

Untersuchungen zu kleinen Heisenberg-Spin-Systemen

Dem Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück vorgelegte

Diplomarbeit

von

Detlef Mentrup

- Osnabrück, Oktober 1999 -

Betreuer : Prof. Dr. K. Bärwinkel
Zweitgutachter : Apl. Prof. Dr. H.-J. Schmidt

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	3
2. Physikalische Eigenschaften kleiner Spin-Systeme	6
2.1 Statische Eigenschaften	6
2.1.1 Magnetisierung	6
2.1.2 Magnetische Suszeptibilität	7
2.1.3 Spezifische Wärme	9
2.2 Dynamische Eigenschaften	10
2.2.1 Spin-Gitter-Relaxationszeit	10
2.2.2 Neutronen-Streuquerschnitt	15
3. Quantenmechanisches und klassisches Heisenberg-Spin-System	21
3.1 Der Spin-Dimer	23
3.1.1 Autokorrelationsfunktion des quantenmechanischen Spin-Dimers	23
3.1.2 Vergleich mit dem klassischen Spin-Dimer	26
3.1.3 Zustandsdichte	28
3.1.4 Korrelationsfunktionen	29
3.2 Der Spin-Trimer	35
3.2.1 Zustandsdichte	36
3.2.2 Hochtemperatur-Langzeitlimes der Autokorrelationsfunktion	39
4. Anwendungen	43
4.1 Das V_6 -System	43
4.1.1 Magnetisierung	46
4.1.2 Suszeptibilität	47
4.1.3 Spezifische Wärme	49
4.2 Spin-Gitter-Relaxation am Cr_4 -System	50
5. Zusammenfassung und Ausblick	55
A. Ergänzungen zu 2.2.1	56
B. Die Levinsche Konvergenz-Beschleunigungsmethode	58
Literaturverzeichnis	61

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bewegung der Kernmagnetisierung \vec{M} im rotierenden Koordinatensystem	11
3.1	Normierte Autokorrelationsfunktion für einen $s = \frac{5}{2}$ - Dimer	25
3.2	Autokorrelationsfunktionen $\text{Re } C(\tau)$ des ferromagnetischen Spin-Dimers für unterschiedliche s und klassisches Resultat	31
3.3	Autokorrelationsfunktionen $\text{Re } C(\tau)$ des antiferromagnetischen Spin-Dimers für unterschiedliche s und klassisches Resultat	32
3.4	Darstellung der Schwingungsamplituden der Autokorrelationsfunktionen des ferromagnetischen Spin-Dimers für unterschiedliche s und klassisches Resultat	33
3.5	Schwingungsamplituden der Autokorrelationsfunktionen des antiferromagnetischen Spin-Dimers	34
3.6	Quantenmechanische Zustandsdichten des Spin-Trimers und klassisches Resultat	38
3.7	Autokorrelationsfunktion des klassischen Spin-Trimers bei sehr hoher Temperatur	40
3.8	Hochtemperatur-Langzeitlimiten der Trimer-Autokorrelationsfunktion für unterschiedliche s und klassisches Resultat	41
4.1	Magnetisierung des gleichschenkligen Spin- $\frac{1}{2}$ -Dreiecks	46
4.2	Vergleich der Magnetisierung einer V_6 -Probe mit dem theoretischen Ergebnis	47
4.3	Vergleich experimenteller Daten einer V_6 -Probe für $\frac{M}{B}T$ mit dem theoretischen Ergebnis	48
4.4	Theoretische magnetische spezifische Wärme des V_6 -Systems für unterschiedliche Werte des Parameters Δ	49
4.5	Experimentell ermittelte spezifische Wärme des V_6 -Systems	50
4.6	Spin-Gitter-Relaxationsraten des Cr_4 -Systems	54
B.1	Quotienten sukzessiver Summanden der Reihe für den Hochtemperatur-Langzeitlimes	60

1. Einführung

Chemikern ist es in den letzten Jahren gelungen, Moleküle zu synthetisieren, innerhalb derer eine relativ kleine Anzahl von Ionen magnetisch miteinander wechselwirkt. Die Möglichkeiten, magnetische Momente immer gezielter zu plazieren und damit die Eigenschaften dieser Moleküle immer präziser beeinflussen zu können, erlauben erstmalig ein Studium des Magnetismus an Wenigteilchensystemen, der im Kontrast zum Magnetismus in makroskopischen Festkörpern gesehen werden muß. Während Festkörper Teilchenzahlen in der Größenordnung 10^{23} enthalten, wechselwirken in den magnetischen Molekülen nur etwa zwei bis 30 magnetische Momente. Manche dieser Systeme können daher vollständig analytisch behandelt werden, und es besteht die Möglichkeit, Modelle des Magnetismus an Wenigteilchensystemen zu testen.

Zwar kann man die Eigenschaften eines einzelnen magnetischen Moleküls bisher nicht isoliert studieren, da z. B. die Messung der Magnetisierung einzelner Nanopartikel eine instrumentelle Genauigkeit erfordern würde, die bislang nicht erreicht wurde [1]. Glücklicherweise sind aber im allgemeinen die magnetischen Momente innerhalb der Moleküle von weiteren, magnetisch unwirksamen Molekülbestandteilen umgeben, die die intermolekularen Wechselwirkungen so weitgehend abschirmen, daß sie vernachlässigbar erscheinen. Messungen an einer großen Zahl von Molekülen, etwa in einer Pulverprobe, können daher als Messungen an einem wechselwirkungsfreien Vielteilchensystem betrachtet werden, dessen Eigenschaften durch die Eigenschaften des Einzelmoleküls bestimmt sind.

Magnetische Moleküle versprechen eine Reihe von Anwendungen auf der Nanometerskala. Es besteht die Hoffnung, daß diese Moleküle z. B. in Quantencomputern [2] oder lichtinduzierten Nanosaltern Anwendungen finden können. So hat man ein Molekül gefunden, das man durch Einstrahlung sichtbaren Lichtes zwischen zwei stabilen Spin-Zuständen hin- und herschalten kann [3]. Darüber hinaus sind auch magnetooptische Anwendungen vorgeschlagen worden, da manche der neuen Materialien lichtdurchlässig sind [4]. In diesen kleinen Strukturen treten Komplikationen durch unterschiedliche Orientierungen der Spins in magnetischen Domänen und diese begrenzenden Bloch-Wänden nicht auf. Dies ist für Anwendungen im Bereich der magnetischen Speicherung vielversprechend. So könnten Schwierigkeiten, die heutzutage bei magnetischen Speichermedien mit sehr hoher Dichte (mehr als 100 Megabits pro Quadratinch¹) durch Wechselwirkungen zwischen den Domänen auftreten, durch Verwendung von untereinander abgeschirmten Molekülen möglicherweise vermieden werden [1].

¹Das sind etwa 6.45 Quadratzentimeter.

Darüber hinaus sind Biologen an den magnetischen Eigenschaften bestimmter Proteine interessiert, z. B. dem Ferritin, welches im lebenden Organismus der Speicherung von Eisen dient. Das Ferritin könnte bei der Entwicklung neuer bildgebender Verfahren in der Medizin, die auf magnetischer Resonanz beruhen, eine wichtige Rolle spielen [1].

Die magnetische Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Ionen resultiert letztlich aus der nur quantenmechanisch erklärbaren Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen. Das Zusammenspiel des Pauli-Prinzips mit der Coulomb-Abstoßung bewirkt eine energetisch bevorzugte Spinanordnung und damit eine magnetische Ordnung [5, 6]. Infolgedessen kann man die magnetische Wechselwirkung durch einen effektiven Hamiltonoperator beschreiben, der nur die Spinoperatoren enthält. Man spricht dann vom Spin-Hamiltonian-Formalismus, der schlüssig gerechtfertigt werden kann [7]. Beschränkt man sich dabei auf den isotropen, in den Spinoperatoren bilinearen Beitrag, erhält man für die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Spins $\hat{\vec{s}}_j, \hat{\vec{s}}_k$ den Heisenberg-Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{J^{jk}}{\hbar^2} \hat{\vec{s}}_j \cdot \hat{\vec{s}}_k . \quad (1.1)$$

J^{jk} ist proportional zum Austauschintegral

$$\int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_j^*(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_2) \varphi_k(\vec{r}_1) . \quad (1.2)$$

Hierbei sind $\varphi_j(\vec{r})$ und $\varphi_k(\vec{r})$ ortsabhängige elektronische Wellenfunktionen der isolierten Ionen j bzw. k . Die Berechnung von Austauschintegralen *ab initio* erweist sich als außerordentlich schwierig und ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Dagegen lassen sie sich aus einer Anpassung der Ergebnisse von Modellrechnungen an experimentelle Daten leicht bestimmen.

