ist, d.h.

$$\vec{D}_{ij} = -\vec{D}_{ji}. \quad (2.15)$$

Daraus folgt, dass es von entscheidender Bedeutung ist, wie die Wechselwirkungen zwischen den Spins durchnummeriert werden. Darum ist es bei allen Rechnungen wichtig, nicht nur die Richtung der Vektoren und die Spinpaare anzugeben, sondern auch die gewählte Nummerierung. Alle in dieser Arbeit verwendeten Konfigurationen befinden sich deshalb in Anhang B.

Die Stärke der Wechselwirkung ergibt sich dann aus der Länge, also dem Betrag der

DM-Vektoren. Um das Vorzeichen der Richtung auch zu berücksichtigen wird die Größe D' eingeführt:

$$D' = \frac{\vec{D} \cdot \vec{D}_K}{|\vec{D}_K|}. \quad (2.16)$$

Hier bezeichnet \vec{D} den DM-Vektor, dessen Stärke D' bestimmt werden soll. \vec{D}_K ist der Vektor der Konfiguration, welche in diesem Zusammenhang untersucht wird und in Anhang B hinterlegt ist. Da diese Vektoren bereits normiert sind, vereinfacht sich D' zu

$$D' = \vec{D} \cdot \vec{D}_K. \quad (2.17)$$

Der Vorteil dieser Art, die Stärke der Wechselwirkung zu bestimmen, ist, dass man durch ein negatives Vorzeichen eine andere, aber sehr ähnliche Konfiguration untersuchen kann.

Im folgenden wird die DM-Wechselwirkung immer im Verhältnis zur Heisenberg-Wechselwirkung J betrachtet. Ein Verhältnis von $D'/|J| = 0.5$ bedeutet, dass die DM-Wechselwirkung halb so groß ist wie die Heisenberg-Wechselwirkung.

Die Größenordnung, mit der die DM-Wechselwirkung auftritt, liegt laut Moriya bei

$$D' = J \cdot \frac{\Delta g}{g}, \quad (2.18)$$

wobei Δg die Abweichung des g -Faktors von dem des freien Elektrons ist. In der Regel liegt diese Abweichung bei ca. 5 – 10%. Um aber den Effekt der DM-Wechselwirkung auf die Observablen des Systems besser untersuchen zu können, werden auch deutlich höhere Stärken angenommen.

2.3. Symmetrien

In Systemen vorhandene Symmetrien sind in der Physik immer von besonderem Interesse. Zum einen können sie auf mögliche Erhaltungsgrößen hindeuten, zum anderen können sie verwendet werden, um die Beschreibung des Systems stark zu

vereinfachen.

Im folgenden wird zuerst die S^z -Symmetrie vorgestellt und erläutert, wie die Zerlegung des Hilbertraums in orthogonale Unterräume zu einer Blockstruktur der Hamilton-Matrix führt. Anschließend wird diskutiert, welche Änderungen sich durch die Hinzunahme der DM-Wechselwirkung ergeben.

2.3.1. S^z -Symmetrie

Die S^z -Symmetrie ergibt sich, wenn man ein rotationsinvariantes System betrachtet, d.h. wenn die Observablen richtungsunabhängig sind. Um besser zu verstehen, welche Bedeutung die S^z -Symmetrie hat und welche Konsequenzen sich aus deren Verlust durch Einführung der DM-Wechselwirkung ergeben, wird in diesem Teil der Hamiltonoperator auf den Heisenberg- und Zeemanterm beschränkt:

$$\tilde{H}_{\text{Sym}} = \tilde{H}_{\text{Heis}} + \tilde{H}_{\text{Zee}}. \quad (2.19)$$

Anschließend führt man den Operator des Gesamtspins ein:

$$\vec{\tilde{S}} = \sum_i \vec{\tilde{s}}_i. \quad (2.20)$$

Analog dazu ist die z -Komponente des Gesamtspins definiert durch:

$$\tilde{S}^z = \sum_i \tilde{s}_i^z. \quad (2.21)$$

Damit vereinfacht sich auch der Zeemanterm zu:

$$\tilde{H}_{\text{Zee}} = g\mu_B \tilde{S}^z B^z. \quad (2.22)$$

In der Quantenmechanik erkennt man eine Symmetrie daran, dass die Operatoren der Observablen mit dem Hamiltonoperator kommutieren, d.h.

$$\left[\tilde{H}_{\text{Sym}}, \tilde{S}^z \right] = 0. \quad (2.23)$$

Daraus folgt, dass man eine gemeinsame Eigenbasis von \tilde{H}_{Sym} und \tilde{S}^z finden kann. Für ein rotationsinvariantes System gilt zusätzlich noch, dass

$$\left[\tilde{H}_{\text{Sym}}, \tilde{S}^2 \right] = 0 \quad \text{und} \quad \left[\tilde{S}^2, \tilde{S}^z \right] = 0. \quad (2.24)$$

Damit kann man ebenfalls eine gemeinsame Eigenbasis zu \tilde{S}^2 finden. Diese kann man nun wiederum mit Punktgruppensymmetrien, wie z.B. vorhandene Spiegelebenen oder einer n -zähligen Drehachse kombinieren [8], was aber hier nicht weiter diskutiert werden soll, da es nicht zu weiteren Erkenntnissen beim Verlust der Symmetrie führt.

Um eine gemeinsame Eigenbasis von \tilde{H}_{Sym} und \tilde{S}^z zu finden, führt man eine neue Quantenzahl M ein. Mit ihr werden die Unterräume des Hilbertraums charakterisiert. Zu jedem Produktzustand $|\vec{m}_i\rangle$ erhält man das zugehörige M_i durch

$$M_i = \sum_n^N m_i^n, \quad (2.25)$$

wodurch die neuen Basiszustände die Form

$$|M_i; \vec{m}_i\rangle = |M_i; m_i^1, \dots, m_i^N\rangle, \quad (2.26)$$

annehmen. Die möglichen Werte für M sind $M = -S_{max}, -S_{max} + 1, \dots, S_{max}$, wobei S_{max} der Gesamtspin $S_{max} = \sum_i s_i$ ist. Die Wirkung des \tilde{S}^z -Operators auf einen Basiszustand ist definiert als:

$$\tilde{S}^z |M_i; \vec{m}_i\rangle = M_i |M_i; \vec{m}_i\rangle. \quad (2.27)$$

Anschaulich betrachtet, bilden die orthogonalen Unterräume dann Blöcke innerhalb der Hamilton-Matrix \mathbf{H}_{Sym} . Der Eintrag α_{ij} der Matrix berechnet sich durch

$$\alpha_{ij} = \langle M_i; \vec{m}_i | \tilde{H}_{\text{Sym}} | M_j; \vec{m}_j \rangle. \quad (2.28)$$

Um die Blockstruktur zu verdeutlichen, betrachtet man als Beispiel einen Dimer, d.h. ein System aus zwei miteinander wechselwirkenden Spins.

Wenn $s_1 = s_2 = 1/2$ ist, dann kann man sie zu $S = 0$ und 1 koppeln, womit die möglichen M -Quantenzahlen $-1, 0$ und 1 sind. Sortiert man die Basiszustände nach den M -Quantenzahlen, nimmt die Hamilton-Matrix die Form

$$\mathbf{H}_{\text{Sym}}(\text{Dimer}) = \begin{pmatrix} \alpha_{11}(M=1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22}(M=0) & \alpha_{23}(M=0) & 0 \\ 0 & \alpha_{32}(M=0) & \alpha_{33}(M=0) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{44}(M=-1) \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

an. Die Matrix zerfällt dadurch in kleine Matrizen, die sich einzeln diagonalisieren lassen. Die Unterräume mit $M = \pm 1$ bilden jeweils eine 1×1 -Matrix, der Unterraum mit $M = 0$ eine 2×2 -Matrix. Dadurch kann man den numerischen Aufwand, der zum Diagonalisieren benötigt wird, reduzieren.

Der zweite Vorteil der S^z -Symmetrie ist, dass der Zeemanterm bereits diagonal in der Produktbasis ist. Dies führt dazu, dass man zuerst nur die Hamilton-Matrix des Heisenbergterms diagonalisieren muss und anschließend nur noch den Zeemanterm abhängig vom Unterraum auf jeden Energieeigenwert hinzu addieren muss. Dadurch sind die Energieeigenwerte eine lineare Funktion des Magnetfelds, wobei die M -Quantenzahl des Unterraums die Steigung angibt.

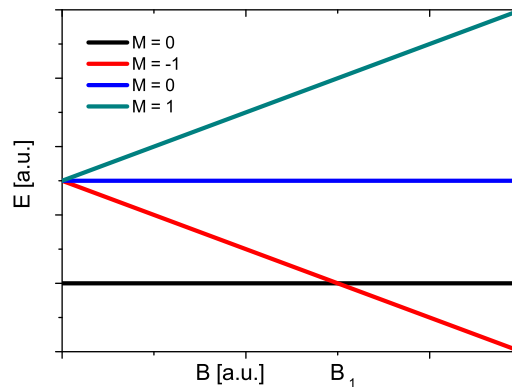


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Energieeigenwerte eines antiferromagnetischen $s = 1/2$ Dimers

Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der Energieeigenwerte eines antiferromagnetischen Dimers mit $s_1 = s_2 = 1/2$ vom Magnetfeld. Dort kann man bei $B = B_1$ ein Levelcrossing sehen, d.h. zwei Energieniveaus schneiden sich und ab B_1 ändert sich die M -Quantenzahl des Grundzustands.

2.3.2. Konsequenzen der DM-Wechselwirkung

Mit der Hinzunahme der DM-Wechselwirkung verliert man die S^z -Symmetrie, denn

$$\left[\left(\tilde{H}_{\text{Sym}} + \tilde{H}_{\text{DM}} \right), \tilde{S}^z \right] \neq 0. \quad (2.30)$$

Dies führt dazu, dass zu jedem Magnetfeld eine eigene Matrix diagonalisiert werden muss. Auch die Blockstruktur, d.h. die Zerlegung in mehrere kleine Matrizen ist nicht mehr möglich. Am besten versteht man dies, wenn man sich die einzelnen Summanden des Hamiltonoperators anschaut. $\tilde{s}_i^z \cdot \tilde{s}_j^z$, sowie $\tilde{s}_i^\pm \cdot \tilde{s}_j^\mp$ verändern die M -Quantenzahl eines Basiszustands nicht, während die Terme $\tilde{s}_i^z \cdot \tilde{s}_j^\pm$ sowie $\tilde{s}_i^\pm \cdot \tilde{s}_j^z$ jeweils zwei Unterräume, für die $|M_i - M_j| = 1$ gilt, miteinander verknüpfen.

Die Ausnahme bildet der Fall, dass die DM-Vektoren parallel zum Magnetfeld sind, d.h. $\vec{D} = D^z$. Dann wird \tilde{H}_{DM} zu

$$\tilde{H}_{\text{DM}}(D^z) = -\frac{iD_{ij}^z}{2} \tilde{s}_i^- \cdot \tilde{s}_j^+ + \frac{iD_{ij}^z}{2} \tilde{s}_i^+ \cdot \tilde{s}_j^-. \quad (2.31)$$

Man erkennt sofort, dass die Unterräume zu unterschiedlichem M nicht miteinander verknüpft werden können.

Wie die Folgen des Symmetrieverlustes genau aussehen, lässt sich a priori nicht vorhersehen. Durch die räumliche Komponente können sich die Auswirkungen von Molekül zu Molekül stark unterscheiden. Darum werden in dieser Arbeit verschiedene Moleküle in verschiedenen Konfigurationen untersucht.

2.4. Observable des Systems

Dieser Abschnitt, wie [9], befasst sich mit den in dieser Arbeit untersuchten Observablen und deren Berechnung. Die Moleküle liegen meist als Pulver aus Kristalliten oder als Einkristall vor, d.h. als Festkörper. Dieser befindet sich im Experiment in Kontakt mit einem Wärmebad, d.h. um die thermodynamischen Größen des Systems zu bestimmen, wird das kanonische Ensemble benötigt. Die Zustandssumme des kanonischen Ensembles berechnet sich durch

$$Z(T, B) = Sp \left(e^{-\beta \tilde{H}} \right) = \sum_n e^{-\beta E_n(B)}. \quad (2.32)$$

Dabei ist $E_n(B)$ der n -te Energieeigenwert zum Magnetfeld B und $\beta = 1/(k_B \cdot T)$, mit der Boltzmannkonstanten k_B und der Temperatur T . Mit Hilfe der Zustandssumme lassen sich nun die Observablen des Systems berechnen. Allgemein berechnet sich der thermische Mittelwert einer Observable durch

$$\langle\langle Q \rangle\rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | Q e^{-\beta \tilde{H}} | n \rangle. \quad (2.33)$$

In den folgenden Unterabschnitten werden die einzelnen Observablen vorgestellt.

2.4.1. Mittlere Energie

Der zur mittleren Energie gehörige Operator ist der Hamilton-Operator des Systems

$$\langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle(T, B) = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta \tilde{H}} \tilde{H} | n \rangle. \quad (2.34)$$

Verwendet man nun die Energie-Eigenbasis vereinfacht sich dies zu

$$\langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle(T, B) = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.35)$$

2.4.2. Magnetisierung $\mathcal{M}(T, B)$

Die Magnetisierung erhält man, wenn das Magnetfeld in z -Richtung angelegt ist, mit Hilfe von \tilde{S}^z :

$$\mathcal{M}(T, B) = -g\mu_B \langle \langle \tilde{S}^z \rangle \rangle = -\frac{g\mu_B}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \cdot \langle n | \tilde{S}^z | n \rangle. \quad (2.36)$$

Von besonderem Interesse ist die Magnetisierung im sub-Kelvin Bereich. Dort wird das Verhalten vom Grundzustand und den nah am Grundzustand liegenden Energieniveaus dominiert. Am leichtesten zu sehen ist das für $T = 0$. Wenn man die Grundzustandsenergie eines nicht entarteten Grundzustands ausklammert, folgt

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(T, B) &= -g\mu_B \left(e^{\beta E_0} \sum_{n=0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \cdot \langle n | \tilde{S}^z | n \rangle \right) / \left(e^{\beta E_0} \sum_{n=0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right) \\ &= -g\mu_B \left(\langle 0 | \tilde{S}^z | 0 \rangle e^0 + \sum_{n=1} \langle n | \tilde{S}^z | n \rangle e^{-\beta(E_n - E_0)} \right) / \left(e^0 + \sum_{n=1} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Für $T \rightarrow 0$ geht $\beta \rightarrow \infty$. Da wir die Grundzustandsenergie ausgeklammert haben, ist $(E_n - E_0) > 0$ für $n \geq 1$, wodurch die Exponentialfunktionen gegen Null gehen. Übrig bleibt dann für nicht entartete Grundzustände

$$\mathcal{M}(T, B) = -g\mu_B \langle 0 | \tilde{S}^z | 0 \rangle = -g\mu_B M_0, \quad (2.38)$$

also die M -Quantenzahl des Grundzustandes in Einheiten von $g\mu_B$. Ändert sich durch die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld die M -Quantenzahl des Grundzustandes bei einem Levelcrossing, macht die Magnetisierung einen Sprung. Dies geschieht bei jedem Levelcrossing, weil M die Steigung angibt und sich parallele Geraden nicht schneiden, muss sich jeweils M ändern. Aus diesem Grund erwartet man bei sehr tiefen Temperaturen, dass die Magnetisierung ein Stufenmuster besitzt. Je weiter die Temperatur steigt, desto mehr Energieniveaus oberhalb des Grundzustandes tragen zur Magnetisierung bei, wodurch die Stufen ausgeschmiert werden.

2.4.3. Suszeptibilität $\chi(T, B)$

Die Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld bezeichnet man als Suszeptibilität oder differentielle Suszeptibilität $\chi_{\text{Diff}}(T, B)$,

$$\chi_{\text{Diff}}(T, B) = \frac{\partial \mathcal{M}(T, B)}{\partial B}. \quad (2.39)$$

Da in einem Experiment die differentielle Suszeptibilität nicht gemessen werden kann, behilft man sich, indem man den Quotienten

$$\chi(T, B) = \frac{\mathcal{M}(T, B)}{B}, \quad (2.40)$$

berechnet. Aus diesem Grund ist, wenn man von $\chi(T, B)$ oder der Suszeptibilität spricht, in dieser Arbeit immer der Quotient \mathcal{M}/B gemeint.

2.4.4. Wärmekapazität $C_B(T)$

Die Wärmekapazität, bei konstantem Magnetfeld, ist mit Hilfe der mittleren Energie definiert als

$$C_B(T) = \frac{\partial \langle \langle \tilde{H} \rangle \rangle}{\partial T}. \quad (2.41)$$

Setzt man die Gl. (2.35) ein, erhält man nach Ausdifferenzieren:

$$\begin{aligned} C_B(T) &= \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{\sum_i E_i^2 e^{-E_i/T}}{\sum_i e^{-E_i/T}} - \left(\frac{\sum_i E_i e^{-E_i/T}}{\sum_i e^{-E_i/T}} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle \langle \tilde{H}^2 \rangle \rangle - \langle \langle \tilde{H} \rangle \rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (2.42)$$

2.4.5. Magnetokalorik

Der zur Entropie gehörige Operator ist der statistische Operator, genauer der Logarithmus davon:

$$\begin{aligned} S(T, B) &= -k_B \langle \langle \ln \rho \rangle \rangle \\ &= -\frac{k_B}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta \tilde{H}} \ln \frac{e^{-\beta \tilde{H}}}{Z} | n \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

In der Energie-Eigenbasis folgt dann

$$\begin{aligned} S(T, B) &= -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \\ &= k_B \left(\beta \langle \langle \tilde{H} \rangle \rangle + \ln Z \right). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Im Folgenden wird der magnetokalorische Effekt vorgestellt. Wenn sich die Temperatur T eines Systems ändert, wenn man das angelegte Magnetfeld B verändert, dann bezeichnet man dies als magnetokalorischen Effekt. Lange Zeit wurde angenommen, dass er zum ersten mal von Emil Warburg im Jahr 1881 beobachtet [10] wurde. Neuere Untersuchungen zeigen aber, dass er erst 1917 von Weiss und Piccard entdeckt wurde [11]. Den Nutzen zur Anwendung erkannten unabhängig voneinander Peter Debye 1926 [12] und William Giaquie 1927 [13], welcher dafür 1949 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Beide schlugen vor, den Effekt zur Kühlung zu nutzen, um Temperaturen im sub-Kelvin-Bereich zu erreichen. Diesen Prozess nennt man adiabatische Entmagnetisierung.

Die magnetischen Momente innerhalb des Materials wechselwirken mit dem äußeren Magnetfeld und bewirken so eine Änderung der Entropie S , analog zur Kühlung durch ein Gas. Dabei entspricht die isotherme Magnetisierung des Materials der isothermen Kompression des Gases, was eine geringere Entropie zur Folge hat. Die Entmagnetisierung entspricht dann der Expansion des Gases und stellt die Entropie des Systems wieder her. Dies ist in beiden Fällen ein reversibler Prozess. Die

Entropie im Festkörper kann verschiedene Anteile besitzen. Die Entropie setzt sich zusammen aus dem magnetischen Anteil, dem elektronischen Anteil und dem Anteil des Gitters:

$$S(T, B) = S_{\text{Mag}}(T, B) + S_{\text{El}}(T) + S_{\text{Gitter}}(T). \quad (2.45)$$

Wenn die Änderung des Magnetfeldes in einem adiabatischen Prozess erfolgt, d.h. die gesamte Entropie des Systems ändert sich währenddessen nicht, dann müssen der Gitterbeitrag und der elektronische Beitrag dies ausgleichen. Erhöht man das Magnetfeld, fangen die magnetischen Momente an, sich am Feld auszurichten und so entsteht eine geordnetere Struktur, d.h. der magnetische Anteil der Entropie sinkt. Da die gesamte Entropie konstant bleiben soll, steigen die beiden anderen Beiträge und damit die Temperatur. Wenn $B_1 > B_0$, dann gilt für die Temperaturänderung:

$$\Delta T = T(B_1) - T(B_0). \quad (2.46)$$

Die Temperaturänderung als Folge der Magnetfeldänderung bezeichnet man als den magnetokalorischen Effekt. Analog zur Änderung der Temperatur kann man die Änderung des magnetischen Anteils der Entropie definieren als:

$$\Delta S_T = S(T, B_1) - S(T, B_0). \quad (2.47)$$

Um Vorhersagen über den Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom Magnetfeld machen zu können, muss man die Entropie bestimmen. Anschließend entspricht die Steigung der Isentropen im $T - B$ -Diagramm der Kühlrate \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = -\frac{T}{C(T, B)} \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T. \quad (2.48)$$

Dabei ist C die Wärmekapazität. Um den magnetokalorischen Effekt möglichst gut nutzen zu können, muss das Material in dem Temperaturbereich, indem die Kühlung stattfinden soll, eine möglichst große Änderung in der Entropie besitzen.

3. Methodik

In diesem Kapitel wird der technische Aspekt der Arbeit näher beleuchtet und orientiert sich dabei an [9]. Nachdem erläutert wurde, was das Problem ist und welche Schwierigkeiten es gibt, dieses zu lösen, werden die hier verwendeten numerischen Lösungsansätze vorgestellt.

3.1. Das Problem

Um die Observablen des Systems bestimmen zu können, werden die Eigenwerte und Eigenvektoren, die das System beschreiben, benötigt (siehe Kapitel 2.4). Um diese zu bestimmen, gibt es verschiedene Ansätze. Die eleganteste Variante ist, dass man ein analytisches Schema findet, nachdem man die Eigenvektoren konstruieren kann. Die Eigenwerte erhält man dann durch Anwenden des Hamiltonoperators. Ein Beispiel hierfür sind die Kugelflächenfunktionen zusammen mit den Laguerre-Polynomen für das nichtrelativistische Wasserstoffatom.

Leider ist dies für die meisten Probleme nicht möglich. Insbesondere bei einem Vielteilchenproblem wie einem Spinsystem kann man dies nur für wenige Probleme. Deshalb müssen die Eigenwerte und Eigenvektoren eines linearen Operators, in diesem Fall des Hamiltonoperators, numerisch bestimmt werden. Das Eigenwertproblem einer Matrix lässt sich darstellen als

$$\hat{Q} \cdot |\varphi\rangle = \lambda \mathbb{1} \cdot |\varphi\rangle. \quad (3.1)$$

Dies kann man umschreiben zu

$$\left(\tilde{Q} - \lambda \mathbb{1}\right) \cdot |\varphi\rangle = 0. \quad (3.2)$$

Die allgemeine Lösung ist für $|\varphi\rangle \neq 0$ gegeben als

$$\det\left(\tilde{Q} - \lambda \mathbb{1}\right) = 0. \quad (3.3)$$

Dies entspricht einer Nullstellensuche für ein Polynom n -ten Grades, wobei $n = \text{Dim}(\tilde{Q})$ die Dimension der Matrix ist. Diese Gleichung hat bis zu n verschiedene Lösungen. Die Werte λ_i nennt man Eigenwerte und die dazugehörigen $|\varphi_i\rangle$ die Eigenvektoren. Dieser einfache theoretische Ansatz hat in der praktischen Umsetzung mit technischen Schwierigkeiten zu kämpfen. Im Allgemeinen gestaltet sich die Nullstellensuche in einem hochdimensionalen Raum als schwierig. In den folgenden Abschnitten werden darum verschiedene Ansätze vorgestellt, dieses Problem zu lösen oder die Observablen zu approximieren.

3.2. Vollständige Diagonalisierung

Ziel der vollständigen Diagonalisierung ist es, alle Eigenwerte und Eigenvektoren einer Matrix bis auf numerische Ungenauigkeiten durch Rundungsfehler zu bestimmen. Hierfür wurden bereits zahlreiche Verfahren entwickelt, welche in fertig kompilierten Bibliotheken bereit gestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist LAPACK welche erstmals 1992 veröffentlicht wurde oder darauf basierend die Intel [®] MKL, welche für die Rechnungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Der offensichtlichste Vorteil dieser Bibliotheken ist, dass man die Routinen weder selbst programmieren, noch testen muss. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine Vielfalt an verschiedenen Methoden zur Verfügung steht. Je nachdem, wieviel über die Eigenschaften der vorhandenen Matrix, wie z.B. hermitisch, tridiagonal, etc., bekannt ist, können speziell optimierte Routinen gewählt werden. Eine detaillierte Beschreibung aller Routinen befindet sich im Handbuch der jeweiligen Version. Für die komplexen, hermiteschen Matrizen wurde in dieser Arbeit „zheevr“ verwendet.

Der offensichtliche Vorteil dieser Methode ist, dass man alle Eigenwerte und Eigenvektoren erhält. Somit ist man in der Lage, die Observablen des Systems direkt zu bestimmen und muss nicht auf Näherungen zurückgreifen.

Leider stößt die vollständige Diagonalisierung schnell an ihre Grenzen. Erstens skaliert der benötigte Rechenaufwand sehr ungünstig mit der Größe des Systems. Beim Gaußeliminations-Verfahren zum Beispiel wächst er kubisch mit der Größe der Matrix [14], d.h. mit der Dimension des Systems. Zweitens wächst auch der für die Matrix benötigte Speicher und zwar quadratisch. Eine Matrix der Größe $100\,000 \otimes 100\,000$ aus komplexen Zahlen benötigt 160 Gigabyte Arbeitsspeicher. Da die Dimension des Systems exponentiell mit der Zahl der Spins wächst, ist klar, dass viele Systeme zu groß für eine vollständige Diagonalisierung sind.

Aus diesem Grund wurden zahlreiche Näherungsverfahren entwickelt. Jedes dieser Verfahren hat seine Stärken und Schwächen und damit sinnvolle Anwendungsbereiche. Im nächsten Abschnitt wird die finite-temperature-Lanczos-Methode, welche hier die Methode der Wahl ist, vorgestellt.

3.3. Lanczos und finite temperature Lanczos

Die finite-temperature-Lanczos-Methode wird gewählt, da sie, im Gegensatz zur Quanten Montecarlo Simulation, bei der das sogenannte „sign problem“ [15] auftritt, in der Lage ist, die Eigenschaften frustrierter Spinsysteme bei endlichen Temperaturen zu berechnen. Die folgende Herleitung der Idee findet sich in ähnlicher Form bereits in [9].

3.3.1. Lanczos

Das Lanczos-Verfahren gehört zu der Klasse der Projektions-Methoden und ist in der Lage, die Eigenwerte an den Rändern des Spektrums mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Das Verfahren wurde Anfang der 50er Jahre von Cornelius Lanczos [16, 17] entwickelt. Die Idee ist es, durch mehrfaches Anwenden des Hamilton-Operators

einen Unterraum, einen sogenannten Krylow-Raum, zu bilden. In diesem Krylow-Raum konvergieren die extremalen Eigenwerte deutlich schneller als die in der Mitte des Spektrums liegenden [18].

Man startet dabei mit einem zufälligen Vektor $|\phi_1\rangle$, wobei gefordert wird, dass dieser Anteile zu möglichst vielen Eigenvektoren besitzt. Dies ist in der Regel durch die zufällige Erzeugung gewährleistet. Der N -dimensionale Krylow-Raum \mathbb{K} wird dann durch die folgenden Vektoren aufgespannt

$$\mathbb{K} = \text{span} \left\{ |\phi_1\rangle, \tilde{H} |\phi_1\rangle, \tilde{H}^2 |\phi_1\rangle, \dots, \tilde{H}^{N-1} |\phi_1\rangle \right\}. \quad (3.4)$$

In nächsten Schritt nutzt man diese Vektoren, um daraus eine Orthonormalbasis zu erzeugen. Dazu verwendet man z.B. das Gram-Schmidt-Verfahren [19].

Der erste Schritt im Lanczos-Verfahren ist damit das Anwenden des Hamilton-Operators \tilde{H} auf den zufälligen Startvektor $|\phi_1\rangle$:

$$|\phi_2''\rangle := \tilde{H} |\phi_1\rangle. \quad (3.5)$$

Da die Forderung ist, dass alle Vektoren orthonormal sein sollen, muss man nun den vorherigen Vektor rausprojizieren

$$|\phi_2'\rangle := |\phi_2''\rangle - |\phi_1\rangle \langle \phi_1 | \phi_2''\rangle. \quad (3.6)$$

Anschließend muss der Vektor noch normiert werden

$$|\phi_2\rangle := \frac{|\phi_2'\rangle}{\langle \phi_2' | \phi_2'\rangle}, \quad (3.7)$$

und der erste Lanczos-Schritt ist getan. Ganz analog dazu ist das Vorgehen für alle weiteren Schritte:

$$\begin{aligned}
 1) \quad & |\phi''_{i+1}\rangle = \tilde{H} |\phi_i\rangle \\
 2) \quad & |\phi'_{i+1}\rangle = |\phi''_{i+1}\rangle - |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\phi''_{i+1}\rangle - |\phi_{i-1}\rangle\langle\phi_{i-1}|\phi''_{i+1}\rangle \\
 3) \quad & |\phi_{i+1}\rangle = \frac{|\phi'_{i+1}\rangle}{\sqrt{\langle\phi'_{i+1}|\phi'_{i+1}\rangle}}.
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

In Gl. 3.8 2) werden nicht alle vorherigen, sondern nur die letzten zwei Vektoren herausprojiziert. Bei diesem Vorgehen ist es offensichtlich, dass jeder Lanczos-Vektor orthogonal zu seinen beiden Vorgängern ist. Es ist weiterhin möglich zu zeigen, dass alle vor diesen beiden erzeugten automatisch orthogonal zum neuen Lanczos-Vektor sind [20]. Diese analytische Überlegung gilt allerdings in der praktischen Anwendung nur, wenn man nicht zuviele Schritte macht. Sollte man mehr Schritte machen, kommt es durch numerische Ungenauigkeiten zu geringen Anteilen an alten Vektoren. Sollte dies zu einem Problem werden, so kann man alle Lanczos-Vektoren speichern und bei jedem Schritt alle vorherigen Vektoren herausprojizieren.

Mit Hilfe der Lanczos-Vektoren kann man nun die Lanczos-Matrix L , d.h. die reduzierte Hamilton-Matrix, im Krylow-Raum darstellen:

$$L_{i,j} = \langle\phi_i|\tilde{H}|\phi_j\rangle. \tag{3.9}$$

Durch die Orthogonalität der Lanczos-Vektoren muss die Matrix L eine Tridiagonalmatrix sein, d.h. es gilt

$$L_{i,j} = 0 \quad \text{für} \quad |i - j| > 1. \tag{3.10}$$

Diese Eigenschaft kann man nun nutzen und nur die Diagonale und die beiden Nebendiagonalen berechnen, also die Matrixelemente L_{ij} mit $|i - j| \leq 1$. Nun kann man die sehr viel kleinere Lanczos-Matrix diagonalisieren, d.h. die Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmen. Diese sind die approximativen Eigenwerte. Je mehr Schritte man macht, desto mehr nähert man sich den echten Eigenwerten an. Den zum k -ten Eigenwert gehörige Eigenvektor $|\nu\rangle$ kann man wie folgt durch die Lanczos-Eigenvektoren $|\psi\rangle$ approximieren:

$$|\nu_k\rangle \approx \sum_{n=0}^{N-1} \langle \phi_n | \psi_k \rangle |\phi_n\rangle. \quad (3.11)$$

Alternativ kann man den Startvektor durch die Lanczos-Eigenvektoren darstellen mit:

$$|\phi_1\rangle \approx \sum_{n=0}^{N-1} \langle \psi_n | \phi_1 \rangle |\psi_n\rangle. \quad (3.12)$$

3.3.2. finite-temperature-Lanczos-Methode

Die Idee der finite-temperature Lanczos Methode (FTLM) [21, 22] ist es, mit Hilfe der approximativen Eigenwerte und -vektoren eines Lanczos-Verfahrens mit L Schritten die thermodynamischen Größen eines Systems zu beschreiben [23, 24]. Dazu ersetzt man den Basisvektor $|n\rangle$ durch den Lanczos-Startvektor $|\phi\rangle$:

$$\langle n | e^{-\beta H} | n \rangle \approx \langle \phi | e^{-\beta H} | \phi \rangle. \quad (3.13)$$

Diesen stellt man nun mit Gl.(3.12) in der Basis der Lanczos-Eigenvektoren dar

$$\langle \phi | e^{-\beta H} | \phi \rangle = \langle \phi | \sum_{l=1}^L e^{-\beta E_l} \langle \psi_l | \phi \rangle |\psi_l\rangle. \quad (3.14)$$

Da man die Wirkung des Hamilton-Operators auf die $|\psi_l\rangle$ kennt, d.h. die Energie-Eigenwerte, vereinfacht sich dies zu

$$\begin{aligned} \langle \phi | e^{-\beta H} | \phi \rangle &= \langle \phi | \sum_{l=1}^L e^{-\beta E_l} \langle \psi_l | \phi \rangle |\psi_l\rangle \\ &= \sum_{l=1}^L \langle \phi | \psi_l \rangle e^{-\beta E_l} \langle \psi_l | \phi \rangle \\ &= \sum_{l=1}^L e^{-\beta E_l} |\langle \psi_l | \phi \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Diese Approximation setzt man nun in die Zustandssumme Gl.(2.32) ein, wobei zu beachten ist, dass der Hamiltonoperator $N = \text{Dim}(\mathcal{H})$ Eigenwerte hat:

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n=1}^{Dim(\mathcal{H})} \sum_{l=0}^L e^{-\beta E_l} |\langle \psi_l | \phi \rangle|^2 \\
 &= Dim(\mathcal{H}) \sum_{l=0}^L e^{-\beta E_l} |\langle \psi_l | \phi \rangle|^2.
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Dies allein ist in den meisten Fällen noch keine gute Näherung, darum bildet man das Mittel der Zustandssumme mit R verschiedenen Startvektoren, damit sich im Mittel die Fehler der einzelnen Zustandssummen ausgleichen:

$$Z = \frac{Dim(\mathcal{H})}{R} \sum_{r=1}^R \sum_{l=0}^L e^{-\beta E_{l,r}} |\langle \psi_{l,r} | \phi_r \rangle|^2. \tag{3.17}$$

Im letzten Schritt kann man noch vorhandene Symmetrien des Hamilton-Operators ausnutzen. Mit Hilfe der Symmetrien kann man den Hilbertraum in orthogonale Unterräume zerlegen, d.h. wenn man \tilde{H} auf einen Zustand im Unterraum Γ anwendet, liegt der neue Zustand wieder im gleichen Unterraum. In der Hamilton-Matrix werden diese Symmetrien dadurch gut sichtbar, dass sich Blockstrukturen entlang der Diagonalen bilden, siehe Kapitel 2.3. Zur Berechnung der Zustandssumme wird nun jeder Unterraum einzeln berechnet und am Schluss aufsummiert, um den ganzen Raum zu erhalten. Mit diesen Überlegungen folgt schließlich:

$$Z = \sum_{\Gamma} \frac{Dim(\mathcal{H}(\Gamma))}{R} \sum_{r=1}^R \sum_{l=0}^L e^{-\beta E_{l,r,\Gamma}} |\langle \psi_{l,r,\Gamma} | \phi_{r,\Gamma} \rangle|^2. \tag{3.18}$$

Analog zur Berechnung der Zustandssumme erfolgt die Überlegung zur Berechnung von Observablen. Man ersetzt wieder die Basisvektoren durch den Startvektor in der Lanczos-Eigenbasis und mittelt über R verschiedene Startvektoren:

$$\langle n | Q e^{-\beta \tilde{H}} | n \rangle \approx \frac{1}{Z} \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R \langle \phi_r | \sum_{l=1}^L Q e^{-\beta \tilde{H}} \langle \psi_{l,r} | \phi_r \rangle | \psi_{l,r} \rangle. \tag{3.19}$$

Da die Eigenwerte bekannt sind, kann man jetzt wieder den Hamilton-Operator auf die Lanczos-Eigenvektoren anwenden. Nutzt man wie bei der Zustandssumme die Zerlegung in orthogonale Unterräume so folgt

$$\langle\langle Q \rangle\rangle \approx \frac{1}{Z} \sum_{\Gamma} \frac{Dim(\mathcal{H}(\Gamma))}{R} \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L e^{-\beta E_{l,r,\Gamma}} \langle \phi_{r,\Gamma} | Q | \psi_{l,r,\Gamma} \rangle \langle \psi_{l,r,\Gamma} | \phi_{r,\Gamma} \rangle. \quad (3.20)$$

Dies kann man nun für einige Observable aus Kapitel 2.4 einmal konkret bestimmen. Die Starvektoren sind für das Heisenberg-Modell in der \mathfrak{g}^z -Produktbasis dargestellt, d.h.

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{Dim(\mathcal{H})} c_i |m_i^1, \dots, m_i^N\rangle = \sum_{j=-M}^M \sum_{k=1}^{Dim(M_j)} c_{k,j} |M_j; m_{j,k}^1, \dots, m_{j,k}^N\rangle, \quad (3.21)$$

wobei gelten muss, dass

$$\sum_{n=1}^N m_{j,k}^n = M_j. \quad (3.22)$$

Die mittlere Energie ergibt sich nach Gl.(2.35) zu

$$\begin{aligned} \langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle &\approx \frac{1}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \\ &\cdot \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L \langle M; m_i \dots | e^{-\beta \tilde{H}} \tilde{H} | \psi_{l,r,M} \rangle \langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Wenn man nun den Hamilton-Operator auf die Lanczos-Eigenvektoren wirken lässt, so erhalten wir die dazugehörigen Energie-Eigenwerte

$$\begin{aligned} \langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle &\approx \frac{1}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \\ &\cdot \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L E_{l,r,M} e^{-\beta E_{l,r,M}} \langle M; m_i \dots | \psi_{l,r,M} \rangle \langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \\ &\cdot \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L E_{l,r,M} e^{-\beta E_{l,r,M}} |\langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Die Magnetisierung berechnet sich mit Gl. (2.36):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}(T, B) &= -g \mu_B \langle \langle \tilde{S}^z \rangle \rangle \\
 &\approx -\frac{g \mu_B}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \\
 &\quad \cdot \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L \langle M; m_i \dots | e^{-\beta \tilde{H}} \tilde{S}^z | \psi_{l,r,M} \rangle \langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle. \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

Den Hamilton-Operator wendet man auf die Lanczos-Eigenvektoren an, dadurch erhält man die dazugehörigen Energie-Eigenwerte. Wendet man \tilde{S}^z auf den Startvektor an, erhält man die dem Unterraum entsprechenden M -Quantenzahlen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}(T, B) &\approx -\frac{g \mu_B}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \\
 &\quad \cdot \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L M e^{-\beta E_{l,r,M}} \langle M; m_i \dots | \psi_{l,r,M} \rangle \langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle \\
 &= -\frac{g \mu_B}{Z} \sum_{M=-M_{max}}^{M_{max}} \frac{Dim(\mathcal{H}(M))}{R} \sum_{r=1}^R \sum_{l=1}^L M e^{-\beta E_{l,r,M}} |\langle \psi_{l,r,M} | M; m_i \dots \rangle|^2. \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

3.3.3. Erweiterung zu anisotropen Systemen

Die FTLM kann auch für Systeme mit Anisotropie, wie z.B. Mn_{12} -Acetat [25], angewandt werden. Dabei gilt es jedoch einige Dinge zu beachten [26]. Das größte Problem für anisotrope Systeme besteht darin, dass $[\tilde{H}, \tilde{S}^z] \neq 0$ ist. Dadurch ist M keine gute Quantenzahl mehr. Vorher hat es ausgereicht, die Energieeigenwerte der einzelnen Unterräume bei $B = 0$ für nicht negative M zu berechnen, da sie gleich denen für $-M$ sind, d.h. $E_i(B = 0, M) = E_i(B = 0, -M)$. So konnte zu jedem Magnetfeld der Zeeman-Term abhängig vom Unterraum dem Energieeigenwert hinzugefügt werden. Somit wird die Lösung des anisotropen Problems gleich zweifach erschwert.

Erstens muss, wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, die Lanczos-Routine für jeden Wert des Magnetfeldes wiederholt werden.

Zweitens wird durch die zufällige Wahl der Startvektoren das Verhalten für große T , welches aus der Hochtemperatur-Entwicklung [27, 28, 29, 30] bekannt ist, nicht korrekt reproduziert, wie zum Beispiel

$$Sp(\mathcal{S}^Z) = 0. \quad (3.27)$$

Dies folgt daher, dass für sehr hohe Temperaturen alle Zustände des Systems unabhängig von deren Energien gleich besetzt sind. Im Fall des isotropen Hamiltonians ist klar, dass es genauso viele Energieeigenwerte mit $-M$ gibt wie mit $+M$. Die FTLM stellt dies sonst dadurch sicher, indem die \mathcal{S}^z -Symmetrie genutzt wird. Zu jedem Energieeigenwert E_i in $\mathcal{H}(-M)$ bei $B = 0$ existiert ein entarteter Energieeigenwert E_i in $\mathcal{H}(M)$. Somit können alle Energieeigenwerte eines Unterraums M in den Unterraum mit $-M$ kopiert werden. Ein zufällig gewählter Vektor im gesamten Hilbertraum wird (3.27) praktisch nie erfüllen. Er wird immer eine kleine Magnetisierung aufweisen. Zwar würde sich dieser Fehler für eine sehr hohe Zahl an Zufallsvektoren wegmitteln, aber Ziel des Verfahrens ist es, den Rechenaufwand zu reduzieren. Da die \mathcal{S}^z -Symmetrie nicht mehr gegeben ist, versucht man die allgemeinere Symmetrie

$$\mathcal{M}(T, -B) = -\mathcal{M}(T, B), \quad (3.28)$$

welche weiterhin Gültigkeit besitzen muss, zu nutzen. Gl. (3.28) entspricht der Zeitumkehrinvarianz bei gleichzeitiger Umkehr des Magnetfeldes. Um diese Gültigkeit dieser Relation mit einer geringen Zahl von Startvektoren möglichst gut wieder herzustellen, wird folgender Trick [25] verwendet. Zu jedem zufällig gewählten Startvektor

$$|\phi_l\rangle = \sum_{i=1}^{Dim(\mathcal{H})} c_{i,l} |m_{i,l}^1, m_{i,l}^2, \dots, m_{i,l}^N\rangle \quad (3.29)$$

führt man eine zweite Rechnung mit dem zeitinvertierten Gegenstück durch. Diesen konstruiert man aus dem ersten Vektor durch

$$|\phi_l\rangle = \sum_{i=1}^{Dim(\mathcal{H})} c_{i,l}^* | -m_{i,l}^1, -m_{i,l}^2, \dots, -m_{i,l}^N \rangle. \quad (3.30)$$

Die Berechnung der Observablen ändert sich abgesehen von einer Ausnahme nicht. Da die Startvektoren keine Eigenvektoren mehr zu \tilde{S}^z sind, muss die Magnetisierung mit Hilfe des thermodynamische Potentials

$$G(T, B) = -k_B T \ln(Z(T, B)) \quad (3.31)$$

berechnet werden. Die Magnetisierung erhält man nun durch

$$\mathcal{M}(T, B) = -\frac{\partial}{\partial B} G(T, B). \quad (3.32)$$

Dadurch, dass die Magnetfelder nur in diskreten Abständen vorliegen, folgt

$$\mathcal{M}(T, B_i) = -\frac{G(T, B_i + \Delta B/2) - G(T, B_i - \Delta B/2)}{\Delta B}. \quad (3.33)$$

3.3.4. Genauigkeit der Methode

In diesem Abschnitt wird darauf eingegangen, wie sich die Genauigkeit für anisotrope Systeme mit der Zahl der Startvektoren und der Zahl der Lanczos-Schritte verändert. Der Rechenaufwand der Methode besteht fast vollständig aus Matrix-Vektor-Multiplikationen (MVM). Daraus folgt, dass die investierte Rechenzeit proportional zur Zahl der Startvektoren mal Zahl der Lanczos-Schritte ist. Es gilt nun eine sinnvolle Verteilung der Rechenzeit zu finden. Alle folgenden Rechnungen wurden für einen Spinring mit 14 Spin $s = 1/2$ mit $D'/|J| = 0.5$ bei einer Konfiguration von $D(150^\circ)$ durchgeführt und mit vollständiger Diagonalisierung verglichen. In Kapitel 4 wird auf den Aufbau der Konfiguration genauer eingegangen. Die Dimension des Hilbertraums beträgt 16384 und benötigt ca. 4.3 GB Arbeitsspeicher, wodurch die Hamiltonmatrix auf aktuellen Computern durch vollständige Diagonalisierung diagonalisierbar ist.

Es stellt sich heraus, dass sich die Observablen unterschiedlich gut approximieren lassen. Es werden jeweils 200, 400 und 1000 MVM auf Startvektoren und Schritte verteilt, um ein gutes Verhältnis abschätzen zu können.

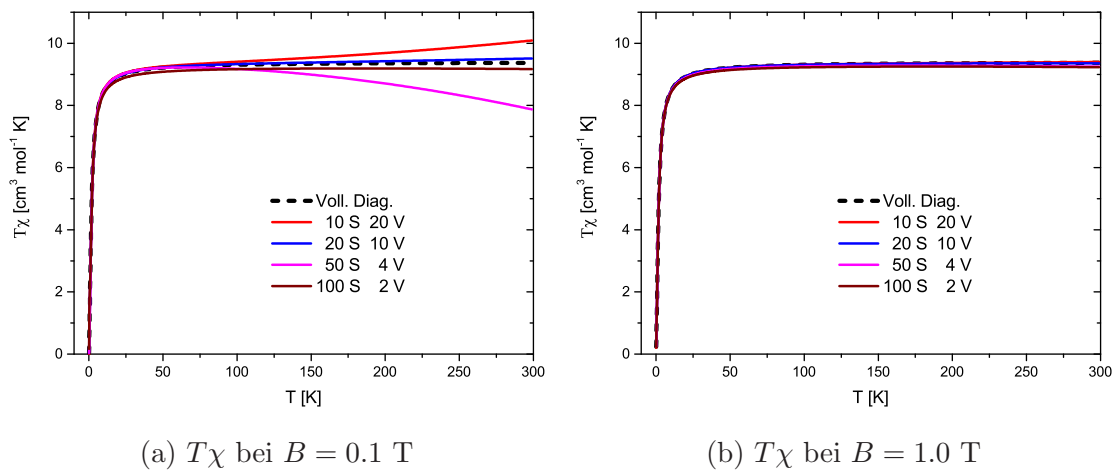
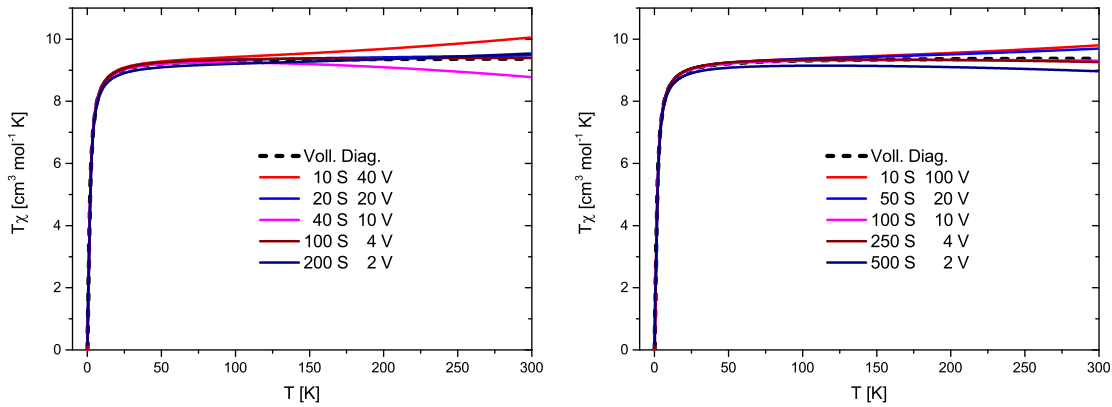


Abbildung 3.1.: 200 Matrix-Vektor-Multiplikationen, $S = \#$ Schritte, $V = \#$ Vektoren

Für die Suszeptibilität ergeben sich große Unterschiede für die gewählten Magnetfelder. Für 200 MVM erhält man für $B = 1.0$ T schon Übereinstimmung mit der

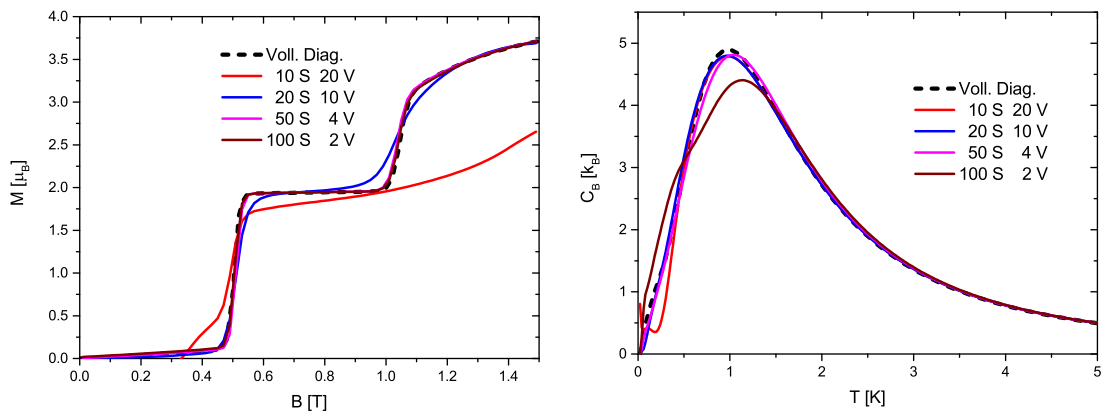


(a) 400 Matrix-Vektor-Multiplikationen

(b) 1000 Matrix-Vektor-Multiplikationen

 Abbildung 3.2.: $T\chi$ bei $B = 0.1$ T, $S = \#\text{Schritte}$, $V = \#\text{Vektoren}$

vollen Lösung, bei $B = 0.1$ T hingegen ergeben sich nur bei tiefen Temperaturen durchweg gute Ergebnisse (siehe Abbildung 3.1). Die Abweichung vom paramagnetischen Limes ist ein Beispiel dafür, dass $Sp(\mathcal{S}^z) \neq 0$ ist. Die Hinzunahme des zeitinvertierten Vektors hat bereits zu einer deutlichen Verbesserung geführt, doch sind es vermutlich noch zu wenig Zufallsvektoren. Erhöht man die Zahl der MVM nähert sich die Approximation wie zu erwarten dem paramagnetischen Limes an.


 (a) Magnetisierung bei $T = 0.01$ K

 (b) Wärmekapazität bei $B = 0$ T

 Abbildung 3.3.: 200 Matrix-Vektor-Multiplikationen, $S = \#\text{Schritte}$, $V = \#\text{Vektoren}$

Die Magnetisierung und Wärmekapazität lassen sich ebenfalls mit nur 200 MVM gut annähern, vergleiche Abbildung 3.3. Es stellt sich heraus, dass man eine gewisse

3. Methodik

Mindestzahl an Schritten, in diesem Fall 40, benötigt, um für die Magnetisierung die besten Ergebnisse zu erzielen. Die Wärmekapazität benötigt nur 20 Schritte, aber dafür mindestens 10 Startvektoren.

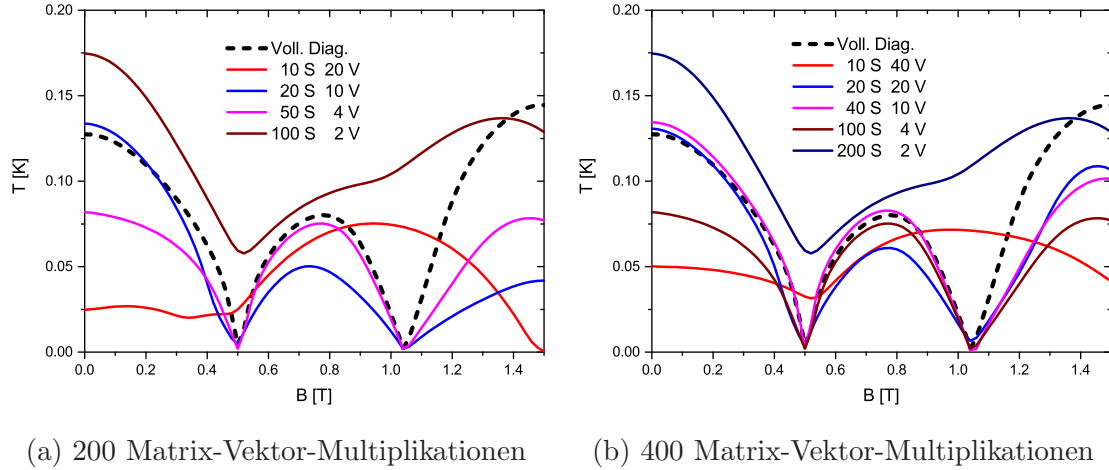


Abbildung 3.4.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $S = \#$ Schritte, $V = \#$ Vektoren

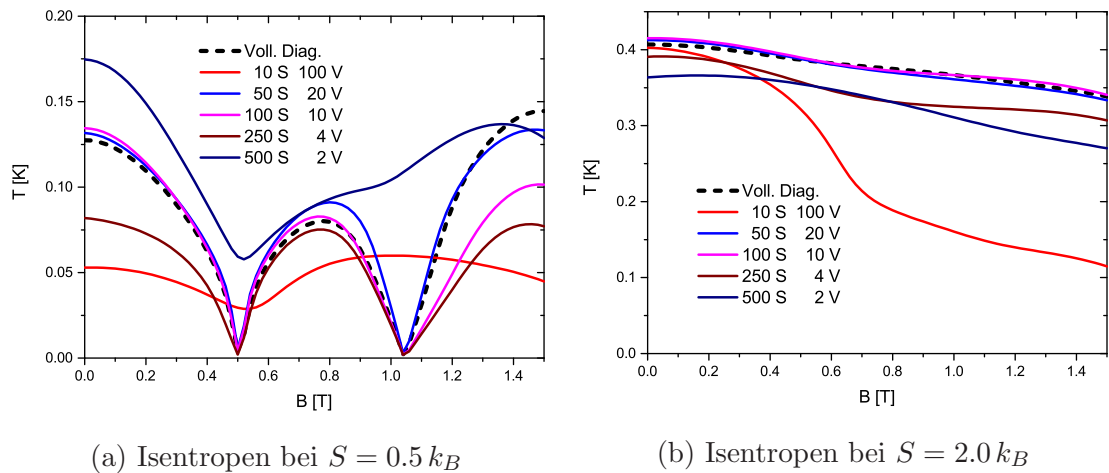


Abbildung 3.5.: 1000 Matrix-Vektor-Multiplikationen, $S = \#$ Schritte,
 $V = \#$ Vektoren

Die Kurven konstanter Entropie lassen sich für $S = 0.5 k_B$ mit Hilfe der FTLM nur unzureichend berechnen, wie die Abbildungen 3.4 und 3.5a zeigen. Variiert man das Verhältnis von Schritten und Vektoren, lässt sich bloß feststellen, dass nur 2

Vektoren oder nur 10 Schritte ein sehr schlechtes Ergebnis liefern, d.h. ein ausgewogenes Verhältnis wird bevorzugt. Trotzdem reproduziert keine Aufteilung bei allen Magnetfeldern das beste Ergebnis, sondern immer nur Teile der Kurve. Nur die vorhandenen Minima werden korrekt abgebildet.

Kurven mit höherer Entropie werden besser getroffen, vergleiche Abbildung 3.5b.

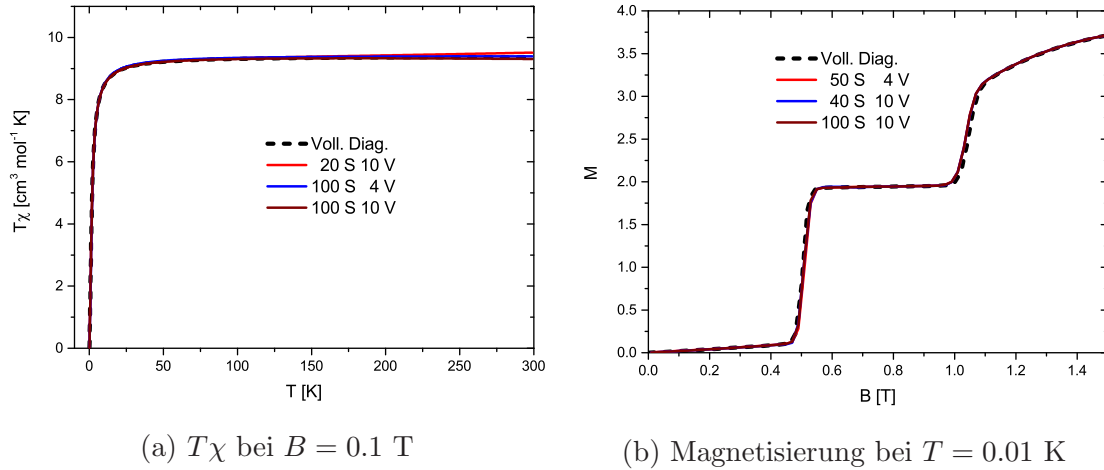


Abbildung 3.6.: Vergleich der Genauigkeit für wachsenden Rechenaufwand,

$S = \#\text{Schritte}$, $V = \#\text{Vektoren}$

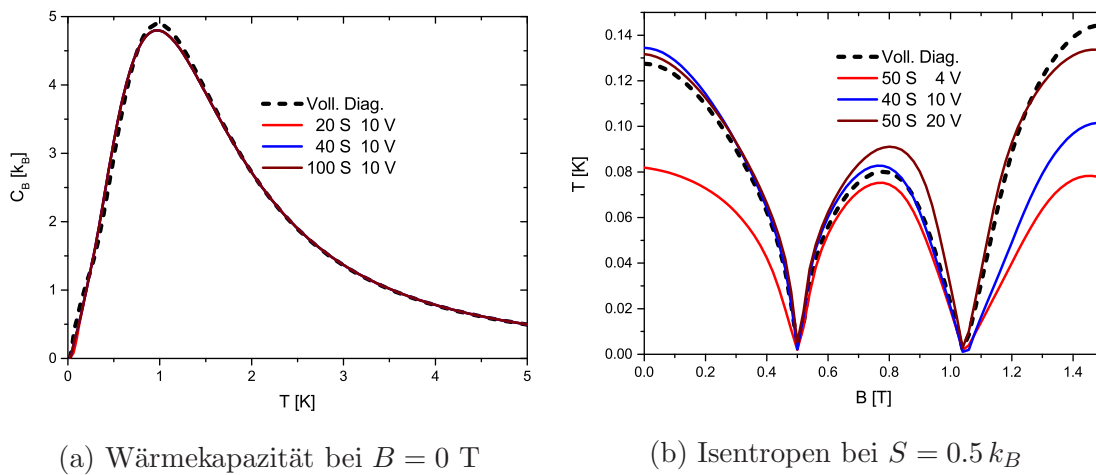


Abbildung 3.7.: Vergleich der Genauigkeit für wachsenden Rechenaufwand,

$S = \#\text{Schritte}$, $V = \#\text{Vektoren}$

In Abbildung 3.6 und 3.7 werden die besten Kombinationen aus 200, 400 und

1000 MVM verglichen. Dabei zeigt sich, dass auch mit wenig Aufwand sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Die Graphen für kleine Entropien sollten jedoch mit Skepsis behandelt werden. Die Position der Minima ist immer gut getroffen. Der restliche Verlauf kann, insbesondere ohne echte Vergleichsmöglichkeit, allenfalls als Abschätzung gewertet werden.

4. Spinringe

4.1. Allgemeine Beschreibung

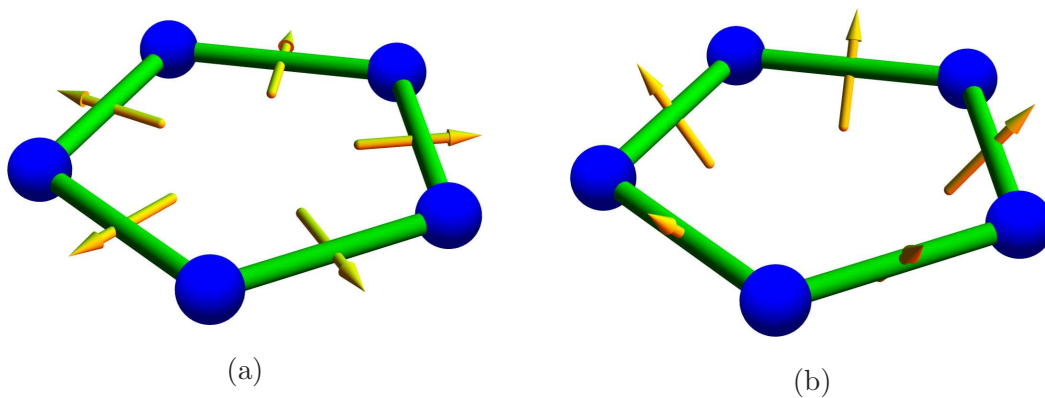


Abbildung 4.1.: $N = 5$, (a) 0° , (b) 50°

Moleküle, deren magnetische Zentren eine Ringstruktur bilden, sind bereits seit ca.1994 [31] von Interesse. Durch ihre regelmäßige, einfache Struktur und die Möglichkeit, sie im Heisenberg-Modell (mit Zeeman-Term) zu studieren, sind Moleküle mit einer Ringstruktur von Bedeutung [32, 33, 34, 35, 36]. Insbesondere bei gradzahligen Ringen sind viele Erkenntnisse gewonnen worden [37, 38, 39, 40]. Auch ist es gelungen, Ringe in verschiedenen Größen und mit den unterschiedlichsten magnetischen Zentren zu synthetisieren [41, 42, 43, 44, 45, 46].

Aus diesem Grund stellt sich die Frage, welche Folgen eine kleine Störung in Form der DM-Wechselwirkung auf das bekannte Verhalten hat. Zu diesem Zweck teilt sich das folgende Kapitel in die folgenden Abschnitte auf. Für $S = 1/2$ werden Ringe mit

gradzahligem $N = 6, 8, 10, 12$ und ungradzahligem $N = 5, 7, 9, 11$ betrachtet und das Verhalten verschiedener Observablen untersucht. Der Ring liegt immer in der $x - y$ -Ebene, während das Magnetfeld in z -Richtung zeigt. Die Nummerierung der Spins ist gegen den Uhrzeigersinn. Für die Orientierung der DM-Wechselwirkung werden mehrere Orientierungen gewählt. Zum einen entlang der Heisenberg-Wechselwirkung, d.h. im und gegen den Uhrzeigersinn, zum anderen senkrecht dazu. Dabei wird die Heisenberg-Wechselwirkung als Achse betrachtet, um die die DM-Vektoren gedreht werden. 0° entspricht dabei der Situation, dass alle DM-Vektoren in der $x - y$ -Ebene liegen und nach außen zeigen. Diese werden dann in Richtung der z -Achse gedreht. Abbildung 4.1a zeigt die Ausgangsposition und Abbildung 4.1b zeigt die Drehung um 50° für einen Ring mit $N = 5$.

Dieses Kapitel zeigt, dass der Winkel der DM-Vektoren relativ zum Magnetfeld bestimmt, ob die Observablen zweier Konfigurationen das gleiche Verhalten zeigen. Auch sieht man, dass die ungradzahligen Ringe stärker von der DM-Wechselwirkung beeinflusst werden als die gradzahligen. Desweiteren findet man, dass die ungradzahligen Ringe auf Grund ihres entarteten Grundzustands als Kühlmittel interessant sind, während man bei den gradzahligen nur die hohe Kühlraten bei kleinen Magnetfeldern nutzen kann.

Da der größte behandelte Ring mit $N = 12$ einen Hilbertraum mit der Dimension 4096 aufspannt, kann für alle Ringe vollständige Diagonalisierung verwendet werden. Im gesamten folgenden Kapitel beträgt die Heisenberg-Wechselwirkung $J = -1$ K, d.h. sie ist antiferromagnetisch. Die Stärke der DM-Wechselwirkung wird im Verhältnis dazu angegeben, d.h. $D'/|J| = 0.2$ entspricht einer DM-Wechselwirkung, die 20% der Stärke der Heisenberg-Wechselwirkung hat.

4.2. Äquivalente Orientierungen

Eine interessante Fragestellung, wenn man eine antisymmetrische Wechselwirkung betrachtet, ist, ob sich durch die Struktur der Moleküle doch Konfigurationen der

DM-Vektoren ergeben können, die in den Observablen übereinstimmen. Alle äquivalenten Konfigurationen treten sowohl bei den gradzahligen, als auch den ungradzahligen Ringen auf. Aus diesem Grund wird für jede Konfiguration nur jeweils eine Ringgröße als Beispiel gezeigt.

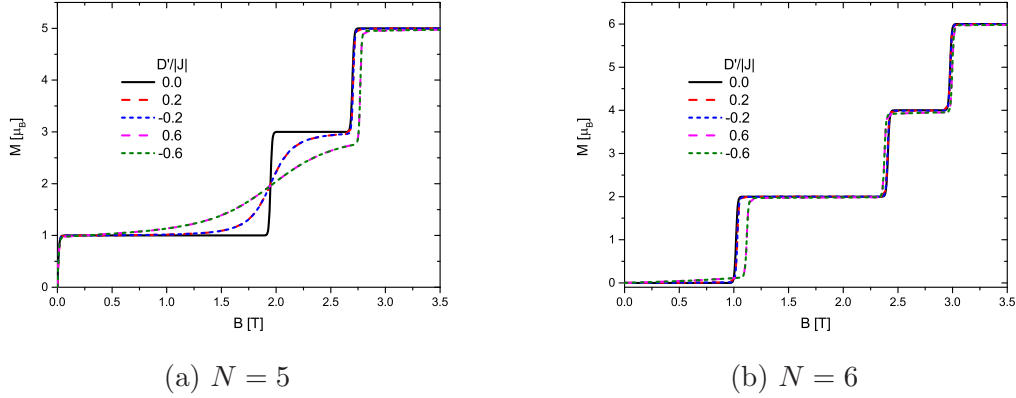


Abbildung 4.2.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, $D'/|J|$ positiv entspricht \vec{D} gegen den Uhrzeigersinn, negativ im Uhrzeigersinn

Die naheliegendste Vermutung ist, dass durch Besonderheiten in der Struktur die Observablen für \vec{D} gleich denen für $-\vec{D}$ sind. Dies tritt tatsächlich auf, wenn die DM-Vektoren entlang der Heisenberg-Wechselwirkung liegen, d.h. DM-Vektoren im und gegen den Uhrzeigersinn sind nicht unterscheidbar, was in Abbildung 4.2 zu sehen ist.

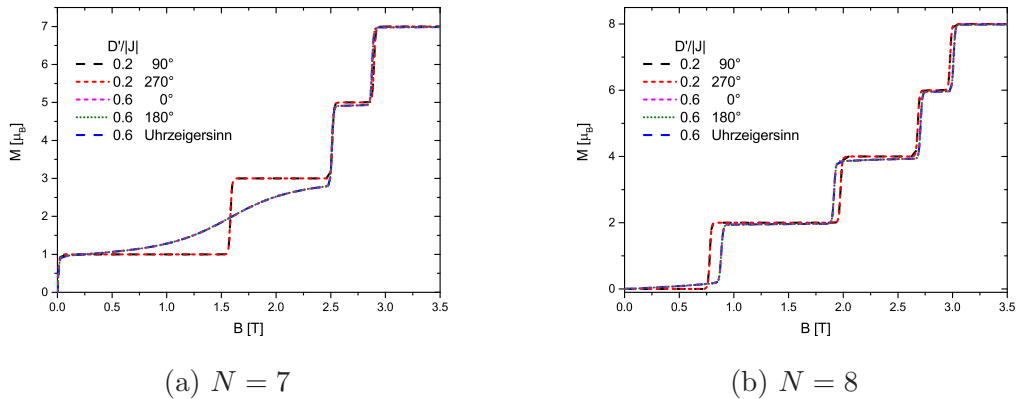
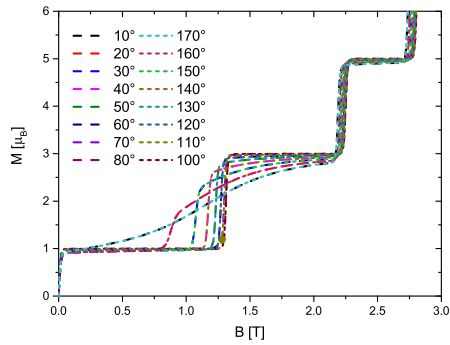
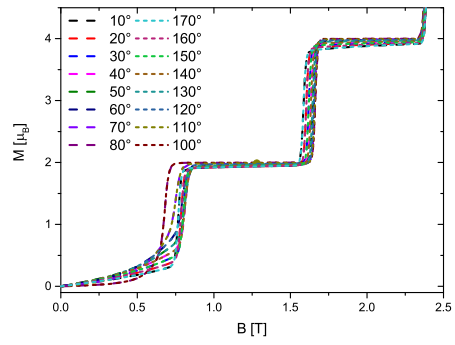


Abbildung 4.3.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, äquivalente Orientierungen

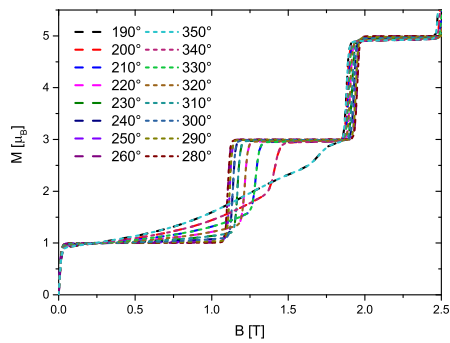


(a) $N = 9$

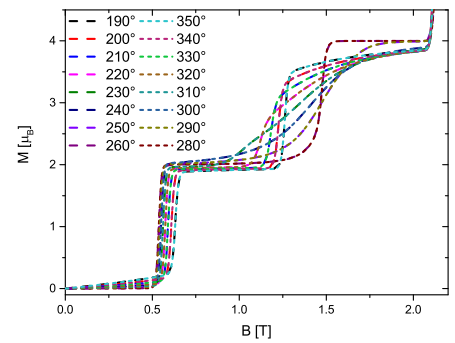


(b) $N = 10$

Abbildung 4.4.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$



(a) $N = 11$



(b) $N = 12$

Abbildung 4.5.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$

Überraschender ist, dass sie zusätzlich noch äquivalent zu den Konfigurationen mit einer Drehung um 0° sowie 180° sind, wie Abbildung 4.3 zeigt. Jede um die Heisenberg-Wechselwirkung rotierte Konfiguration hat einen äquivalenten Partner und zwar den, bei dem der relative Winkel zum Magnetfeld gleich ist, d.h. $D(10^\circ) \equiv D(170^\circ)$ oder allgemein

$$D(x) \equiv D(y), \text{ wenn } (x + y + 180) \pmod{360} = 0. \quad (4.1)$$

Abbildung 4.4 zeigt dies für $D(0^\circ \dots 180^\circ)$ und Abbildung 4.5 für $D(190^\circ \dots 270^\circ)$. Erklären kann man dies, wenn man die Symmetrie des Systems betrachtet. Die erste ausgezeichnete Richtung bildet das Magnetfeld. Es bildet gleichzeitig die Symmetrie-

achse, um die man den Ring drehen kann. Wichtig ist, dass dabei die Reihenfolge, in der die Wechselwirkung definiert wird, gleich bleibt, d.h. insbesondere auch die Winkel zwischen den DM-Vektoren. Rechnerisch kann man die äquivalenten Richtungen wie folgt zeigen:

Die Radial nach außen zeigenden, normierten DM-Vektoren (\vec{D}_{\perp}) werden durch

$$\vec{D}_{\perp} = \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ const \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

beschrieben.

Die parallel zu den Heisenberg-Vektoren gegen den Uhrzeigersinn laufenden, normierten DM-Vektoren (\vec{D}_{\circ}) lassen sich durch

$$\vec{D}_{\circ} = \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ const \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

ausdrücken. Die Norm der Vektoren ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \vec{D}_{\perp/\circ}^2 &= \cos^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right) + \cos^2\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right) \\ &+ \sin^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \pm 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right) \\ &= 2 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right) \pm 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}(i-1)\right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Mit den Additionstheoremen

$$\sin(x \pm y) = \sin(x) \cos(y) \pm \cos(x) \sin(y) \quad (4.5)$$

$$\cos(x \pm y) = \cos(x) \cos(y) \mp \sin(x) \sin(y) \quad (4.6)$$

folgt nun

$$\begin{aligned}
 \vec{D}_{\perp/\circ}^2 &= 2 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \\
 &\quad \pm 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \left[\sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \\
 &= 2 \pm 2 \cos^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \\
 &\quad \pm 2 \sin^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \mp 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \\
 &= 2 \pm \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \left[\cos^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{N}i\right) \right] \\
 &= 2 \pm 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right). \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

Mit der Doppelwinkelrelation

$$\cos(2x) = 2 \cos^2(x) - 1 = 1 - 2 \sin^2(x) \tag{4.8}$$

erhält man nun

$$\begin{aligned}
 \vec{D}_{\perp}^2 &= 2 + 2 \left[2 \cos^2\left(\frac{\pi}{N}\right) - 1 \right] \\
 &= 4 \cos^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \tag{4.9}
 \end{aligned}$$

$$\vec{D}_{\perp} = 2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \tag{4.10}$$

und

$$\begin{aligned}
 \vec{D}_{\circ}^2 &= 2 - 2 \left[1 - \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right] \\
 &= 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \tag{4.11}
 \end{aligned}$$

$$\vec{D}_{\circ} = 2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right). \tag{4.12}$$

Am einfachsten zu sehen ist, dass

$$\vec{D}_\perp = -\vec{D}_\perp \cdot R_{180^\circ}^z \quad (4.13)$$

ist, wobei $R_{180^\circ}^z$ die Drehmatrix ist, die alle Vektoren um 180° um die z-Achse dreht. Daraus folgt

$$\begin{aligned} R_{180^\circ}^z \cdot (-\vec{D}_\perp) &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix} \\ &= \vec{D}_\perp. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Äquivalent dazu ergibt sich $\vec{D}_\circ = R_{180^\circ} \cdot (-\vec{D}_\circ) = \vec{D}_\circ$ aus

$$\begin{aligned} R_{180^\circ}^z \cdot (-\vec{D}_\circ) &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix} \\ &= \vec{D}_\circ. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Um zu zeigen, dass $\vec{D}_\circ = \vec{D}_\perp$, muss man \vec{D}_\perp mit $R_{90^\circ}^z$ um 90° gegen den Uhrzeigersinn drehen:

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \begin{pmatrix} -\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \\ \text{const} \end{pmatrix}. \tag{4.16}
 \end{aligned}$$

Betrachten wir nun die Komponenten einzeln, beginnend mit der x -Komponente

$$R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x = \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[-\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \right]. \tag{4.17}$$

Nutzt man Gl. 4.5 erhält man

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ -\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \right. \\
 &\quad \left. - \left[\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \right\}. \tag{4.18}
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe von Gl. 4.8 wird daraus

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x &= \frac{1}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ -\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \right\} \\
 &= \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right)}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[-1 + \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right] - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &\quad + \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &= \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right)}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left(-\cos^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right) - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &\quad + \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &= \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right). \tag{4.19}
 \end{aligned}$$

Nun erweitert man dies mit $2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)$

$$\begin{aligned} R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left(2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right. \\ &\quad \left. - 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \right). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Nutzt man Gl. 4.8 rückwärts folgt

$$\begin{aligned} R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right\} \\ &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \right. \\ &\quad \left. - \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Mit Gl. 4.6 rückwärts hat man die Identität der x -Komponente gezeigt

$$\begin{aligned} R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^x &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \right] \\ &= \vec{D}_{\odot}^x. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Für die y -Komponente

$$R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y = \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \right] \quad (4.23)$$

ergibt sich mit Gl. 4.6

$$\begin{aligned} R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right. \\ &\quad \left. + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Mit Hilfe von Gl. 4.8 ergibt sich

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right. \\
 &\quad \left. - \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) + 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \right] \\
 &= \frac{\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right)}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[1 - \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right] + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &\quad + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &= \frac{\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right)}{2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)} \cos^2\left(\frac{2\pi}{N}k\right) + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &\quad + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \\
 &= \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right). \tag{4.25}
 \end{aligned}$$

Dies erweitert man nun mit $2 \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)$, erhält man

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[2 \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N}\right) \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 2 \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{N}\right) \right]. \tag{4.26}
 \end{aligned}$$

Gl. 4.8 zweimal rückwärts angewandt wird daraus

$$\begin{aligned}
 R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left\{ \sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \right. \\
 &\quad \left. - \left[\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) \sin\left(\frac{2\pi}{N}\right) \right] \right\}. \tag{4.27}
 \end{aligned}$$

Mit Gl. 4.5 rückwärts hat man nun auch die Identität der y -Komponente und somit der beiden Vektoren gezeigt

$$\begin{aligned}
R_{90^\circ}^z \cdot \vec{D}_\perp^y &= \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{N}\right)} \left[\sin\left(\frac{2\pi}{N}k\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{N}(k-1)\right) \right] \\
&= \vec{D}_\odot^y.
\end{aligned}
\tag{4.28}$$

4.3. Magnetisierung

Jetzt wird untersucht, welchen Einfluss die DM-Wechselwirkung auf die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen hat. Alle Graphen im folgenden zeigen die Magnetisierung bei $T = 0.01$ K. Die Abbildungen 4.6-4.9 zeigen die Übersicht für alle Ringe bei einer DM-Stärke von 20% der Heisenberg-Wechselwirkung. Die ungradzahligen Ringe sind jeweils auf der linken Seite, die gradzahligen auf der rechten Seite abgebildet. Die Abbildungen 4.10-4.13 zeigen die gleiche Übersicht für eine höhere Stärke von 60%.

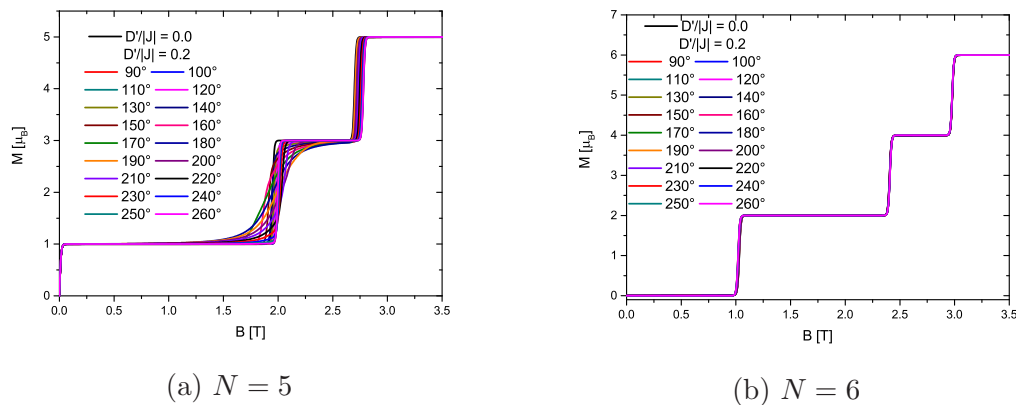
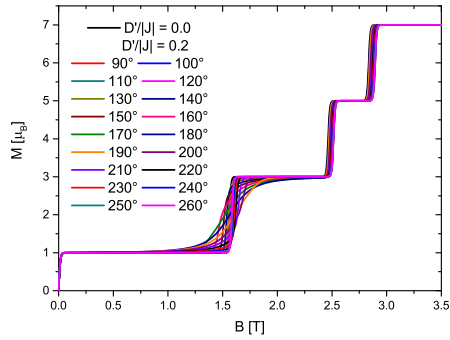


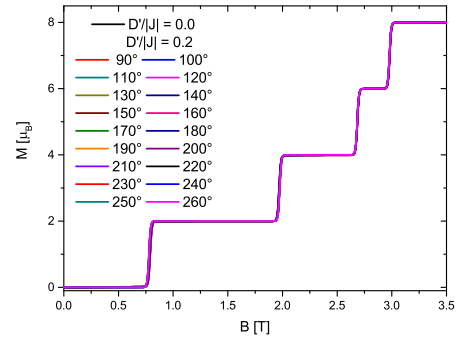
Abbildung 4.6.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.2$

Was alle Ringe gemeinsam haben, ist, dass die Auswirkungen der DM-Wechselwirkung bei kleinen Magnetfeldern, d.h. bis zum ersten Sprung in der Magnetisierung, am größten sind.

Bei den ungradzahligen Ringen wird die erste Stufe ausgeschmiert. Ein Grund könnte der Grundzustands-Spin von $S = 1/2$ sein, womit er insbesondere im Vergleich zu den gradzahligen Ringen ungleich Null ist. Wie stark diese ausgeschmiert wird,

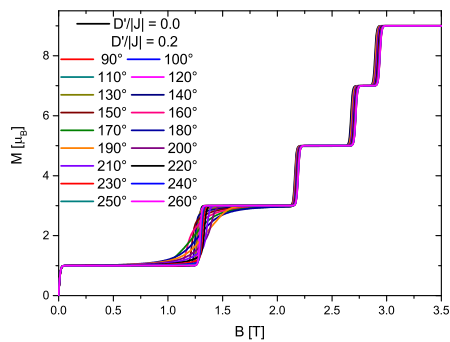


(a) $N = 7$

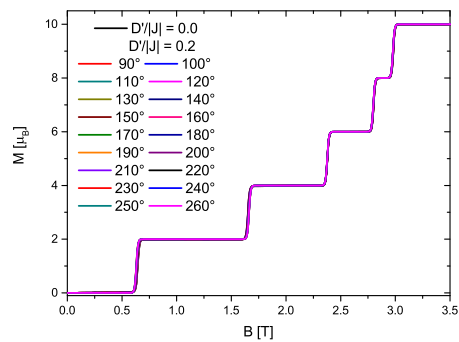


(b) $N = 8$

Abbildung 4.7.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.2$

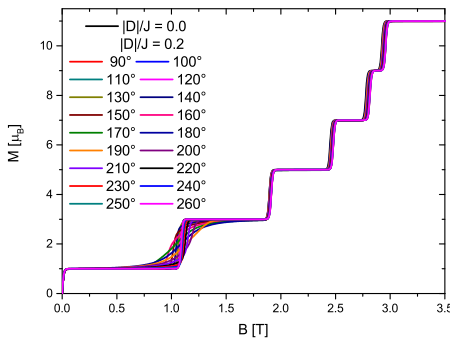


(a) $N = 9$

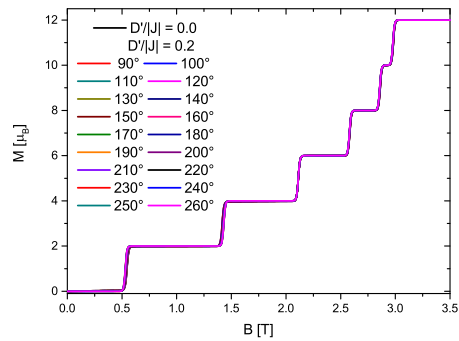


(b) $N = 10$

Abbildung 4.8.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.2$



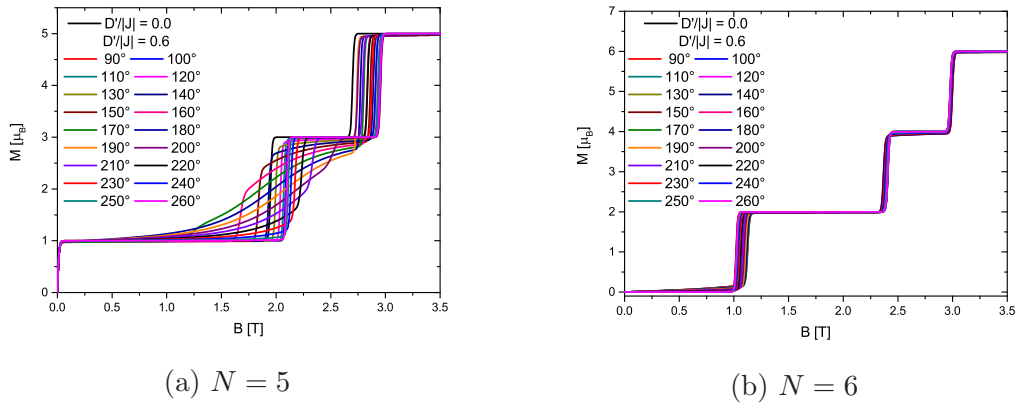
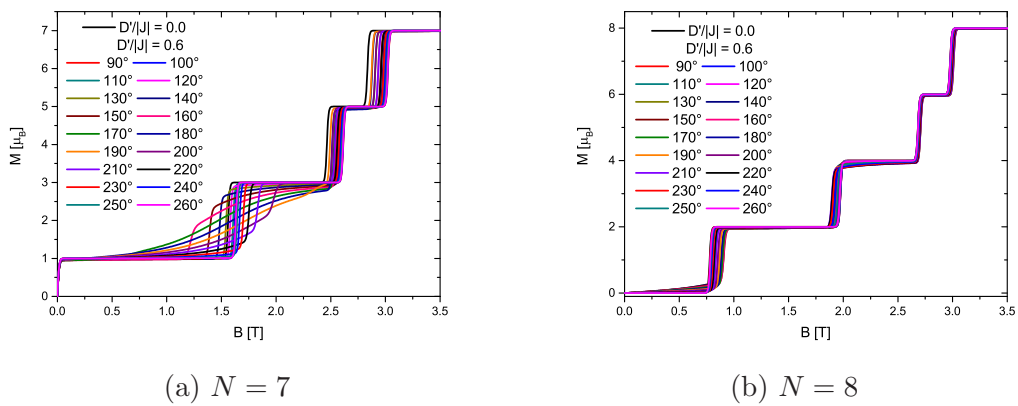
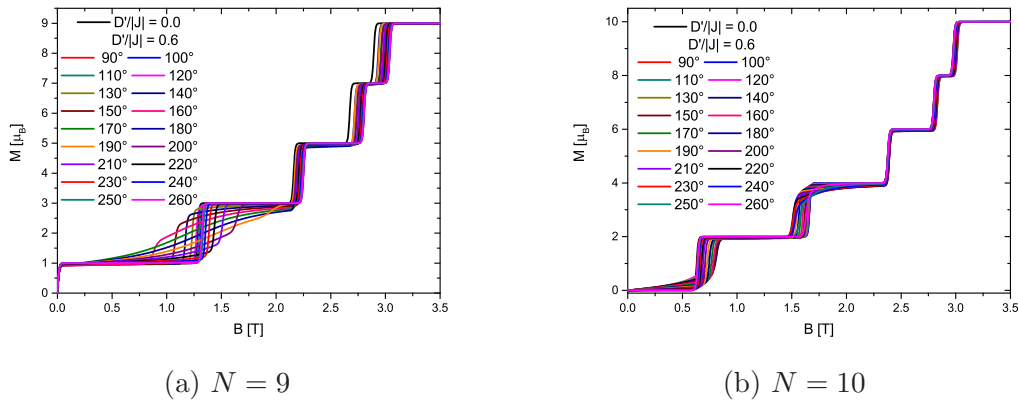
(a) $N = 11$



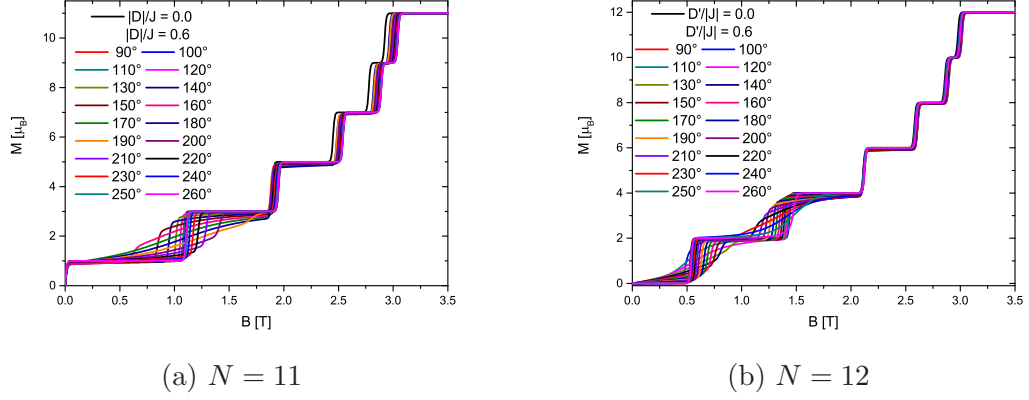
(b) $N = 12$

Abbildung 4.9.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.2$

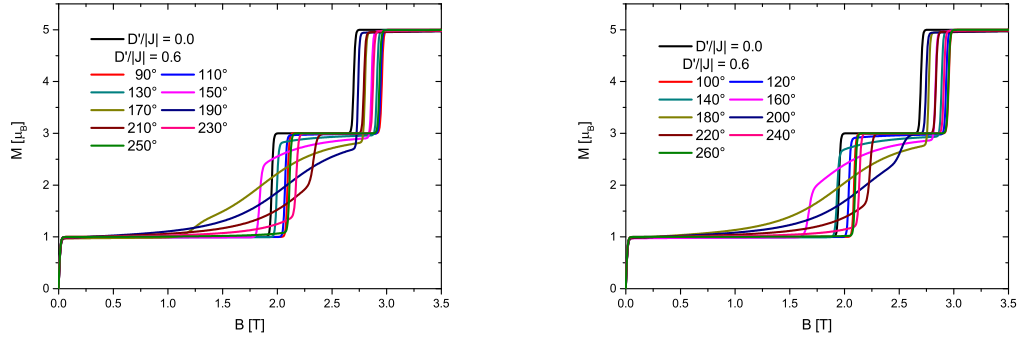
hängt davon ab, wie stark die DM-Wechselwirkung ist, aber auch von ihrer Richtung. Je früher die Magnetisierung anfängt zu steigen, desto später erreicht sie die


 Abbildung 4.10.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$

 Abbildung 4.11.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$

 Abbildung 4.12.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$

zweite Stufe. Wie in Abschnitt 2.3.2 gezeigt, gibt es nur eine Verschiebung der Stufe, wenn $\vec{D} \parallel \vec{B}$ ist. Alle weiteren Stufen erfahren für alle Orientierungen ebenfalls nur

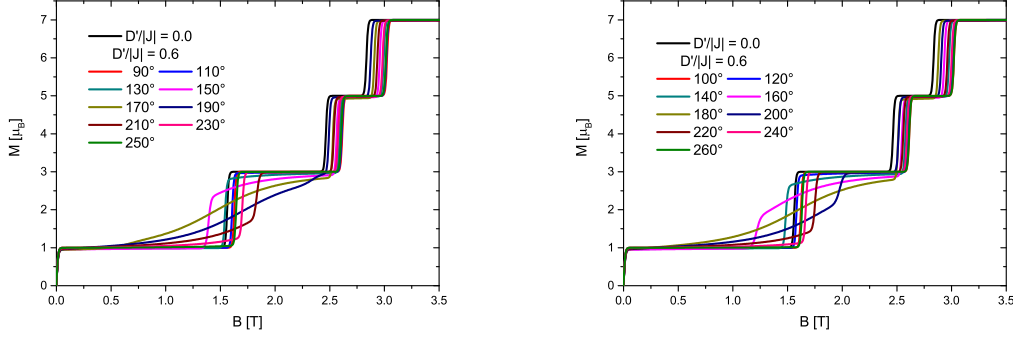

 Abbildung 4.13.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und $D'/|J| = 0.6$

eine Verschiebung. Dies sieht man allerdings erst für die starke DM-Wechselwirkung von 60% deutlich, vorher ist sie nur schwach ausgeprägt. Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen deutlich den Übergang vom Verschieben der ersten Stufe bei paralleler Orientierung zum Ausschmieren der Stufe bei orthogonaler Orientierung.