Das Integral 1.2 ist nur dann von Null verschieden, wenn die Wellenfunktionen sich überlappen. Andererseits machen die Spinoperatoren $\hat{\vec{s}}_j, \hat{\vec{s}}_k$ nur Sinn, wenn die Elektronen gut am jeweiligen Ion lokalisiert sind. Trotz dieser widersprüchlichen Bedingungen wurde das Heisenberg-Modell vielfach mit Erfolg eingesetzt, besonders für Isolatoren. Auch bei der Beschreibung magnetischer Moleküle findet es vielfach Anwendung [7, 8]. Das Ising-Modell und das XY-Modell ergeben sich aus dem Heisenberg-Modell, wenn man in dem inneren Produkt $\hat{\vec{s}}_j \cdot \hat{\vec{s}}_k$ die räumlichen Komponenten in bestimmter Weise gewichtet.

In einer früheren Arbeit [9] wurde eine zu Gl. 1.1 analoge klassische Hamiltonfunktion diskutiert und mit Erfolg zur Beschreibung magnetischer Strukturen verwendet. Das wirft die Frage auf, inwiefern eine solche Beschreibungsweise zulässig ist und welche Zusammenhänge zwischen im Rahmen des quantenmechanischen Modells berechneten Größen und ihren klassischen Pendanten bestehen. Ein genaues Verständnis dieser Fragen ist auch deswegen unerlässlich, da man die Grenzen des klassischen Modells, das bei größeren Molekülen einfacher zu handhaben ist, genau kennen muß. Daher besteht ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der Betrachtung des Verhaltens des quantenmechanischen Heisenberg-Spin-Systems für wachsende Spin-Quantenzahlen und der sich ergebenden Konvergenz gegen die klassischen Größen. Diese Aspekte werden am Zwei- und Drei-Spin-System untersucht, da das klassische Modell dieser Systeme vor kurzem intensiv studiert worden ist und

die quantenmechanischen Rechnungen recht einfach analytisch exakt durchgeführt werden können. Insbesondere werden Größen untersucht, die mit Experimenten in Verbindung stehen, z.B. Korrelationsfunktionen über Neutronenstreuquerschnitte.

Dieser Vergleich zwischen klassischen und quantenmechanischen Spin-Autokorrelationsfunktionen bildete den Ausgangspunkt für diese Arbeit. In einer zweiten Phase konnten die hierbei entwickelten Rechentechniken auf konkrete magnetische Moleküle angewendet werden, an denen an der Universität Bielefeld und am Ames Laboratory in den USA Messungen vorgenommen wurden. Dies bedeutet eine interessante Weiterführung der theoretischen Aspekte und führt auf einen Vergleich mit experimentellen Daten, z. B. für Magnetisierung, Suszeptibilität und Spin-Gitter-Relaxationszeiten.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die aus der Festkörperphysik bekannten magnetischen Eigenschaften vorgestellt, die in dieser Arbeit im Hinblick auf kleine Spin-Systeme zum einen in theoretischer Hinsicht, zum anderen im Zusammenhang mit Experimenten betrachtet werden. Das anschließende Kapitel 3 ist theoretischer Natur. Das Augenmerk liegt auf der Frage, wie das klassische und das quantenmechanische Heisenberg-Modell in Verbindung stehen und wie sich quantenmechanisch berechnete Größen, die dem Experiment zugänglich sind, mit wachsender Spin-Quantenzahl verhalten. Vorrangig werden Zustandsdichten und Korrelationsfunktionen des Zwei- und Drei-Spin-Systems untersucht, die sowohl klassisch als auch quantenmechanisch vollständig analytisch behandelt werden können. Im Hintergrund steht dabei immer die Frage nach der Anwendbarkeit eines klassischen Modells auf ein Quantensystem. In Kapitel 4 werden die entwickelten Rechentechniken auf zwei magnetische Moleküle, ein Spin-Tetraeder und ein Spin-Dreieck, angewendet. Die Resultate werden mit experimentellen Daten verglichen.

2. Physikalische Eigenschaften kleiner Spin-Systeme

In diesem Kapitel sollen diejenigen Eigenschaften kleiner Spin-Systeme vorgestellt werden, für die die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen relevant sind. Grundsätzlich kann man dabei zwischen statischen und dynamischen Eigenschaften unterscheiden [10]. Zur Berechnung statischer Größen ist die Kenntnis der Zustandssumme des Systems ausreichend; diese ist durch das System der Eigenwerte des Hamilton-Operators festgelegt. Beispiele hierfür sind die magnetische Suszeptibilität und die spezifische Wärme. Beide lassen sich in einfacher Weise auf sogenannte statische Spin-Korrelationsfunktionen zurückführen.

Dynamische Eigenschaften lassen sich dagegen aus den zeitabhängigen Spin-Korrelationsfunktionen berechnen. Dazu zählen die Spin-Gitter-Relaxationszeit und Neutronen-Streuquerschnitte.

2.1 Statische Eigenschaften

2.1.1 Magnetisierung

Unter der Magnetisierung eines Systems versteht man dessen mittleres magnetisches Moment pro Volumeneinheit. Wir stellen kurz dar, wie man sie aus der Zustandssumme des Systems berechnen kann. Die verschiedenen Eigenwerte E_ν des Hamiltonoperators seien differenzierbare Funktionen des äußeren Feldes \vec{B} , also $E_\nu = E_\nu(\vec{B})$. Aus dem Ausdruck für die potentielle Energie eines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ in einem äußeren Feld, $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, folgert man für das magnetische Moment $\vec{\mathcal{M}}_\nu$ des Systems im Zustand ν

$$(\vec{\mathcal{M}}_\nu)_j = -\frac{\partial E_\nu}{\partial B_j}. \quad (2.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit P_ν dafür, daß das System bei der Temperatur T im Zustand ν ist (und damit das magnetische Moment $\vec{\mathcal{M}}_\nu$ hat), ist ¹

$$P_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu(\vec{B})}, \quad (2.2)$$

wobei $Z = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu(\vec{B})}$ die Zustandssumme des Systems ist. Für die Magnetisierung \vec{M} ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} (\vec{M})_j &= \frac{1}{V} \langle (\vec{\mathcal{M}})_j \rangle = \frac{1}{V} \frac{1}{Z} \sum_\nu (\vec{\mathcal{M}}_\nu)_j e^{-\frac{E_\nu(\vec{B})}{k_B T}} \\ &= \frac{k_B T}{V} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_j}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Häufig ist man an der Magnetisierung in Feldrichtung interessiert und erhält für $\vec{B} = B \vec{e}_z$

$$M = (\vec{M})_z = \frac{k_B T}{V} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B}. \quad (2.4)$$

Wir werden gelegentlich die Magnetisierung nicht auf die Volumeneinheit, sondern auf die Teilchenzahl beziehen.

2.1.2 Magnetische Suszeptibilität

Der Tensor der magnetische Suszeptibilität $(\chi_0)_{jk}$ ist definiert als

$$(\chi_0)_{jk} = \left. \frac{\partial M_j}{\partial B_k} \right|_{B=0}. \quad (2.5)$$

Für den einfachen Spezialfall eines isotropen Mediums schreibt man für die Komponente der Magnetisierung in Feldrichtung häufig einfach

$$\chi_0 = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}. \quad (2.6)$$

Diese Größe gibt an, wie groß die Steigung der Magnetisierungskurve bei $B = 0$ ist ². Die Suszeptibilität ist mit statischen Spin-Korrelationsfunktionen eng verknüpft.

Wir wollen eine einfache Herleitung dieses Zusammenhanges vorstellen. Gegeben sei ein System aus N physikalisch äquivalenten Spins. Es soll also gelten $\langle \hat{s}_j \rangle = \langle \hat{s}_k \rangle$ für alle $j, k \in \{1, \dots, N\}$. Die Wechselwirkungen der Spins untereinander werden durch einen Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ beschrieben, der mit der z -Komponente des Gesamtspins vertauschen soll:

$$\left[\sum_{j=1}^N \hat{s}_{jz}, \hat{\mathcal{H}}_0 \right] = 0. \quad (2.7)$$

¹Wir benutzen, wie allgemein üblich, $\beta = 1/k_B T$, mit $k_B =$ Boltzmannkonstante, $T =$ Temperatur. In der Arbeit werden diese Bezeichnungen ohne weiteren Kommentar verwendet.

²Die Ableitung $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$ wird häufig als *field-dependent susceptibility*, 2.6 dagegen als *zero-field susceptibility* bezeichnet.

Der gesamte Hamiltonoperator des Systems lautet

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \gamma B \sum_{j=1}^N \hat{s}_{jz} . \quad (2.8)$$

Wir notieren für das gesamte magnetische Moment des Systems unter Berücksichtigung der Äquivalenz aller Spinplätze:

$$M_{tot} = \langle \gamma \sum_{j=1}^N \hat{s}_{jz} \rangle = N\gamma \langle \hat{s}_{1z} \rangle . \quad (2.9)$$

Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis, d. h. der Operator des magnetischen Momentes eines Spins, $\vec{\mu}_j$, ergibt sich als $\gamma \vec{s}_j$. Für die Suszeptibilität des Gesamtsystems berechnet man daraus

$$\begin{aligned} \chi_{tot}(T, B) &= \left. \frac{\partial M_{tot}}{\partial B} \right|_{B=0} & (2.10) \\ &= N\gamma \left. \frac{\partial \langle \hat{s}_{1z} \rangle}{\partial B} \right|_{B=0} \\ &= N\gamma \left. \frac{\partial}{\partial B} \frac{\text{Sp}(e^{-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{k_B T}} \hat{s}_{1z})}{\text{Sp}(e^{-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{k_B T}})} \right|_{B=0} \\ &= N\gamma \left(\langle \hat{s}_{1z} \frac{\gamma}{k_B T} \sum_{k=1}^N \hat{s}_{kz} \rangle - \frac{1}{Z} \langle \hat{s}_{1z} \rangle \frac{\partial Z}{\partial B} \right) \Big|_{B=0} . \end{aligned}$$

An dieser Stelle verwenden wir Gl. 2.4 ohne Normierung auf das Volumen, also in der Form $M_{tot} = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B}$ und erhalten weiter

$$= \frac{N^2 \gamma^2}{k_B T} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \hat{s}_{1z} \hat{s}_{kz} \rangle - \langle \hat{s}_{1z} \rangle^2 \right) \Big|_{B=0} .$$

Wir zerlegen die individuellen Spinoperatoren in Mittelwert und Fluktuation,

$$\hat{s}_{jz} = \langle \hat{s}_{jz} \rangle + \delta \hat{s}_{jz} , \quad (2.11)$$

und erhalten schließlich für die Suszeptibilität *pro Spin* das Resultat

$$\chi_0(T, B) = \frac{\gamma^2}{k_B T} \sum_{k=1}^N \langle \delta \hat{s}_{1z} \delta \hat{s}_{kz} \rangle \Big|_{B=0} . \quad (2.12)$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und den statischen Spin-Korrelationen kann auch im Rahmen der Theorie der linearen Antwort für den Fall einer adiabatisch eingeschalteten zeitunabhängigen Störung hergeleitet werden.

2.1.3 Spezifische Wärme

Den allgemeinen Ausdruck für die spezifische Wärme eines Systems,

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (2.13)$$

wobei ΔQ die zugeführte Wärmemenge und ΔT die resultierende Temperaturänderung bedeuten, kann man *unter vereinfachenden Annahmen* für ein Quantensystem mit dem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ schreiben als

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle. \quad (2.14)$$

Bei dieser Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur werden formal alle Parameter des Hamiltonoperators konstant gehalten. Im Falle eines Heisenberg-Spin-Systems gilt dies dann insbesondere für die Kopplungen J^{jk} . Es ist jedoch durchaus denkbar, daß die abstandsabhängigen Überlappintegrale bei thermischer Ausdehnung ihren Wert ändern. Gl. 2.14 berücksichtigt ebenfalls nicht, daß eine Wärmezufuhr nach dem Ersten Hauptsatz neben einer Änderung der inneren Energie auch zu einer Arbeitsleistung führen kann. Für ein Heisenberg-Spin-System läßt sich schnell eine Verbindung von Gl. 2.14 zu statischen Spin-Korrelationen herstellen. Für den einfachsten Fall eines Heisenberg-Hamiltonoperators mit identischen Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{J}{\hbar^2} \sum_{\langle j k \rangle_n} \hat{\vec{s}}_j \cdot \hat{\vec{s}}_k, \quad (2.15)$$

wobei über Indexpaare benachbarter Spins summiert werden soll, ist nämlich einfach

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \frac{J}{\hbar^2} N \langle \hat{\vec{s}}_1 \cdot \hat{\vec{s}}_2 \rangle, \quad (2.16)$$

wobei N die Anzahl der Spins ist.

2.2 Dynamische Eigenschaften

Dynamische Eigenschaften lassen sich aus zeitabhängigen Spin-Korrelationsfunktionen, genauer deren zeitlichen Fouriertransformierten, berechnen. Wir zeigen im folgenden, wie die Relaxation von Kernmomenten in einem magnetischen Material über die Spin-Gitter-Relaxationszeit und die magnetische Neutronenstreuung über den Neutronen-Streuquerschnitt mit solchen Spin-Korrelationsfunktionen in Verbindung stehen.

2.2.1 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Bedeutung von T_1 in den Bloch-Gleichungen

Ein paramagnetisches System habe in einem statischen äußeren Magnetfeld H_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 in Feldrichtung. Unter dem Einfluß eines zweiten, zeitabhängigen äußeren Feldes nimmt die Magnetisierung einen Nicht-Gleichgewichtswert ein. Nach Abschalten des zeitabhängigen Feldes findet ein Relaxationsprozeß statt, in dem das System zu seiner Gleichgewichtsmagnetisierung zurückkehrt. Die Bloch-Gleichungen sind eine phänomenologische Beschreibung dieses Relaxationsprozesses. Insbesondere nimmt man an, daß die Rückkehr zum Gleichgewichtswert exponentielle Form hat. Die charakteristische Zeitkonstante für die Relaxation der Magnetisierungskomponente in Richtung des statischen Feldes ist dabei die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 .

Wir betrachten insbesondere ein System von untereinander nicht gekoppelten magnetischen Kernmomenten, die sich in einem statischen äußeren Magnetfeld $\vec{H}_0 = H_0 \vec{e}_z$ befinden. Die resultierende paramagnetische Kernmagnetisierung in Feldrichtung beträgt, wenn sich die Kerne im Gleichgewicht mit ihren umgebenden Atomen befinden,

$$M_0 = \chi H_0 . \quad (2.17)$$

Der Effekt eines senkrecht zu \vec{H}_0 in der x - y -Ebene rotierenden Magnetfeldes

$$\vec{H}_1(t) = H_1(\cos(\omega t)\vec{e}_x + \sin(\omega t)\vec{e}_y) \quad (2.18)$$

auf den Vektor der Kernmagnetisierung läßt sich am einfachsten darstellen, wenn man ein Bezugssystem einführt, das mit dem Magnetfeld \vec{H}_1 um die z -Achse rotiert [11]. In diesem lautet die Bewegungsgleichung der Kernmagnetisierung

$$\frac{\delta \vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times \gamma \vec{H}_{eff} , \quad (2.19)$$

wobei

$$\vec{H}_{eff} = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{e}_z + H_1\vec{e}_x \quad (2.20)$$

ist. Physikalisch bedeutet das, daß \vec{M} sich im rotierenden Bezugssystem so verhält, als ob es dem statischen Magnetfeld \vec{H}_{eff} unterläge. Die Kernmagnetisierung präzediert daher

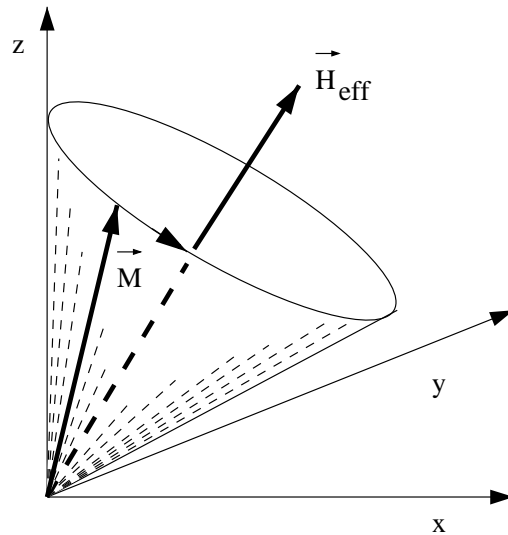


Abbildung 2.1: Präzessionsbewegung der Magnetisierung \vec{M} im rotierenden Koordinatensystem auf einem Kegel mit der Achse in Richtung von \vec{H}_{eff}

auf einem Kegel mit festem Öffnungswinkel um die Richtung von \vec{H}_{eff} mit der Winkelgeschwindigkeit γH_{eff} . Abbildung 2.1 illustriert die Situation für den Fall, daß \vec{M} für $t = t_0$ in z -Richtung ausgerichtet war. Im Laborsystem präzediert \vec{H}_{eff} , also die Achsenrichtung des Kegels, um die z -Achse. Im Fall $\omega = \gamma H_0$ gilt $H_{eff} = H_1 \vec{e}_x$, der Präzessionskegel entartet zu einer Kreisscheibe. \vec{M} wird periodisch um 90° aus seiner Ausgangsrichtung ausgelenkt. Schaltet man das rotierende Magnetfeld in einem solchen Moment aus, hat man einen sogenannten $\pi/2$ -Puls angewendet.

Die Magnetisierung in Feldrichtung ist nun 0. Ohne Kontakt zu einem Wärmebad würde sich ihr Wert nicht ändern; doch eine Wechselwirkung mit der Umgebung, durch die die Spins magnetische Energie an diese abgeben können, ermöglicht die Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung. Die phänomenologische Gleichung für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung in Feldrichtung ist die folgende Bloch-Gleichung³:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} . \quad (2.21)$$

Wenn also die z -Komponente der Magnetisierung von ihrem Gleichgewichtswert M_0 abweicht, kehrt sie zu diesem Wert zurück mit einer Rate, die proportional zur momentanen Abweichung von M_0 ist. Dabei ist T_1 die charakteristische Zeitkonstante dieses Relaxationsprozesses, bei dem die Spins Energie an das Gitter, das die Rolle eines Wärmebades spielt, abgeben. Durch Integration von 2.21 mit der Anfangsbedingung $M_z(t = 0) = 0$ erhält man:

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) . \quad (2.22)$$

³Bloch schlägt in [12] ein System von Differentialgleichungen für die Zeitentwicklung aller drei Raumkomponenten der Magnetisierung vor. Diese drei Gleichungen bezeichnet man als Bloch-Gleichungen.