 Abbildung 4.14.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 5$

Die gradzahligen Ringe werden, verglichen mit den ungradzahligen Ringen, deutlich weniger beeinflusst. Für die Stärke von $D'/|J| = 0.2$ sieht man kaum eine Abweichung zum Fall mit ausschließlich Heisenberg-Wechselwirkung. Eine Erklärung findet man, wenn man die DM-Wechselwirkung in erster Ordnung Störungstheorie [47] betrachtet. Zur Erinnerung: \tilde{H}_0 beschreibt das ungestörte System und \tilde{W} ist der Operator der Störung. Damit wird das gestörte System beschrieben durch

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{W}. \quad (4.29)$$


 Abbildung 4.15.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 7$

λ gibt die Stärke der Störung an. Für das ungestörte System gilt

$$\tilde{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n^0 |\phi_n\rangle, \quad (4.30)$$

wobei E_n^0 die Eigenwerte und $|\phi_n\rangle$ die Eigenvektoren des ungestörten Systems sind. Für die Eigenvektoren $|\psi_n(\lambda)\rangle$ des gestörten Systems gilt dann

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p | \lambda \tilde{W} | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\phi_p\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.31)$$

Insbesondere für den Eigenvektor $|\psi_0(\lambda)\rangle$ des Grundzustand folgt:

$$|\psi_0(\lambda)\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{p \neq 0} \sum_i \frac{\langle \phi_p | \lambda \tilde{W} | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_p^0} |\phi_p\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.32)$$

Da die Magnetisierung bei sehr tiefen Temperaturen vom Grundzustand dominiert wird, reicht es diesen zu untersuchen. Wenn man die DM-Wechselwirkung als Störung betrachtet und $|M_i^j\rangle$, den Eigenvektor des i -ten Eigenwerts E_i^j des j -ten Unterraums, als Eigenbasis wählt, erhält man für den gestörten Grundzustand $|M_0^{\text{DM}}\rangle$:

$$|M_0^{\text{DM}}\rangle = |M_0^0\rangle + \sum_{\substack{i,j \\ j+i \neq 0}} \frac{\langle M_i^j | \tilde{H}_{\text{DM}} | M_0^0 \rangle}{E_0^0 - E_i^j} |M_i^j\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.33)$$

Die DM-Wechselwirkung beinhaltet die Kombinationen $\tilde{s}_{i/j}^z \cdot \tilde{s}_{j/i}^\pm$ Operatoren, wodurch Matrixelemente $\langle M_i^j | \tilde{H}_{\text{DM}} | M_0^0 \rangle \neq 0$ sein können, wenn $|M^j - M^0| = 1$ ist.

Dadurch mischen sich Zustände aus verschiedenen Unterräumen und die Magnetisierung kann ausgeschmiert sein. Wie stark sich die Zustände mischen, wird mit dem Inversen der Energiedifferenz $E_0^0 - E_i^j$ gewichtet. Da das Gap zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand bei gradzahligen Ringen deutlich größer ist, als bei den ungradzahligen [32], werden die gradzahligen Ringe von der DM-Wechselwirkung weniger beeinflusst. Hinzu kommt, dass bei den ungradzahligen Ringen die relativen Grundzustände entartet sind, so dass die DM-Wechselwirkung mehr Zustände koppeln kann, als bei gradzahligen Ringen.

Ebenfalls interessant ist, dass der Effekt der DM-Wechselwirkung mit steigender Zahl der Spins zunimmt. Besonders deutlich wird dies beim Sprung von 8 auf 10 Spins für $D'/|J| = 0.6$, siehe Abbildung 4.11b und 4.12b.

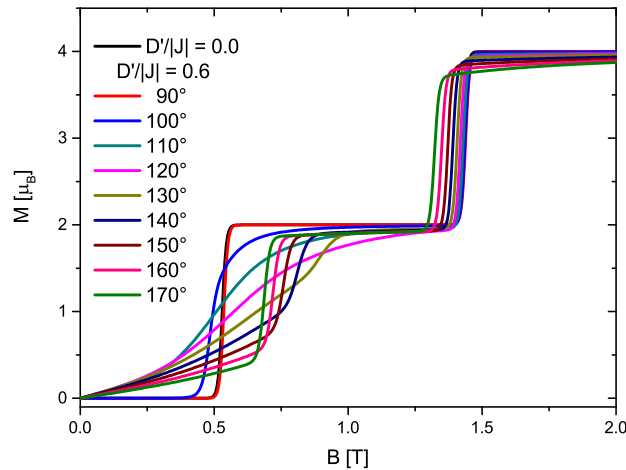
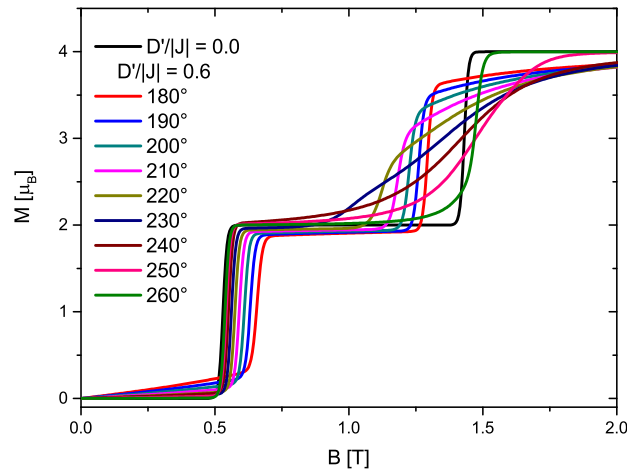
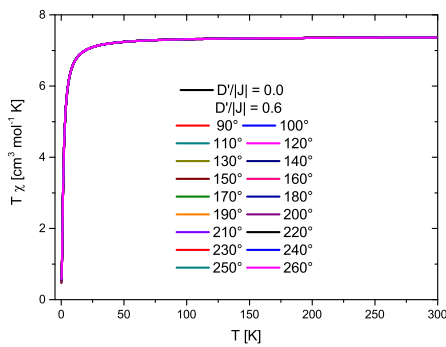
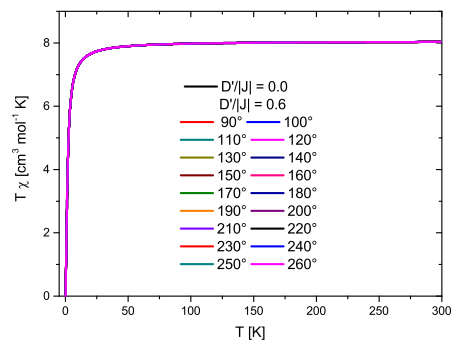


Abbildung 4.16.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 12$

Während es in Abbildung 4.13b so aussieht, als ob die ersten beiden Stufen miteinander verschmelzen, zeigen Abbildungen 4.16 und 4.17 deutlich, dass dem nicht so ist. Es ist zu beobachten, dass die Orientierungen von 90° bis 180° hauptsächlich die erste Stufe beeinflussen, während die Orientierungen von 190° bis 270° einen Unterschied in der zweiten Stufe ausmachen.

Abbildung 4.17.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 12$ (a) $N = 11$ (b) $N = 12$ Abbildung 4.18.: Suszeptibilität bei $B = 0.1$ T und $D'/|J| = 0.6$

4.4. Suszeptibilität

Die Suszeptibilität ist eine sehr stabile Messgröße, da bei hohen Temperaturen immer mehr Energieniveaus besetzt werden und die Unterschiede in den einzelnen Niveaus kaum noch Auswirkung auf den Verlauf haben. Abbildung 4.18 zeigt beispielhaft für $N = 11$ und $N = 12$, dass selbst eine DM-Wechselwirkung von 60% sowohl bei gradzahligen, als auch bei ungradzahligen Ringen keine sichtbare Veränderung bewirkt. Die Graphiken der restlichen Ringe befinden sich in Anhang A.1.

4.5. Wärmekapazität

Als nächstes betrachtet man die Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T, siehe Abbildungen 4.20 bis 4.23 und für $B = 1.0$ T Abbildungen 4.24 bis 4.27. Da der Effekt der DM-Wechselwirkung auf die Wärmekapazität bei $D'/|J| = 0.2$ kaum zu sehen ist, siehe exemplarisch Abbildung 4.19, wird nur $D'/|J| = 0.6$ ausführlich untersucht.

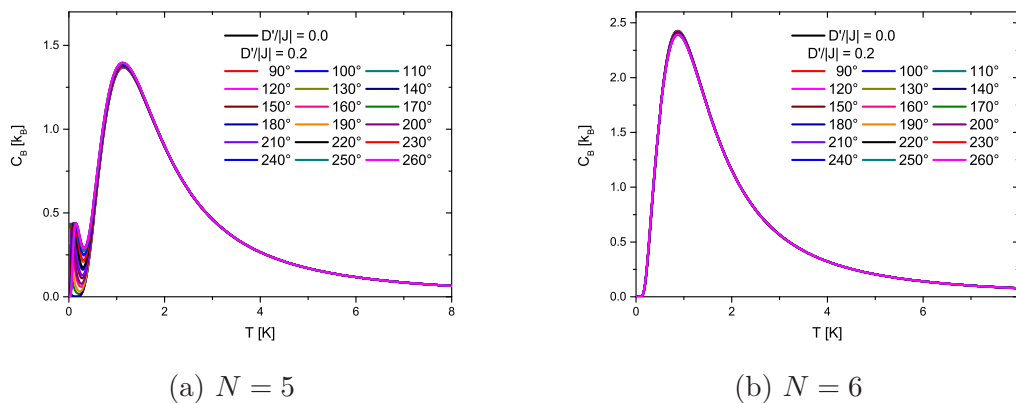


Abbildung 4.19.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $D'/|J| = 0.2$

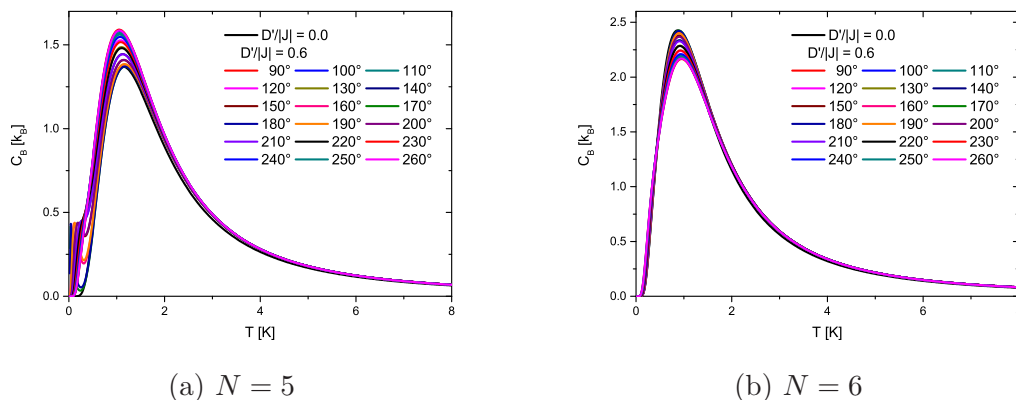
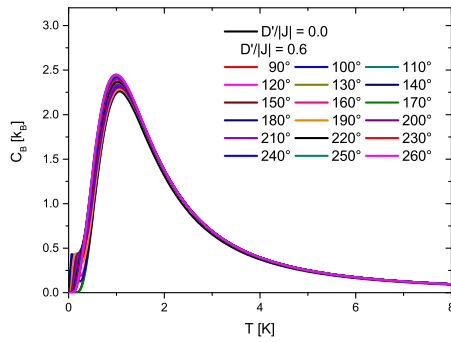
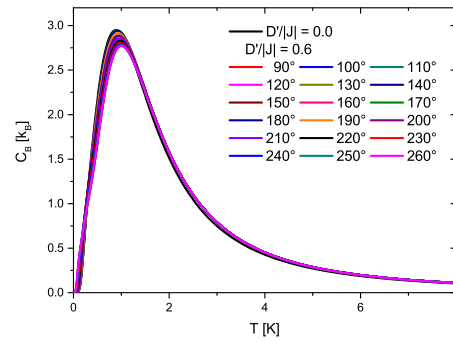
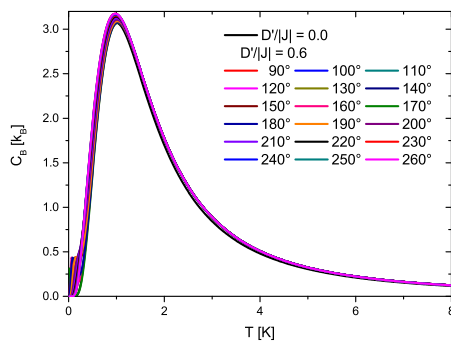
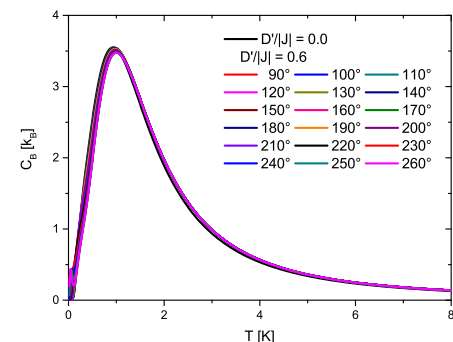
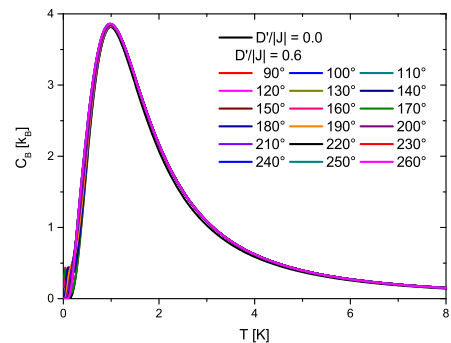
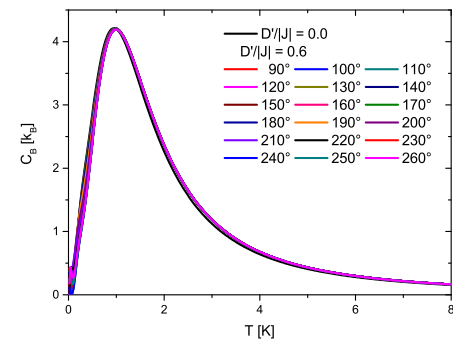


Abbildung 4.20.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

Das erste, was auffällt, ist dass die Auswirkungen der DM-Wechselwirkung umso schwächer werden, je größer der Ring wird vgl Abbildung 4.19 - 4.23. Die Form der Wärmekapazität bleibt erhalten. Die deutlichste Änderung besteht in der Höhe des Peaks der Wärmekapazität in seiner Höhe. Das eingeschaltete Magnetfeld kann den Effekt ein wenig verstärken, was man am besten sieht, wenn man Abbildung 4.20a

(a) $N = 7$ (b) $N = 8$ Abbildung 4.21.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $D'/|J| = 0.6$ (a) $N = 9$ (b) $N = 10$ Abbildung 4.22.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $D'/|J| = 0.6$ (a) $N = 11$ (b) $N = 12$ Abbildung 4.23.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

und Abbildung 4.24a vergleicht.

Für den Ring mit $N = 5$ gibt es bei $T < 1$ K einen stärkeren Einfluss. Dies ist in

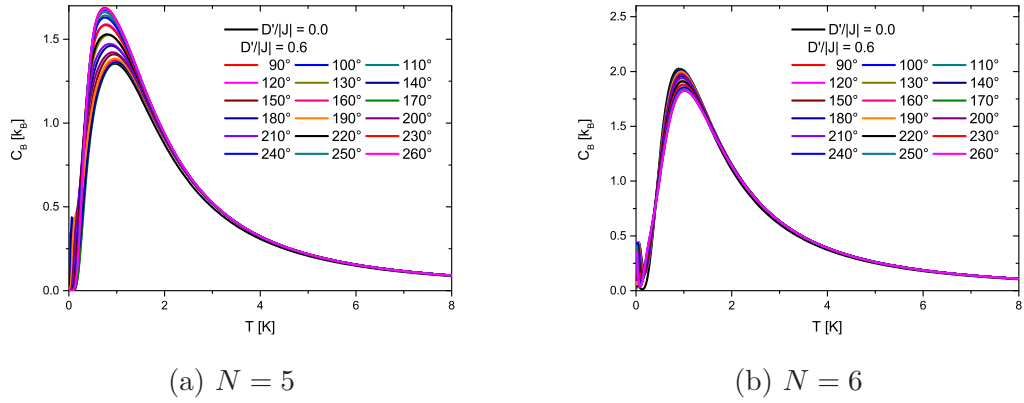


Abbildung 4.24.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

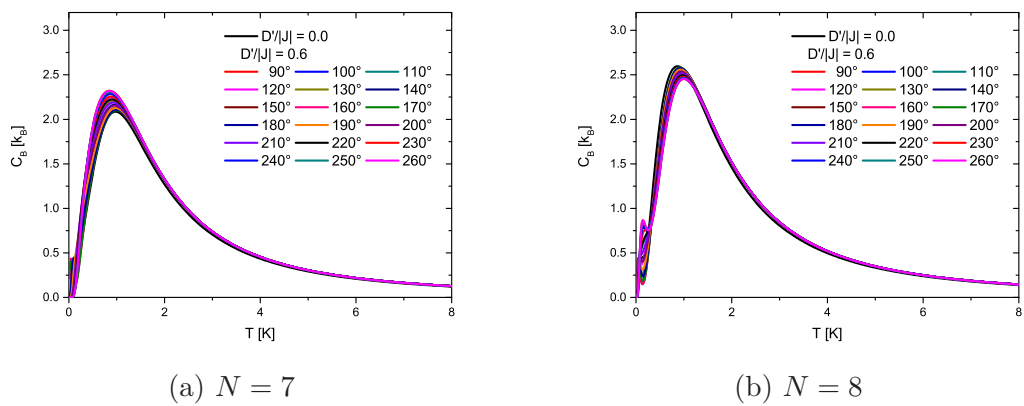


Abbildung 4.25.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

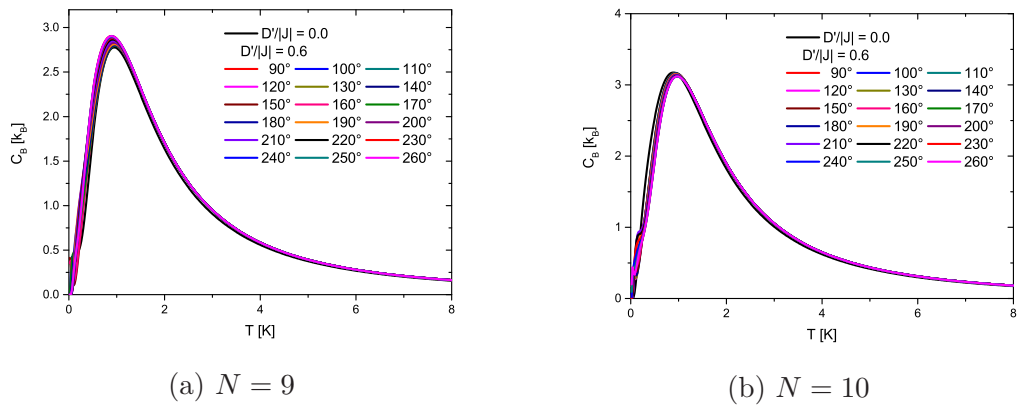
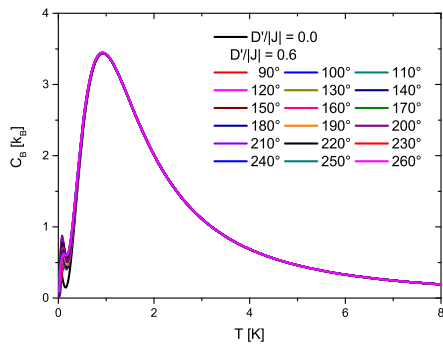


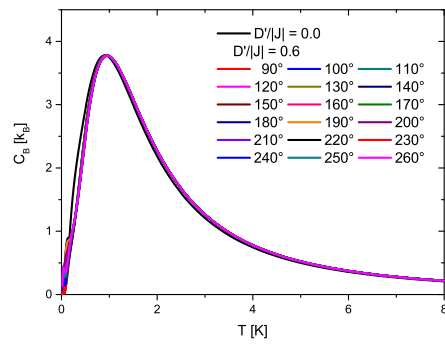
Abbildung 4.26.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

Abbildung 4.28 und 4.29 vergrößert dargestellt.

So sieht man aber, dass die DM-Wechselwirkung die Wärmekapazität nur in der



(a) $N = 11$



(b) $N = 12$

Abbildung 4.27.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und $D'/|J| = 0.6$

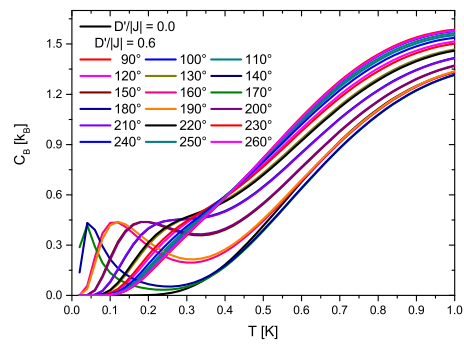
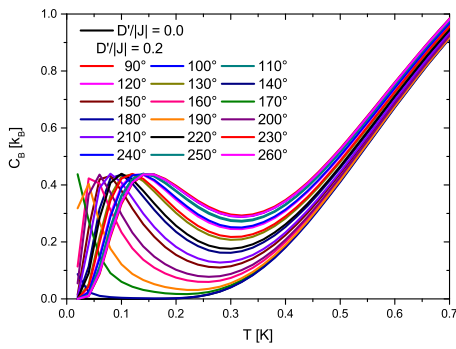


Abbildung 4.28.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und $N = 5$

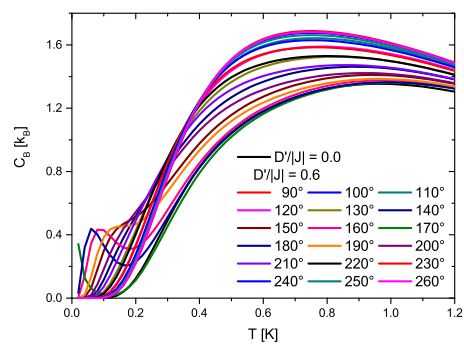
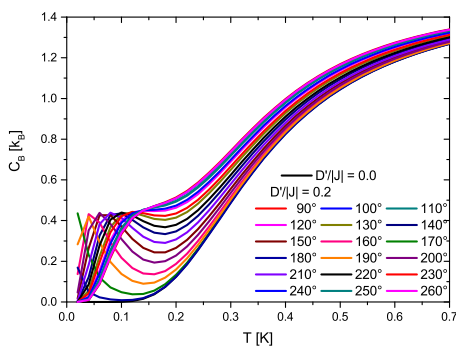


Abbildung 4.29.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und $N = 5$

Höhe verschiebt und sich das allgemeine Verhalten nicht verändert.

4.6. Magnetokalorik

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die magnetokalorischen Eigenschaften der Ringe verändern, um herauszufinden, ob sich Moleküle mit DM-Wechselwirkung für diese Zwecke eignen. Als erstes folgt eine Übersicht für verschiedene Entropien von $S = 0.5, 1.0, 1.5$ und $2.0 k_B$ siehe Abbildungen 4.30 bis 4.33.

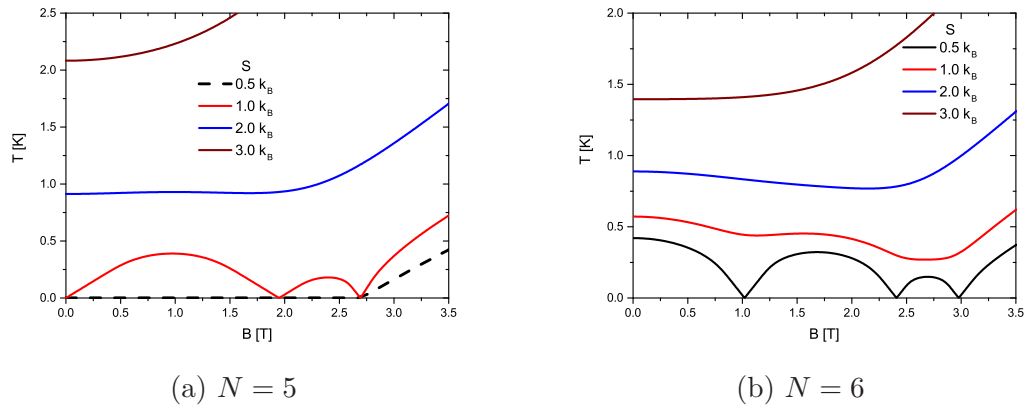


Abbildung 4.30.: Isentropen bei $D'/|J| = 0.0$

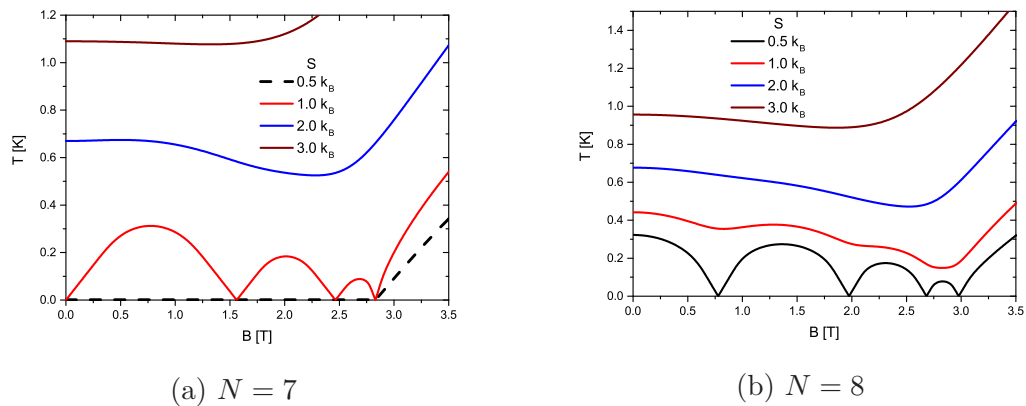
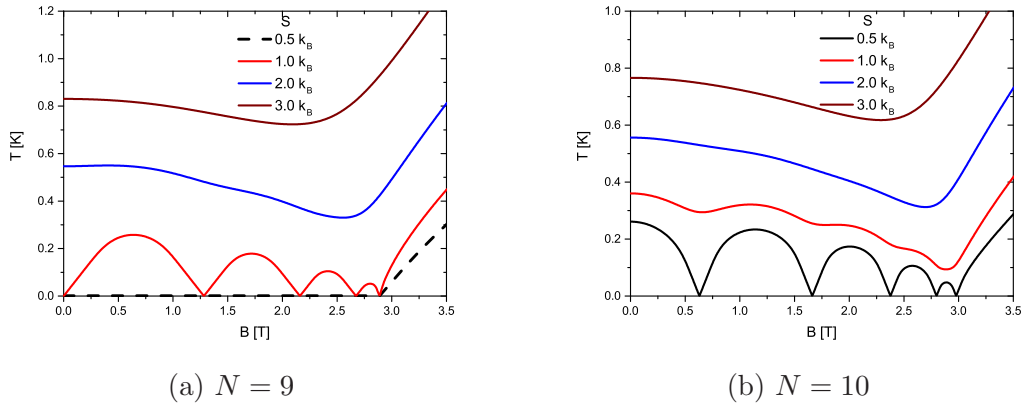
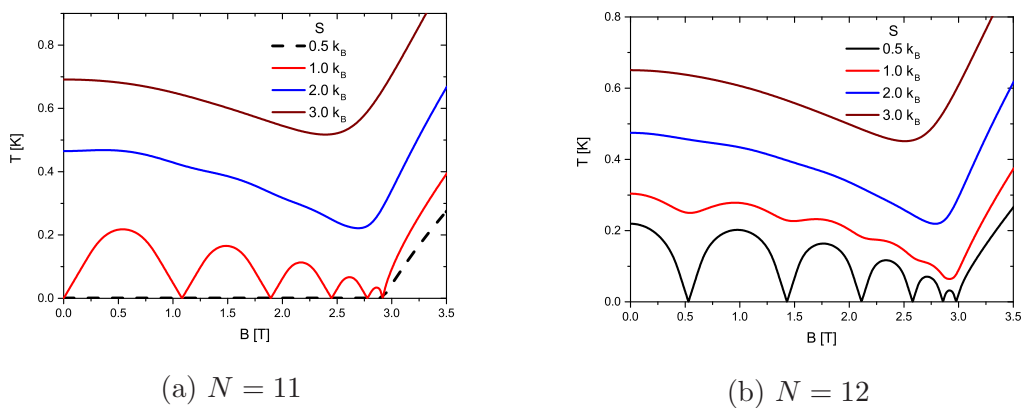


Abbildung 4.31.: Isentropen bei $D'/|J| = 0.0$

Die erste interessante Beobachtung für die magnetokalorischen Eigenschaften der Spinringe ist der prinzipielle Unterschied zwischen grad- und ungradzahligen Ringen **ohne** DM-Wechselwirkung. Die gradzahligen Ringe zeigen für die Adiabate mit $S = 0.5 k_B$ ein Auf und Ab der Temperatur mit Tiefpunkten, die ihre Ursache in den

Abbildung 4.32.: Isentropen bei $D'/|J| = 0.0$ Abbildung 4.33.: Isentropen bei $D'/|J| = 0.0$

Levelcrossings haben. Bei den ungradzahligen Ringen liegt die Temperatur für die Adiabate mit $S = 0.5 k_B$ konstant bei Null, bis sie am letzten Levelcrossing analog zu den gradzahligen Ringen nur noch steigt. Erklären kann man dieses Verhalten, wenn man sich die Energieniveaus genauer anschaut.

Das Spektrum, wie in den Abbildungen 4.34 und 4.35 zu sehen, wird zur besseren Übersicht nicht einfach durch die Energieniveaus abgebildet. Die interessante Information ist nicht die absolute Energie der einzelnen Niveaus, sondern die Größe der Energielücken. Darum wird immer $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ dargestellt. Das bedeutet, dass zu jedem Magnetfeld der (evtl. neue) Grundzustand bestimmt wird und dessen Energie von allen darüberliegenden Energien abgezogen wird. Dadurch bildet die x -Achse immer den Grundzustand und ein Levelcrossing findet dann statt, wenn die

unterste Linie auf die Achse trifft. Da die Darstellung bei $i = 1$ beginnt, bedeutet eine Linie bei $\Delta E = 0$, dass der Grundzustand dort mindestens zweifach entartet ist. Der Vorteil dieser Darstellungsweise ist, dass die y -Achse ein kleineres Spektrum abdecken muss und die Relationen der Niveaus untereinander besser zu unterscheiden sind. Diese Form der Darstellung wird noch mehrfach genutzt, um ungewöhnliches Verhalten zu erklären.

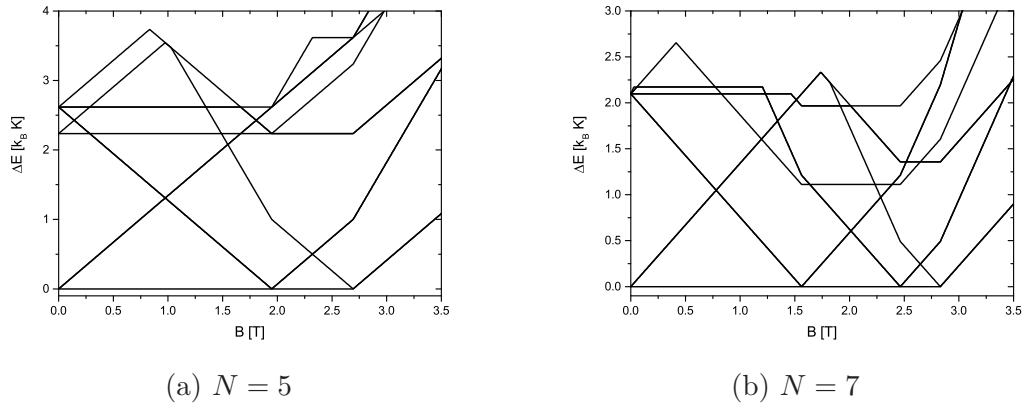


Abbildung 4.34.: Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ bei $D'/|J| = 0.0, i = 1, \dots$

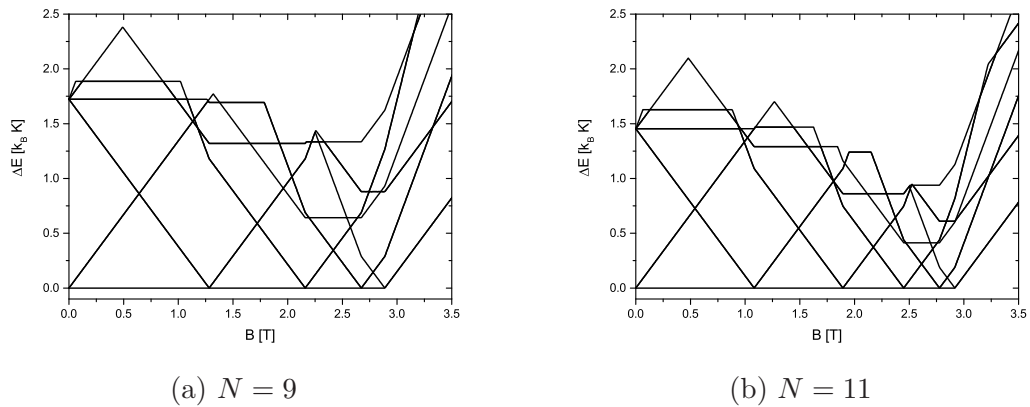


Abbildung 4.35.: Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ bei $D'/|J| = 0.0, i = 1, \dots$

Die Abbildungen 4.34 und 4.35 zeigen auch direkt den Grund für das Verhalten ohne DM-Wechselwirkung bei $S = 0.5 k_B$. Bis zum letzten Levelcrossing sind alle Grundzustände mindestens zweifach entartet. Für einen n -fach entarteten Grundzustand gilt für die Entropie bei $T = 0$ K:

$$S = k_B \ln(n). \quad (4.34)$$

Da $0.5 k_B < k_B \ln(2)$ ist, kann die gewünschte Entropie nicht erreicht werden und somit bleibt als einzige Lösung $T = 0$ K. Auch wenn der Grund gefunden wurde, fehlt noch eine Erklärung für die vorhandene Entartung. Diese kann man mit Hilfe der Punktgruppe C_N erklären. C_N bedeutet, dass es eine N -zählige Drehachse, welche hier senkrecht durch den Mittelpunkt des Rings geht, gibt. Diese zusätzliche Symmetrie unterteilt die bereits vorhandenen Unterräume mit $\mathcal{H}(M)$ in neue Unterräume mit $\mathcal{H}(M, k)$ auf. Dies bewirkt, dass jeder Grundzustand bei jedem Magnetfeld für ungerade Ringe und $|M| < S$ in k entartet ist, sofern $k \neq 0$ ist [32]. Diese Entartung ist im Spektrum zu sehen und wird durch die DM-Wechselwirkung aufgehoben, wie man in der Übersicht für $D'/|J| = 0.2$ in den Abbildungen 4.36 bis 4.39 und für $D'/|J| = 0.6$ in 4.40 bei $S = 0.5 k_B$ erkennen kann. Dadurch bilden ungradzahlige Ringe eine vielversprechende Klasse von Molekülen zur Kühlung im sub-Kelvin-Bereich.