Wir suchen nun nach einem expliziten Ausdruck für T_1 . Wir untersuchen im weiteren den speziellen Fall, in dem das System der Kernspins aus Protonen mit $s = \frac{1}{2}$ besteht. Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßdaten wurden mittels NMR an Wasserstoffkernen ermittelt.

Nimmt man vereinfachend an, daß Richtung und Stärke des lokalen Magnetfeldes am Kernort mit der des äußeren Magnetfeldes übereinstimmt, ist der Hamiltonoperator für ein Proton

$$\hat{\mathcal{H}}_p = -\gamma_p \hbar H_0 \hat{I}_z . \quad (2.23)$$

$\hat{\mathcal{H}}_p$ hat zwei Eigenwerte, entsprechend den Werten $\pm \frac{1}{2}$ für die magnetische Quantenzahl m_I des Protonenspins. Bezeichnet man die Anzahl der Kernspins im energetisch höheren Zeeman-Zustand mit $m_I = -\frac{1}{2}$ mit N_- , die im energetisch tieferliegenden Zeeman-Zustand mit $m_I = \frac{1}{2}$ mit N_+ , so gilt

$$M_z = \frac{1}{V} \frac{1}{2} \gamma_p (N_- - N_+) \quad (2.24)$$

Wir stellen damit fest, daß die z -Komponente der Magnetisierung zur Besetzungsdifferenz der Zeeman-Zustände proportional ist. Durch Wechselwirkung mit einem Wärmebad können sich N_+ und N_- ändern. Die Differentialgleichungen für die Veränderung der Besetzungszahlen N_+ und N_- lauten

$$\begin{aligned} \frac{dN_+}{dt} &= N_- \Gamma_\downarrow - N_+ \Gamma_\uparrow \\ \frac{dN_-}{dt} &= N_+ \Gamma_\uparrow - N_- \Gamma_\downarrow . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei ist Γ_\uparrow die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang von (+) nach (-), also in den energetisch höherliegenden Zeeman-Zustand. Γ_\downarrow ist analog zu interpretieren. Wir führen die folgenden Variablen ein:

$$\begin{aligned} N &= N_+ + N_- \\ n &= N_+ - N_- . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Damit können die Gleichungen 2.25 umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= 0 \\ \frac{dn}{dt} &= N(\Gamma_\downarrow - \Gamma_\uparrow) - n(\Gamma_\downarrow + \Gamma_\uparrow) . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die erste Gleichung drückt die Teilchenzahlerhaltung aus. Die zweite kann man weiter umschreiben zu

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} , \quad (2.28)$$

mit

$$n_0 = N \frac{\Gamma_{\downarrow} - \Gamma_{\uparrow}}{\Gamma_{\downarrow} + \Gamma_{\uparrow}}, \quad (2.29)$$

$$\frac{1}{T_1} = \Gamma_{\downarrow} + \Gamma_{\uparrow}. \quad (2.30)$$

Gl. 2.28 ist wegen der Proportionalität von n und M_z (Gl. 2.24) in Analogie zu Gl. 2.21 zu sehen. Die Lösung von Gl. 2.28 mit der Anfangsbedingung $n(t=0) = 0$,

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}), \quad (2.31)$$

zeigt, daß n_0 die Populationsdifferenz zwischen den Zeeman-Leveln im thermischen Gleichgewicht und T_1 die charakteristische Zeitdauer ist, die das System zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes benötigt. Ziel ist es nun, aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Kernen und dem Wärmebad Γ_{\uparrow} und Γ_{\downarrow} zu berechnen und damit gemäß 2.30 einen Ausdruck für $1/T_1$ zu bestimmen.

Die Berechnung von T_1

Es gibt verschiedene Wechselwirkungen, die ein System ins thermische Gleichgewicht mit seiner Umgebung bringen können. Im vorliegenden Fall von Protonenspins in einem magnetischen Material gehen wir davon aus, daß die Relaxation vorwiegend durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspins vermittelt wird. Wir berechnen die Übergangsraten Γ_{\uparrow} und Γ_{\downarrow} im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie und folgen dabei der Theorie von Moriya [13].

Der ungestörte Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ setzt sich zusammen aus dem Hamiltonoperator des (elektronischen) Spinsystems $\hat{\mathcal{H}}_e$, das für die Kernspins die Rolle eines Wärmebades spielt, und dem Hamiltonoperator des Kernspinsystems $\hat{\mathcal{H}}_p$. Wir zerlegen die elektronischen Spinoperatoren in Mittelwert und Fluktuation,

$$\hat{s}_j = \langle \hat{s}_j \rangle + \delta \hat{s}_j. \quad (2.32)$$

Die Richtung des *lokalen* Magnetfeldes am Kernort, das die Wirkung des äußeren Magnetfeldes und des Mittelwertes $\langle \hat{s}_j \rangle$ enthält, sei ζ . Damit definieren wir ein Koordinatensystem mit den Achsen ξ, η, ζ am Ort des Kerns. Die Richtungskosinusse mit den Achsen des Laborkoordinatensystems seien $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1), (\alpha_2, \beta_2, \gamma_2), (\alpha, \beta, \gamma)$. Damit schreiben wir

$$\hat{\mathcal{H}}_p = -\hbar\omega_0 \hat{I}_{\zeta}, \quad (2.33)$$

und notieren die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem Kernspin \hat{I} und den Fluktuationen aller elektronischen Spins $\delta \hat{s}_j$:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \gamma_e \gamma_p \hbar^2 \sum_j r_j^{-3} \hat{I} \cdot \left(\hat{1} - 3 \frac{\vec{r}_j \vec{r}_j}{r_j^2} \right) \cdot \delta \hat{s}_j. \quad (2.34)$$

Mit den Bezeichnungen

$$\hat{I}^\pm = \hat{I}_\xi \pm \hat{I}_\eta, \quad \alpha^\pm = \frac{\alpha_1 \pm \alpha_2}{2}, \quad (2.35)$$

lassen sich die inneren Produkte in $\hat{\mathcal{H}}'$ ausmultiplizieren. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}' = & \gamma_e \gamma_p \hbar^2 \sum_j r_j^{-3} \left[\hat{I}_\zeta \{ \alpha \delta \hat{s}_{jx} + \beta \delta \hat{s}_{jy} + \gamma \delta \hat{s}_{jz} - 3(\alpha_j \alpha + \beta_j \beta + \gamma_j \gamma) \right. \\ & \times (\alpha_j \delta \hat{s}_{jx} + \beta_j \delta \hat{s}_{jy} + \gamma_j \delta \hat{s}_{jz}) \} \\ & \left. + \hat{I}^+ \hat{K}_j^- + \hat{I}^- \hat{K}_j^+ \right], \end{aligned} \quad (2.36)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{K}_j^\pm = & \alpha^\pm \delta \hat{s}_{jx} + \beta^\pm \delta \hat{s}_{jy} + \gamma^\pm \delta \hat{s}_{jz} \\ & - 3(\alpha^\pm \alpha_j + \beta^\pm \beta_j + \gamma^\pm \gamma_j) \{ \alpha_j \delta \hat{s}_{jx} + \beta_j \delta \hat{s}_{jy} + \gamma_j \delta \hat{s}_{jz} \}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Für die Spin-Gitter-Relaxation interessieren uns die Übergangswahrscheinlichkeiten Γ_\uparrow und Γ_\downarrow . Für diese spielen nur solche Terme in $\hat{\mathcal{H}}'$ eine Rolle, die die magnetische Quantenzahl m des Kernspins erniedrigen bzw. erhöhen, also \hat{I}^- bzw. \hat{I}^+ enthalten.

Wir bezeichnen die Eigenzustände des elektronischen Spinsystems mit $|\nu\rangle$. Mit der Formel aus der zeitabhängigen Störungstheorie für eine Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit,

$$\begin{aligned} \Gamma(m, \nu \rightarrow m', \nu') = & \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \langle m, \nu | \hat{\mathcal{H}}'(t') | m', \nu' \rangle \\ & \times \langle m', \nu' | \hat{\mathcal{H}}'(t'') | m, \nu \rangle, \end{aligned} \quad (2.38)$$

wobei

$$\hat{\mathcal{H}}'(t) = e^{it\hat{\mathcal{H}}_0/\hbar} \hat{\mathcal{H}}' e^{-it\hat{\mathcal{H}}_0/\hbar} \quad (2.39)$$

ist, erhalten wir für $\Gamma(-\frac{1}{2}, \nu \rightarrow \frac{1}{2}, \nu')$ durch Einsetzen von Gl. 2.36 in Gl. 2.38

$$\begin{aligned} \Gamma(-\frac{1}{2}, \nu \rightarrow \frac{1}{2}, \nu') = & \gamma_e^2 \gamma_p^2 \hbar^2 \sum_j \sum_{j'} r_j^{-3} r_{j'}^{-3} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' e^{i\omega_0(t''-t')} \\ & \times \langle \nu | K_j^+(t'') | \nu' \rangle \langle \nu' | K_{j'}^-(t') | \nu \rangle. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Dabei haben wir die Identität

$$e^{it\hat{\mathcal{H}}_N/\hbar} \hat{I}^\pm e^{-it\hat{\mathcal{H}}_N/\hbar} = e^{\mp i\omega_0 t} \hat{I}^\pm \quad (2.41)$$

und

$$\delta \hat{s}_j(t) = e^{it\hat{\mathcal{H}}_e/\hbar} \delta \hat{s}_j e^{-it\hat{\mathcal{H}}_e/\hbar} \quad (2.42)$$

verwendet. Gl. 2.42 gilt analog für $\hat{K}^\pm(t)$.