4.6.1. Entropie $S = 0.5 k_B$

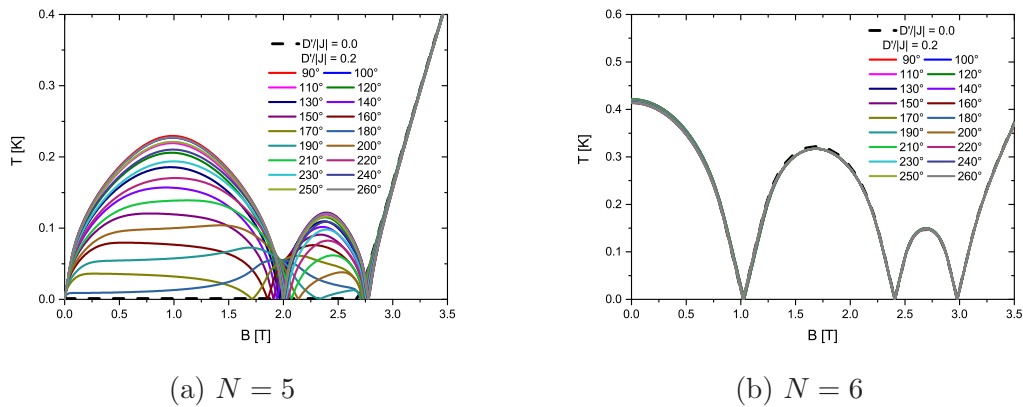
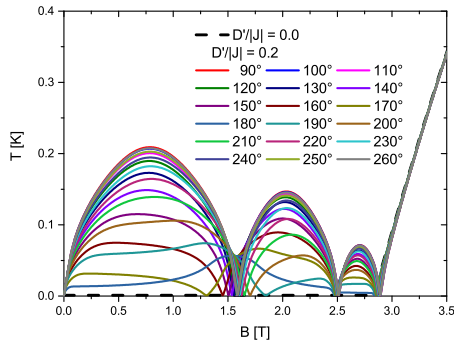
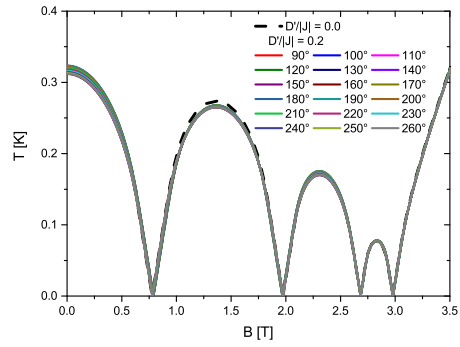


Abbildung 4.36.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

Die Isentropen der gradzahligen Ringe bleiben in ihrem allgemeinen Verhalten auch bei $D'/|J| = 0.6$ wenig beeinflusst. Die „Hügel“ sind in ihrer Höhe unterschied-

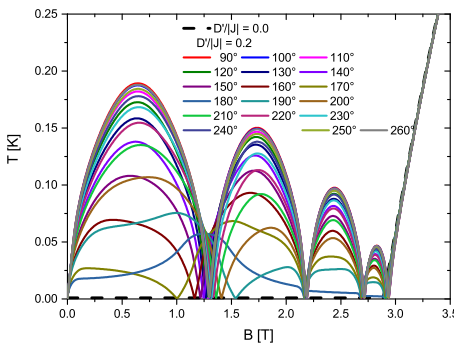


(a) $N = 7$

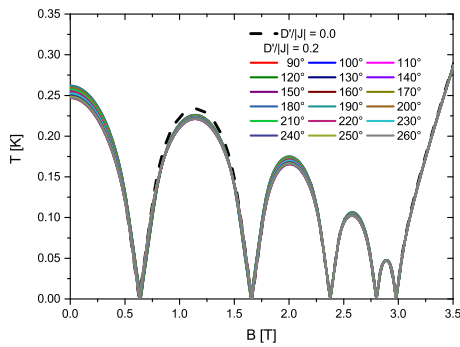


(b) $N = 8$

Abbildung 4.37.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

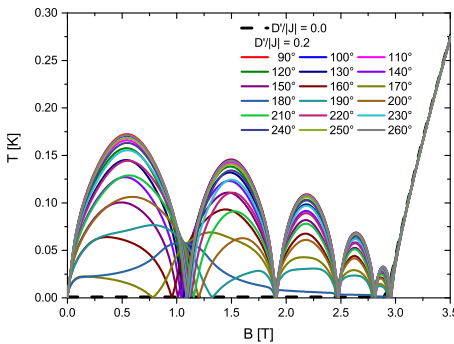


(a) $N = 9$

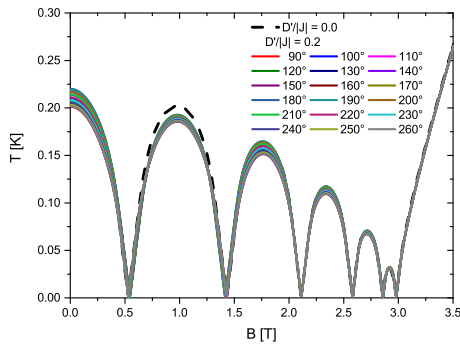


(b) $N = 10$

Abbildung 4.38.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$



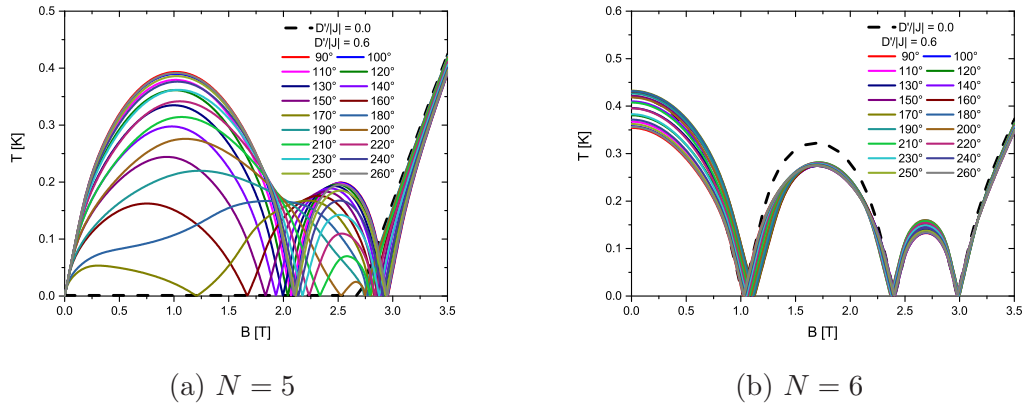
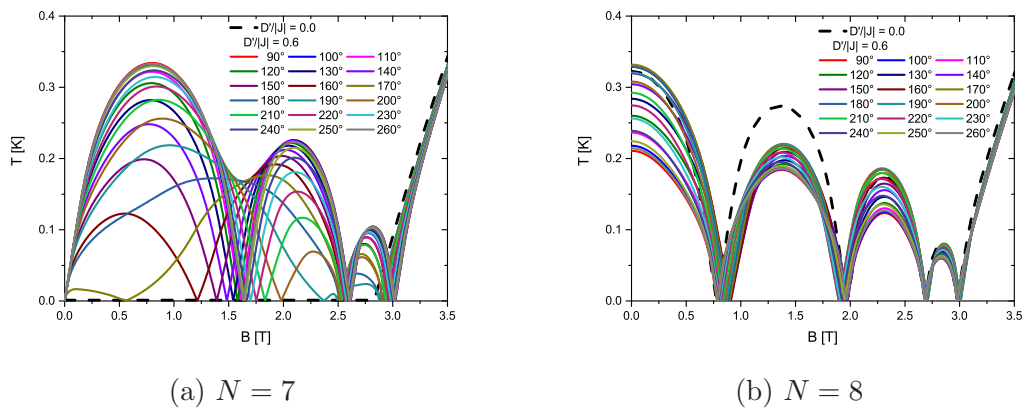
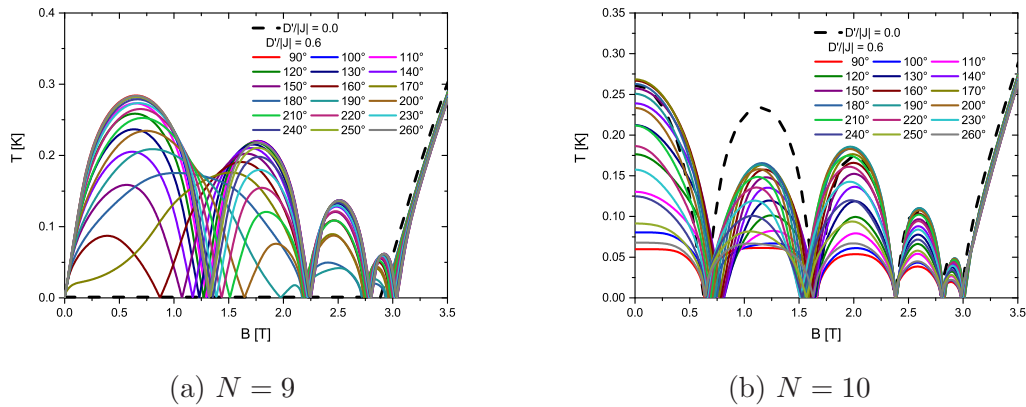
(a) $N = 11$



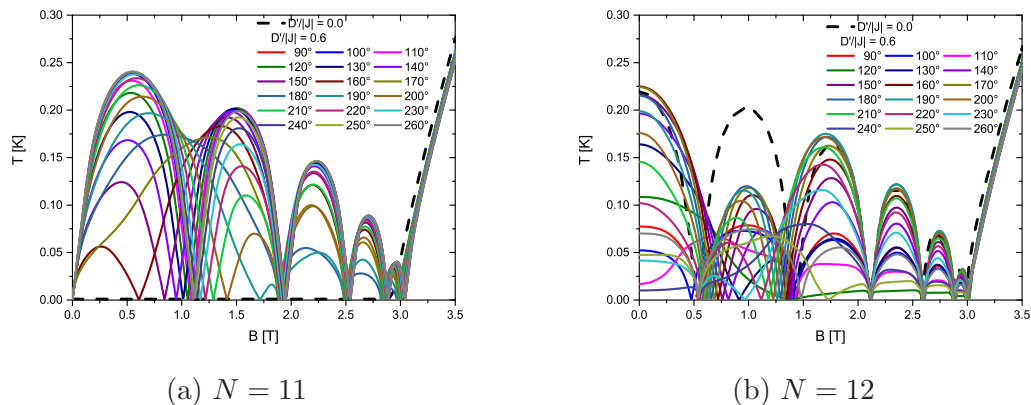
(b) $N = 12$

Abbildung 4.39.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

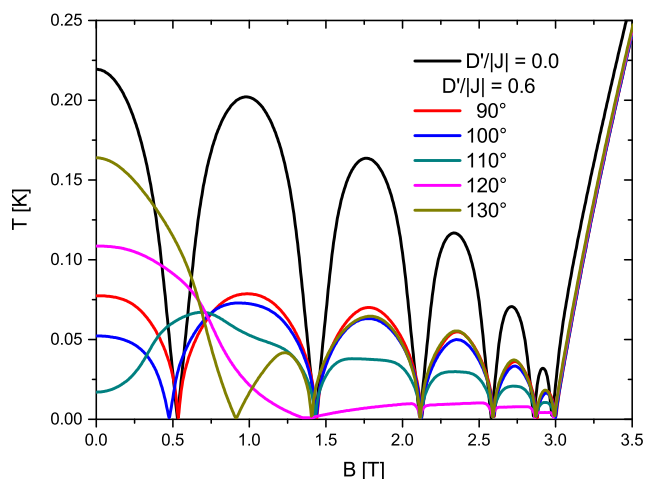
lich stark verschoben und auch der Tiefpunkt kann sich leicht verschieben. Der erste Hügel besitzt eine hohe Steigung, was gleichzeitig eine hohe Kühlrate bedeutet, so

Abbildung 4.40.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$ Abbildung 4.41.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$ Abbildung 4.42.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

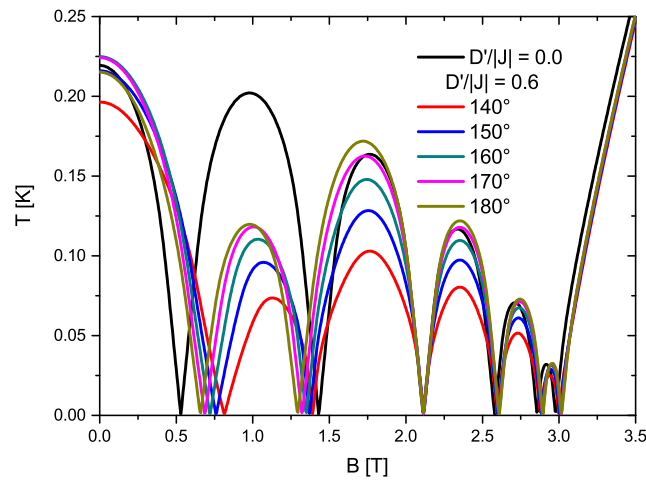
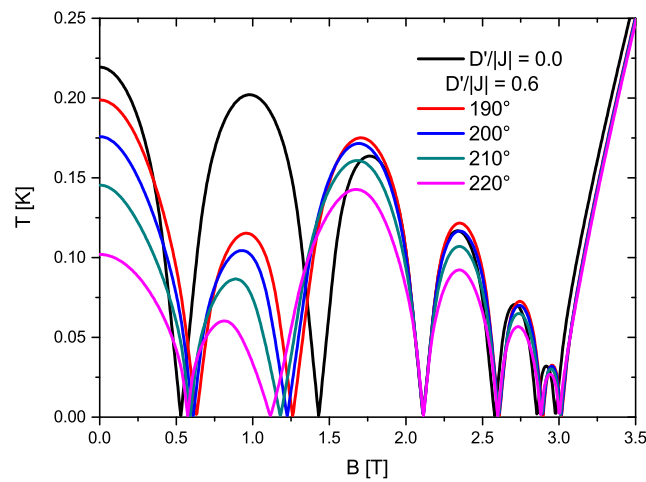
dass sich die gradzaligen Ringe bei kleinen Magnetfeldern zur Kühlung eignen könnten. Die Ausnahme dazu bildet der Ring mit $N = 12$ bei $D'/|J| = 0.6$. Dies kann

Abbildung 4.43.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

man in Abbildung 4.44 bis 4.47 genauer sehen.

Abbildung 4.44.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$, Ring $N = 12$

Man erkennt genau wie bei den kleineren Ringen überwiegend ein Absinken der Hügel und eine Verschiebung der Tiefpunkte. Dazu kommen aber noch Fälle, die ein deutlich abweichendes Verhalten aufweisen. Bei einer Stellung von 110° , 120° und 240° gibt es jeweils einen Tiefpunkt weniger. Dies zeigt, dass die verschiedenen Richtungen der DM-Wechselwirkung die verschiedenen Energieniveaus unterschiedlich beeinflussen. Der Grund hierfür ist, dass das Energiespektrum immer dichter wird, je größer der Ring wird. Ausgewählte Orientierungen eines Ringes mit $N = 14$ wurden analysiert und zeigen ein ähnliches Verhalten. Um diesen Effekt näher zu

Abbildung 4.45.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$, Ring $N = 12$ Abbildung 4.46.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$, Ring $N = 12$

untersuchen, betrachtet man die Energiedifferenzen für 230° , 240° und 250° .

In Abbildung 4.48 sieht man, dass der zweite und dritte angeregte Zustand sehr dicht zusammen liegen und nachdem der zweite zum neuen Grundzustand wird, der Unterschied zwischen beiden weiter kleiner wird und ihn bei ca $B = 1$ T schließlich schneidet. Bei einer Stellung von 240° (Abbildung 4.49) rücken die beiden Zustände noch stärker zusammen, aber sie kreuzen sich nicht mehr, wodurch das Levelcrossing wegfällt. Auch die Lücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten verschwindet fast. Bei einer Stellung von 250° (Abbildung 4.50) vergrößert sich die

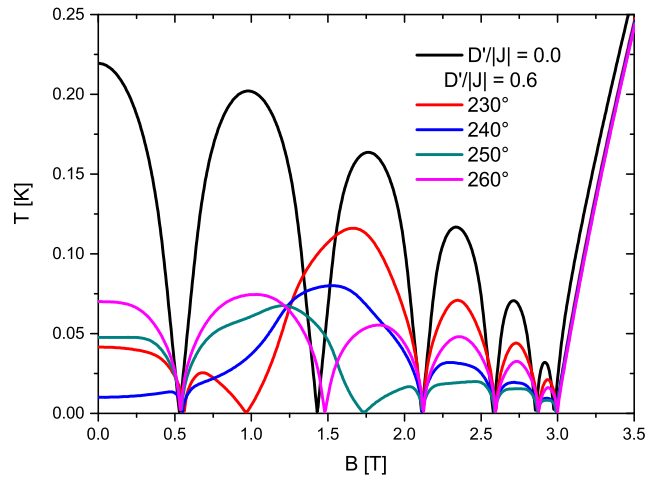


Abbildung 4.47.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$, Ring $N = 12$

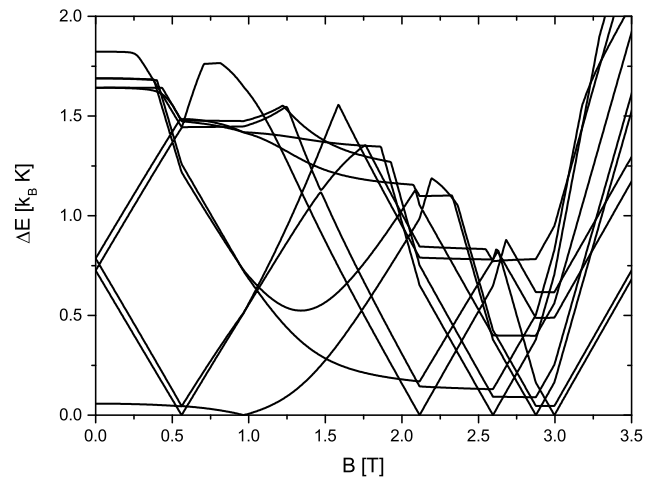
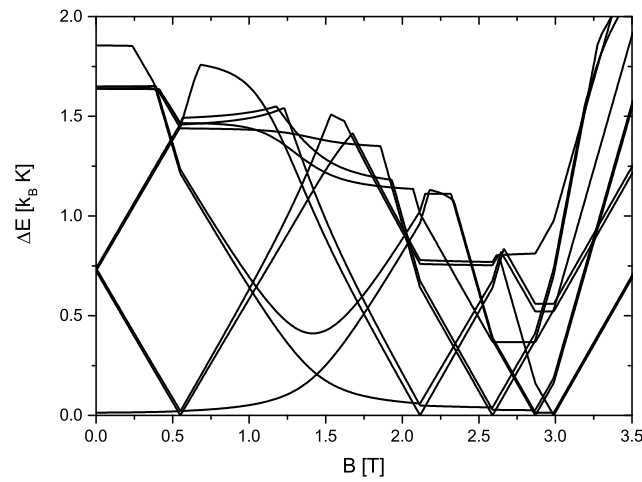
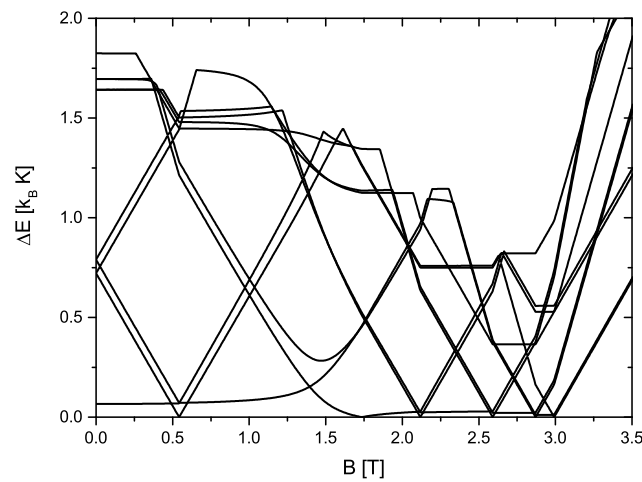


Abbildung 4.48.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 230°

Lücke zwischen dem zweiten und dritten angeregtem Zustand und auch die erste Energielücke ist ähnlich groß wie in Abbildung 4.48. Wenn man in allen drei Graphiken den Bereich um 1.5 T betrachtet, sieht man, dass sich ein Energieband immer weiter absenkt, bis es bei 250° und ca. 1.7 T ein neues Levelcrossing erzeugt und damit das weggefallene erste wieder ausgleicht. Abbildungen 4.51 bis 4.54 zeigen die gleiche Betrachtung für Stellungen von 100° bis 130° .

Die Veränderung der ersten Energielücke beim Drehen der DM-Vektoren ist sehr gut zu sehen. Bei 100° verkleinert sie sich für wachsende Magnetfelder. Bei den an-

Abbildung 4.49.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 240° Abbildung 4.50.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 250°

deren drei Positionen hingegen wächst sie. Das Fehlen eines Levelcrossings entsteht dadurch, dass im Gegensatz zu einer Orientierung von 130° davor der erste angeregte Zustand nie den Grundzustand schneidet und damit wie schon bei 240° das ausgleichende Levelcrossing fehlt.

Nun werden wieder die ungradzahligen Ringe untersucht. Die Abbildungen 4.55 bis 4.62 zeigen noch einmal die Isentropen der ungradzahligen Ringe. Zur besseren Übersicht sind alle untersuchten Richtungen auf Bilder aufgeteilt. Am auffälligsten wird der Einfluss der DM-Wechselwirkung, wenn sie orthogonal zum Magnetfeld

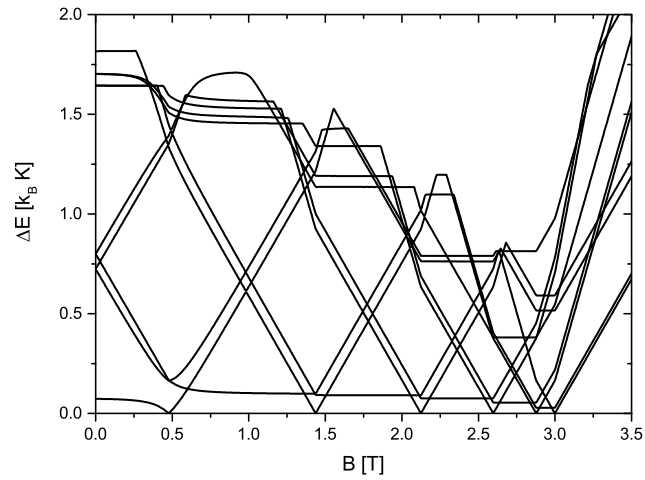


Abbildung 4.51.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 100°

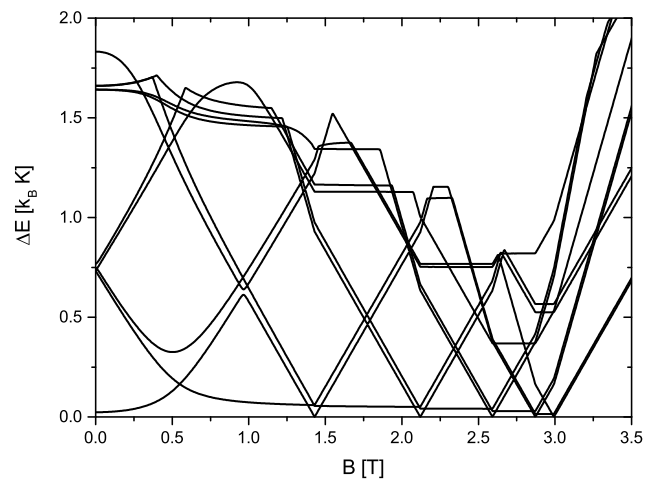
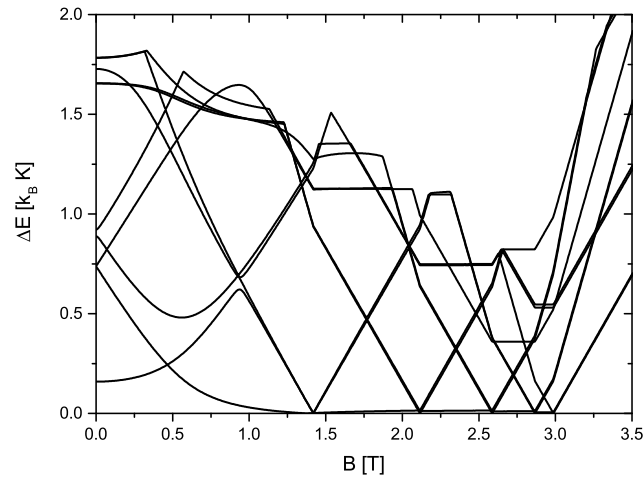
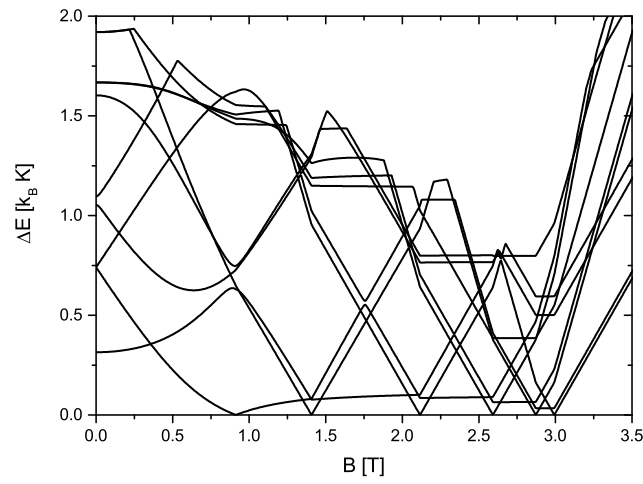
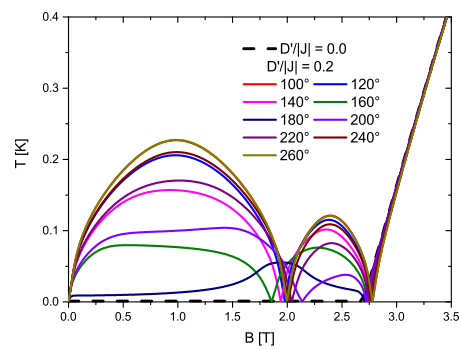
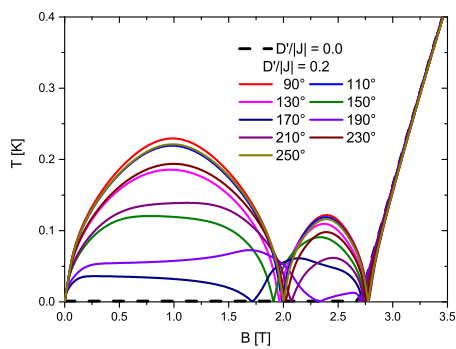


Abbildung 4.52.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 110°

gerichtet ist, d.h. bei einer Stellung von 180° . Dabei verschwindet dann der erste Tiefpunkt und man erhält statt $(N + 1)/2$ insgesamt nur noch $(N - 1)/2$ Levelcrossings. Dies passiert bei beiden untersuchten Stärken der DM-Wechselwirkung. Die Stellung von 180° ist nicht überraschend, da eine parallele Ausrichtung zum Magnetfeld nur die Positionen der Levelcrossings verschieben kann, nicht aber die Stufenform der Magnetisierung stören kann. Darum ist es zu erwarten, dass eine Orientierung orthogonal zum Magnetfeld die sichtbarsten Veränderungen hervorruft. Exemplarisch für die ungradzahligen Ringe betrachten wir in Abbildung 4.63 bis

Abbildung 4.53.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 120° Abbildung 4.54.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.6$, $N = 12$, 130° Abbildung 4.55.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.2$ und $N = 5$

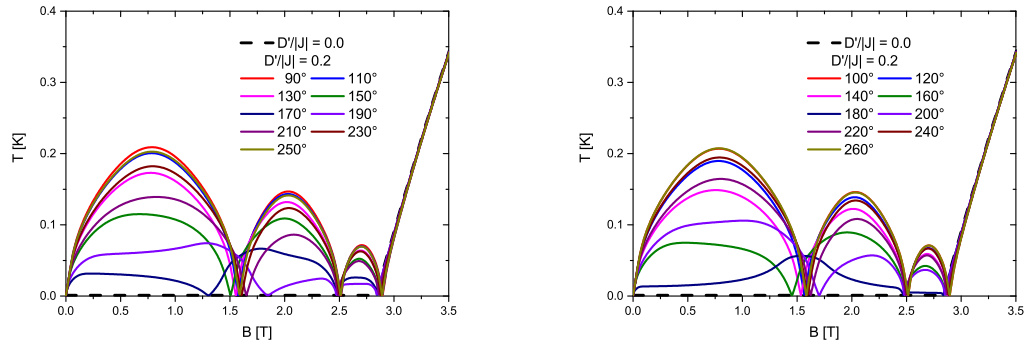


Abbildung 4.56.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.2$ und $N = 7$

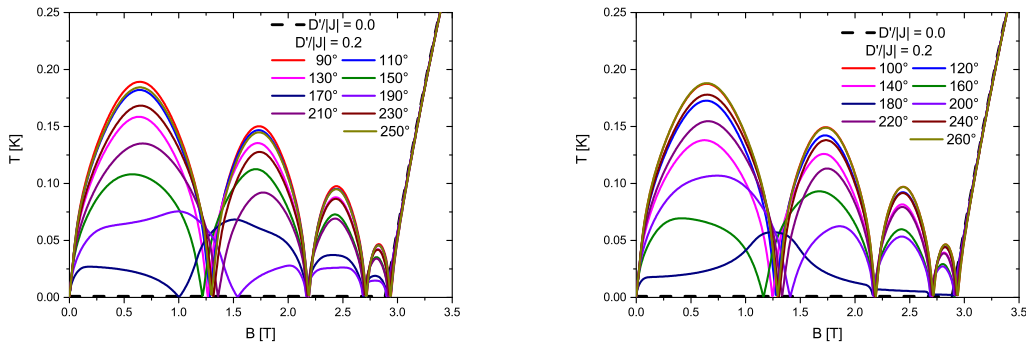


Abbildung 4.57.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.2$ und $N = 9$

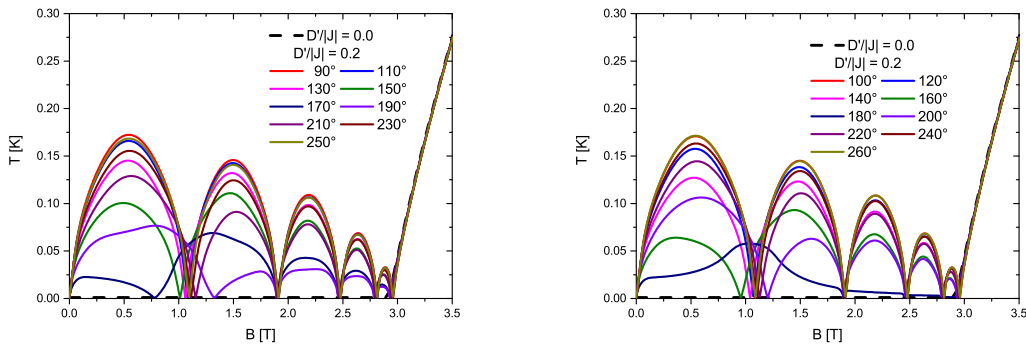
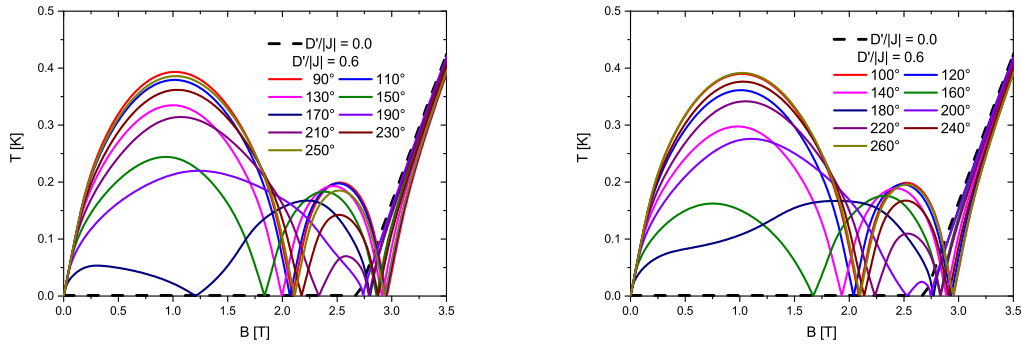
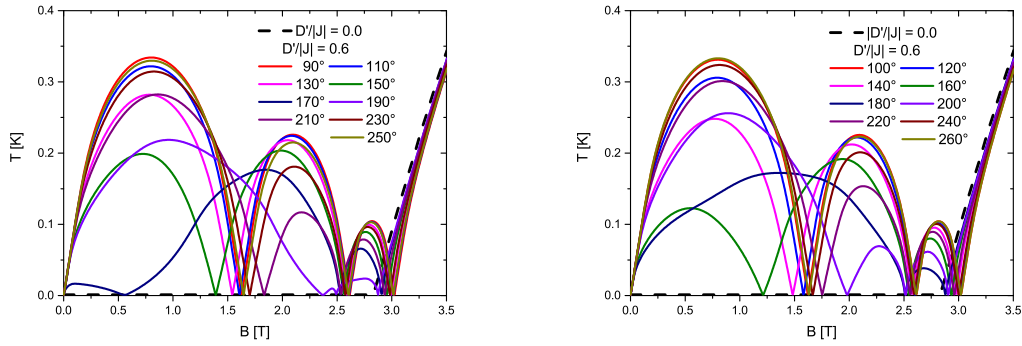
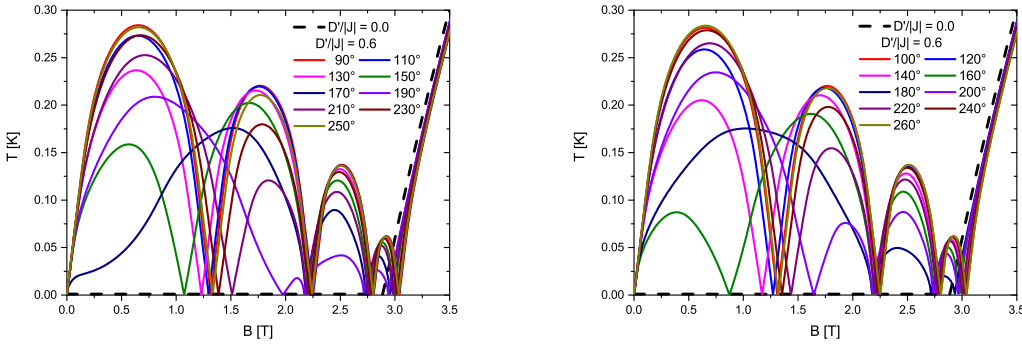


Abbildung 4.58.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.2$ und $N = 11$

4.65 die Energiedifferenzen eines Rings mit 7 Spins bei $D'/|J| = 0.2$ für die Orientierungen 170° bis 190° .

Man erkennt, dass die erste Energielücke in allen drei Positionen bis ca. 1.2 T nahezu konstant bleibt, bis sie in Abbildung 4.63 danach kleiner wird und die Achse schneidet. In Abbildung 4.64 und 4.65 hingegen wächst sie. Der Grund, warum es

Abbildung 4.59.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 5$ Abbildung 4.60.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 7$ Abbildung 4.61.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 9$

bei einer Orientierung von 190° im Gegensatz zu 180° trotzdem drei Levelcrossings gibt, ist, dass der zweite angeregte Zustand einen steileren Abfall aufweist und ein zusätzliches Levelcrossing erzeugt.

Dieses Verhalten ist auch bei den anderen ungradzahligen Ringen zu beobachten.

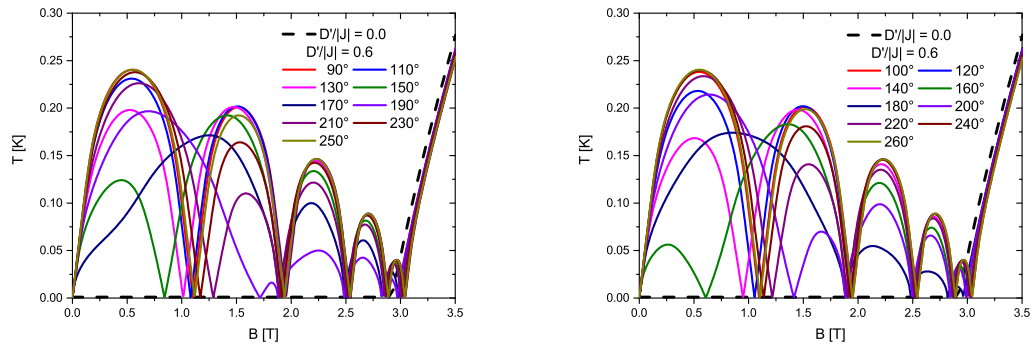


Abbildung 4.62.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$, $D'/|J| = 0.6$ und $N = 11$

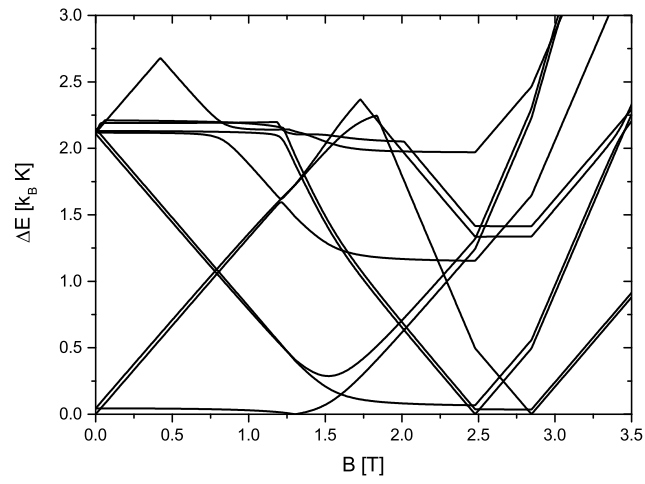


Abbildung 4.63.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.2$, $N = 7$, 170°

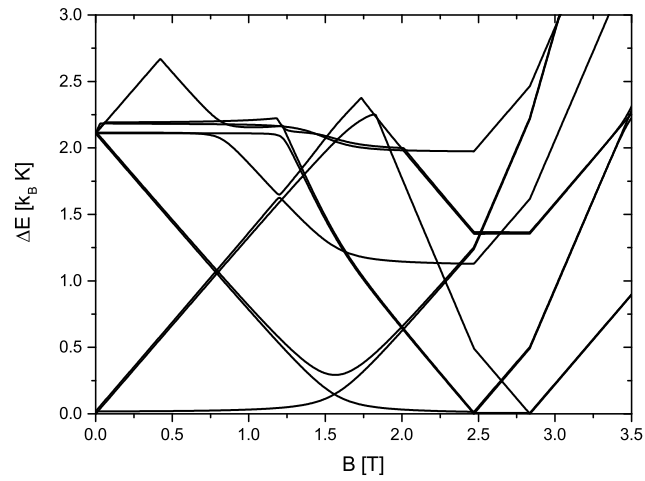
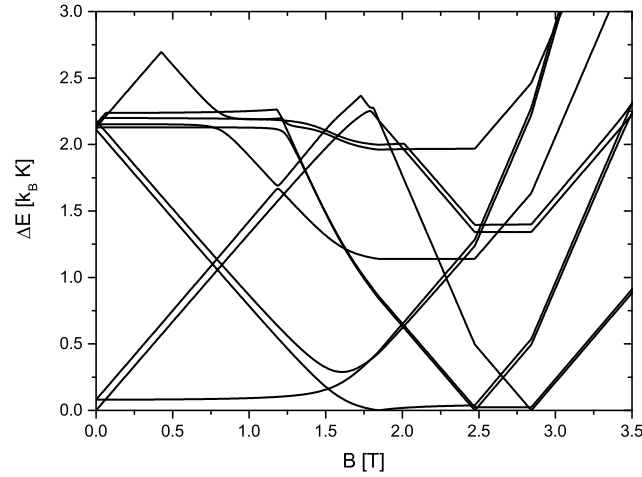
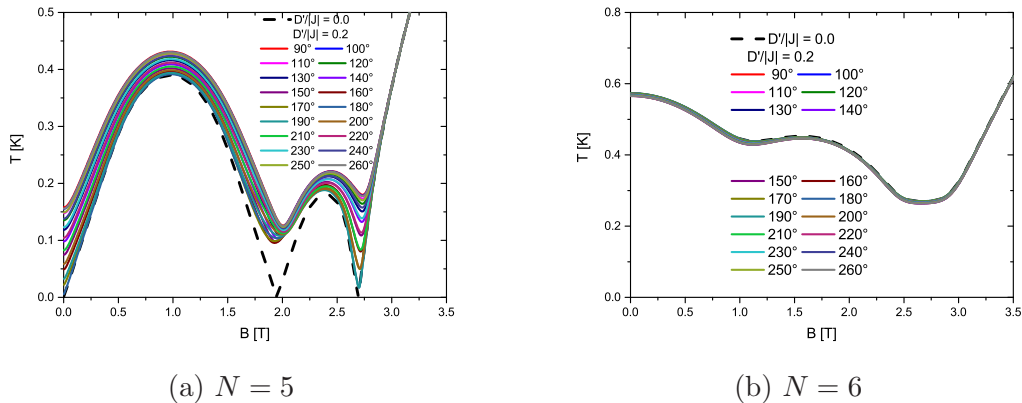


Abbildung 4.64.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.2$, $N = 7$, 180°

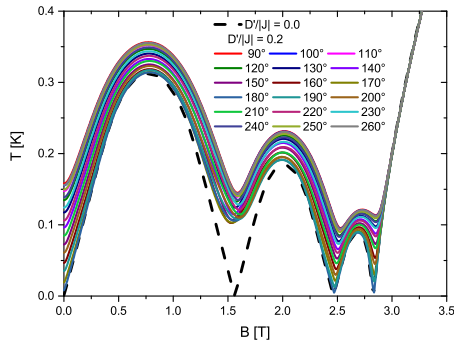
Abbildung 4.65.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.2$, $N = 7$, 190°

4.6.2. Entropie $S = 1.0 k_B$

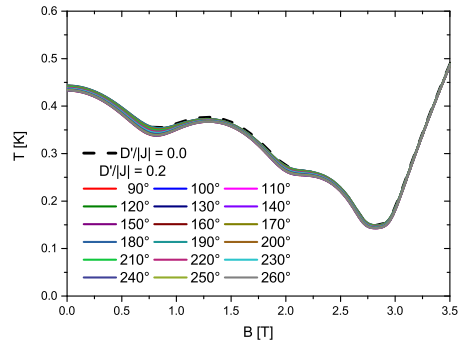
Als nächstes wird ergründet, wie sich die Auswirkungen der DM-Wechselwirkung bei höheren Entropien unterscheiden. In diesem Abschnitt beträgt die Entropie $1 k_B$. Die Abbildungen 4.66 bis 4.69 zeigen $D'/|J| = 0.2$ und 4.70 bis 4.73 $D'/|J| = 0.6$.

Abbildung 4.66.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

Die DM-Wechselwirkung wirkt sich bei höherer Entropie weniger stark auf die Isentropen aus. Bei einer schwachen DM-Wechselwirkung lässt sich für gradzahlige Ringe wieder beobachten, dass der Einfluss auf größere Ringe stärker ist. Die Form bleibt erhalten, die Kurven ändern sich je nach Orientierung leicht in der Höhe. Die ungradzahligen Ringe verhalten sich unabhängig von ihrer Größe alle ähnlich.

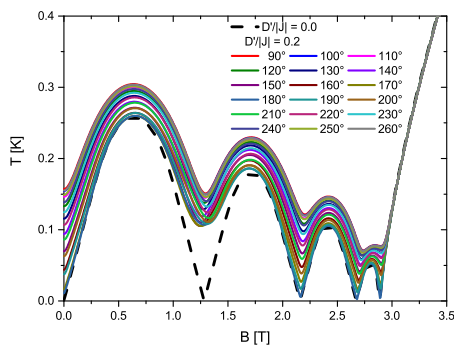


(a) $N = 7$

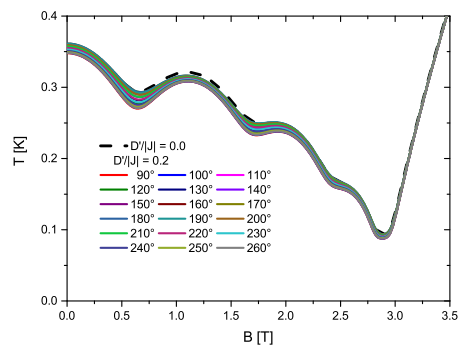


(b) $N = 8$

Abbildung 4.67.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

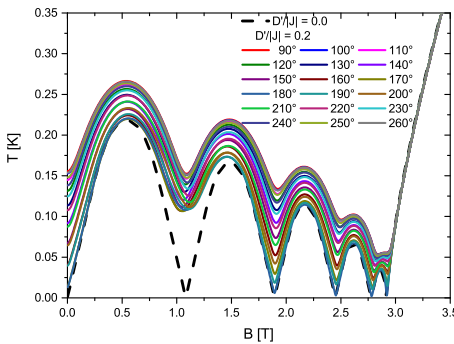


(a) $N = 9$

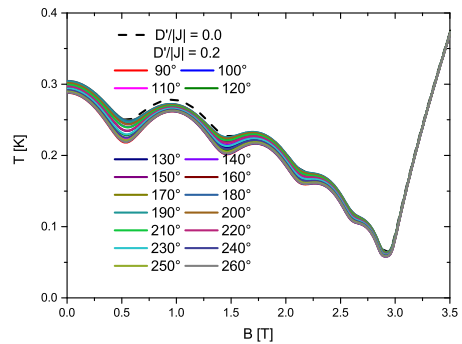


(b) $N = 10$

Abbildung 4.68.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$



(a) $N = 11$



(b) $N = 12$

Abbildung 4.69.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.2$

Der erste Tiefpunkt wird nicht erreicht. An dieser Stelle bildet sich ein lokales Minimum. Desweiteren hat die Orientierung der DM-Wechselwirkung genau wie bei

den gradzahligen Ringen einen Einfluss auf die Höhe der Kurven, die Form bleibt ebenfalls erhalten.