Wir mitteln nun über die thermische Verteilung der Anfangszustände, d.h. wir multiplizieren 2.38 mit der Wahrscheinlichkeit, daß das elektronische Spinsystem im Anfangszustand $|\nu\rangle$ ist und summieren über alle Anfangszustände sowie Endzustände $|\nu'\rangle$. Letzteres ergibt einen Einsoperator. Wir erhalten:

$$\Gamma_\downarrow = \gamma_e^2 \gamma_p^2 \hbar^2 \sum_j \sum_{j'} r_j^{-3} r_{j'}^{-3} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' e^{i\omega_0(t''-t')} \langle K_j^+(t'') K_{j'}^-(t') \rangle . \quad (2.43)$$

Analog berechnet man

$$\Gamma_\uparrow = \gamma_e^2 \gamma_p^2 \hbar^2 \sum_j \sum_{j'} r_j^{-3} r_{j'}^{-3} \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' e^{i\omega_0(t''-t')} \langle K_j^-(t'') K_{j'}^+(t') \rangle . \quad (2.44)$$

Man kann die Produkte $K_j^\pm(t'') K_{j'}^\mp(t')$ weiter umformen, die winkelabhängigen Konstanten $F_j(\alpha, \beta, \gamma)$, $F_j'(\alpha, \beta, \gamma)$, $F_j''(\alpha, \beta, \gamma)$ definieren (vgl. dazu [13]) und eine Koordinatentransformation durchführen (vgl. Anhang A). Zur weiteren Vereinfachung vernachlässigen wir von nun an auch die Korrelationen zwischen verschiedenen Spins, werden aber bei den Anwendungen in Kapitel 4 prüfen, welche Rolle Korrelationen zwischen benachbarten Spins spielen. Damit erhält man für $1/T_1$ gemäß 2.30 den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} = & \frac{1}{2} \gamma_e^2 \gamma_p^2 \hbar^2 \sum_j r_j^{-6} \left[F_j(\alpha\beta\gamma) \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos(\omega_0 t) \langle \delta \hat{s}_{jz}(t) \delta \hat{s}_{jz} \rangle \right. \\ & \left. + F_j'(\alpha\beta\gamma) \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos(\omega_0 t) \frac{1}{4} (\langle \delta \hat{s}_j^+(t) \delta \hat{s}_j^- \rangle + \langle \delta \hat{s}_j^-(t) \delta \hat{s}_j^+ \rangle) \right] . \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate ist also proportional zur Summe der Fouriertransformierten der Spin-Autokorrelationsfunktionen, ausgewertet bei der Protonen-Larmorfrequenz ω_0 . Wenn man die Korrelationen zwischen unterschiedlichen Spins nicht vernachlässigt, tragen auch deren Korrelationen mit entsprechenden geometrischen Vorfaktoren bei.

2.2.2 Neutronen-Streuquerschnitt

Der Streuquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung ist ebenfalls eng mit Spin-Korrelationsfunktionen verknüpft, wie Van Hove 1954 zeigen konnte [14]. Anders als bei T_1 -Messungen kann jedoch nicht nur die Fourierkomponente bei einer bestimmten Frequenz gemessen werden; das Intervall der zugänglichen Frequenzen ist erheblich größer. Daher gelten Neutronenstreuexperimente heute als die vielseitigste Methode zur Untersuchung der Spindynamik in magnetischen Materialien.

Allgemein versteht man unter einem Wirkungsquerschnitt einen Quotienten der Form

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der Prozesse pro Zeiteinheit}}{\text{einfallende Teilchenstromdichte } j_0} . \quad (2.46)$$

Der bei der Neutronenstreuung interessierende Prozeß ist die Streuung eines einfallenden Neutrons in ein Raumwinkelement $d\Omega$. Wir schreiben für diesen differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$d\sigma = \frac{\text{Streurrate in } d\Omega}{j_0} . \quad (2.47)$$

Da man für hinreichend kleine Raumwinkelemente $d\Omega$ davon ausgehen kann, daß die Streurrate in $d\Omega$ zu $d\Omega$ proportional ist, betrachtet man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\frac{1}{d\Omega} \text{Streurrate in } d\Omega}{j_0} . \quad (2.48)$$

Ganz analog kann man für die Energie E' des Neutrons nach dem Streuprozess argumentieren. Man erhält dann

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{\frac{1}{d\Omega dE'} \text{Streurrate in } d\Omega \text{ und } dE'}{j_0} . \quad (2.49)$$

Um für diesen inelastischen differentiellen Streuquerschnitt einen Ausdruck zu erhalten, setzen wir für den Anfangszustand des Neutrons eine auf das Volumen eines Würfels der Kantenlänge L normierte ebene Welle an ⁴:

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) . \quad (2.50)$$

Ebenso sei der Endzustand des Neutrons eine ebene Welle:

$$|\psi_{\vec{k}'}\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) . \quad (2.51)$$

Den Anfangs- bzw. Endzustand des Targets bezeichnen wir mit $|\lambda\rangle$ bzw. $|\lambda'\rangle$, die zugehörigen Energien mit E_λ bzw. $E_{\lambda'}$. Insgesamt kommt es also zu einem Übergang des kombinierten Systems aus Neutron und Target aus dem Anfangszustand $|\psi_{\vec{k}}\rangle |\lambda\rangle \equiv |\psi_{\vec{k}} \lambda\rangle$ in den Endzustand $|\psi_{\vec{k}'} \lambda'\rangle$. Die Energieerhaltung erfordert dabei

$$\hbar\omega = E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - \vec{k}'^2) = E_{\lambda'} - E_\lambda . \quad (2.52)$$

Fermis Goldene Regel liefert für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $\Gamma_{\vec{k}\lambda \rightarrow \vec{k}'\lambda'}$ den folgenden Ausdruck:

$$\Gamma_{\vec{k}\lambda \rightarrow \vec{k}'\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}'} \lambda' | \hat{V} | \psi_{\vec{k}} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) . \quad (2.53)$$

Dabei ist \hat{V} das als Störung behandelte Wechselwirkungspotential zwischen einfallendem Neutron und Target, das den Übergang verursacht. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt 2.49 benötigen wir die Summe aller Übergangsraten für Übergänge in das Energieintervall dE' um $E' = E_{\vec{k}'}$ und das Raumwinkelement $d\Omega$ um eine durch die Winkel θ

⁴Es wird sich herausstellen, daß der endgültige Ausdruck für den Neutronen-Streuquerschnitt von L unabhängig ist.

und ϕ bezeichnete Raumrichtung. Gehen wir davon aus, daß die Endzustände der Neutronen sehr dicht liegen und quasi ein Kontinuum bilden, können wir schreiben

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\vec{k}'/k' \in d\Omega \\ E_{\vec{k}'} \in dE'}} \Gamma_{\vec{k}\lambda \rightarrow \vec{k}'\lambda'} &= d\Omega \tilde{\rho} k'^2 dk' \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}'} \lambda' | \hat{V} | \psi_{\vec{k}} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.54) \\ &= d\Omega \rho(E') dE' \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}'} \lambda' | \hat{V} | \psi_{\vec{k}} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) . \end{aligned}$$

Dabei ist $\tilde{\rho} = (L/2\pi)^3$ die konstante, als kontinuierlich angenommene Zustandsdichte für die Neutronen im \vec{k}' -Raum, $\rho(E')$ die Zustandsdichte auf der Energieskala. Diese berechnet sich wie im Beispiel des freien Elektronengases im Festkörper zu

$$\rho(E') = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m_n k'}{\hbar^2} , \quad k' = \sqrt{\frac{2m_n E'}{\hbar^2}} ,$$

ist also proportional zu $\sqrt{E'}$.

Um den Wirkungsquerschnitt zu erhalten, bestimmen wir den Betrag der Stromdichte der einfallenden Neutronen mit dem allgemeinen Ausdruck für eine konvektive Stromdichte:

$$j_0 = \text{Geschwindigkeit der einfallenden Neutronen} \cdot \text{Dichte} = \frac{\hbar k}{m_n L^3} . \quad (2.55)$$

Daraus können wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt gemäß Gl. 2.49 berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{1}{d\Omega dE'} \sum_{\vec{k}'} \Gamma_{\vec{k}\lambda \rightarrow \vec{k}'\lambda'} \quad (2.56) \\ &= L^6 \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k'}{k} |\langle \psi_{\vec{k}'} \lambda' | \hat{V} | \psi_{\vec{k}} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) . \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist wegen der Normierung der ebenen Wellen von L unabhängig. Wir drücken dieses Ergebnis daher aus in der Form

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} |\langle \vec{k}' \lambda' | \hat{V} | \vec{k} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) , \quad (2.57)$$

mit

$$|\vec{k}\rangle = L^{3/2} \sqrt{\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}} |\psi_{\vec{k}}\rangle . \quad (2.58)$$

Dieser Ausdruck bezieht sich auf den speziellen Übergang zwischen den Targetzuständen $|\lambda\rangle$ und $|\lambda'\rangle$. Es wird nun über alle Anfangszustände thermodynamisch gemittelt und über alle Endzustände summiert. Es ergibt sich der folgende Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt, der als erste Bornsche Näherung bekannt ist:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda |\langle \vec{k}' \lambda' | \hat{V} | \vec{k} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) , \quad (2.59)$$

wobei p_λ das statistische Gewicht des Zustandes $|\lambda\rangle$ ist ($\sum_\lambda p_\lambda = 1$).

Wir betrachten nun den Fall magnetischer Neutronenstreuung an *einem* magnetischen Moment der Elektronen eines paramagnetischen Atoms, der zum Verständnis des Zusammenhanges zwischen Streuquerschnitt und Spin-Korrelationsfunktionen ausreichend ist [15]. Der allgemeinere Fall der Streuung an einem System wechselwirkender magnetischer Momente erfordert eine kompliziertere Analyse [16]. Die Energie eines elektronischen magnetischen Momentes $\hat{\mu}_e$ in dem magnetischen Feld eines Neutrons \hat{H}_n ist

$$\hat{V} = -\hat{\mu}_e \cdot \hat{H}_n. \quad (2.60)$$

Für das magnetische Feld des Neutrons berechnet man unter Berücksichtigung⁵ der Identität $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \hat{H}_n &= \nabla \times \frac{\hat{\mu}_n \times \vec{r}}{r^3} = -\nabla \times \left(\hat{\mu}_n \times \nabla \frac{1}{r} \right), \quad \vec{r} = \vec{x}_n - \vec{x}_e \\ &= -(\hat{\mu}_n \cdot \nabla) \nabla \frac{1}{r} - 4\pi \hat{\mu}_n \delta(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Dabei ist \vec{x}_n der Ort des Neutrons, \vec{x}_e der Ort des Elektrons. Mit weiteren Umformungen aus der Vektoranalysis kann man \hat{V} ausdrücken als

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{\mathcal{H}}_{Dipol} + \hat{\mathcal{H}}_{Kontakt}, \\ \hat{\mathcal{H}}_{Dipol} &= \frac{\hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_n}{r^3} - \frac{3(\hat{\mu}_e \cdot \vec{r})(\hat{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^5}, \\ \hat{\mathcal{H}}_{Kontakt} &= -4\pi \hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_n \delta(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Diesen Ausdruck für den Wechselwirkungsoperator setzen wir in das Matrixelement in Gl. 2.59 ein. Für Anfangs- bzw. Endzustand schreiben wir

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}_n) \varphi_i(\vec{x}_e) |a_i\rangle \\ |f\rangle &= \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{x}_n) \varphi_f(\vec{x}_e) |a_f\rangle, \end{aligned} \quad (2.63)$$

wobei $a_{i,f}$ die Spinquantenzahlen von Neutron und Elektron enthält, $|a_{i,f}\rangle$ die Zustände im jeweiligen Spin-Hilbertraum bezeichnet und $\varphi_{i,f}(\vec{x}_e)$ für die räumlichen Wellenfunktionen des Elektrons steht. Mit $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ erhalten wir nach einer Koordinatentransformation für das Matrixelement

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = \langle a_f | \int d^3x_n d^3x_e \varphi_f^*(\vec{x}_e) \varphi_i(\vec{x}_e) e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}_n} \hat{V} | a_i \rangle \quad (2.64)$$

$$= \langle a_f | \int d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \hat{V} | a_i \rangle \underbrace{\int d^3x_e \varphi_f^*(\vec{x}_e) \varphi_i(\vec{x}_e) e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}_e}}_{F(\vec{K})}. \quad (2.65)$$

⁵Ortsoperatoren erhalten kein Operatorzeichen, da Zustände hier i.a. in der Ortsdarstellung auftreten.

$F(\vec{K})$ bezeichnet den *magnetischen Formfaktor*. Setzt man für \hat{V} den Ausdruck 2.61 ein, findet man nach zweimaliger partieller Integration des ersten Summanden

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = -4\pi \langle a_f | \hat{\vec{\mu}}_e \cdot \hat{\vec{\mu}}_n - \frac{(\hat{\vec{\mu}}_e \cdot \vec{K})(\hat{\vec{\mu}}_n \cdot \vec{K})}{K^2} | a_i \rangle F(\vec{K}) . \quad (2.66)$$

Wir verwenden nun die Gleichungen

$$\hat{\vec{\mu}}_e = -\gamma_e \hat{\vec{s}}_e , \quad \hat{\vec{\mu}}_n = \gamma_n \hat{\vec{s}}_n , \quad (2.67)$$

und schreiben den entstehenden Spinausdruck $\hat{\vec{s}}_e \cdot \hat{\vec{s}}_n - (\hat{\vec{s}}_e \cdot \vec{K})(\hat{\vec{s}}_n \cdot \vec{K})K^{-2}$ mit Hilfe des Einheitsvektors $\vec{K}_0 = \vec{K}/K$ und eines doppelten Vektorproduktes und erhalten

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = 4\pi\gamma_e\gamma_n \langle a_f | \hat{\vec{s}}_n \cdot (\vec{K}_0 \times (\hat{\vec{s}}_e \times \vec{K}_0)) | a_i \rangle F(\vec{K}) . \quad (2.68)$$

Als Folge der Eigenschaften des Vektorproduktes ist das Streumatrixelement proportional zur Komponente von $\hat{\vec{s}}_e$ senkrecht zu \vec{K} . Wir schreiben $\hat{\vec{P}}_\perp$ für das doppelte Vektorprodukt $\vec{K}_0 \times (\hat{\vec{s}}_e \times \vec{K}_0)$. Das Matrixelement enthält dann den Ausdruck $\hat{\vec{s}}_n \cdot \hat{\vec{P}}_\perp$.

Die folgende Betrachtung des im Ausdruck für den Streuquerschnitt auftretenden Betragsquadrates des Matrixelementes 2.68 zeigt, daß man bei Verwendung eines unpolarisierten Neutronenstrahls den Operator $\hat{\vec{s}}_n$ eliminieren kann. Wir bezeichnen mit s, s' die Quantenzahl des Neutronenspins vor bzw. nach dem Streuprozeß, mit q, q' die des elektronischen Spins. Der Streuquerschnitt ist proportional zu

$$\sum_{\alpha, \beta=x,y,z} \sum_{q, s, q', s'} \langle q, s | \hat{\vec{s}}_{n\alpha} \hat{\vec{P}}_{\perp\alpha} | q', s' \rangle \langle q', s' | \hat{\vec{s}}_{n\beta} \hat{\vec{P}}_{\perp\beta} | q, s \rangle \langle q, s | \rho | q, s \rangle , \quad (2.69)$$

wobei ρ der Spinanteil der Dichtematrix des Anfangszustandes ist. Für unpolarisierte Neutronen haben alle Matrixelemente $\langle s | \rho | s \rangle$ den gleichen Wert $\frac{1}{2}$. Damit kann man den Spinanteil der Neutronen weiter umformen:

$$\begin{aligned} \sum_{s, s'} \langle s | \hat{\vec{s}}_{n\alpha} | s' \rangle \langle s' | \hat{\vec{s}}_{n\beta} | s \rangle \langle s | \rho | s \rangle &= \sum_s \langle s | \hat{\vec{s}}_{n\alpha} \hat{\vec{s}}_{n\beta} | s \rangle \langle s | \rho | s \rangle \\ &= \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} . \end{aligned} \quad (2.70)$$

Hierbei wurden allgemeine Eigenschaften der Pauli-Spinmatrizen verwendet. Wir erhalten für die Größe in Gl. 2.69

$$\sum_\alpha \sum_q \frac{1}{4} \langle q | \hat{\vec{P}}_{\perp\alpha} \hat{\vec{P}}_{\perp\alpha} | q \rangle \langle q | \rho | q \rangle = \frac{1}{4} \langle \hat{\vec{P}}_\perp \cdot \hat{\vec{P}}_\perp \rangle , \quad (2.71)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ hier wieder die thermische Mittelung bedeutet. Im letzten Schritt verwenden wir die folgende Darstellung der δ -Funktion

$$\delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})t\right) dt , \quad (2.72)$$

und setzen damit in Gl. 2.71 den zweiten Operator $\hat{\vec{P}}_{\perp}$ in das Heisenberg-Bild. Wir erhalten abschließend den folgenden Ausdruck für den Neutronen-Streuquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = 2\pi(\gamma_e\gamma_n)^2 \frac{k'}{k} |F(\vec{K})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{\vec{P}}_{\perp}(0) \cdot \hat{\vec{P}}_{\perp}(t) \rangle. \quad (2.73)$$

Der Neutronen-Streuquerschnitt ist damit letztlich zurückgeführt auf die Fouriertransformierte der Spin-Korrelationsfunktion des elektronischen Spins, an dem die Neutronen gestreut werden. Entscheidend ist dabei die Fourierkomponente bei der Frequenz ω , die durch den Energieverlust der Neutronen gegeben ist (vgl. Gl. 2.52). Im Prinzip kann man daher durch energieaufgelöste Messungen das gesamte Fourierpektrum der Spin-Autokorrelationsfunktionen in magnetischen Materialien untersuchen. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit.