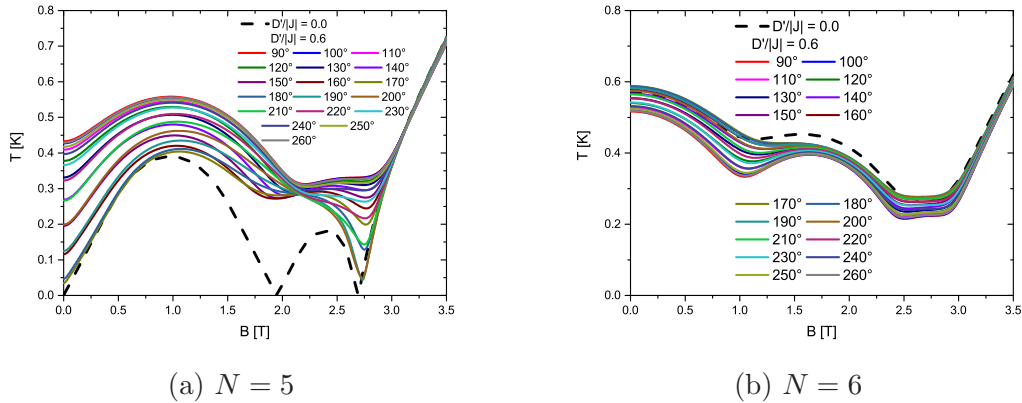


Abbildung 4.70.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

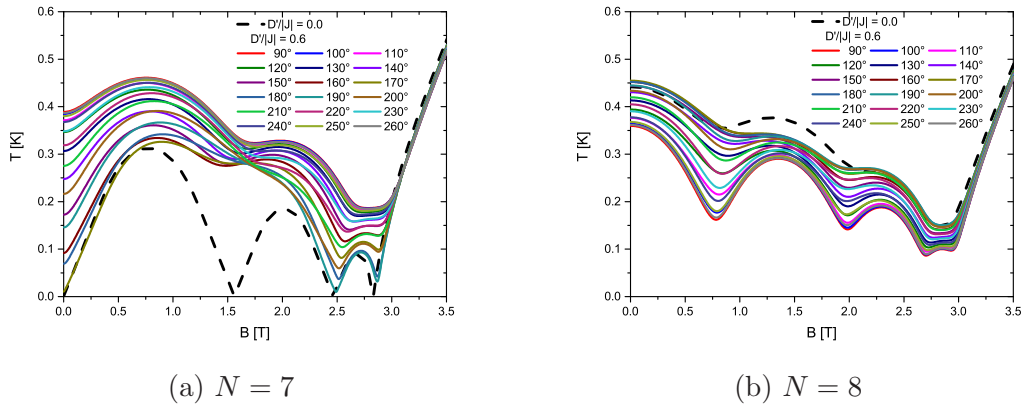
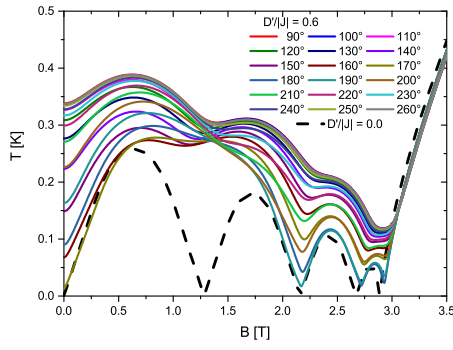


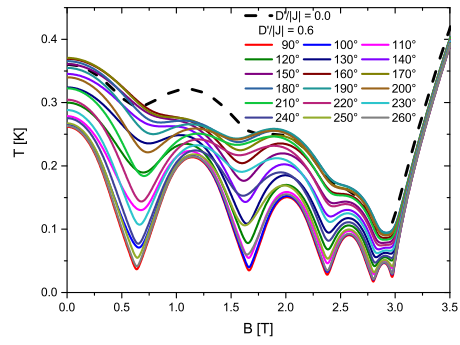
Abbildung 4.71.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

Erhöht man nun die DM-Wechselwirkung auf $D'/|J| = 0.6$, verstärkt sich für ungeradzahlige Ringe das vorher beobachtete Verhalten. Das erste Minimum verschwindet je nach Orientierung vollständig oder fast vollständig. Auch die Höhe der Isentropen ist deutlich stärker von der Richtung der DM-Wechselwirkung abhängig. Die Form ist nur noch im Ansatz zu erkennen.

Die gradzahligen Ringe werden weiterhin stärker beeinflusst, je größer sie sind. Im Gegensatz zu den ungeradzahlichen Ringen sind die Tiefpunkte ausgeprägter. Je nach Orientierung werden die Kurven an den Tiefpunkten verschieden stark nach un-

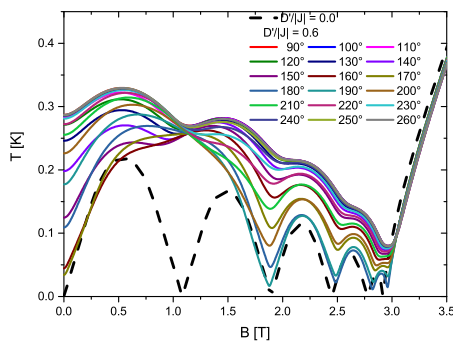


(a) $N = 9$

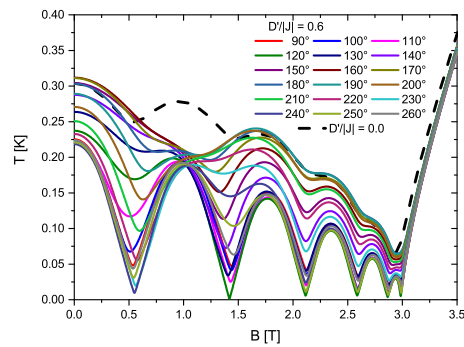


(b) $N = 10$

Abbildung 4.72.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$



(a) $N = 11$



(b) $N = 12$

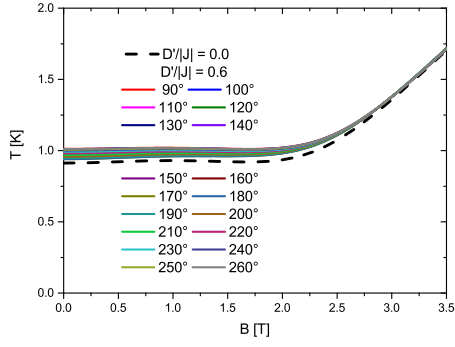
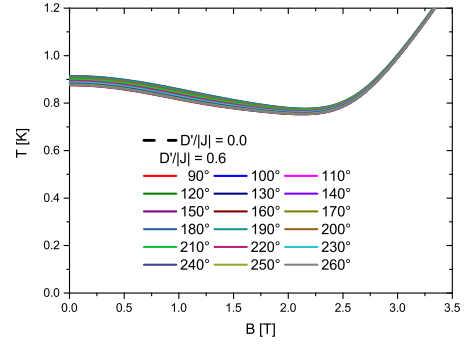
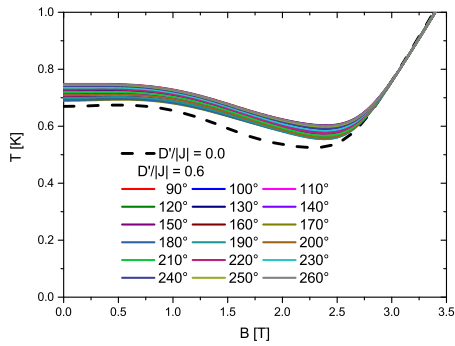
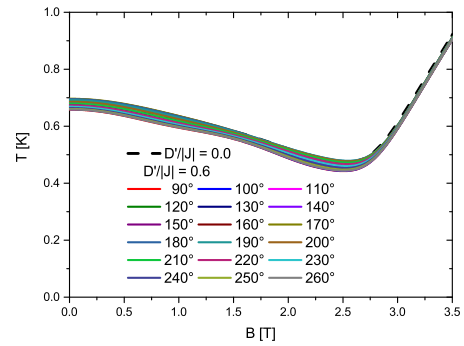
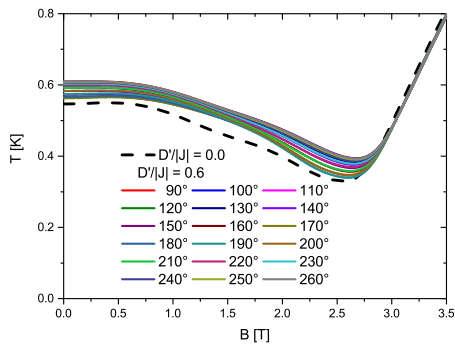
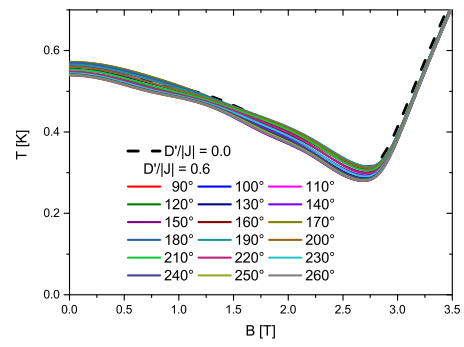
Abbildung 4.73.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

ten „gezogen“. Dadurch ist die ursprüngliche Form der Isentropen nicht mehr zu erkennen.

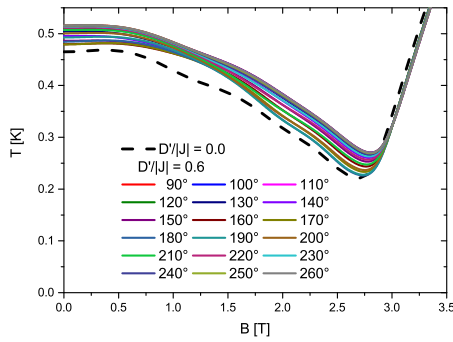
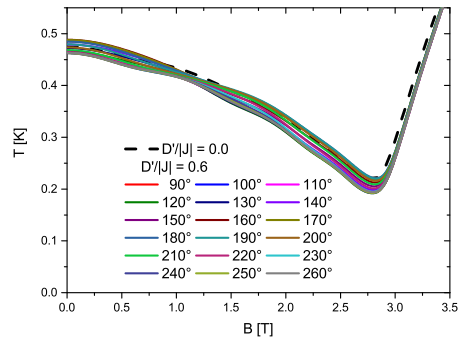
4.6.3. Entropie $S = 2.0 k_B$

Im folgenden werden die Isentropen bei $S = 2 k_B$ betrachtet. Da für höhere Entropien auch höhere Temperaturen erreicht werden und der thermische Anteil der Entropie immer stärker ins Gewicht fällt, betrachten wir nur $D'/|J| = 0.6$.

Wie man in Abbildung 4.74 bis 4.77 sieht, verringert sich der magnetische Anteil an der Entropie $S_{Mag}(T, B) = S(T, B) - S(T, 0)$, wodurch sich die Isentropen nur noch leicht in der Höhe unterscheiden. Auch der Einfluss der Orientierung ist zwar

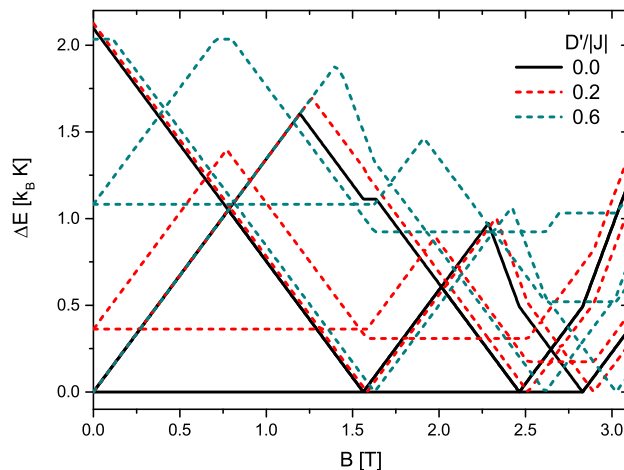
(a) $N = 5$ (b) $N = 6$ Abbildung 4.74.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$ (a) $N = 7$ (b) $N = 8$ Abbildung 4.75.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$ (a) $N = 9$ (b) $N = 10$ Abbildung 4.76.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

immer noch vorhanden, aber weniger ausgeprägt.

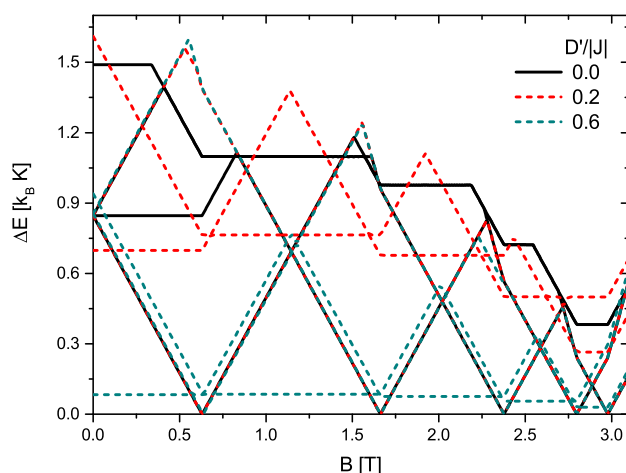
(a) $N = 11$ (b) $N = 12$ Abbildung 4.77.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und $D'/|J| = 0.6$

4.7. Energiedifferenzen

In diesem Teil wird für einige ausgewählte Wechselwirkungsstärken und Orientierungen die Entwicklung der Energielücken studiert. In Abschnitt 4.3 wurde festgestellt, dass für eine parallele Orientierung zum Magnetfeld die Stufen in der Magnetisierung nur verschoben sind. Um dieses Verhalten bei den verschiedenen Wechselwirkungsstärken untersuchen zu können, betrachtet man beispielhaft für ungradzahlige Ringe einen Ring mit sieben Spins (Abbildung 4.78) und für gradzahlige Ringe einen Ring mit zehn Spins (Abbildung 4.79).

Abbildung 4.78.: Energiedifferenzen bei 90° , $N = 7$

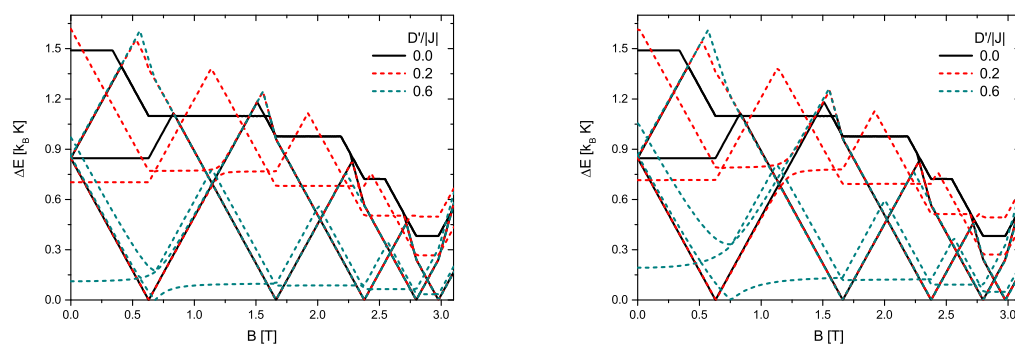
In beiden Abbildungen ist gut zu erkennen, dass M weiterhin eine gute Quanten-

Abbildung 4.79.: Energiedifferenzen bei 90° , $N = 10$

zahl ist, denn die Veränderung der Energielücken durch die Zeemanaufspaltung ist linear. Dies bestätigt noch einmal, was in Abschnitt 2.3.2 gezeigt wurde.

Für die ungradzahligen Ringe erkennt man, wie die DM-Wechselwirkung die Entartung des Grundzustands aufhebt, indem Teile des Spektrums nach oben verschoben werden. Je stärker die Wechselwirkung, desto weiter verschieben sich die Niveaus nach oben.

Für die gradzahligen Ringe verhält es sich genau umgekehrt. Hier werden die Energieniveaus mit wachsender Wechselwirkung weiter nach unten verschoben. In Abbildung 4.80 bis 4.88 sind die verbleibenden Orientierungen für einen Ring mit zehn Spins zu sehen. Das erste was auffällt ist, dass $D'/|J| = 0.2$ für alle Orientierungen nur wenig Einfluss auf das Spektrum hat.

Abbildung 4.80.: Energiedifferenzen bei 100° links und 110° rechts, $N = 10$

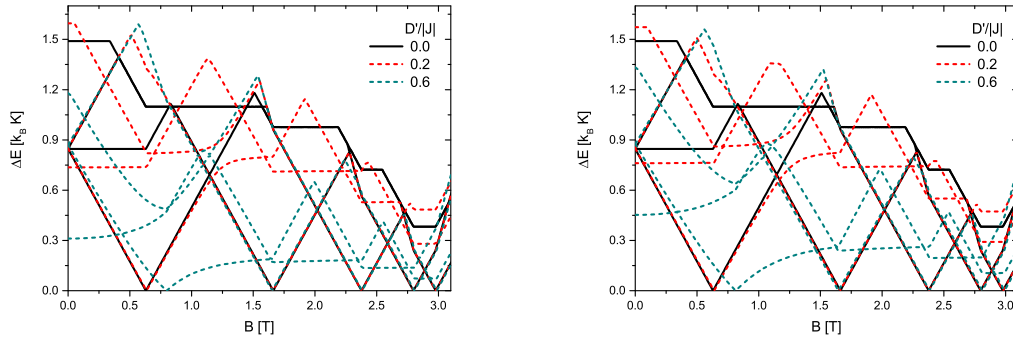


Abbildung 4.81.: Energiedifferenzen bei 120° links und 130° rechts, $N = 10$

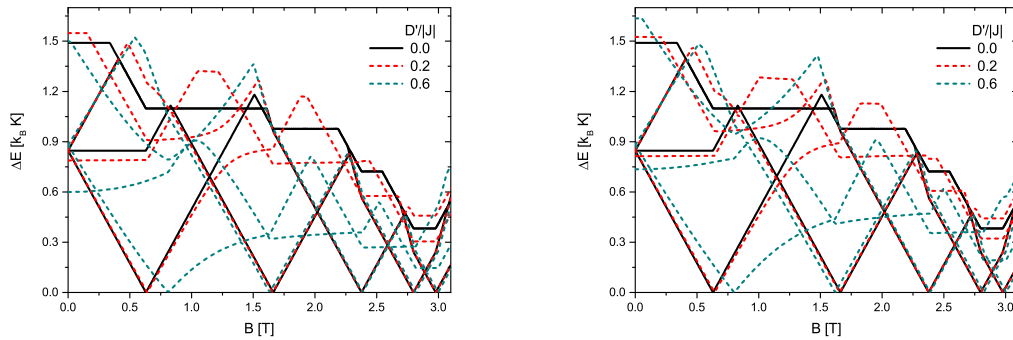


Abbildung 4.82.: Energiedifferenzen bei 140° links und 150° rechts, $N = 10$

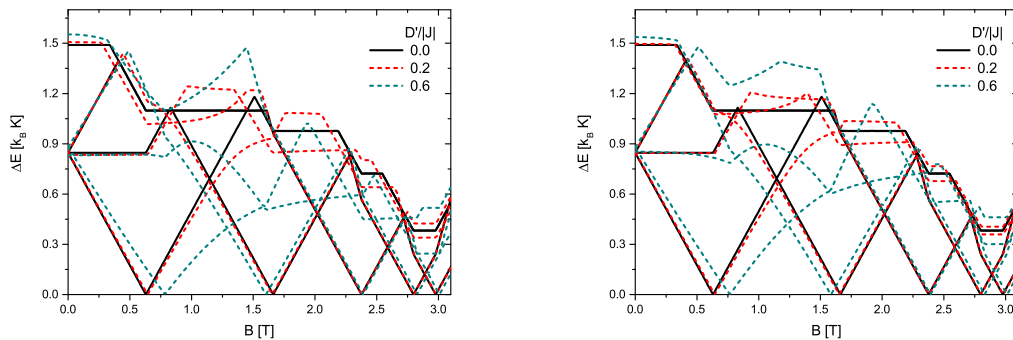
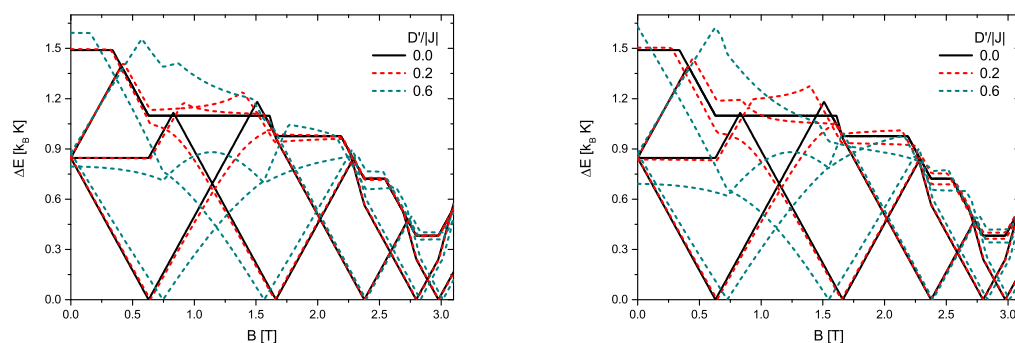
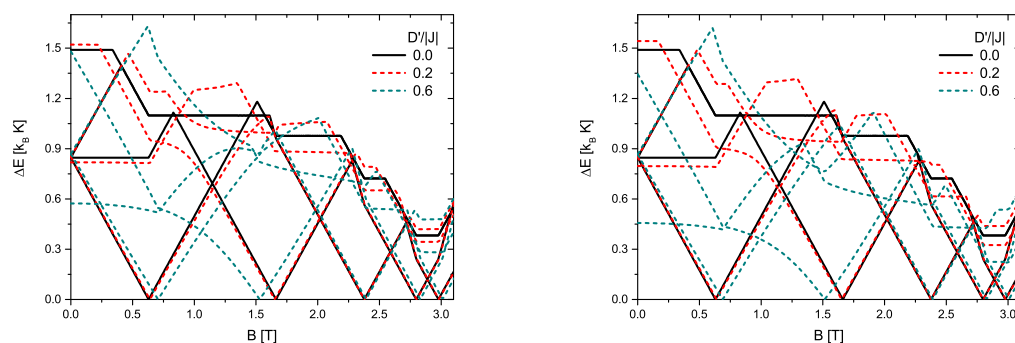
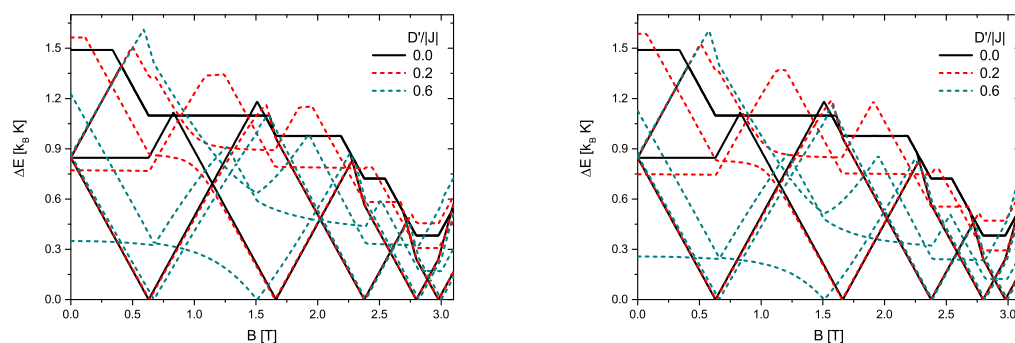


Abbildung 4.83.: Energiedifferenzen bei 160° links und 170° rechts, $N = 10$

Interessanter ist das Verhalten für $D'/|J| = 0.6$. Für 90° ist die erste Energielücke am kleinsten. Sie wächst immer weiter bis die Orientierung orthogonal zum Magnetfeld ist. Auch die ersten beiden Levelcrossings sind von der Orientierung abhängig, während alle weiteren von der DM-Wechselwirkung nahezu unbeeinflusst bleiben. Das erste Levelcrossing wird für die Orientierung 100° bis 160° zu höheren Magnetfeldern verschoben, das zweite wiederum ändert sich unwesentlich. Die Orientierung

Abbildung 4.84.: Energiedifferenzen bei 180° links und 190° rechts, $N = 10$ Abbildung 4.85.: Energiedifferenzen bei 200° links und 210° rechts, $N = 10$ Abbildung 4.86.: Energiedifferenzen bei 220° links und 230° rechts, $N = 10$

gen 170° bis 190° verschieben die ersten beiden Levelcrossings näher zusammen. Die übrigen Orientierungen von 200° bis 260° verschieben das zweite Levelcrossing zu kleineren Magnetfeldern.

Für einen Ring mit sieben Spins zeigen Abbildung 4.89 bis 4.97 ebenfalls die Übersicht für die restlichen Orientierungen. In diesem Fall haben beide Wechselwirkungsstärken einen deutlichen Einfluss auf das Spektrum. Die Aufhebung der Grundzu-

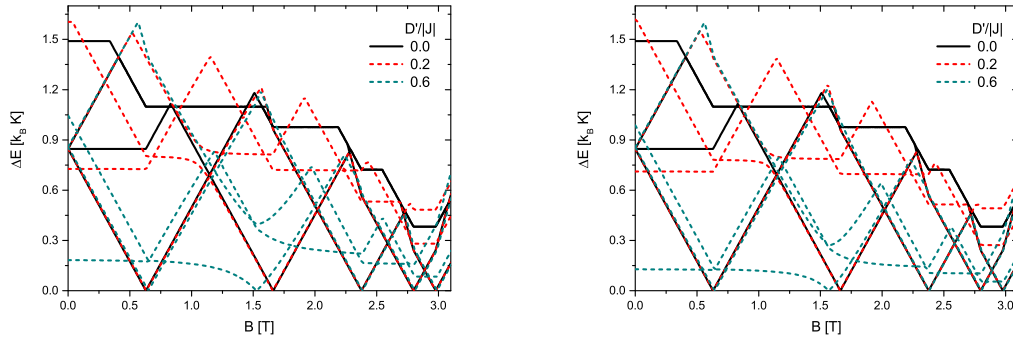


Abbildung 4.87.: Energiedifferenzen bei 240° links und 250° rechts, $N = 10$

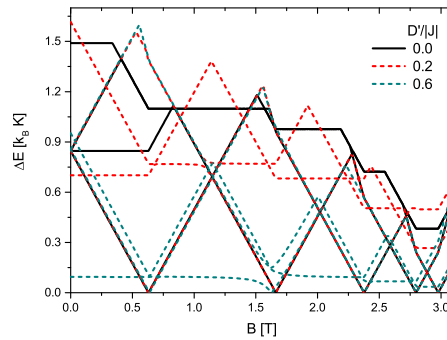


Abbildung 4.88.: Energiedifferenzen bei 26° , $N = 10$

standsentartung und deren Auswirkung wurde schon in Kapitel 4.6 beschrieben.

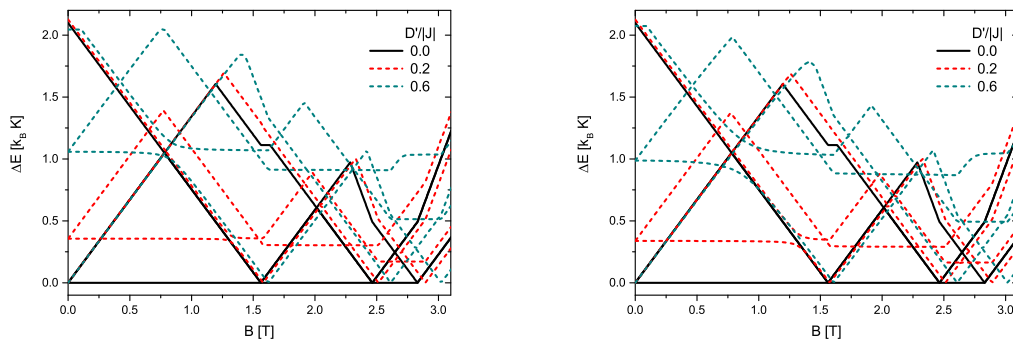
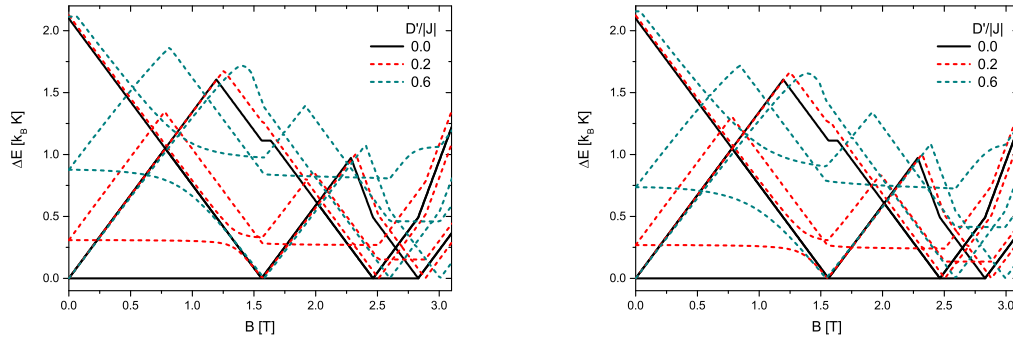
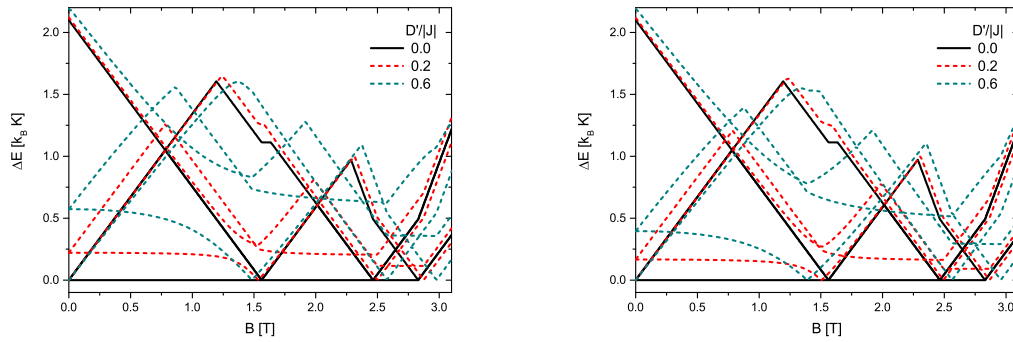
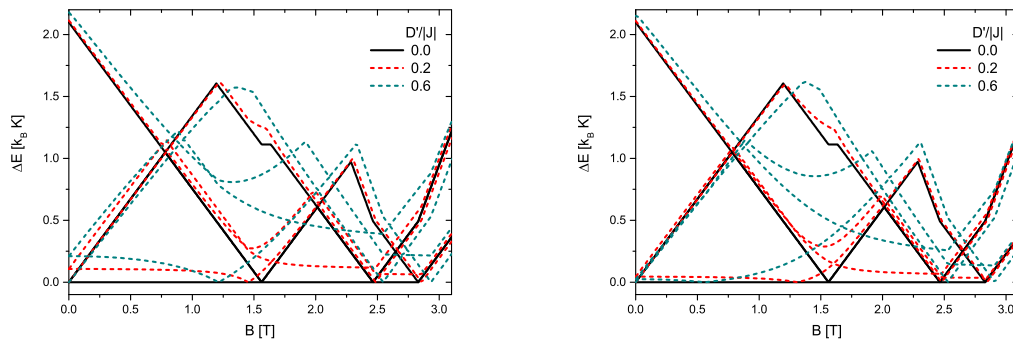


Abbildung 4.89.: Energiedifferenzen bei 100° links und 110° rechts, $N = 7$

Die Form bzw. der allgemeine Verlauf der Energielücken ändert sich für ungradzahlige Ringe durch erhöhen der DM-Wechselwirkung nicht. Die Kurven werden eher gegeneinander verschoben und die Krümmungen sind größer, aber sonst ähneln sie sich sehr. Die erste Energielücke wird bei 180° am kleinsten. Sie wächst an bis sie bei

Abbildung 4.90.: Energiedifferenzen bei 120° links und 130° rechts, $N = 7$ Abbildung 4.91.: Energiedifferenzen bei 140° links und 150° rechts, $N = 7$ Abbildung 4.92.: Energiedifferenzen bei 160° links und 170° rechts, $N = 7$

paralleler bzw. äquivalent antiparalleler Ausrichtung zum Magnetfeld ihr Maximum erreicht.

Das Verhalten der Levelcrossings beim drehen der DM-Wechselwirkung ist zweigeteilt in das erste Levelcrossing und alle folgenden. Wie in Abschnitt 4.6.1 gesehen, fällt das erste Levelcrossing für 180° weg. Für 170° macht es einen Sprung zu kleineren, für 190° zu höheren Magnetfeldern. Von dort aus verschiebt es sich immer

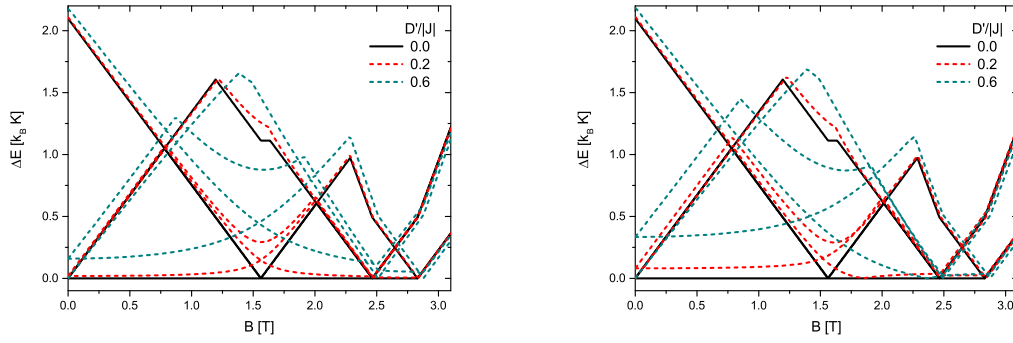


Abbildung 4.93.: Energiedifferenzen bei 180° links und 190° rechts, $N = 7$

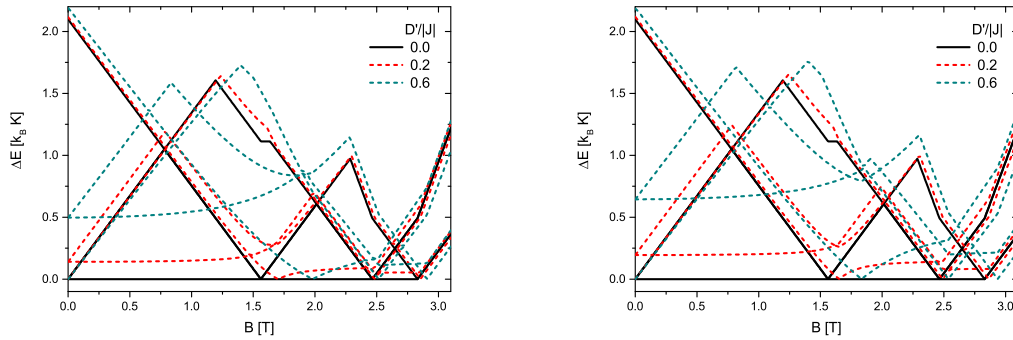


Abbildung 4.94.: Energiedifferenzen bei 200° links und 210° rechts, $N = 7$

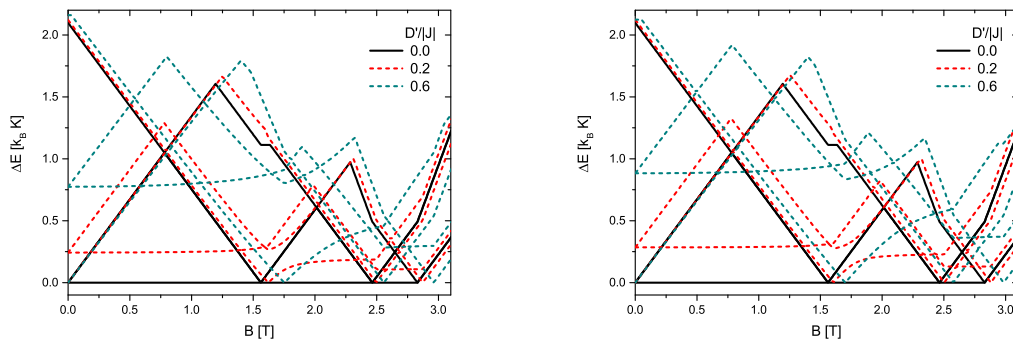
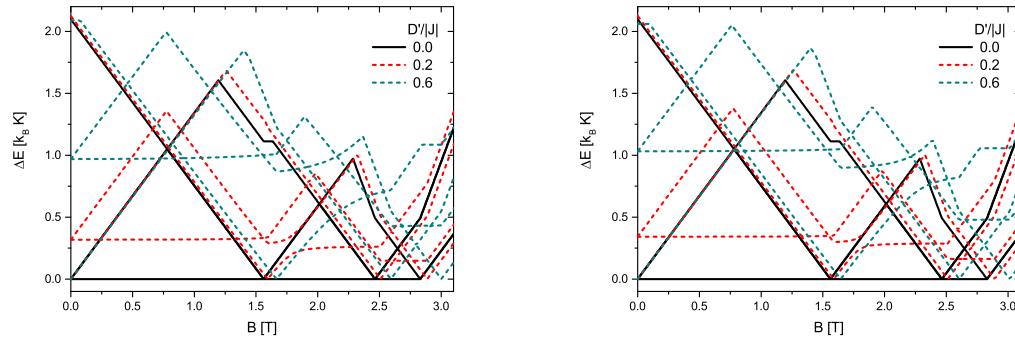
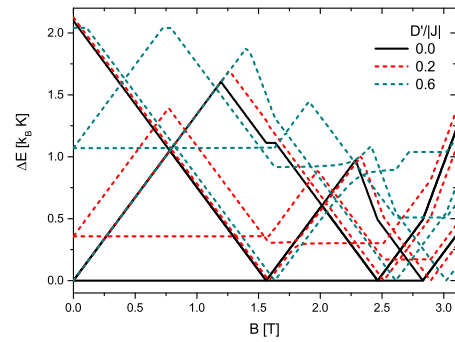


Abbildung 4.95.: Energiedifferenzen bei 220° links und 230° rechts, $N = 7$

weiter in Richtung der Orientierung von 90° bzw. äquivalent dazu 180°, je weiter die DM-Vektoren dorthin gedreht werden.

Alle weiteren Levelcrossing werden umso stärker zu höheren Magnetfeldern verschoben, je weiter die DM-Wechselwirkung einer parallelen Orientierung zum Magnetfeld entspricht.

Abbildung 4.96.: Energiedifferenzen bei 240° links und 250° rechts, $N = 7$ Abbildung 4.97.: Energiedifferenzen bei 26°, $N = 7$

5. Kuboktaeder

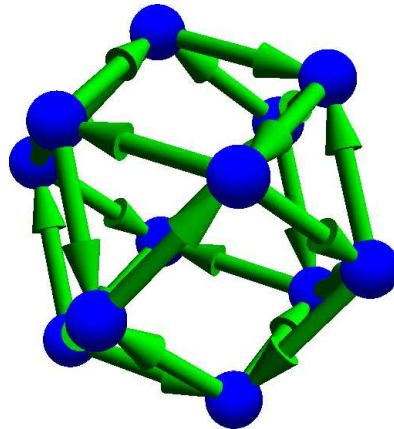


Abbildung 5.1.: Richtung der Nummerierung der geordneten Paare von Vertices des Kuboktaeders

5.1. Allgemeine Beschreibung

In den letzten Jahren ist es gelungen, Moleküle zu synthetisieren, deren magnetische Zentren ein Kuboktaeder bilden [48]. Die Messungen der Magnetisierung ergaben einen ungewöhnlichen Verlauf. Das für tiefe Temperaturen erwartete Stufenmuster blieb aus und man sah nur einen gleichmäßigen Anstieg [49]. Als eine der möglichen Ursachen hierfür kam die DM-Wechselwirkung in Betracht. Dies soll nun im folgenden an einem idealen Kuboktaeder mit DM-Wechselwirkung untersucht werden und die Gelenheit ergriffen werden, die Folgen der DM-Wechselwirkung auch für andere Observable genauer zu betrachten.

Das erste Problem ergibt sich daraus, dass man eine geeignete Nummerierung der

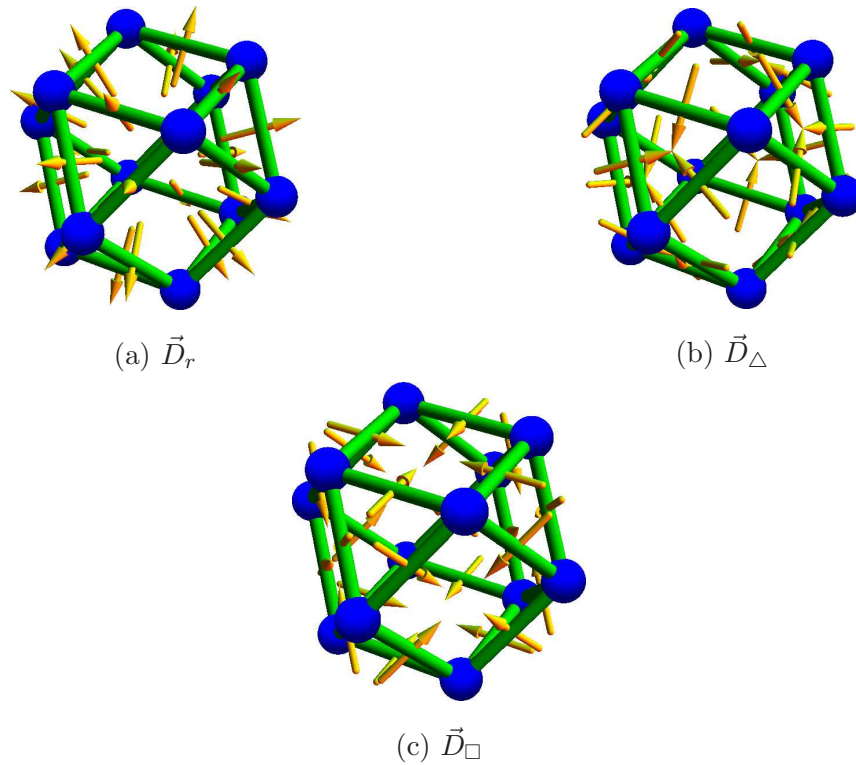


Abbildung 5.2.: Konfigurationen des Kuboktaeders:

DM-Vektoren zeigen radial nach außen (a), in die Mitte der Dreiecke (b) und in die Mitte der Vierecke (c).

Vertizes wählen muss, denn $\vec{D}_{i,j} = -\vec{D}_{j,i}$, siehe Kapitel 2.2. Anschaulich betrachtet bedeutet das Problem der Nummerierung, dass die Richtung der „Pfeile“ nicht eindeutig ist, sondern ebenfalls festgelegt werden muss. In Abbildung 5.1 ist die Struktur der gewählten Nummerierung zu sehen. Innerhalb der Vierecke des Kuboktaeders sind alle Wechselwirkungen im Uhrzeigersinn und innerhalb der Dreiecke gegen den Uhrzeigersinn nummeriert. Als mögliche Orientierung für die DM-Wechselwirkung wurden drei Orientierungen untersucht. In der ersten zeigen die DM-Vektoren von der Mitte des Moleküls durch die Mitte des jeweiligen Vertizes (\vec{D}_r , Abbildung 5.2a). In der zweiten zeigen die DM-Vektoren von der Mitte des jeweiligen Vertizes in die Mitte des dazugehörigen Dreiecks (\vec{D}_Δ , Abbildung 5.2b). In der dritten zeigen sie von der Mitte des jeweiligen Vertizes in die Mitte des dazugehörigen Vierecks (\vec{D}_\square , Abbildung 5.2c). Die genaue Nummerierung zusammen mit den normierten Rich-

tungsvektoren findet sich in Anhang B.1 bis B.3.

Im folgendem werden diese Konfigurationen für unterschiedliche Stärken der DM-Wechselwirkung untersucht. Dabei gibt $D'/|J|$ die Stärke der DM-Wechselwirkung im Verhältnis zur Heisenberg-Wechselwirkung an, d.h. $D'/|J| = 0.5$ bedeutet, dass die DM-Wechselwirkung halb so groß ist wie die Heisenberg-Wechselwirkung. Negative Werte bedeuten dabei, dass die Richtung der Wechselwirkung aus Abbildung 5.2 umgekehrt ist. Das Magnetfeld verläuft entlang der z -Achse und geht senkrecht durch die Mitte einer der viereckigen Seitenflächen.

5.2. Magnetisierung

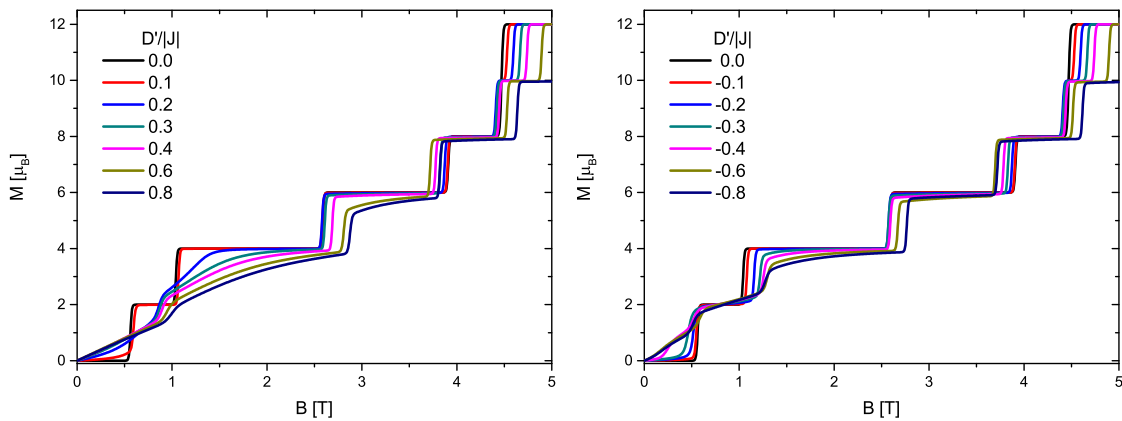
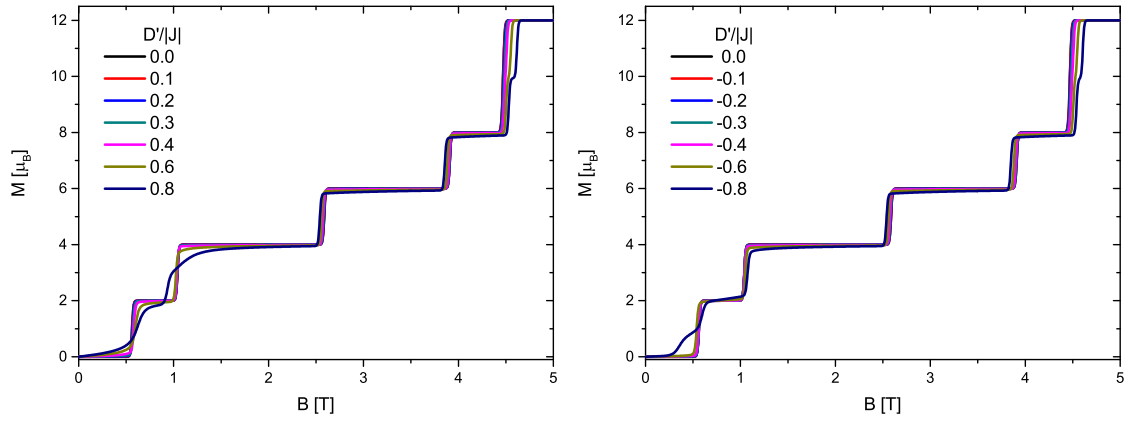
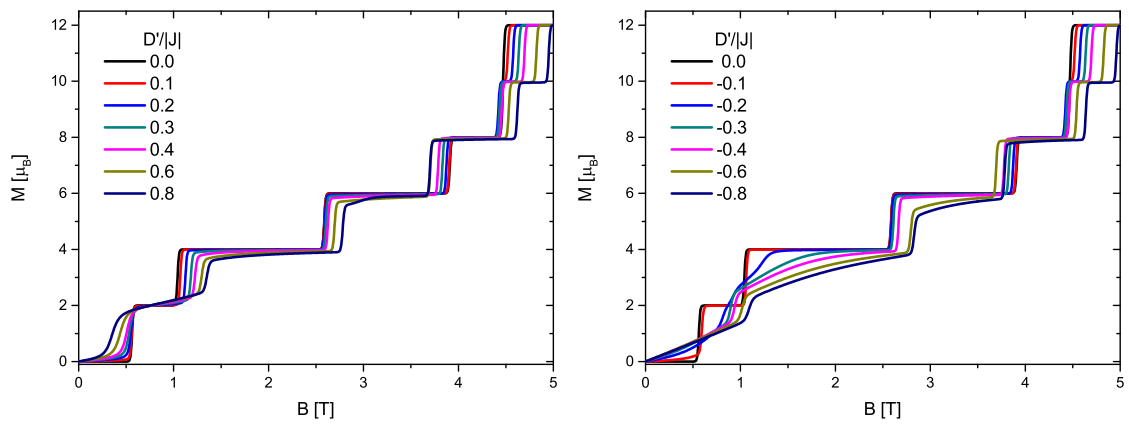


Abbildung 5.3.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und \vec{D}_r

Als erstes betrachtet man in Abbildung 5.3 bis 5.5 eine Übersicht über alle Konfigurationen mit ihren umgekehrten Gegenstücken bis zu einem Magnetfeld von 5 T, so dass alle Stufen zu sehen sind. Das erste was auffällt ist, dass \vec{D}_Δ nahezu keine Auswirkung hat. Erst für $D'/|J| = \pm 0.8$ sieht man einen Unterschied in der ersten und zweiten sowie der letzten Stufe. $D'/|J| = 0.8$ bewirkt ein leichtes Ausschmieren der ersten beiden Stufen, $D'/|J| = -0.8$ nur der ersten. Die letzte Stufe wird geringfügig zu einem höheren Magnetfeld verschoben und dabei der „doppelte“ Sprung in der Magnetisierung aufgehoben, da übergangsweise $M = -5$ erreicht wird. Diese „zusätzliche“ Stufe wird auch durch die anderen beiden Konfigurationen erzeugt.

Abbildung 5.4.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und \vec{D}_Δ Abbildung 5.5.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K und \vec{D}_\square

\vec{D}_r und \vec{D}_Δ haben gemeinsam, dass sie die vierte bis sechste Stufe in der Form nicht verändern, sondern die Magnetfeldstärken, an denen sie auftreten. Die ersten drei Stufen für \vec{D}_r und \vec{D}_\square betrachten wir in Abbildung 5.6 etwas genauer.

Was bei beiden Orientierungen auffällt ist, dass eine der beiden Richtungen zu einem flacheren und gleichmäßigerem Anstieg der Magnetisierung führt, während die andere die Stufen weniger stark ausschmiert. Da die Kurven für \vec{D}_r und $-\vec{D}_\square$ sehr ähnlich aussehen, vergleichen wir den Verlauf in Abbildung 5.7.

Auch wenn man anhand der Übersicht vermuten kann, dass es sich um die gleichen Kurven handelt, sieht man im direkten Vergleich, dass die Verläufe sich zwar stark ähneln, aber doch gut zu unterscheiden sind.

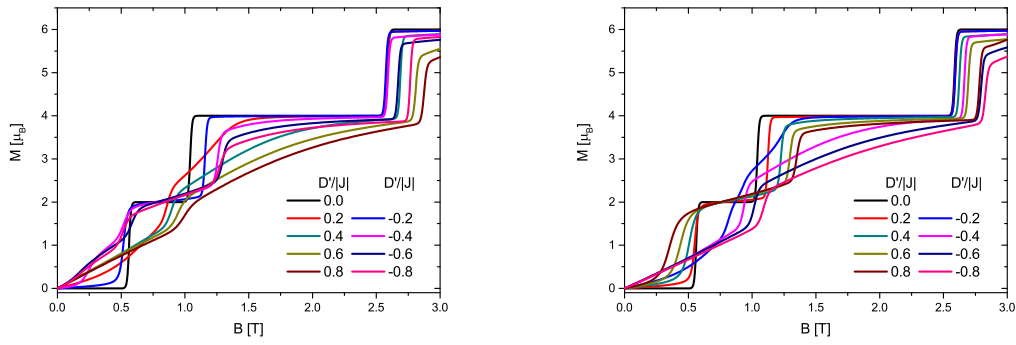


Abbildung 5.6.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, \vec{D}_r links und \vec{D}_\square rechts

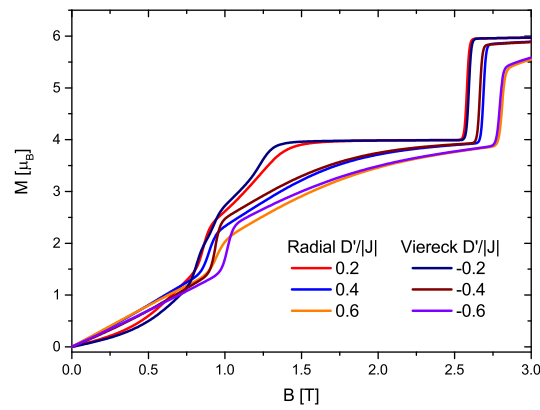


Abbildung 5.7.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K, Vergleich von \vec{D}_r und $-\vec{D}_\square$

5.3. Suszeptibilität

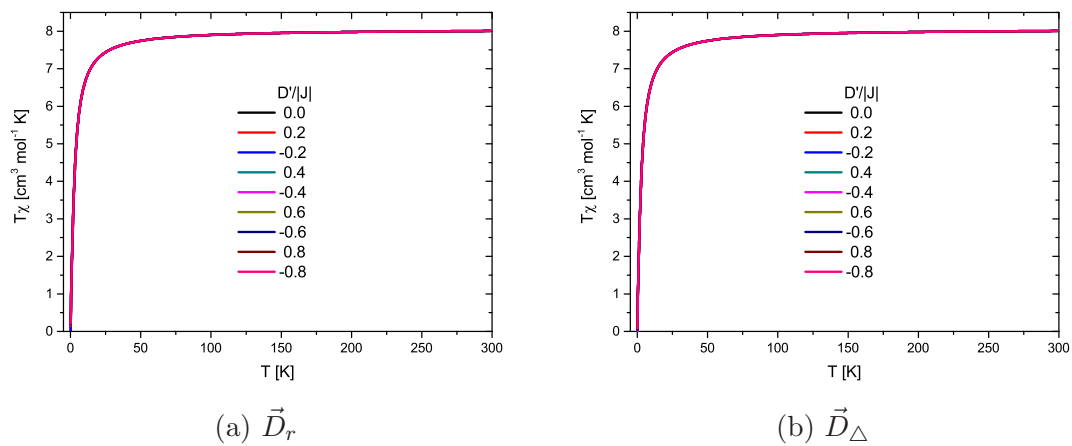
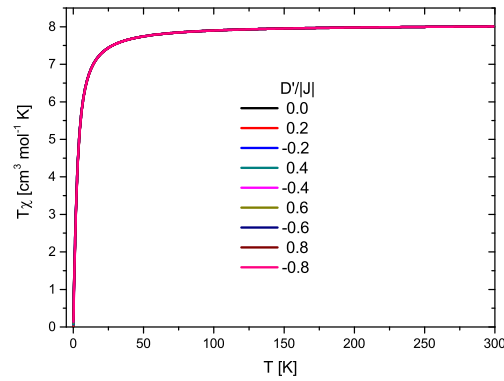
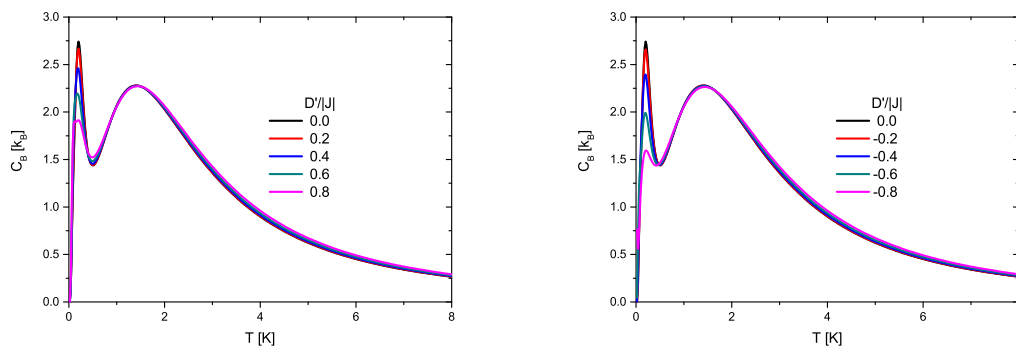


Abbildung 5.8.: Suszeptibilität bei $B = 0.1T$

Abbildung 5.9.: Suszeptibilität bei $B = 0.1T$

Die Suszeptibilität ist gegenüber einer Störung durch die DM-Wechselwirkung eine sehr robuste Größe. Abbildung 5.8 und 5.9 zeigen, dass unabhängig von Orientierung und Stärke keine Veränderung zu erkennen ist.

5.4. Wärmekapazität

Abbildung 5.10.: Wärmekapazität bei $B = 0.0 \text{ T}$ und \vec{D}_Δ

Auch in der Wärmekapazität sieht man für \vec{D}_Δ den geringsten Effekt. Bei $B = 0 \text{ T}$ (Abbildung 5.10) sieht man, dass das erste Maximum umso schwächer ausfällt, je stärker die DM-Wechselwirkung wird. Für stärker werdende DM-Wechselwirkung bei vorhandenem Magnetfeld, $B = 1 \text{ T}$ (Abbildung 5.11), wächst das erste Maximum, während das Minimum weniger stark ausgeprägt ist.

Sowohl mit Magnetfeld als auch ohne erkennt man, dass die Konfigurationen $\pm \vec{D}_r$

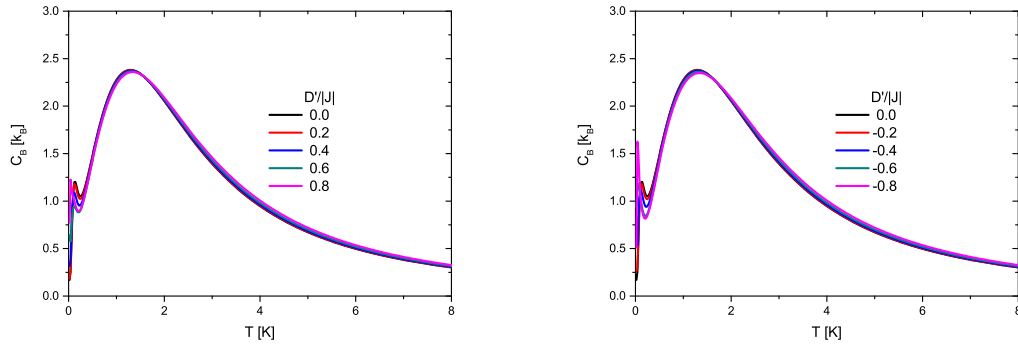


Abbildung 5.11.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und \vec{D}_Δ

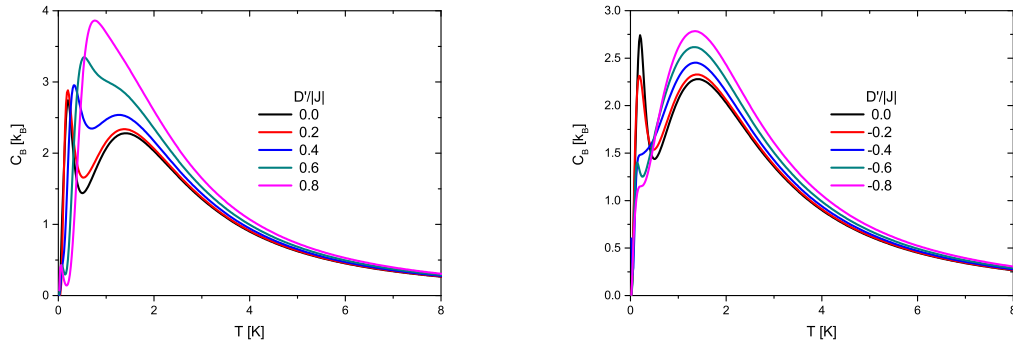


Abbildung 5.12.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und \vec{D}_r

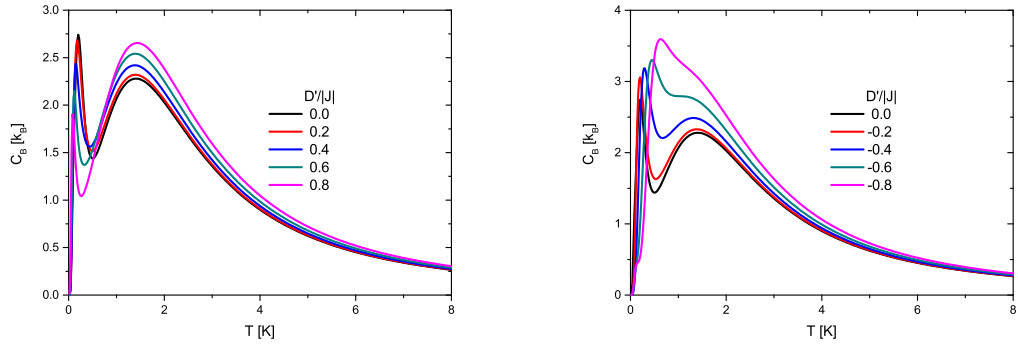


Abbildung 5.13.: Wärmekapazität bei $B = 0.0$ T und \vec{D}_\square

und $\mp \vec{D}_\square$ einen ähnlichen Verlauf besitzen, vergleiche Abbildung 5.12 bis 5.15. $-\vec{D}_r$ und \vec{D}_\square ohne Magnetfeld bewirken, dass das erste Maximum und Minimum nach unten, das zweite Maximum dafür nach oben verschoben werden. Die Form der Kurven jedoch bleibt erhalten. Anders ist dies bei \vec{D}_r und $-\vec{D}_\square$ ohne Magnetfeld. Dort

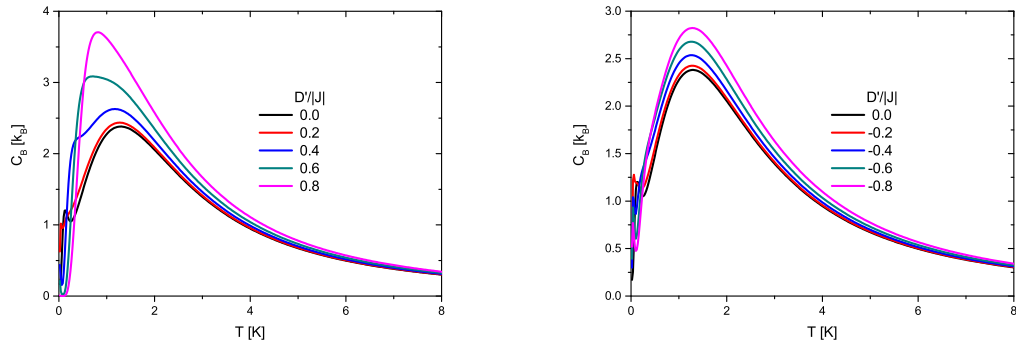


Abbildung 5.14.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und \vec{D}_r

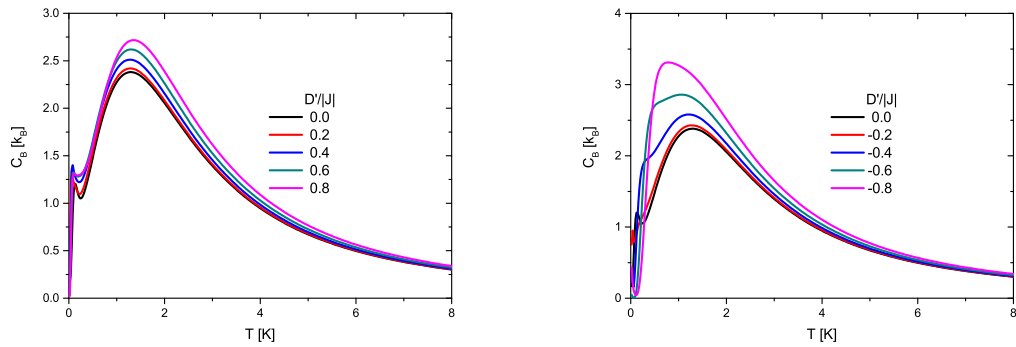


Abbildung 5.15.: Wärmekapazität bei $B = 1.0$ T und \vec{D}_\square

verschmelzen die beiden Maxima zu einem höheren Maximum, wenn man die Stärke der DM-Wechselwirkung erhöht. Wenn die beiden Maxima vollständig verschmolzen sind, entsteht dafür bei ca $T = 0.2$ K ein neues Maximum.

Auch mit einem Magnetfeld von 1 T bleibt der Verlauf der Kurven bei $-\vec{D}_r$ und \vec{D}_\square erhalten und das zweite Maximum wird nach oben verschoben. Das erste Maximum und Minimum wird für $-\vec{D}_r$ nach unten, für \vec{D}_\square nach oben verschoben. Betrachtet man \vec{D}_r und $-\vec{D}_\square$, so verschwindet das erste Maximum für ausreichend starke DM-Wechselwirkungen.

5.5. Magnetokalorik

In diesem Abschnitt wird ergründet, wie sich die magnetokalorischen Eigenschaften des Kuboktaeders verändern, um herauszufinden, ob sich Moleküle mit DM-

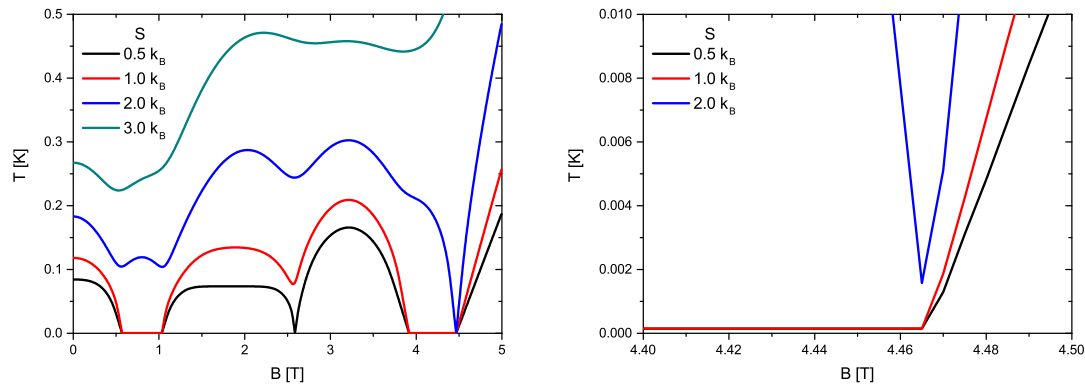


Abbildung 5.16.: Isentropen ohne DM-Wechselwirkung, links volle Übersicht, rechts letztes Minimum vergrößert

Wechselwirkung für diese Zwecke eignen. Zunächst aber wird gezeigt, wie sich das Kuboktaeder ohne DM-Wechselwirkung verhält. Die zu diesem Zweck gewählten Entropien sind $S = 0.5, 1.0, 2.0$ und $3.0 k_B$. Abbildung 5.16 zeigt links den gesamten Verlauf und rechts den Bereich um das letzte Minimum bei ca. $B = 4.5$ T. Man sieht, dass sowohl für $S = 0.5 k_B$ als auch für $S = 1.0 k_B$ im Bereich von ~ 0.5 T bis ~ 1.0 T und im Bereich von ~ 3.9 T bis ~ 4.5 T die erreichte Temperatur auf Null abfällt. In Abbildung 5.17 ist der Verlauf der Energieniveaus mit Hilfe der Energiedifferenzen analog zu Kapitel 4.6 dargestellt. Da auch für $S = 1.0 k_B$ die Temperatur auf Null abfällt, muss der Grundzustand in beiden Bereichen mindestens dreifach entartet sein, denn $k_B \ln(2) < 1.0 k_B < k_B \ln(3)$.

Im Spektrum sieht es so aus, dass bei ~ 4.5 T der Grundzustand von zwei Niveaus gleichzeitig geschnitten wird. Auch die Isentrope für $S = 2.0 k_B$ geht dort auf den ersten Blick gegen Null, was einer achtfachen Entartung der Grundzustands entsprechen würde. Bei näherer Betrachtung, rechte Graphik in Abbildung 5.16, allerdings sieht man, dass die Temperatur nur sehr klein wird. Schaut man sich die Energiedifferenzen direkt als Zahlen an, findet man, dass der Grundzustand in diesem Bereich dreifach entartet ist. Zusätzlich ist der erste angeregte Zustand fünffach entartet und das Gap schrumpft an der kleinsten Stelle auf $\Delta E = 0.0017 k_B$ K. Da der erste angeregte Zustand so nah am Grundzustand ist, sieht es so aus, als wäre

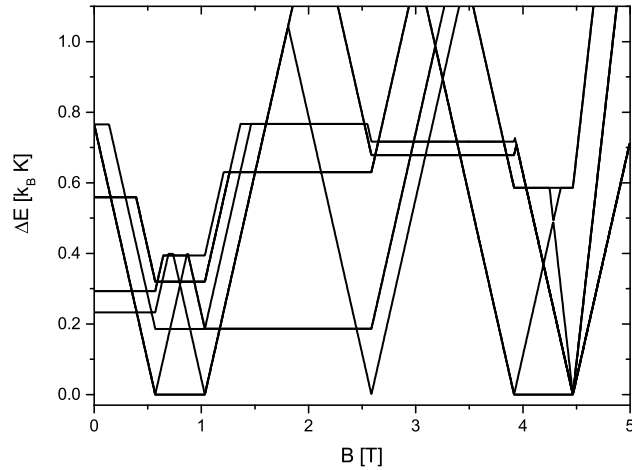


Abbildung 5.17.: Energiedifferenzen bei $D'/|J| = 0.0, i = 1, \dots$

der Grundzustand achtfach entartet.

Durch die starke Vergrößerung sieht man außerdem einen numerischen Effekt. Da zur Bestimmung der Isentropen die Entropie bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird und man numerisch nur mit endlichen Temperaturen rechnen kann, sieht man, dass die beiden anderen Kurven nicht ganz auf Null gehen, sondern nur den niedrigsten, vom Algorithmus zugelassenen, Wert erreichen.

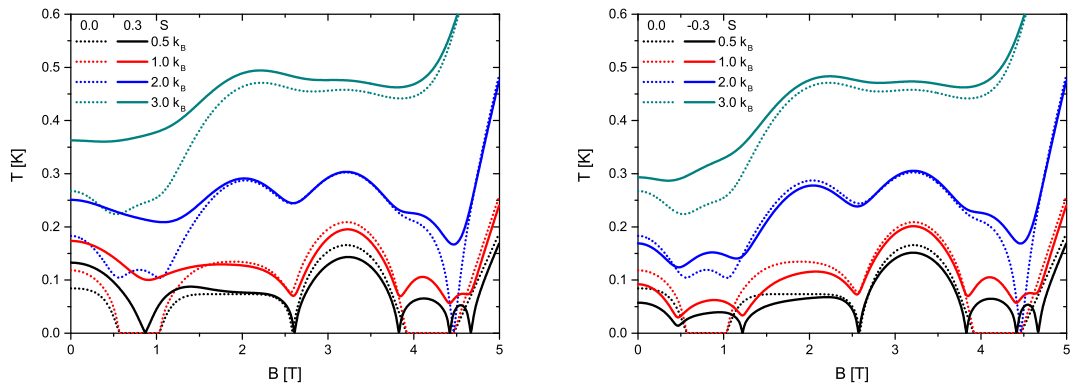


Abbildung 5.18.: Isentropen für verschiedene Entropien, $D'_r/|J| = 0.3$ links und $D'_r/|J| = -0.3$ rechts, die gepunktete Linie zeigt $D'/|J| = 0.0$

Nun schaut man, was passiert, wenn man das System mit DM-Wechselwirkung betrachtet. Abbildungen 5.18 bis 5.20 zeigen $D'/|J| = 0.3$ im Vergleich mit $D'/|J| = 0.0$ für verschiedene Entropien. Abbildung 5.19 zeigt deutlich, dass $D'_\Delta/|J| = 0.3$

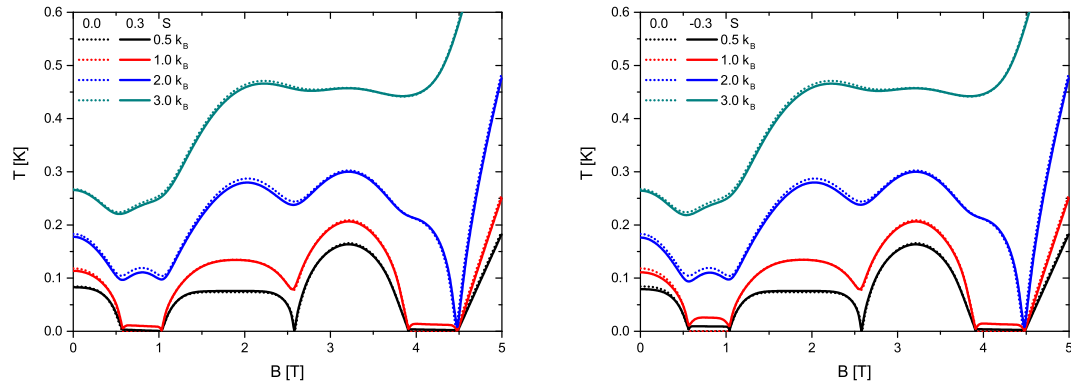


Abbildung 5.19.: Isentropen für verschiedene Entropien, $D'_\Delta/|J| = 0.3$ links und $D'_\Delta/|J| = -0.3$ rechts, die gepunktete Linie zeigt $D'/|J| = 0.0$

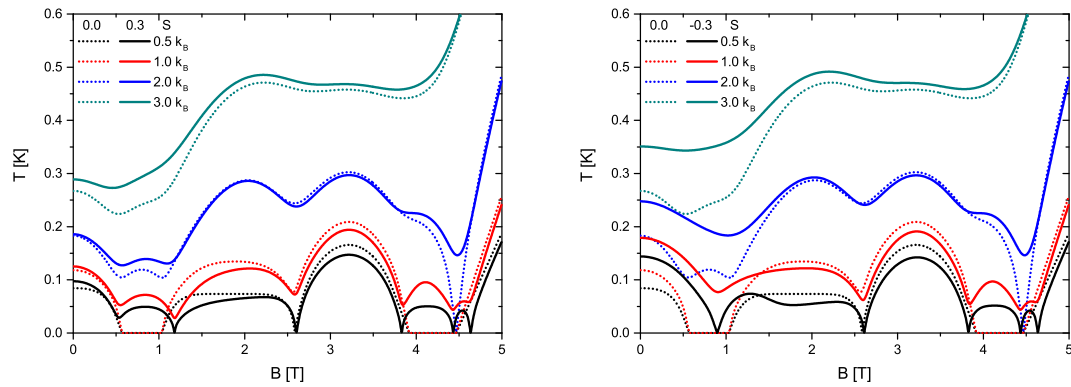


Abbildung 5.20.: Isentropen für verschiedene Entropien, $D'_\square/|J| = 0.3$ links und $D'_\square/|J| = -0.3$ rechts, die gepunktete Linie zeigt $D'/|J| = 0.0$

wenig Einfluss auf das System hat. Die Entartung des Grundzustandes wird aufgehoben und die Temperatur wird nur noch an den Levelcrossings für $S = 0.5 k_B$ gleich Null. Da die Zustandsdichte in den Bereichen weiter sehr hoch ist, bleibt die Temperatur sowohl für $S = 0.5 k_B$ als auch für $1.0 k_B$ nahe Null. Sonst unterscheiden sich die Kurven kaum von denen ohne DM-Wechselwirkung.

Etwas anderes beobachtet man bei Betrachtung der anderen beiden Orientierungen. Was $\pm\vec{D}_r$ und $\pm\vec{D}_\square$ alle gemeinsam haben ist, dass der Effekt der DM-Wechselwirkung für größere Magnetfelder schwächer wird. Die Ausnahme dabei bildet der Bereich von $B \approx 3.9$ T bis ~ 4.5 T, in dem die Entartung des Grundzustandes

aufgehoben wird und die Zustandsdichte kleiner wird, da die zu $S = 0.5 k_B$ und $1.0 k_B$ gehörigen Temperaturen deutlich über Null liegen. $+\vec{D}_r$ und $-\vec{D}_\square$ verschieben die Isentropen zu höheren Temperaturen. Wie bereits erwähnt, geschieht dies umso stärker, je niedriger das Magnetfeld ist. $-\vec{D}_r$ und $+\vec{D}_\square$ zeigen dieses Verhalten deutlich weniger stark ausgeprägt, insbesondere für $B = 0$ T, wo die Temperaturen nur leicht über denen für $D'/|J| = 0.0$ liegen. In allen vier Fällen liegen die Isentropen mit $S = 0.5 k_B$ und $1.0 k_B$ im Bereich von $B \approx 1$ T bis 3.9 T sogar unter denen für das Kuboktaeder ohne DM-Wechselwirkung.

5.5.1. Entropie $S = 0.5 k_B$

Nun betrachtet man für $S = 0.5 k_B$ verschiedene Stärken der DM-Wechselwirkung. Die Abbildungen 5.21 bis 5.28b zeigen dies für alle untersuchten Orientierungen.

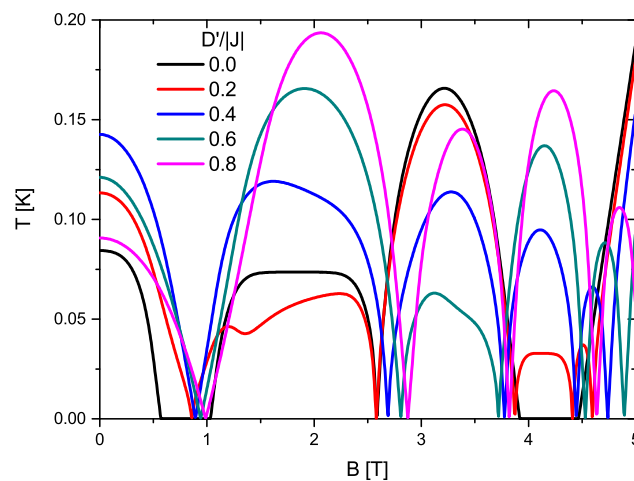


Abbildung 5.21.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und \vec{D}_r

Zeigen die DM-Vektoren radial nach außen (Abbildung 5.21), dann steigt für $B = 0$ T, bei wachsendem $D'/|J|$, die Temperatur, mit der die Isentropen starten.

Die Ausnahme bildet $D'/|J| = 0.8$. Dann liegt die Starttemperatur fast wieder am Ausgangspunkt $D'/|J| = 0.0$. Um zu verstehen, wodurch dieses Verhalten hervorgerufen wird, zeigen Abbildung 5.22 und 5.23 die Spektren mit Hilfe der Energiediffe-

renzen für $D'_r/|J| = 0.2, 0.4, 0.6$ und 0.8 . Man sieht, wie der Großteil der Energieniveaus zu höheren Energien verschoben wird und sich ein sehr großes Gap zwischen dem ersten angeregten Zustand und den darüberliegenden bildet. Da die Entropie mit der Zustandsdichte wächst, erwartet man, dass man eine höhere Temperatur benötigt, um ausreichend viele Zustände zu besetzen. Bis $D'_r/|J| = 0.6$ ist dies auch der Fall. Der Grund, warum für $D'_r/|J| = 0.8$ eine niedrigere Temperatur ausreicht, um $S = 0.5 k_B$ zu erreichen, ist das erste Gap. Der erste angeregte Zustand nähert sich immer weiter dem Grundzustand und diese beiden Niveaus reichen aus, um die Entropie auch bei kleinerer Temperatur zu erreichen.

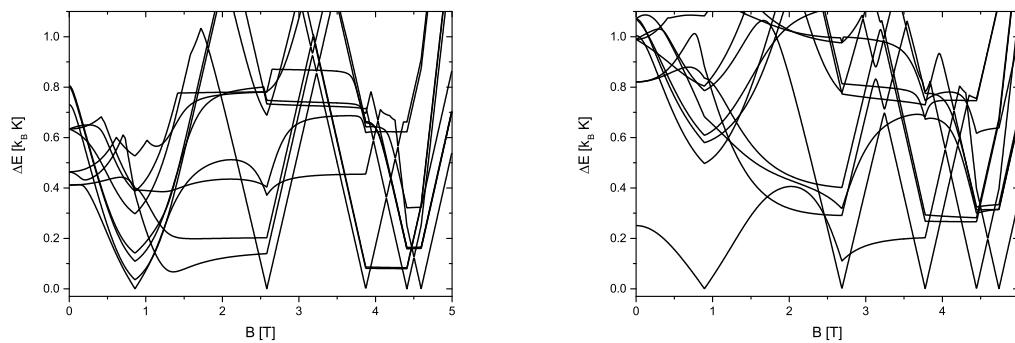


Abbildung 5.22.: Energiedifferenzen $D'_r/|J| = 0.2$ links, $D'_r/|J| = 0.4$, rechts

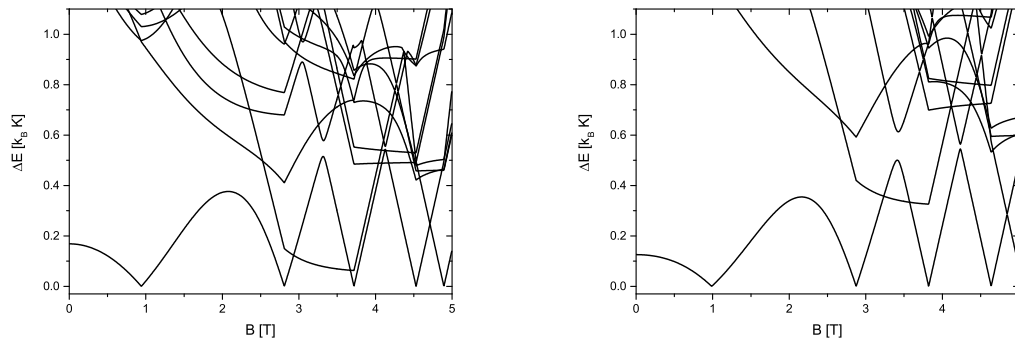


Abbildung 5.23.: Energiedifferenzen $D'_r/|J| = 0.6$ links, $D'_r/|J| = 0.8$, rechts

Die Minima werden genau wie die Stufen in der Magnetisierung unterschiedlich beeinflusst. Das vierte wird bei wachsender DM-Wechselwirkung zu kleineren Magnetfeldern verschoben, die anderen vier zu größeren. Für die Höhe der „Berge“

zwischen den Minima ist keine eindeutige Abhängigkeit von der Stärke der DM-Wechselwirkung zu erkennen. Der erste und dritte Berg wächst mit steigender Wechselwirkung, während der zweite kleiner wird, wobei auch hier $D'/|J| = 0.8$ die Ausnahme bildet.

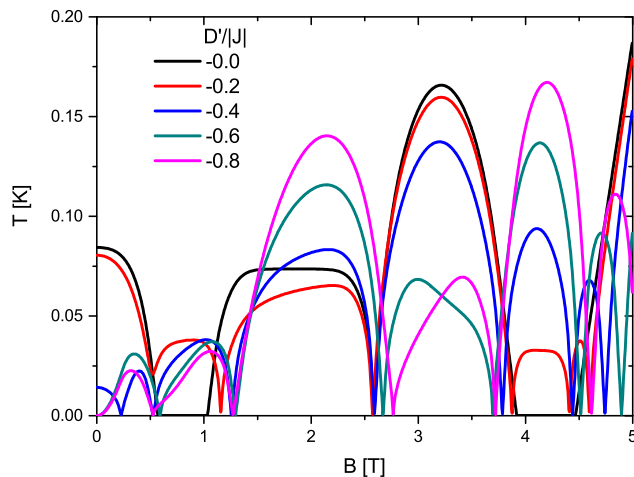


Abbildung 5.24.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und $-\vec{D}_r$.

Für den Fall, dass die DM-Vektoren radial nach innen zeigen (Abbildung 5.24), sieht man als erstes, dass die Starttemperatur für wachsendes $D'/|J|$ fällt, bis die Isentropen bei $T = 0$ K starten.

Weiterhin fällt auf, dass sich um 0.6 T, also dem Beginn der ersten Entartung des Grundzustandes bei $D'/|J| = 0.0$, ein weiteres Minimum bildet. Für $D'/|J| = -0.2$ sieht man, wie das Minimum anfängt, sich zu bilden. Wenn die DM-Wechselwirkung stärker wird, geht die Temperatur gegen Null.

Sowohl die restlichen Minima, als auch die Höhe der Berge weisen das gleiche Verhalten auf, wie bereits für $+\vec{D}_r$ gesehen, nur dass $D'/|J| = -0.8$ nicht vom restlichen Verhalten abweicht.

Dafür ist neu, dass es bei $D'/|J| = -0.4$ ein siebtes Minimum gibt. Zur Erinnerung, ein Minimum bei $S = 0.5 k_B$ tritt dann auf, wenn sich zwei Grundzustands-Energieniveaus treffen. Hat man nur den Heisenberg-Term, fällt durch die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld ein Zustand mit größerer M -Quantenzahl schneller, als der mit einer kleineren, wodurch sie sich irgendwann schneiden. Bei antiferromagneti-

scher Wechselwirkung zwischen den Spins hat das Kuboktaeder einen Grundzustand mit $M = 0$. Zwölf Spins mit $s = 1/2$ können aber maximal zu $M = \pm 6$ koppeln, d.h. es liegen nur Zustände mit sechs unterschiedlichen M -Quantenzahlen über dem Grundzustand und darum erwartet man auch maximal sechs Levelcrossings bzw. Minima. Um zu verstehen, weshalb es sieben Minima gibt, zeigt Abbildung 5.25a das Spektrum mit Hilfe von Energiedifferenzen wie schon in Abschnitt 4.6 beschrieben.