3. Quantenmechanisches und klassisches Heisenberg-Spin-System

Im vorhergehenden Kapitel haben wir physikalische Größen aus dem Bereich der Festkörperphysik vorgestellt, die in magnetischen Systemen von Bedeutung sind. Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit einem Modell für die magnetische Wechselwirkung, dem Heisenberg-Modell, das sich bei der Beschreibung magnetischer Moleküle bewährt hat [9]. Im Rahmen dieses Modells werden die besprochenen Größen theoretisch betrachtet. Dabei wird insbesondere die Frage untersucht, wie sich die Eigenschaften des klassischen Modells aus dem quantenmechanischen ergeben. Grundsätzlich erwartet man, daß die klassisch berechneten Eigenschaften um so besser mit den quantenmechanischen übereinstimmen, je größer die Spin-Quantenzahl und die Temperatur sind.

Im quantenmechanischen Heisenberg-Modell ist die magnetische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Spins proportional zum inneren Produkt der Spin-Operatoren. In allgemeiner Form lautet der Heisenberg-Hamiltonoperator eines Systems aus N gekoppelten Teilchen:

$$\hat{\mathcal{H}}_N = \sum_{\langle j k \rangle} \frac{J^{jk}}{\hbar^2} \hat{\vec{s}}_j \cdot \hat{\vec{s}}_k, \quad j, k = 1, \dots, N. \quad (3.1)$$

Dabei wird über alle Indexpaare $\langle j k \rangle$ ($j \neq k$) summiert. J^{jk} ist die Kopplungskonstante der magnetischen Wechselwirkung, die sich physikalisch aus dem Austauschintegral 1.2 ergibt. J^{jk} hat die Einheit einer Energie und nimmt mit dem räumlichen Abstand ab. Zur weiteren Vereinfachung beschränken wir uns daher auf Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen, die zudem unabhängig von j und k sein mögen. Wir schreiben

$$\hat{\mathcal{H}}_N = \frac{J}{\hbar^2} \sum_{\langle j k \rangle_n} \hat{\vec{s}}_j \cdot \hat{\vec{s}}_k. \quad (3.2)$$

$J < 0$ begünstigt energetisch einen Zustand parallel ausgerichteter Spins, beschreibt also ferromagnetische Kopplung; entsprechend wird durch $J > 0$ antiferromagnetische Kopplung beschrieben.

$\hat{\vec{s}}_j$ und $\hat{\vec{s}}_k$ sind die bekannten Spin-Operatoren, deren Komponenten die folgenden Vertau-

schungsrelationen erfüllen:

$$[\hat{s}_{j\alpha}, \hat{s}_{k\beta}] = i\hbar \delta_{jk} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{s}_{j\gamma}, \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z, \quad j, k = 1, \dots, N. \quad (3.3)$$

In Analogie zum quantenmechanischen Modell kann man eine klassische Hamiltonfunktion betrachten:

$$\mathcal{H}_N = \frac{J}{\hbar^2} \sum_{\langle j k \rangle_n} \vec{s}_j \cdot \vec{s}_k. \quad (3.4)$$

Man ersetzt hier die Drehimpulsoperatoren \hat{s}_j durch klassische Drehimpulsvektoren \vec{s}_j . Ihre Länge sei durch die Norm der entsprechenden quantenmechanischen Operatoren gegeben:

$$|\vec{s}_j| = \sqrt{\|\hat{s}_j\|^2} = \hbar \sqrt{s_j(s_j + 1)}. \quad (3.5)$$

s_j ist dabei die Spinquantenzahl des Spins j .

Joyce schreibt 1967 in einer Veröffentlichung mit dem Titel „Classical Heisenberg Model“ [17]:

When the magnitude of the spin in the Heisenberg model is allowed to become infinite a classical model of interacting spins is obtained.

Konkrete Untersuchungen zu der Frage, wie sich das quantenmechanische Heisenberg-Modell für wachsende Quantenzahlen verhält und sich dem klassischen Heisenberg-Modell nähert, sucht man jedoch in der Literatur vergebens.

Ziel dieses Kapitels ist es, exakte Rechnungen zum quantenmechanischen Heisenberg-Modell für Zwei- und Drei-Spin-Systeme vorzustellen und mit diesen die konzeptuelle Lücke zum klassischen Heisenberg-Modell zu schließen. Wir untersuchen konkret zum einen die Zustandsdichte, zum anderen die Spin-Autokorrelationsfunktionen des quantenmechanischen Dimers und Trimers und stellen sie den kürzlich gefundenen klassischen Resultaten [18] gegenüber. Beide Größen sind, wie wir im Kapitel 2 gesehen haben, für die Interpretation experimenteller Daten von Bedeutung. Es soll also aufgezeigt werden, wie sich die wachsende Spin-Quantenzahl konkret auf Eigenschaften auswirkt, die experimentell zugänglich sind. Auf diese Weise liefert dieses Kapitel auch eine Rechtfertigung für die Verwendung des klassischen Heisenberg-Modells beispielsweise bei der Erklärung von T_1 -Messungen [9, 19]. Wir stellen zunächst isoliert die Autokorrelationsfunktion des quantenmechanischen Dimers vor und vergleichen ihn anschließend insgesamt mit dem klassischen Dimer. Danach untersuchen wir spezielle Aspekte des Drei-Spin-Systems.

3.1 Der Spin-Dimer

3.1.1 Autokorrelationsfunktion des quantenmechanischen Spin-Dimers

Wir betrachten zunächst die Autokorrelationsfunktion des einfachsten Spin-Systems aus zwei Spins, des sogenannten Spin-Dimers. Dieses System ist von theoretischem Interesse, denn die quantenmechanischen Rechnungen für Spin-Systeme aus drei und vier Spins sind denjenigen für den Dimer weitgehend analog. Darüber hinaus ist ein System, in dem zwei Eisen-Ionen mit der Spin-Quantenzahl $s = 5/2$ antiferromagnetisch gekoppelt sind, auch vor kurzem synthetisiert worden [20].

Der Heisenberg-Hamiltonoperator nimmt für den Spin-Dimer die folgende einfache Form an:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_2 &= \frac{J}{\hbar^2} \hat{\vec{s}}_1 \cdot \hat{\vec{s}}_2 \\ &= \frac{J}{2\hbar^2} (\hat{\vec{S}}^2 - \hat{\vec{s}}_1^2 - \hat{\vec{s}}_2^2), \quad \hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2.\end{aligned}\quad (3.6)$$

Die im zweiten Schritt von 3.6 vorgenommene Umformung ist deswegen nützlich, weil man an dieser Darstellung des Hamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}_2$ sofort dessen Eigenwerte und Eigenzustände ablesen kann. Es sind offenbar die Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses $\hat{\vec{S}}^2$:

$$\hat{\vec{S}}^2 |S M\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S M\rangle, \quad \hat{S}_z |S M\rangle = \hbar M |S M\rangle. \quad (3.7)$$

Dabei läuft S im allgemeinen Fall der Kopplung zweier beliebiger Drehimpulse mit Quantenzahlen s_1 und s_2 von $|s_1 - s_2|$ bis $s_1 + s_2$. Dies vereinfacht sich für den Dimer, in dem zwei Spins mit identischer Quantenzahl $s_1 = s_2 = s$ gekoppelt sind, zu

$$S = 0, \dots, 2s. \quad (3.8)$$

Für die Eigenwerte E_S von $\hat{\mathcal{H}}_2$ gilt nun:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_2 |S M\rangle &= \frac{J}{2} (S(S+1) - 2s(s+1)) |S M\rangle \\ &= E_S |S M\rangle.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Wir notieren die Bewegungsgleichung für den ersten Spin-Operator im Heisenberg-Bild:

$$\frac{d\hat{\vec{s}}_1}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_2, \hat{\vec{s}}_1]. \quad (3.10)$$

Exemplarisch formen wir die x -Komponente dieser Vektorgleichung unter Zuhilfenahme der Vertauschungsrelationen 3.3 um:

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{s}_{1x}}{dt} &= \frac{iJ}{\hbar\hbar^2} [(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}), \hat{s}_{1x}] \\ &= \frac{J}{\hbar^2} (\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2y} - \hat{s}_{2z}\hat{s}_{1y}).\end{aligned}\quad (3.11)$$

Insgesamt können wir daher formal die Bewegungsgleichung 3.10 mit einem Kreuzprodukt der Spinoperatoren schreiben:

$$\frac{d\hat{s}_1}{dt} = -\frac{J}{\hbar^2} \hat{s}_1 \times \hat{s}_2 . \quad (3.12)$$