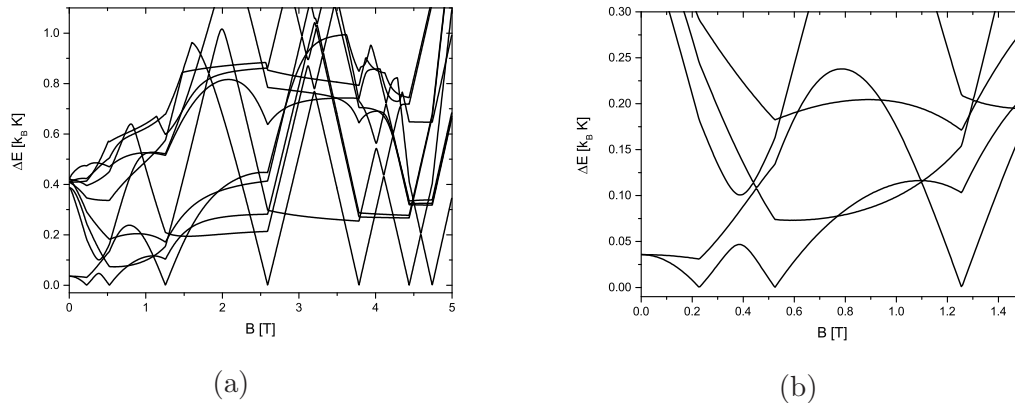


Abbildung 5.25.: Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ für $D'_r/|J| = -0.4$ und $i = 1, \dots$

Die letzten vier Levelcrossings verhalten sich annähernd Heisenbergartig und weisen keinerlei Besonderheiten auf. Der Grund für das siebte Minimum ist im Bereich bis 1.5 T zu finden. Abbildung 5.25b zeigt diesen Abschnitt noch einmal genauer. Man sieht, dass der erste angeregte Zustand entartet ist und das größere „ M “ das Levelcrossing verursacht. Auch wenn M keine gute Quantenzahl mehr ist und sich mit dem B-Feld ändert, eignet sich das Bild dennoch weiterhin gut, um den Verlauf zu verstehen. Nach dem ersten Levelcrossing wird es dann wieder interessant. Bei ca. 0.4 T ergibt sich zwischen dem ersten und dritten angeregtem Zustand ein sogenanntes avoided Levelcrossing, d.h. sie „stoßen“ sich ab. Damit wird der ursprüngliche Grundzustand wieder zum aktuellen Grundzustand.

Warum die zweite Entartung des bei $B = 0$ T ersten angeregten Zustands bei ~ 0.8 T seine Steigung umkehrt, ist aus dem Spektrum so nicht ersichtlich. Der Verlauf

könnte auf ein weiteres avoided Levelcrossing hindeuten. Sollte dies der Fall sein, müsste es mit einem Energieniveau sein, dass mindestens sieben Niveaus höher liegt. Deshalb ist diese Erklärung unwahrscheinlich.

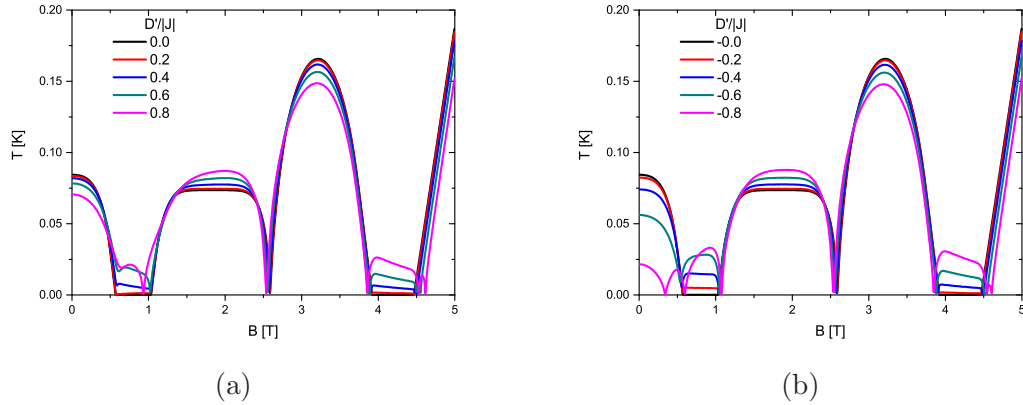


Abbildung 5.26.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und \vec{D}_Δ

Abbildung 5.26a zeigt die Isentropen bei $+\vec{D}_\Delta$. Die DM-Wechselwirkung hebt zwar die Grundzustandsentartung auf, der Rest der Kurven wird jedoch nur leicht verschoben. Die Starttemperatur und die Höhe des zweiten Berges sinkt, der erste Berg dagegen wird höher. Die Positionen der Minima verschieben sich so geringfügig, dass sie nahezu übereinander liegen und ein Trend nicht zu erkennen ist.

Für $-\vec{D}_\Delta$ (Abbildung 5.26b) hingegen sieht man den Einfluss deutlicher. Die Starttemperatur und die Höhe des zweiten Berges sinken stärker als für $+\vec{D}_\Delta$. Genauso steigt die Höhe des ersten Berges stärker. Die Minima weisen allerdings keinen nennenswerten Unterschied auf, nur der Verlauf für $D'/|J| = -0.8$ zeigt eine interessante Eigenschaft.

Auch hier ist wie schon bei $D'_r/|J| = -0.4$ ein zusätzliches, siebtes Minimum zu sehen, diesmal bei $D'_\Delta/|J| = -0.8$. Auch hier hilft es, wenn man das in Abbildung 5.27a dargestellte Spektrum betrachtet.

Im Spektrum gibt es einen interessanten Bereich, der näher zu untersuchen ist. Dieser Bereich ist am Anfang des Spektrums von 0 bis 1.3 T. In Abbildung 5.27b ist er vergrößert zu sehen. Auch hier kommt es bei ~ 0.5 T zu einem avoided Level-

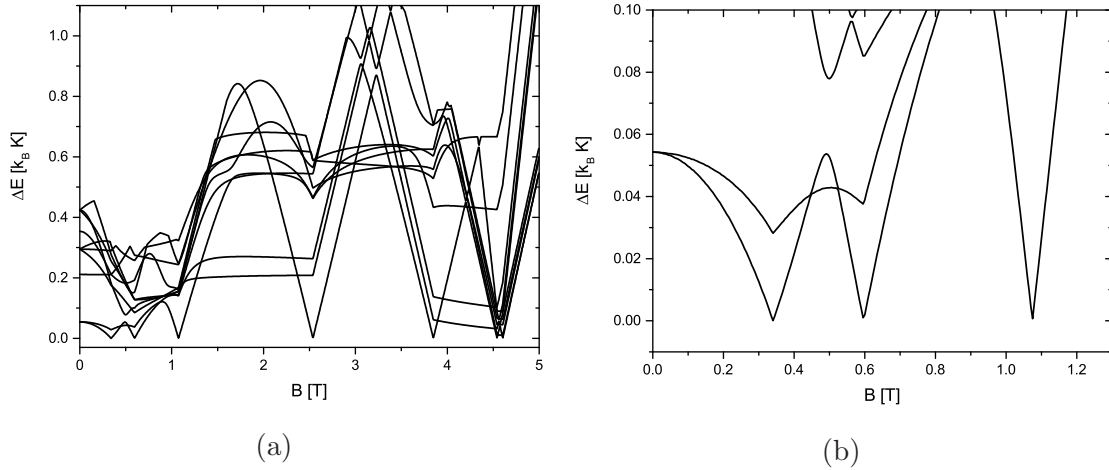


Abbildung 5.27.: Ausschnitt der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ für $D'_{\Delta}/|J| = -0.8$ und $i = 1, \dots$

crossing, diesmal mit dem direkt darüberliegendem Energieniveau.

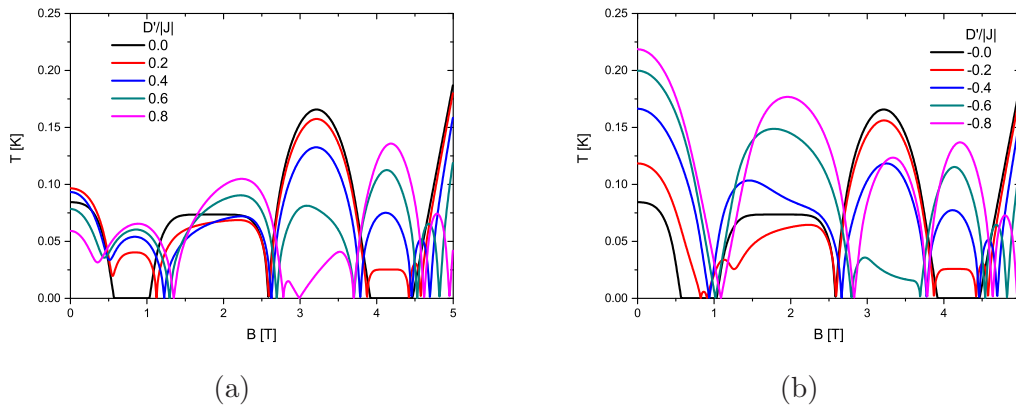


Abbildung 5.28.: Isentropen bei $S = 0.5 k_B$ und \vec{D}_{\square}

Nun wird die letzte Konfiguration betrachtet. Zeigen die DM-Vektoren in die Vierecke des Kuboktaeders (Abbildung 5.28a), fällt die Starttemperatur mit stärker werdender DM-Wechselwirkung. Wie bei \vec{D}_r werden die Minima zu höheren Magnetfeldern verschoben, nur das vierte zu kleineren. Ist $D'_{\square}/|J| = 0.8$ bildet sich bei $B \approx 3$ T ein weiteres Minimum. Die Höhen der verschiedenen Berge verschieben sich mit wachsender DM-Wechselwirkung gleichmäßig nach oben bzw. unten. Das auffälligste bei $-\vec{D}_{\square}$ ist, dass die Starttemperatur erstens im Gegensatz zu \vec{D}_{\square} steigt

und zweitens die deutlichste Abweichung aller Konfigurationen zeigt. Die Minima verschieben sich in der Richtung wie bei positivem D . Überraschenderweise bildet die kleinste DM-Wechselwirkung bei $B \approx 0.7$ T ein zusätzliches Minimum. Der zweite Berg weist wie \vec{D}_r die Besonderheit auf, dass die Kurve für $D'/|J| = -0.8$ zwischen denen von $D'/|J| = -0.2$ und $D'/|J| = -0.4$ liegt.

5.5.2. Entropie $S = 1.0 k_B$

In diesem Abschnitt wird untersucht, was passiert, wenn man einen höheren Wert von $S = 1.0 k_B$ annimmt.

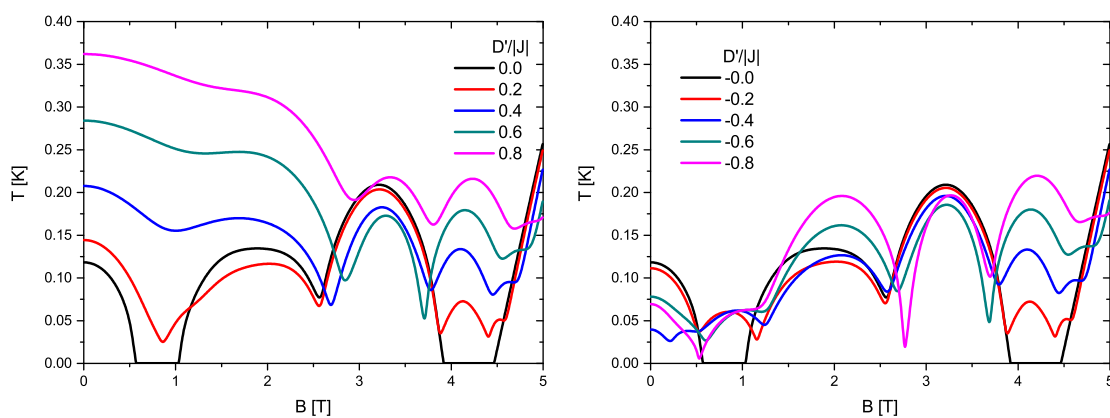


Abbildung 5.29.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und \vec{D}_r

Zeigen die DM-Vektoren radial nach innen oder außen (Abbildung 5.29), sieht man, dass der Verlauf für hohe Magnetfelder sehr ähnlich ist. Es ist deutlicher als für $S = 0.5 k_B$ zu sehen, dass die Entartung des Grundzustands aufgehoben wird. Die Isentropen verlaufen höher, je stärker die DM-Wechselwirkung wird.

Bei kleineren Magnetfeldern fällt am meisten auf, dass sich die Starttemperatur für $+\vec{D}_r$ und $-\vec{D}_r$ genau entgegengesetzt entwickelt. Für $+\vec{D}_r$ fällt die Starttemperatur mit steigendem $D'/|J|$, für $-\vec{D}_r$ steigt sie. Dabei ist die Verschiebung nach oben weitaus größer als die nach unten.

Die Levelcrossings führen weiterhin zu Minima, die aber aufgrund der höheren Entropie nicht mehr bei $T = 0$ K liegen. Auch das siebte Minimum bei $D'_r/|J| = -0.4$ ist

nur noch bei sehr genauem Hinschauen zu erahnen.

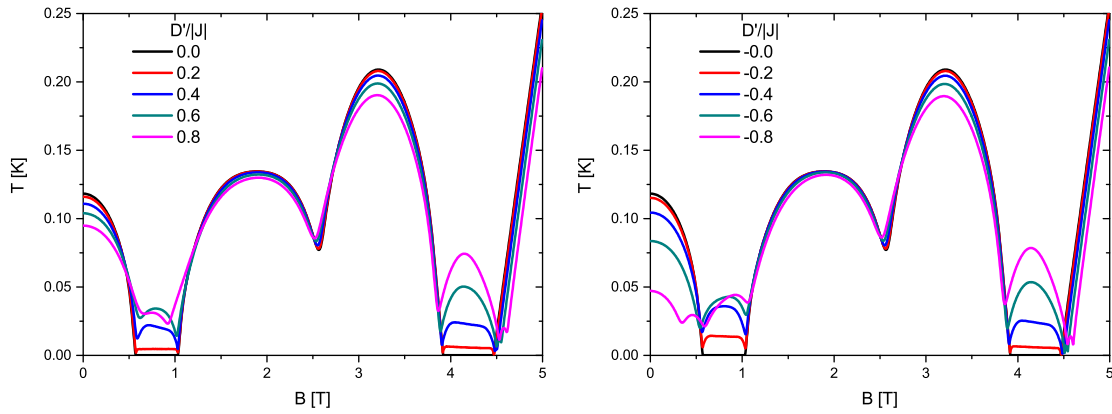


Abbildung 5.30.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und \vec{D}_Δ

Die größere Entropie ändert für $\pm\vec{D}_\Delta$ wenig, siehe Abbildung 5.30. Die Temperaturskala, auf der die Isentropen liegen, wird größer, aber der Einfluss der DM-Wechselwirkung auf das Verhalten ändert sich nicht.

Die Starttemperatur sinkt für steigendes $D'/|J|$. Wenn die DM-Vektoren aus den Dreiecken heraus zeigen, dann sinkt sie stärker, als wenn sie in die Dreiecke zeigen. Sogar das siebte Minimum bei $D'_\Delta/|J| = -0.8$ ist weiter gut zu erkennen.

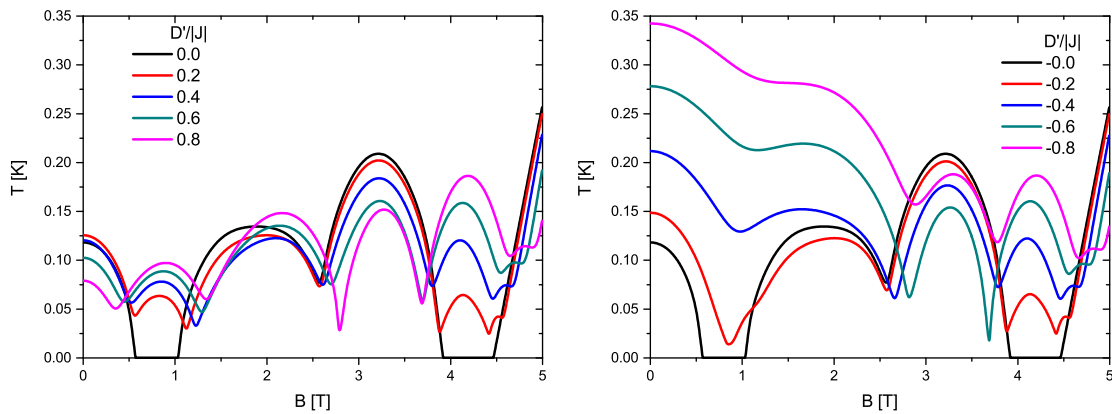


Abbildung 5.31.: Isentropen bei $S = 1.0 k_B$ und \vec{D}_\square

Auch wenn $\vec{D} = \vec{D}_\square$ ist, siehe Abbildung 5.31, ändert sich im Vergleich zu $S = 0.5 k_B$ wenig. Die Isentropen werden zu höheren Temperaturen verschoben und besonders für $-\vec{D}_\square$ werden die Kurven insgesamt etwas „glatter“, d.h. die Minima

bilden sich langsam zurück und sind nicht mehr so deutlich zu erkennen. Auch hier kann man für hohe Magnetfelder nicht zwischen $+\vec{D}_\square$ und $-\vec{D}_\square$ unterscheiden.

5.5.3. Entropie $S = 2.0 k_B$

Nun wird die Entropie noch einmal erhöht, diesmal auf $S = 2.0 k_B$.

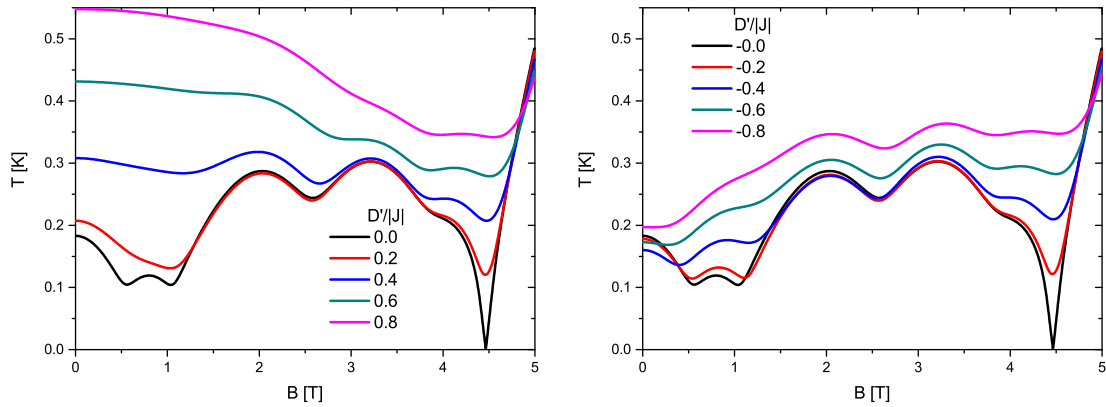


Abbildung 5.32.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und \vec{D}_r

Bei kleinen Magnetfeldern verhält sich $\pm\vec{D}_\square$ ähnlich wie bei $S = 1.0 k_B$ (Abbildung 5.32). Die Kurven werden insgesamt noch etwas glatter. Einzig das Minimum bei ~ 4.5 T zeigt sich auch hier stabil. Erst für hohe DM-Wechselwirkungen verschwindet es.

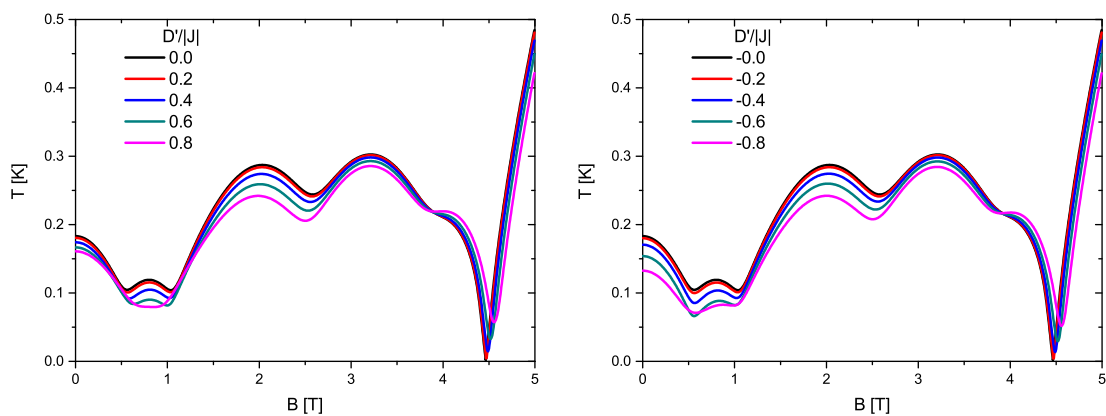


Abbildung 5.33.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und \vec{D}_Δ

Auffällig für $\pm\vec{D}_\Delta$ (Abbildung 5.33) ist, dass sich die Isentropen nur geringfügig von denen eines Systems ohne DM-Wechselwirkung unterscheiden. Sie liegen für kleine bis mittlere Magnetfelder unter denen für $D'/|J| = 0.0$, das Minimum bei $B \approx 4.5$ T liegt umso höher, je stärker die DM-Wechselwirkung wird.

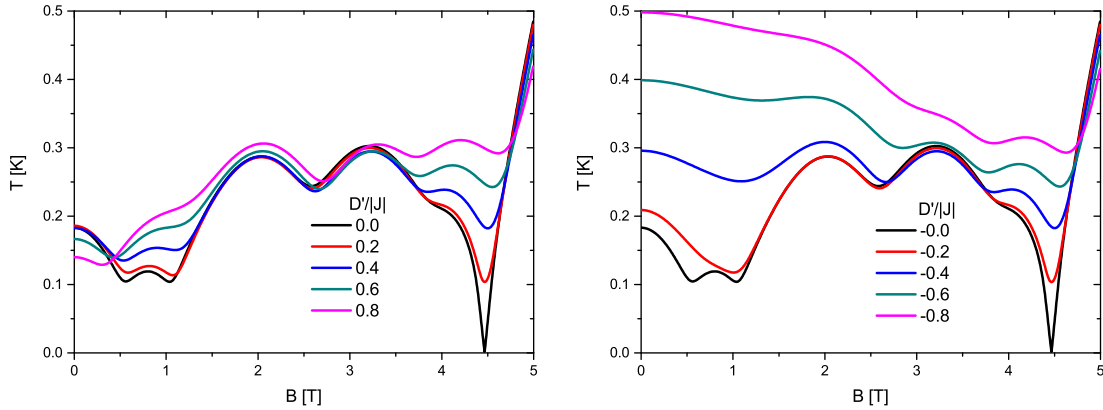


Abbildung 5.34.: Isentropen bei $S = 2.0 k_B$ und \vec{D}_\square

Auch für $\pm\vec{D}_\square$ (Abbildung 5.34) sieht man, wie schon bei allen anderen Konfiguration bei $S = 2.0 k_B$, dass das Minimum bei ~ 4.5 T sehr robust gegenüber der DM-Wechselwirkung ist. Die Starttemperatur entwickelt sich wieder entgegengesetzt. Sie sinkt mit steigendem $+\vec{D}_\square$, während sie für steigendes $-\vec{D}_\square$ fällt.

5.6. Energiedifferenzen

Abschließend wird für jede Konfiguration untersucht, wie sich das Spektrum mit steigender DM-Wechselwirkung entwickelt. In Kapitel 5.5 wurden bereits Teile des Spektrums näher betrachtet, um ungewöhnliches Verhalten zu erklären. Zur besseren Übersicht werden wieder nicht die Energieniveaus betrachtet, sondern die Differenz zwischen den Energieniveaus und dem jeweils dazugehörigen Grundzustand abhängig vom Magnetfeld, ebenso werden zu jeder Wechselwirkungsstärke nur die ersten vier Energiedifferenzen dargestellt.

Abbildung 5.35 zeigt die Energiedifferenzen für $+\vec{D}_r$. Bei kleiner DM-Wechselwirkung ($D'_r/|J| = 0.2$) bilden sich für $B = 0$ T über dem Grundzustand zwei dicht

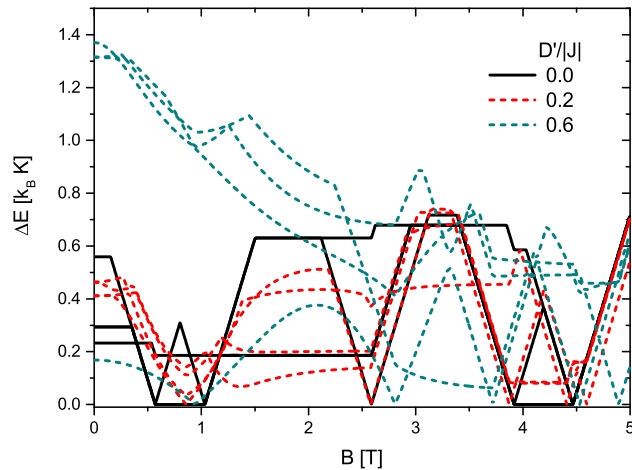


Abbildung 5.35.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $+\vec{D}_r$

beieinander liegende Zustände, die ihrerseits zweifach entartet sind bzw. so dicht zusammenliegen, dass sie sich auf dieser Skala nicht unterscheiden lassen. Erhöht sich die DM-Wechselwirkung auf $D_r'/|J| = 0.6$, sieht der zweite angeregte Zustand immer noch entartet aus. Dafür wächst das Gap zwischen dem ersten und zweiten angeregten Zustand auf das ca. Fünffache des ersten Gaps.

Desweiteren ist sowohl bei $B \approx 2.2$ T wie auch $B \approx 3.3$ T ein avoided Levelcrossing zu beobachten. Das interessante dabei ist, dass der Grundzustand und der erste angeregte Zustand sich dreimal kreuzen.

Was beide Wechselwirkungsstärken gemeinsam haben ist, dass sich bei hohen Magnetfeldern an der Struktur des Spektrums nicht viel ändert. Die Energieniveaus werden in der Höhe verschoben, wodurch sich auch die Levelcrossings ein wenig verschieben, aber die Struktur bleibt erhalten. Vermutlich wird bei großen Magnetfeldern der Zeemann-Term dominant und der Einfluss der DM-Wechselwirkung wird immer weniger sichtbar.

Dreht man nun die DM-Vektoren um, so ergibt sich ein anderes Bild. Für große Magnetfelder ändert sich, abgesehen von der Höhe der Kurven, wenig. Auch hier sind für $D_r'/|J| = -0.6$ zwei avoided Levelcrossings zu sehen. Das zweite ist nur um ca. 0.1 T nach links verschoben, verglichen mit $D_r'/|J| = 0.6$, während das erste schon bei $B \approx 0.7$ T auftritt. Zusätzlich dazu gibt es auch schon für $D_r'/|J| = -0.2$ ein avoided

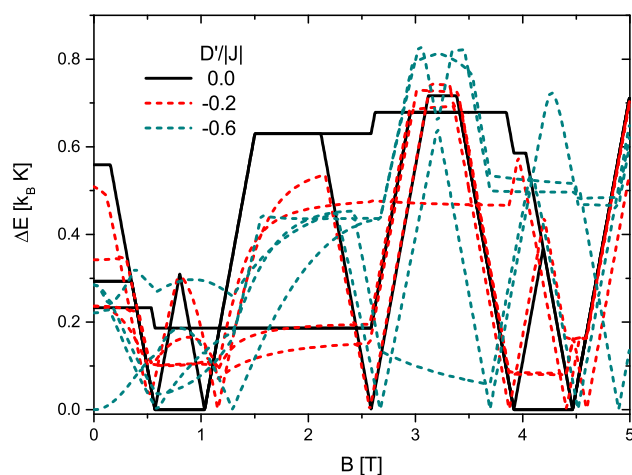


Abbildung 5.36.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $-\vec{D}_r$

Levelcrossing bei $B \approx 0.8$ T. Ohne Magnetfeld werden die Niveaus mit stärker werdender DM-Wechselwirkung immer näher an den Grundzustand verschoben. Eins sogar so weit, dass der Grundzustand entartet ist.

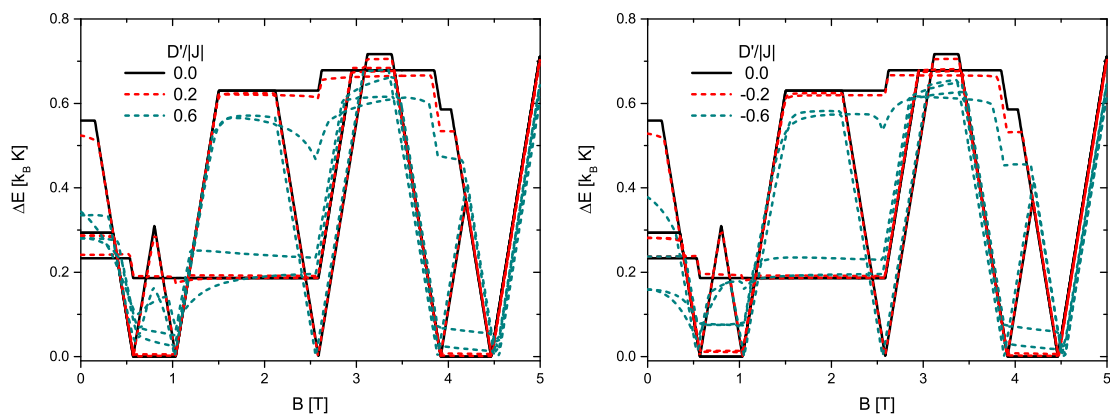


Abbildung 5.37.: Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$, $+\vec{D}_\Delta$ links
und $-\vec{D}_\Delta$ rechts

Bisher hat man an den betrachteten Observablen gesehen, dass für $\pm\vec{D}_\Delta$ die Kurven oft nicht stark von denen ohne DM-Wechselwirkung abgewichen sind. Abbildung 5.37 zeigt warum. Insbesondere für hohe Magnetfelder sieht man, dass der Verlauf der Energieniveaus sich kaum ändert. Die Entartung des Grundzustands wird für $D'_\Delta/|J| = \pm 0.2$ gerade noch erkennbar aufgehoben. Für $D'_\Delta/|J| = \pm 0.6$ wird sie

zwar deutlich sichtbar, aber trotzdem ohne großes Gap, aufgehoben. Desweiteren werden die Energieniveaus mit steigender DM-Wechselwirkung nach unten verschoben. Der interessante Teil, d.h. bis $B = 1.5$ T, wird deshalb im folgendem nocheinmal näher betrachtet.

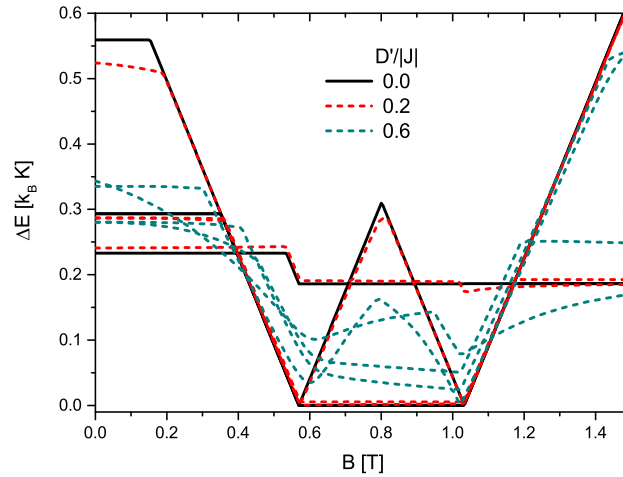


Abbildung 5.38.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $+\vec{D}_\Delta$

In Abbildung 5.38 sieht man, dass es für $D'_\Delta/|J| = 0.6$ bei ca. 0.6 T ein avoided Levelcrossing gibt. Der restliche Effekt der DM-Wechselwirkung lässt sich so beschreiben, dass die Energieniveaus oberhalb des Grundzustands immer näher „zusammenrücken“. Gut zu beobachten ist dies aber erst für höhere Wechselwirkungsstärken.

Auch für $D'_\Delta/|J| = -0.6$ (Abbildung 5.39) sieht man ein avoided Levelcrossing, diesmal allerdings schon bei $B \approx 0.55$ T. Ebenso wird der Effekt der DM-Wechselwirkung erst für größere $D'/|J|$ gut sichtbar. Ohne Magnetfeld fällt auf, dass der erste angeregte Zustand entartet ist und die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus gleichmäßiger werden.

Wie schon zuvor sieht man auch bei $+\vec{D}_\square$ (Abbildung 5.40), dass der Einfluss der DM-Wechselwirkung mit zunehmendem Magnetfeld geringer wird. Wenn $D'_\square/|J| = 0.6$ ist, sieht man bei $B = 0$, dass der erste und zweite angeregte Zustand entartet ist. Generell verkleinert sich der Abstand zwischen den Energieniveaus oberhalb des Grundzustands mit zunehmender Wechselwirkungsstärke.

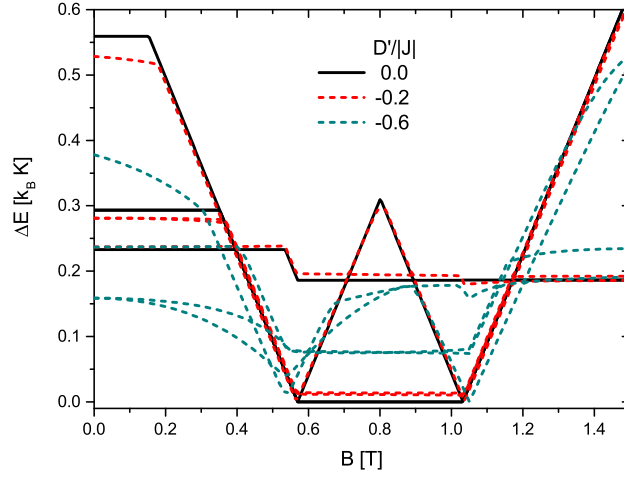


Abbildung 5.39.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $-\vec{D}_\Delta$

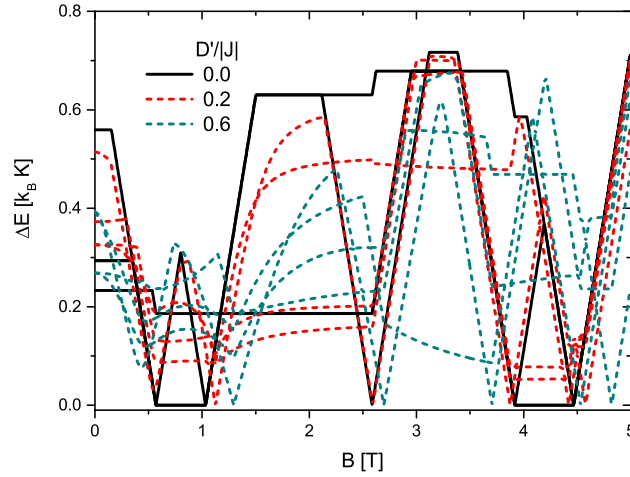


Abbildung 5.40.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $+\vec{D}_\square$

Ebenfalls für $D'_\square/|J| = 0.6$ beobachtet man bei ~ 4 T ein avoided Levelcrossing des ersten angeregten Zustands mit dem Grundzustand. Bei der schwächeren DM-Wechselwirkung von $D'_\square/|J| = 0.2$ verschiebt sich dieses zu $B \approx 0.6$ T.

$-\vec{D}_\square$ (Abbildung 5.41) zeigt wieder ein neues Verhalten. Nur das Verhalten bei hohen Magnetfeldern ist dem für $+\vec{D}_\square$ sehr ähnlich. Bei $B = 0$ T ist der zweite angeregte Zustand für $D'_\square/|J| = -0.6$ dreifach entartet und das Gap zum ersten angeregten Zustand ist dreimal so groß wie die erste Energielücke. Bei der schwächeren DM-Wechselwirkung hingegen nähern sich der erste und zweite angeregte Zustand

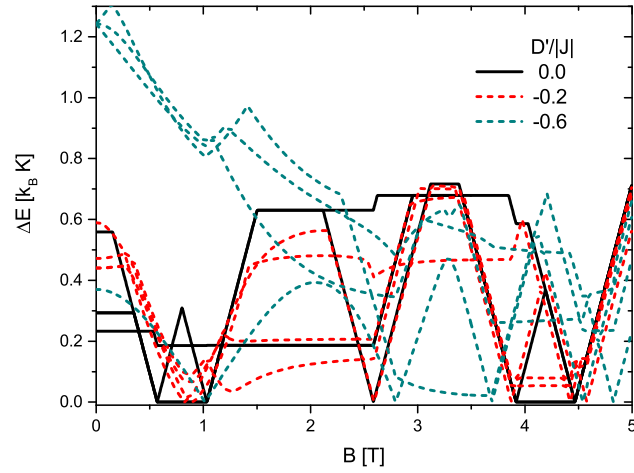


Abbildung 5.41.: Übersicht der Energiedifferenzen $\Delta E = E_i(B) - E_0(B)$ von $-\vec{D}_\square$

dem dritten an, der sich wiederum nur leicht nach oben verschiebt.

Man sieht für $D'_\square/|J| = -0.2$ die ersten vier angeregten Zustände von ~ 0.4 T bis ~ 0.9 T mit fast der gleichen Steigung fallen und damit das in Abschnitt 5.5.1 beobachtete zusätzliche Minimum erzeugen. Viel interessanter aber ist das Spektrum für $D'_\square/|J| = -0.6$, weil sich dort wie bei $D'_r/|J| = 0.6$ der Grundzustand und der erste angeregte Zustand dreimal kreuzen. Dieses Verhalten entsteht wieder durch die avoided Levelcrossings, diesmal bei $B \approx 2.1$ T und $B \approx 3.3$ T.

6. Ikosidodekaeder

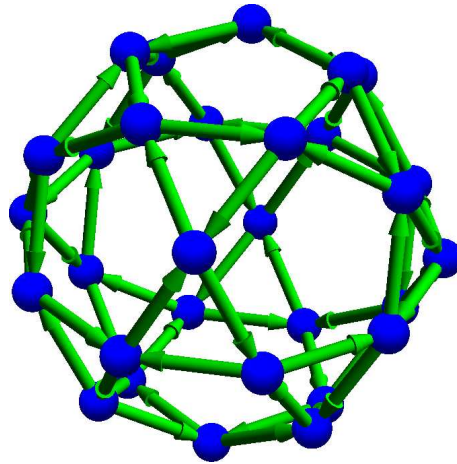


Abbildung 6.1.: Richtung der Nummerierung der geordneten Paare von Vertices des Ikosidodekaeders

6.1. Allgemeine Beschreibung

Das Ikosidodekaeder ist ein archimedischer Körper bestehend aus zwölf regelmäßigen Fünfecken und zwanzig gleichseitigen Dreiecken. Es bildet ein endliches Analogon zum zweidimensionalen Kagome-Gitter [50]. Es ist eines der größten bisher synthetisierten Moleküle, welches mit verschiedenen Liganden und Metallionen synthetisiert wurde [51, 52, 53, 54, 55, 56]. Diese Moleküle werden unter dem Begriff Keplerate zusammengefasst. Wie beim Kuboktaeder wurde bei tiefen Temperaturen kein Stufenmuster in der Magnetisierung gemessen [3]. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die DM-Wechselwirkung die Ursache dafür sein könnte.

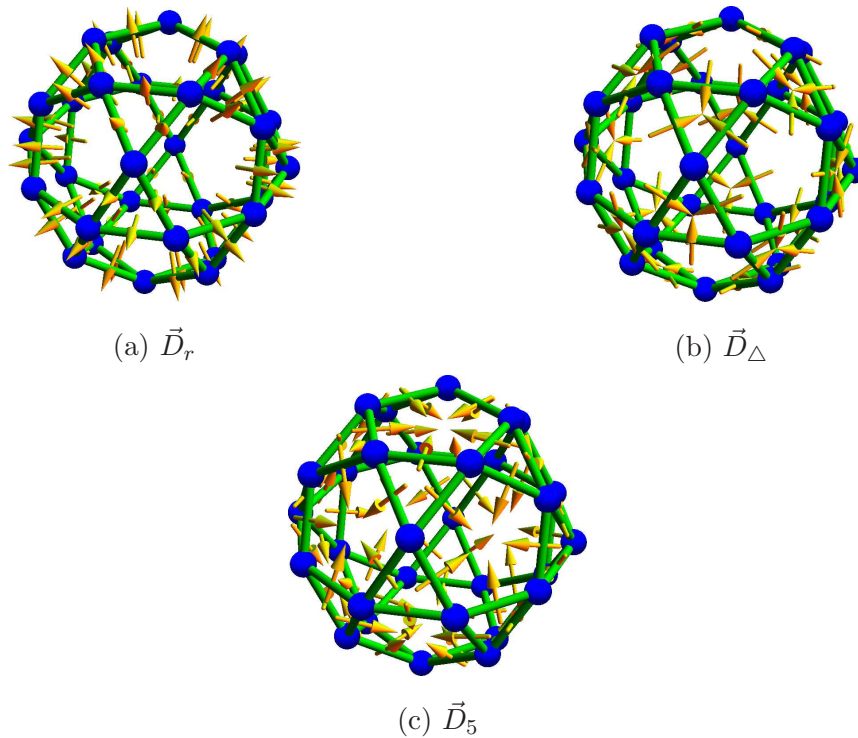


Abbildung 6.2.: Konfigurationen des Ikosidodekaeders:

DM-Vektoren zeigen radial nach außen (a), in die Mitte der Dreiecke (b) und in die Mitte der Fünfecke (c)

Als erstes muss wieder eine sinnvolle Numerierung der Vertizes gewählt werden. Sie wird so gewählt, dass sie innerhalb der Dreiecke im und innerhalb der Fünfecke gegen den Uhrzeigersinn verläuft, siehe Abbildung 6.1. Die hier angenommenen Konfigurationen sind in Abbildung 6.2 zu sehen. Dabei zeigen die DM-Vektoren radial nach außen oder in die Mitte der Dreiecke bzw. Fünfecke.

Es wird ein Ikosidodekaeder aus $s = 1/2$ Ionen betrachtet, die antiferromagnetisch mit $J = -1$ K wechselwirken. Die Dimension des Hilbertraums ist damit $2^{30} \approx 10^9$. Auf Grund der hohen Dimension des Systems können die Observablen des Systems nur durch FTLM zu berechnen werden. Quanten-Monte-Carlo scheidet als alternative Methode aus, da das System frustriert ist. Da trotz der Näherung der Rechenaufwand sehr hoch ist, wird nur eine Stärke der DM-Wechselwirkung von $D'/|J| = 0.2$ untersucht. Durch die Notwendigkeit, dass für jedes Magnetfeld eine komplett neue

Rechnung nötig ist, werden nur Magnetfelder von 0 bis 1 T untersucht, was ungefähr den ersten drei von fünfzehn Stufen in der Magnetisierung entspricht.

6.2. Abschätzung der Genauigkeit

Für die Berechnungen der Observablen ohne die DM-Wechselwirkung, d.h. mit S^z -Symmetrie, wurden für jeden Unterraum 10 zufällige Startvektoren genommen und 100 Lanczos-Schritte gemacht. Durch die Ausnutzung der Symmetrie und die Erfahrung mit der Methode [24, 23, 57] wird davon ausgegangen, dass eine ausreichende Genauigkeit erzielt wird.

Anders sieht es mit DM-Wechselwirkung aus. Wegen des deutlich erhöhten Rechenaufwandes, werden nur 75 Lanczos-Schritte ausgeführt und auch nur ein zufälliger Startvektor mit seinem zeitinvertierten Gegenstück zur Berechnung eines Magnetfelds benutzt. Wenn die Rechenzeit kein so stark einschränkender Faktor wäre, müsste man wie folgt vorgehen. Man erhöht die Zahl der Zufallsvektoren, bis man keine Veränderung in den Observablen mehr erkennen kann. Da dies für einen so großen Hilbertraum nicht möglich ist, werden in Abbildung 6.3 zwei verschiedene Startvektoren plus der jeweilige zeitinvertierte miteinander verglichen.

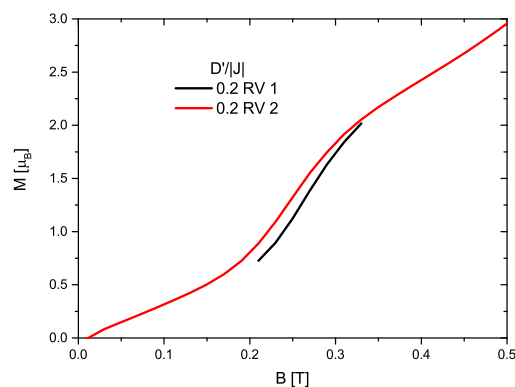


Abbildung 6.3.: Vergleich von zwei verschiedenen Startvektoren, Magnetisierung bei

$$T = 0.01 \text{ K und } \vec{D} = \vec{D}_r$$

Auch wenn die Abweichung zwischen den verschiedenen Startvektoren gut zu se-

hen ist, ist sie dennoch klein genug, damit der generelle Verlauf qualitativ korrekt abgebildet wird. Darum können die Kurven mit der DM-Wechselwirkung im folgenden nur das allgemeine Verhalten beschreiben, während die ohne DM-Wechselwirkung als quasi-exakt angenommen werden können.

6.3. Magnetisierung

Wie Abbildung 6.4 zeigt, sind die numerischen Schwankungen gut zu erkennen. Für \vec{D}_Δ und \vec{D}_5 sinkt im Bereich von ~ 0.2 bis 0.25 T die Magnetisierung, obwohl die Stärke des Magnetfelds wächst. Dies ist dadurch begründet, dass zur Näherung nur ein Vektor und sein zeitinvertiertes Gegenstück verwendet wurde und die Kurve somit nur durch zwei Vektoren approximiert wird und sich durch die numerische Ableitung ein zusätzlicher Fehler ergibt.

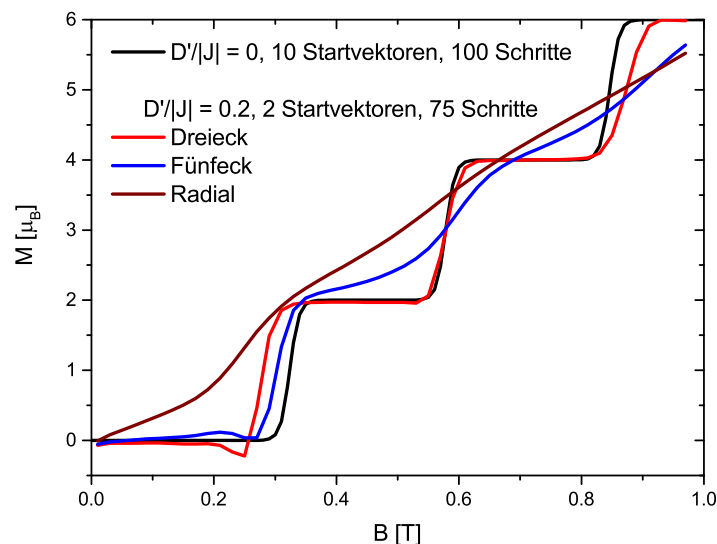


Abbildung 6.4.: Magnetisierung bei $T = 0.01$ K

Desweiteren unterscheiden sich die drei untersuchten Konfigurationen in ihrem Verhalten sehr deutlich. Bei \vec{D}_Δ ist eine Verschiebung der ersten und dritten Stufe zu beobachten. \vec{D}_5 bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der ersten Stufe, aber die beiden weiteren Stufen sind schon stärker ausgeschmied. Der interessanteste Effekt ist bei \vec{D}_r zu beobachten. Das Stufenmuster ist nahezu vollständig verschwunden,

und es lässt sich allenfalls noch die erste Stufe erahnen. Das ist umso erstaunlicher, wenn man sie mit den Kurven für das Kuboktaeder oder den Ringen vergleicht, da die Stärke der DM-Wechselwirkung nur $D'/|J| = 0.2$ ist. Der Grund dafür ist vermutlich die hohe Zustandsdichte nah am Grundzustand [58]. Damit liefert die DM-Wechselwirkung in einer von drei Konfigurationen eine mögliche Erklärung für das Verschwinden der Stufen in der Magnetisierung.

6.4. Weitere Observable

In diesem Abschnitt werden noch die Suszeptibilität und Wärmekapazität betrachtet, ohne das dadurch jedoch neue Erkenntnisse gewonnen werden können. Aufgrund der in Abschnitt 3.3.4 gemachten Untersuchung zur Genauigkeit der FTLM wird darauf verzichtet, die magnetokalorischen Eigenschaften des Ikosidodekaeders zu untersuchen, da die Zahl der benötigten Vektoren und der damit verbundene Rechenaufwand zur Zeit nicht realisierbar ist.

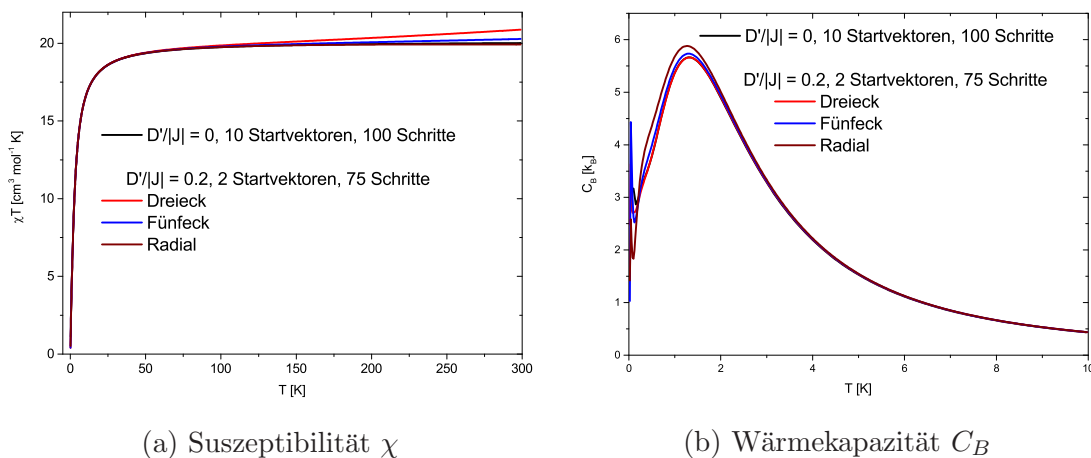


Abbildung 6.5.: $B = 0.1 \text{ T}$

Bis ca. 100 K sind die Kurven der Suszeptibilität, siehe Abbildung 6.5a, aller Konfigurationen deckungsgleich mit der ohne DM-Wechselwirkung. Bei höheren Temperaturen treten die aus Abschnitt 3.3.4 bekannten numerischen Instabilitäten auf. Die in Abbildung 6.5b gezeigten Verläufe der Wärmekapazität liegen so dicht beieinan-

der, dass nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob es sich um einen Effekt der DM-Wechselwirkung handelt oder ob die Abweichung durch die Näherung verursacht wird. Die Unterschiede sind jedoch so klein, dass sie durch eine Messung nur sehr schwer unterscheidbar sein würden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, welchen Einfluss die DM-Wechselwirkung auf die verschiedenen Observablen von magnetischen Molekülen hat. Dabei wurde festgestellt, dass jede Observable unterschiedlich stark auf die DM-Wechselwirkung reagiert. Bei keinem der untersuchten Moleküle konnte eine signifikante Änderung der Suszeptibilität beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass man ungewöhnliche Verläufe in der Suszeptibilität vermutlich nicht durch die DM-Wechselwirkung erklären kann, sondern nach anderen Ursachen suchen muss. Im Umkehrschluss bedeutet das auch, dass man durch Messung der Suszeptibilität (außer evtl. bei tiefen Temperaturen) nicht bestimmen kann, ob die DM-Wechselwirkung im System vorhanden ist. Auch die Wärmekapazität weist nur für sehr hohe $D'/|J|$ bei tiefen Temperaturen eine Veränderung auf, allerdings besteht diese in der Regel nur in einer Verschiebung der Kurven. In der Magnetisierung beobachtet man zwei mögliche Effekte. Die Stufen können ausgeschmiert oder verschoben werden. Dabei unterscheidet sich das Verhalten von Stufe zu Stufe, abhängig von Konfiguration und Molekül, wodurch sich keine allgemeinen Aussagen machen lassen. Das magnetokalorische Verhalten wird besonders dann sehr stark beeinflusst, wenn es im System ohne DM-Wechselwirkung viele Entartungen des oder nahe des Grundzustandes gibt.

Bei der Untersuchung der Spinringe hat man festgestellt, dass es trotz der antisymmetrischen Natur der Wechselwirkung Konfigurationen gibt, welche dasselbe Verhalten aufweisen. Der entscheidende Faktor dabei ist der Winkel der DM-Vektoren zum Magnetfeld. Desweiteren konnte man sehen, dass es einen großen Unterschied

zwischen gradzahligen und ungradzahligen Ringen gibt. Die ungradzahligen Ringe zeigen bereits bei $D'/|J| = 0.2$ eine sichtbare Veränderung, während für die gradzahlige erst bei $D'/|J| = 0.6$ ein Effekt zu beobachten ist. Dies ist vermutlich auf die höhere Zustandsdichte nahe am Grundzustand bei den ungradzahligen Ringen zurückzuführen. Zur magnetischen Kühlung empfehlen sich durch die Entartung des Grundzustands die ungradzahligen Ringe. Die gradzahligen Ringe könnten benutzt werden, wenn man das Magnetfeld nicht aus sondern ein schaltet und so die magnetische Kühlrate bei kleinen Feldern ausgenutzt wird.

Bei der Untersuchung des Kuboktaeders musste als erstes das Problem einer sinnvollen Numerierung, welches durch die antisymmetrische Natur der Wechselwirkung entsteht, gelöst werden. Der Einfluss der hier betrachteten Konfigurationen kann vorab nur schlecht eingeschätzt werden. Während \vec{D}_Δ nahezu keinen Unterschied macht, verhalten sich \vec{D}_r und $-\vec{D}_\square$ sehr ähnlich. Eine Erklärung für das Verschwinden der Stufen in der Magnetisierung kann aber keine der Konfigurationen geben. Bei der Untersuchung der magnetokalorischen Eigenschaften ist aufgefallen, dass es zu einem zusätzlichen Levelcrossing des Grundzustands kommen kann. Eigenschaften, die das Kuboktaeder zur Verwendung als Kühlmittel prädestinieren würden, konnten nicht gefunden werden.

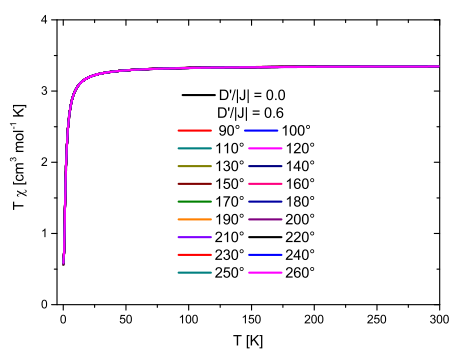
Das Problem, eine sinnvolle Numerierung zu finden, trat beim Ikosidodekaeder erneut auf. Zusätzlich dazu ist die Dimension des Hilbertraums mit $\approx 10^9$ so groß, dass die Observablen durch die FTLM genähert werden mussten. Auch wenn durch den immer noch hohen Rechenaufwand keine ausführliche Untersuchung möglich war, konnte doch eine Konfiguration gefunden werden, die das Fehlen der Stufen in der Magnetisierung erklären kann.

Es konnte erneut gezeigt werden, welche Möglichkeiten sich aus der FTLM ergeben. Zugleich wurde festgestellt, dass sich die magnetokalorischen Eigenschaften nur mit deutlich erhöhtem Aufwand bestimmen lassen. Außerdem hat die Untersuchung der Ringe und des Kuboktaeders gezeigt, dass es ein entscheidender Vorteil sein kann, das genaue Energiespektrum zu kennen, um ein unerwartetes Verhalten, wie z.B.

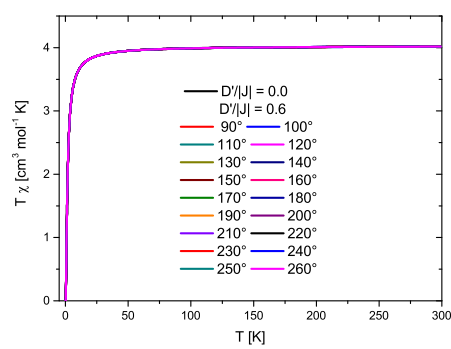
zusätzliche Minima der Isentropen durch avoided Levelcrossing, erklären zu können. Da jedes Jahr immer neue Strukturen synthetisiert werden, wird es immer wieder neue Moleküle, die interessante Eigenschaften aufweisen, geben. Auch eine systematische Untersuchung für Ionen mit $s \geq 1$ könnte mehr Einsicht in die DM-Wechselwirkung bringen. Im Experiment wird ein kristallites Pulver gemessen. Um dies besser abzubilden, könnte man noch eine sogenannte Pulvermittelung durchführen.

A. Graphiken

A.1. Ringe: Suszeptibilität

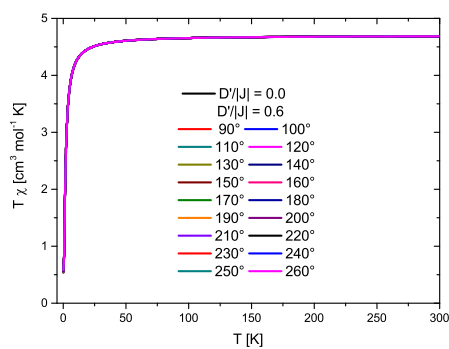


(a) $N = 5$

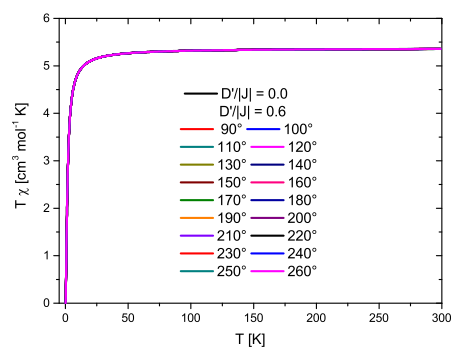


(b) $N = 6$

Abbildung A.1.: Suszeptibilität bei $B = 0.1$ T und $D'/|J| = 0.6$

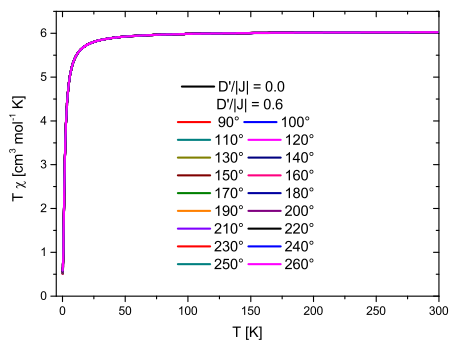


(a) $N = 7$

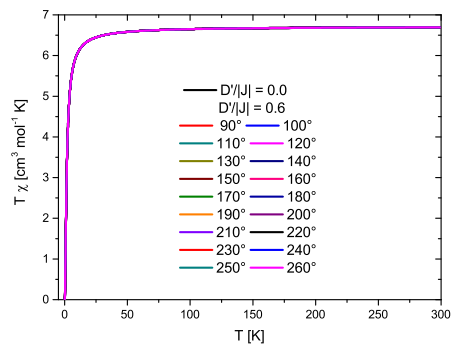


(b) $N = 8$

Abbildung A.2.: Suszeptibilität bei $B = 0.1$ T und $D'/|J| = 0.6$



(a) $N = 9$



(b) $N = 10$

Abbildung A.3.: Suszeptibilität bei $B = 0.1$ T und $D'/|J| = 0.6$

B. Dzyaloshinskii-Moriya-Vektoren

B.1. Kuboktaeder: \vec{D}_r

$$\vec{D}_{1,2} = \begin{pmatrix} 0.57735027 \\ 0 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{2,3} = \begin{pmatrix} 0 \\ -0.57735027 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{3,4} = \begin{pmatrix} -0.57735027 \\ 0 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{4,1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.57735027 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{2,5} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ -0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{5,1} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ 0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{3,6} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ -0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{6,2} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ -0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{4,7} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ 0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{7,3} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ -0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{1,8} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ 0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{8,4} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ 0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{5,10} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ -0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{10,6} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ -0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{6,11} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ -0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{11,7} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ -0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{7,12} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ 0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{12,8} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ 0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{8,9} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ 0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{9,5} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ 0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{10,9} = \begin{pmatrix} 0.57735027 \\ 0 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}$$

$$\vec{D}_{9,12} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.57735027 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{12,11} = \begin{pmatrix} -0.57735027 \\ 0 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}; \quad \vec{D}_{11,10} = \begin{pmatrix} 0 \\ -0.57735027 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}$$

B.2. Kuboktaeder: \vec{D}_Δ

$$D_{1,2} = \begin{pmatrix} 0.57735027 \\ 0 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}; \quad D_{2,3} = \begin{pmatrix} 0 \\ -0.57735027 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}; \quad D_{3,4} = \begin{pmatrix} -0.57735027 \\ 0 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}$$

$$D_{4,1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.57735027 \\ -0.81649658 \end{pmatrix}; \quad D_{2,5} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ 0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{5,1} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ -0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,6} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ 0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{6,2} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ 0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{4,7} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ -0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,3} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ 0.86602540 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{1,8} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ -0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{8,4} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ -0.28867513 \\ 0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$D_{5,10} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ 0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{10,6} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ 0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{6,11} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ 0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$D_{11,7} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ 0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{7,12} = \begin{pmatrix} 0.28867513 \\ -0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{12,8} = \begin{pmatrix} 0.86602540 \\ -0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}$$

$$D_{8,9} = \begin{pmatrix} -0.86602540 \\ -0.28867513 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{9,5} = \begin{pmatrix} -0.28867513 \\ -0.86602540 \\ -0.40824829 \end{pmatrix}; \quad D_{10,9} = \begin{pmatrix} 0.57735027 \\ 0 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}$$

$$D_{9,12} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.57735027 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}; \quad D_{12,11} = \begin{pmatrix} -0.57735027 \\ 0 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}; \quad D_{11,10} = \begin{pmatrix} 0 \\ -0.57735027 \\ 0.81649658 \end{pmatrix}$$

B.3. Kuboktaeder: \vec{D}_{\square}

$$D_{1,2} = \begin{pmatrix} -1.0000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{2,3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1.0000000 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{3,4} = \begin{pmatrix} 1.0000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{4,1} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1.0000000 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{2,5} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ -0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{5,1} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ 0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad \text{quad}$$

$$D_{3,6} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ 0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{6,2} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ 0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{4,7} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ 0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,3} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ -0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{1,8} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ -0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{8,4} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ -0.5000000 \\ -0.70710678 \end{pmatrix}$$

$$D_{5,10} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ -0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{10,6} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ 0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{6,11} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ 0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}$$

$$D_{11,7} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ -0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{7,12} = \begin{pmatrix} 0.5000000 \\ 0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{12,8} = \begin{pmatrix} -0.5000000 \\ -0.5000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}$$

$$D_{8,9} = \begin{pmatrix} 0.50000000 \\ -0.50000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{9,5} = \begin{pmatrix} -0.50000000 \\ 0.50000000 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}; \quad D_{10,9} = \begin{pmatrix} -1.00000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{9,12} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1.00000000 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{12,11} = \begin{pmatrix} 1.00000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{11,10} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1.00000000 \\ 0 \end{pmatrix}$$

B.4. Ikosidodekaeder: \vec{D}_r

$$D_{1,5} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ -0.95105652 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{15,1} = \begin{pmatrix} 0.30901699 \\ -0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{5,15} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ -0.85065081 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,1} = \begin{pmatrix} -0.30901699 \\ -0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{1,27} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ -0.95105652 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{27,18} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ -0.85065081 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,2} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ 0.95105652 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{2,16} = \begin{pmatrix} 0.30901699 \\ 0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{16,6} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0.85065081 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{2,19} = \begin{pmatrix} -0.30901699 \\ 0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{28,2} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ 0.95105652 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{19,28} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0.85065081 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,9} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ -0.52573111 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{17,3} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ -0.26286556 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{9,17} = \begin{pmatrix} 0.63819660 \\ -0.26286556 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,12} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ -0.42532540 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{27,3} = \begin{pmatrix} -0.052786405 \\ -0.68819096 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{12,27} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ -0.58778525 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{10,4} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0.52573111 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{4,17} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ 0.26286556 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{17,10} = \begin{pmatrix} 0.63819660 \\ 0.26286556 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{13,4} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ 0.42532540 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{4,28} = \begin{pmatrix} -0.052786405 \\ 0.68819096 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{28,13} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ 0.58778525 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,5} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ -0.58778525 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{5,29} = \begin{pmatrix} 0.052786405 \\ -0.68819096 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{29,7} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ -0.42532540 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,8} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ 0.58778525 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{30,6} = \begin{pmatrix} 0.052786405 \\ 0.68819096 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{8,30} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ 0.42532540 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,8} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{14,7} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ -0.16245985 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{8,14} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ 0.16245985 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{9,15} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ -0.68819096 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{22,9} = \begin{pmatrix} 0.86180340 \\ -0.42532540 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{15,22} = \begin{pmatrix} 0.80901699 \\ -0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{16,10} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ 0.68819096 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{10,23} = \begin{pmatrix} 0.86180340 \\ 0.42532540 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{23,16} = \begin{pmatrix} 0.80901699 \\ 0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{11,12} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ -0.16245985 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{13,11} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ 0.16245985 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{12,13} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{20,11} = \begin{pmatrix} -0.94721360 \\ -0.16245985 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{11,21} = \begin{pmatrix} -0.94721360 \\ 0.16245985 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{21,20} = \begin{pmatrix} -1.0000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{22,14} = \begin{pmatrix} 0.94721360 \\ -0.16245985 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{14,23} = \begin{pmatrix} 0.94721360 \\ 0.16245985 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{23,22} = \begin{pmatrix} 1.0000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,20} = \begin{pmatrix} -0.80901699 \\ -0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{25,18} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ -0.68819096 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{20,25} = \begin{pmatrix} -0.86180340 \\ -0.42532540 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{21,19} = \begin{pmatrix} -0.80901699 \\ 0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{19,26} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ 0.68819096 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{26,21} = \begin{pmatrix} -0.86180340 \\ 0.42532540 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{25,24} = \begin{pmatrix} -0.63819660 \\ -0.26286556 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{24,29} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ -0.26286556 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{29,25} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ -0.52573111 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{24,26} = \begin{pmatrix} -0.63819660 \\ 0.26286556 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{30,24} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ 0.26286556 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{26,30} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0.52573111 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

B.5. Ikosidodekaeder: \vec{D}_Δ

$$D_{1,5} = \begin{pmatrix} 0.85262373 \\ 0.17841104 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{15,1} = \begin{pmatrix} -0.057969263 \\ 0.17841104 \\ 0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{5,15} = \begin{pmatrix} -0.79465447 \\ -0.35682209 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,1} = \begin{pmatrix} 0.057969263 \\ 0.17841104 \\ -0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{1,27} = \begin{pmatrix} -0.85262373 \\ 0.17841104 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{27,18} = \begin{pmatrix} 0.79465447 \\ -0.35682209 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,2} = \begin{pmatrix} 0.85262373 \\ -0.17841104 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{2,16} = \begin{pmatrix} -0.057969263 \\ -0.17841104 \\ 0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{16,6} = \begin{pmatrix} -0.79465447 \\ 0.35682209 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{2,19} = \begin{pmatrix} 0.057969263 \\ -0.17841104 \\ -0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{28,2} = \begin{pmatrix} -0.85262373 \\ -0.17841104 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{19,28} = \begin{pmatrix} 0.79465447 \\ 0.35682209 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,9} = \begin{pmatrix} 0.18759247 \\ 0.93417236 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{17,3} = \begin{pmatrix} 0.64288897 \\ -0.46708618 \\ 0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{9,17} = \begin{pmatrix} -0.83048145 \\ -0.46708618 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,12} = \begin{pmatrix} -0.24556174 \\ -0.75576131 \\ 0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{27,3} = \begin{pmatrix} -0.70085824 \\ 0.64549722 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{12,27} = \begin{pmatrix} 0.94641997 \\ 0.11026409 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{10,4} = \begin{pmatrix} 0.18759247 \\ -0.93417236 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{4,17} = \begin{pmatrix} 0.64288897 \\ 0.46708618 \\ 0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{17,10} = \begin{pmatrix} -0.83048145 \\ 0.46708618 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{13,4} = \begin{pmatrix} -0.24556174 \\ 0.75576131 \\ 0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{4,28} = \begin{pmatrix} -0.70085824 \\ -0.64549722 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{28,13} = \begin{pmatrix} 0.94641997 \\ -0.11026409 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,5} = \begin{pmatrix} -0.94641997 \\ 0.11026409 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{5,29} = \begin{pmatrix} 0.70085824 \\ 0.64549722 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{29,7} = \begin{pmatrix} 0.24556174 \\ -0.75576131 \\ -0.60706200 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,8} = \begin{pmatrix} -0.94641997 \\ -0.11026409 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{30,6} = \begin{pmatrix} 0.70085824 \\ -0.64549722 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{8,30} = \begin{pmatrix} 0.24556174 \\ 0.75576131 \\ -0.60706200 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,8} = \begin{pmatrix} 0.79465447 \\ 0 \\ -0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{14,7} = \begin{pmatrix} -0.39732724 \\ 0.86602540 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{8,14} = \begin{pmatrix} -0.39732724 \\ -0.86602540 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{9,15} = \begin{pmatrix} 0.58491971 \\ 0.64549722 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{22,9} = \begin{pmatrix} -0.43315421 \\ -0.75576131 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{15,22} = \begin{pmatrix} -0.15176550 \\ 0.11026409 \\ -0.98224695 \end{pmatrix}$$

$$D_{16,10} = \begin{pmatrix} 0.58491971 \\ -0.64549722 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{10,23} = \begin{pmatrix} -0.43315421 \\ 0.75576131 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{23,16} = \begin{pmatrix} -0.15176550 \\ -0.11026409 \\ -0.98224695 \end{pmatrix}$$

$$D_{11,12} = \begin{pmatrix} 0.39732724 \\ 0.86602540 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{13,11} = \begin{pmatrix} 0.39732724 \\ -0.86602540 \\ -0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{12,13} = \begin{pmatrix} -0.79465447 \\ 0 \\ 0.60706200 \end{pmatrix}$$

$$D_{20,11} = \begin{pmatrix} -0.093796237 \\ 0.86602540 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{11,21} = \begin{pmatrix} -0.093796237 \\ -0.86602540 \\ 0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{21,20} = \begin{pmatrix} 0.18759247 \\ 0 \\ -0.98224695 \end{pmatrix}$$

$$D_{22,14} = \begin{pmatrix} 0.093796237 \\ 0.86602540 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{14,23} = \begin{pmatrix} 0.093796237 \\ -0.86602540 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{23,22} = \begin{pmatrix} -0.18759247 \\ 0 \\ 0.98224695 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,20} = \begin{pmatrix} 0.15176550 \\ 0.11026409 \\ 0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{25,18} = \begin{pmatrix} -0.58491971 \\ 0.64549722 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{20,25} = \begin{pmatrix} 0.43315421 \\ -0.75576131 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{21,19} = \begin{pmatrix} 0.15176550 \\ -0.11026409 \\ 0.98224695 \end{pmatrix}; \quad D_{19,26} = \begin{pmatrix} -0.58491971 \\ -0.64549722 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}; \quad D_{26,21} = \begin{pmatrix} 0.43315421 \\ 0.75576131 \\ -0.49112347 \end{pmatrix}$$

$$D_{25,24} = \begin{pmatrix} 0.83048145 \\ -0.46708618 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{24,29} = \begin{pmatrix} -0.64288897 \\ -0.46708618 \\ -0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{29,25} = \begin{pmatrix} -0.18759247 \\ 0.93417236 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}$$

$$D_{24,26} = \begin{pmatrix} 0.83048145 \\ 0.46708618 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}; \quad D_{30,24} = \begin{pmatrix} -0.64288897 \\ 0.46708618 \\ -0.60706200 \end{pmatrix}; \quad D_{26,30} = \begin{pmatrix} -0.18759247 \\ -0.93417236 \\ 0.30353100 \end{pmatrix}$$

B.6. Ikosidodekaeder: \vec{D}_5

$$D_{1,5} = \begin{pmatrix} -0.86180340 \\ 0.42532540 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{15,1} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ 0.42532540 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{5,15} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0.85065081 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,1} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ 0.42532540 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{1,27} = \begin{pmatrix} 0.86180340 \\ 0.42532540 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{27,18} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0.85065081 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,2} = \begin{pmatrix} -0.86180340 \\ -0.42532540 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{2,16} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ -0.42532540 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{16,6} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ -0.85065081 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{2,19} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ -0.42532540 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{28,2} = \begin{pmatrix} 0.86180340 \\ -0.42532540 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{19,28} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ -0.85065081 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,9} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ -0.52573111 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{17,3} = \begin{pmatrix} -0.80901699 \\ 0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{9,17} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ 0.58778525 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{3,12} = \begin{pmatrix} 0.30901699 \\ 0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{27,3} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ -0.16245985 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{12,27} = \begin{pmatrix} -0.63819660 \\ 0.26286556 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{10,4} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0.52573111 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{4,17} = \begin{pmatrix} -0.80901699 \\ -0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{17,10} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ -0.58778525 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{13,4} = \begin{pmatrix} 0.30901699 \\ -0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{4,28} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ 0.16245985 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{28,13} = \begin{pmatrix} -0.63819660 \\ -0.26286556 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,5} = \begin{pmatrix} 0.63819660 \\ 0.26286556 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{5,29} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ -0.16245985 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{29,7} = \begin{pmatrix} -0.30901699 \\ 0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{6,8} = \begin{pmatrix} 0.63819660 \\ -0.26286556 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{30,6} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ 0.16245985 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{8,30} = \begin{pmatrix} -0.30901699 \\ -0.95105652 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{7,8} = \begin{pmatrix} -1.00000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{14,7} = \begin{pmatrix} -0.052786405 \\ -0.68819096 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{8,14} = \begin{pmatrix} -0.052786405 \\ 0.68819096 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{9,15} = \begin{pmatrix} -0.94721360 \\ -0.16245985 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{22,9} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ 0.95105652 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{15,22} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ 0.26286556 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{16,10} = \begin{pmatrix} -0.94721360 \\ 0.16245985 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{10,23} = \begin{pmatrix} -0.13819660 \\ -0.95105652 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{23,16} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ -0.26286556 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{11,12} = \begin{pmatrix} 0.052786405 \\ -0.68819096 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{13,11} = \begin{pmatrix} 0.052786405 \\ 0.68819096 \\ 0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{12,13} = \begin{pmatrix} 1.0000000 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_{20,11} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ -0.68819096 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{11,21} = \begin{pmatrix} 0.67082039 \\ 0.68819096 \\ -0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{21,20} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0 \\ 0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{22,14} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ -0.68819096 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{14,23} = \begin{pmatrix} -0.67082039 \\ 0.68819096 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{23,22} = \begin{pmatrix} -0.44721360 \\ 0 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}$$

$$D_{18,20} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ 0.26286556 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{25,18} = \begin{pmatrix} 0.94721360 \\ -0.16245985 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{20,25} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ 0.95105652 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{21,19} = \begin{pmatrix} 0.36180340 \\ -0.26286556 \\ -0.89442719 \end{pmatrix}; \quad D_{19,26} = \begin{pmatrix} 0.94721360 \\ 0.16245985 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}; \quad D_{26,21} = \begin{pmatrix} 0.13819660 \\ -0.95105652 \\ 0.27639320 \end{pmatrix}$$

$$D_{25,24} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ 0.58778525 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{24,29} = \begin{pmatrix} 0.80901699 \\ 0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{29,25} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ -0.52573111 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

$$D_{24,26} = \begin{pmatrix} -0.36180340 \\ -0.58778525 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}; \quad D_{30,24} = \begin{pmatrix} 0.80901699 \\ -0.58778525 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad D_{26,30} = \begin{pmatrix} 0.44721360 \\ 0.52573111 \\ -0.72360680 \end{pmatrix}$$

Literaturverzeichnis

- [1] T. Lis, "Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 36, pp. 2042–2046, Sep 1980.
- [2] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson, "High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 5, pp. 1804–1816, 1993.
- [3] J. Schnack, A. M. Todea, A. Müller, H. Nojiri, S. Yeninas, Y. Furukawa, R. Prozorov, and M. Luban, "Exchange randomness and spin dynamics in the frustrated magnetic Keplerate $\{\text{W}_7\text{V}_3\}$," *ArXiv e-prints*, Apr. 2013.
- [4] J. Schnack, "Influence of intermolecular interactions on magnetic observables," *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 054421, Feb 2016.
- [5] W. Heisenberg, "Zur theorie des ferromagnetismus," *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, no. 9-10, pp. 619–636, 1928.
- [6] T. Moriya, "Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism," *Physical Review*, vol. 120, no. 1, pp. 91–98, 1960.
- [7] I. Dzyaloshinsky, "A thermodynamic theory of "weak"ferromagnetism of antiferromagnetics," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 4, no. 4, pp. 241–255, 1958.

- [8] R. Schnalle and J. Schnack, “Calculating the energy spectra of magnetic molecules: application of real- and spin-space symmetries,” *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 403–452, 2010.
- [9] C. Heesing, “Untersuchung des magnetokalorischen Effekts mit Hilfe der finite-temperature- Lanczos-method,” Master’s thesis, Dec. 2012.
- [10] E. Warburg, “Magnetische untersuchungen,” *Annalen der Physik*, vol. 249, no. 5, pp. 141–164, 1881.
- [11] A. Smith, “Who discovered the magnetocaloric effect?,” *European Physical Journal H*, vol. 38, pp. 507–517, Sep 2013.
- [12] P. Debye, “Some observations on magnetisation at a low temperature,” *Annalen der Physik*, vol. 81, pp. 1154–1160, Dec 1926.
- [13] W. Giaque, “A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below, 1(0) absolute,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, no. Part 2, pp. 1864–1870, 1927.
- [14] *Linear Least Squares Computations*. Statistics: A Series of Textbooks and Monographs, Taylor & Francis, 1988.
- [15] E. Y. Loh, J. E. Gubernatis, R. T. Scalettar, S. R. White, D. J. Scalapino, and R. L. Sugar, “Sign problem in the numerical simulation of many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 9301–9307, May 1990.
- [16] C. Lanczos, “An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators,” *Journal of Research*, vol. 45, pp. 255–282, Oct 1950.
- [17] C. Lanczos, “Solution of systems of linear equations by minimized iterations,” *Journal of Research*, vol. 49, pp. 33–53, July 1952.

- [18] J. Demmel, J. Dongarra, A. Ruhe, and H. van der Vorst, *Templates for the solution of algebraic eigenvalue problems: a practical guide*. Philadelphia, PA, USA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2000.
- [19] A. Clebsch, C. Neumann, F. Klein, A. Mayer, D. Hilbert, O. Blumenthal, A. Einstein, C. Carathéodory, E. Hecke, B. Waerden, *et al.*, *Mathematische Annalen*. No. Bd. 63, J. Springer, 1907.
- [20] O. Wendland, “Anwendung der thermischen lanczos-methode für quantenspin-systeme,” Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2010.
- [21] J. Jaklič and P. Prelovšek, “Lanczos method for the calculation of finite-temperature quantities in correlated systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 5065–5068, Feb 1994.
- [22] P. Prelovšek and J. Bonča, *Strongly Correlated Systems: Numerical Methods*, ch. Ground State and Finite Temperature Lanczos Methods, pp. 1–30. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [23] J. Schnack and O. Wendland, “Properties of highly frustrated magnetic molecules studied by the finite-temperature lanczos method,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 78, pp. 535–541, 2010.
- [24] J. Schnack and C. Heesing, “Application of the finite-temperature lanczos method for the evaluation of magnetocaloric properties of large magnetic molecules,” *The European Physical Journal B*, vol. 86, no. 2, pp. 1–7, 2013.
- [25] O. Hanebaum and J. Schnack, “Thermodynamic observables of Mn_{12} -acetate calculated for the full spin Hamiltonian,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 064424, Aug 2015.
- [26] O. Hanebaum and J. Schnack, “Advanced finite-temperature Lanczos method for anisotropic spin systems,” *The European Physical Journal B*, vol. 87, no. 9, 2014.

- [27] H.-J. Schmidt, J. Schnack, and M. Luban, “Heisenberg exchange parameters of molecular magnets from the high-temperature susceptibility expansion,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 224415, Nov 2001.
- [28] C. A. Thuesen, H. Weihe, J. Bendix, S. Piligkos, and O. Monsted, “Computationally inexpensive interpretation of magnetic data for finite spin clusters,” *Dalton Trans.*, vol. 39, pp. 4882–4885, 2010.
- [29] H.-J. Schmidt, A. Lohmann, and J. Richter, “Eighth-order high-temperature expansion for general Heisenberg Hamiltonians,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 104443, Sep 2011.
- [30] A. Lohmann, H.-J. Schmidt, and J. Richter, “Tenth-order high-temperature expansion for the susceptibility and the specific heat of spin- s Heisenberg models with arbitrary exchange patterns: Application to pyrochlore and kagome magnets,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 014415, Jan 2014.
- [31] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S. J. Lippard, “[$\text{Fe}(\text{OME})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CL})$](10), a Molecular Ferris Wheel,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, pp. 823–832, Feb 1994.
- [32] K. Bärwinkel, P. Hage, H.-J. Schmidt, and J. Schnack, “Quantum numbers for relative ground states of antiferromagnetic Heisenberg spin rings,” *Physical Review B*, vol. 68, Aug 2003.
- [33] M. Allalen and J. Schnack, “Theoretical estimates for proton-NMR spin-lattice relaxation rates of heterometallic spin rings,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, pp. 206–210, Jul 2006.
- [34] J. Schnack and P. Shchelokovskyy, “Solitary waves on finite-size antiferromagnetic quantum Heisenberg spin rings,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, pp. 79–84, Nov 1 2006.

-
- [35] K. Barwinkel, H.-J. Schmidt, and J. Schnack, “Ground-state properties of antiferromagnetic Heisenberg spin rings,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 220, pp. 227–234, Oct 2000.
- [36] J. Schnack *Physical Review B*, vol. 62, pp. 14855–14859, Dec 1 2000.
- [37] W. Marshall, “Antiferromagnetism,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 232, no. 1188, pp. 48–68, 1955.
- [38] E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, “Two soluble models of an antiferromagnetic chain,” *Annals of Physics*, vol. 16, no. 3, pp. 407 – 466, 1961.
- [39] E. Lieb and D. Mattis, “Ordering energy levels of interacting spin systems,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 3, no. 4, pp. 749–751, 1962.
- [40] O. Waldmann, “Spin dynamics of finite antiferromagnetic heisenberg spin rings,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 024424, Dec 2001.
- [41] A. Caneschi, A. Cornia, A. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, and L. Schenetti, “Synthesis, crystal structure, magnetism, and magnetic anisotropy of cyclic clusters comprising six iron(III) ions and entrapping alkaline ions,” *Chemistry-A European Journal*, vol. 2, pp. 1379–1387, Nov 1996.
- [42] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, and F. Hampel, “Template-mediated self assembly of six- and eight-membered iron coronates,” *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 36, pp. 2482–2485, Dec 1 1997.
- [43] E. Garlatti, S. Bordignon, S. Carretta, G. Allodi, G. Amoretti, R. De Renzi, A. Lascialfari, Y. Furukawa, G. A. Timco, R. Woolfson, R. E. P. Winpenny, and P. Santini, “Relaxation dynamics in the frustrated Cr_9 antiferromagnetic ring probed by nmr,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 024424, Jan 2016.
- [44] G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, and D. Gatteschi, “[$\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})$](12): synthesis, solid-state characterization and reactivity

- of a new molecular ferric wheel,” *Inorganica Chimica ACTA*, vol. 297, pp. 291–300, Jan 2000.
- [45] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, and G. Christou, “Reversible size modification of iron and gallium molecular wheels: A Ga-10 “gallic wheel” and large Ga-18 and Fe-18 wheels,” *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 44, pp. 7379–7383, 2006.
- [46] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, and S. J. Lippard, “A cyclic octadecairon(III) complex, the molecular 18-wheeler,” *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 36, no. 24, pp. 2774–2776, 1997.
- [47] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantenmechanik*. No. Bd. 2 in *Quantenmechanik*, De Gruyter, 1999.
- [48] E. M. Pineda, C. Heesing, F. Tuna, Y.-Z. Zheng, E. J. L. McInnes, J. Schnack, and R. E. P. Winpenny, “Copper Lanthanide Phosphonate Cages: Highly Symmetric $\{\text{Cu}(3)\text{Ln}(9)\text{P}(6)\}$ and $\{\text{Cu}(6)\text{Ln}(6)\text{P}(6)\}$ Clusters with C-3v and D-3h Symmetry,” *Inorganic Chemistry*, vol. 54, pp. 6331–6337, Jul 6 2015.
- [49] M. A. Palacios, E. M. Pineda, S. Sanz, R. Inglis, M. B. Pitak, S. J. Coles, M. Evangelisti, H. Nojiri, C. Heesing, E. K. Brechin, J. Schnack, and R. E. P. Winpenny, “Copper Keplerates: High-Symmetry Magnetic Molecules,” *ChemPhysChem*, vol. 17, pp. 55–60, Jan 2016.
- [50] I. Rousochatzakis, A. M. Läuchli, and F. Mila, “Highly frustrated magnetic clusters: The kagomé on a sphere,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 094420, Mar 2008.
- [51] A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bogge, M. Schmidtman, S. Sarkar, P. Kogerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, and V. Schunemann, “Archimedean synthesis and magic numbers: “Sizing” giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type,” *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 38, no. 21, pp. 3238–3241, 1999.

- [52] A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. C. Canfield, S. Bud'ko, and N. Harrison, "Classical and quantum magnetism in giant keplerate magnetic molecules," *ChemPhysChem*, vol. 2, pp. 517+, Aug 17 2001.
- [53] A. M. Todea, A. Merca, H. Boegge, J. van Slageren, M. Dressel, L. Engelhardt, M. Luban, T. Glaser, M. Henry, and A. Müller, "Extending the $\{(Mo)M-5\}(12)M-30$ capsule keplerate sequence: A $\{Cr-30\}$ cluster of $S=3/2$ metal Centers with a $\{Na(H_2O)(12)\}$ encapsulate," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 46, no. 32, pp. 6106–6110, 2007.
- [54] A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bogge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt, and M. Rusu, "Triangular geometrical and magnetic motifs uniquely linked on a spherical capsule surface," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 44, no. 25, pp. 3857–3861, 2005.
- [55] B. Botar, P. Kögerler, and C. L. Hill, " $\{[(Mo)Mo_5O_{21}(H_2O)(3)(SO_4)](12)(vo)(30)(h_2o)(20)\}(36-)$: A molecular quantum spin icosidodecahedron," *Chemical Communications*, no. 25, pp. 3138–3140, 2005.
- [56] A. M. Todea, A. Merca, H. Boegge, T. Glaser, L. Engelhardt, R. Prozorov, M. Luban, and A. Mueller, "Polyoxotungstates now also with pentagonal units: supramolecular chemistry and tuning of magnetic exchange in $\{(M)M-5\}(12)V-30$ Keplerates ($M = Mo, W$)," *Chemical Communications*, no. 23, pp. 3351–3353, 2009.
- [57] J. Schnack, "Quasi-exact evaluation of the magnetic properties of a giant Keplerate molecule," *ArXiv e-prints*, Dec. 2010.
- [58] R. Schmidt, J. Schnack, and J. Richter, "Frustration effects in magnetic molecules," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 295, pp. 164–167, 2005.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und gelieferte Datensätze, Zeichnungen, Skizzen und graphische Darstellungen selbständig erstellt habe. Ich habe keine anderen Quellen als die angegebenen benutzt und habe die Stellen der Arbeit, die anderen Werken entnommen sind - einschl. verwendeter Tabellen und Abbildungen - in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht.

Bielefeld, den _____