Wir betrachten die für $t = 0$ auf 1 normierte quantenmechanische Autokorrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} C_s^0(t, \beta) &= \frac{\langle \hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_1(t) \rangle}{s(s+1)} \\ &= \frac{1}{s(s+1)} \frac{1}{Z} \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \hat{s}_1(0) e^{\frac{i}{\hbar} t \hat{H}} \hat{s}_1(0) e^{-\frac{i}{\hbar} t \hat{H}} \right) . \end{aligned} \quad (3.13)$$

$Z = \text{Sp} (e^{-\beta \hat{H}})$ bezeichnet die Zustandssumme. Die Spur wird über die Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses $|S M\rangle$ ausgeführt. Bei der konkreten Berechnung der quantenmechanischen Autokorrelationsfunktion verwendet man die Isotropie des Heisenberg-Hamiltonoperators und erhält

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_1(t) \rangle &= \frac{3}{Z} \sum_{S, M} \langle S M | e^{-\beta \hat{H}} \hat{s}_{1z}(0) \hat{s}_{1z}(t) | S M \rangle \\ &= \frac{3}{Z} \sum_{S, M, S', M'} e^{-\frac{i}{\hbar} t (E_S - E_{S'})} e^{-\beta E_S} |\langle S M | \hat{s}_{1z} | S' M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Der letzte Ausdruck macht deutlich, daß die Matrixelemente $\langle S M | \hat{s}_{1z} | S' M' \rangle$ (multipliziert mit den Boltzmannfaktoren $e^{-\beta E_S}$) die Amplituden der Schwingungen $e^{-\frac{i}{\hbar} t (E_S - E_{S'})}$ bestimmen. Sie lassen sich mit Hilfe von Clebsch-Gordan-Koeffizienten berechnen:

$$\begin{aligned} \langle S M | \hat{s}_{1z} | S' M' \rangle &= \sum_{m_1 + m_2 = M'} \langle S M | \hat{s}_{1z} | m_1 m_2 \rangle \langle m_1 m_2 | S' M' \rangle \\ &= \sum_{m_1 + m_2 = M'} m_1 C_{s m_1 s m_2}^{S M} C_{s m_1 s m_2}^{S' M'} . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Wir haben dabei die übliche Notation $\langle S M | m_1 m_2 \rangle = C_{s m_1 s m_2}^{S M}$ für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten verwendet. Es genügt, über $m_1 + m_2 = M'$ zu summieren, da andere Clebsch-Gordan-Koeffizienten verschwinden. Damit haben wir eine erste Auswahlregel für die Matrixelemente $\langle S M | \hat{s}_{1z} | S' M' \rangle$ gefunden: Sie sind nur dann von 0 verschieden, wenn $M = M'$ gilt. In [21] werden die Auswahlregeln genauer analysiert. Insgesamt gilt:

$$\langle S M | \hat{s}_{1z} | S' M' \rangle = 0 , \quad \text{falls} \quad |S - S'| > 1 \quad \text{oder} \quad M \neq M' . \quad (3.16)$$

Damit läßt sich sofort die Menge der in der Autokorrelationsfunktion 3.14 vorkommenden Kreisfrequenzen $\omega_S = \frac{E_S - E_{S'}}{\hbar}$ angeben:

$$\omega_S = \frac{J}{\hbar} S , \quad S = 0, \dots, 2s . \quad (3.17)$$

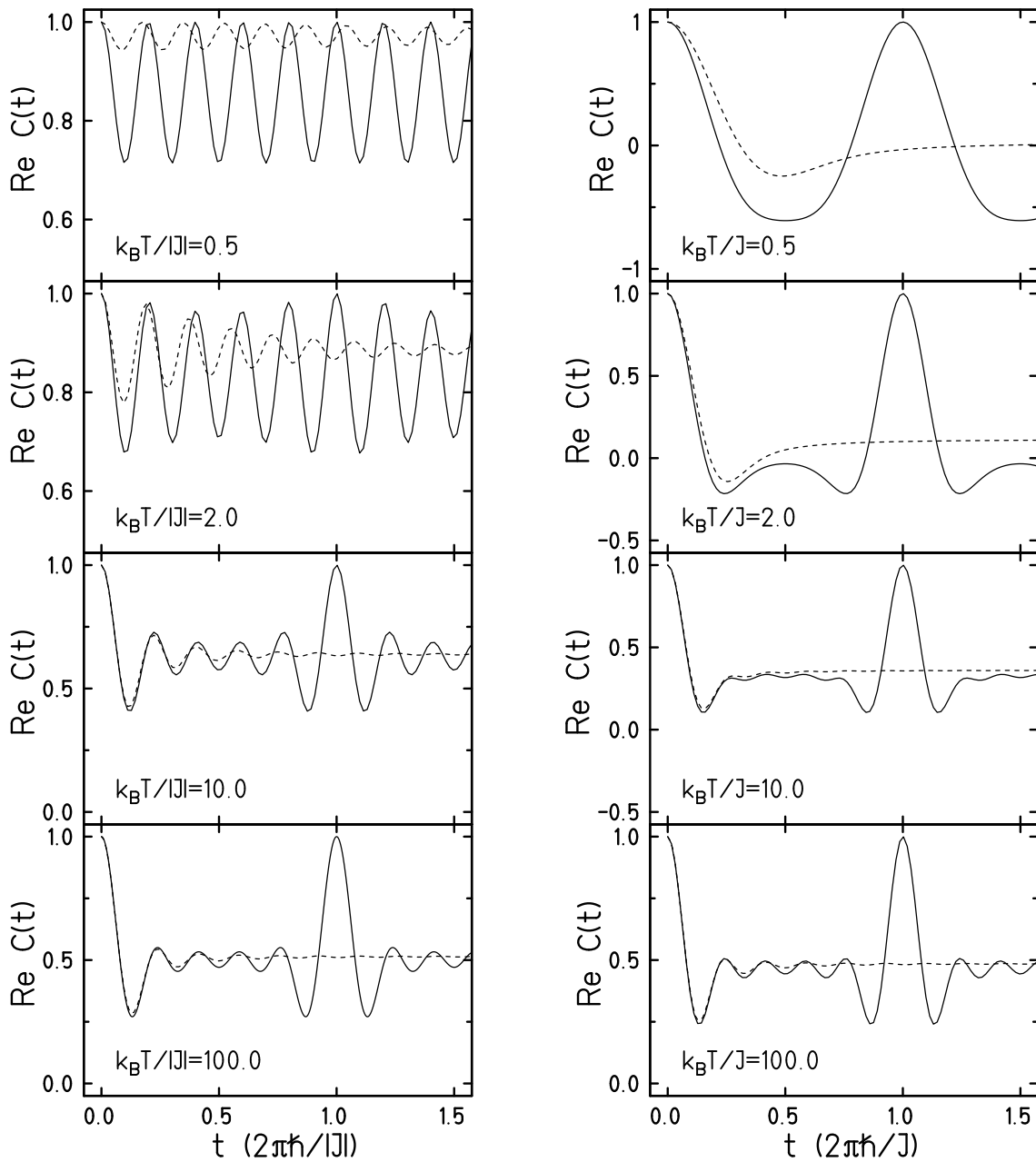


Abbildung 3.1: Normierte Auto-Korrelationsfunktion $\text{Re } C(t)$ für einen $s = \frac{5}{2}$ - Dimer für unterschiedliche Temperaturen (durchgezogene Linien). Die linke Seite zeigt den ferromagnetischen, die rechte den antiferromagnetischen Fall. Zum Vergleich ist das klassische Resultat gestrichelt eingezeichnet. Man beachte die unterschiedlichen Skalen auf der y -Achse.

Da all diese Frequenzen ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz J/\hbar sind, hat die Auto-korrelationsfunktion eine endliche Wiederkehrzeit \mathcal{T} , die durch das Reziproke der Grund-

frequenz bestimmt ist und damit nur von J , nicht aber von s abhängt:

$$\mathcal{T} = 2\pi \frac{\hbar}{J}. \quad (3.18)$$

Abbildung 3.1 zeigt den Realteil der normierten Autokorrelationsfunktion für einen Dimer mit $s = \frac{5}{2}$ und zum Vergleich das klassische Resultat, das in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt wird. Die quantenmechanische Autokorrelationsfunktion ist die Summe von fünf harmonischen Schwingungen und einer Konstanten:

$$C_{5/2}^0(t, \beta) = \left[\begin{aligned} &330 + 180 e^{5J\beta} + 84 e^{9J\beta} + 30 e^{12J\beta} + 6 e^{14J\beta} \\ &+ 35 e^{J\left(\frac{it}{\hbar} + 14\beta\right)} + 35 e^{J\left(-\frac{it}{\hbar} + 15\beta\right)} + 64 e^{2J\left(\frac{it}{\hbar} + 6\beta\right)} + 64 e^{2J\left(-\frac{it}{\hbar} + 7\beta\right)} \\ &+ 81 e^{3J\left(\frac{it}{\hbar} + 3\beta\right)} + 81 e^{3J\left(-\frac{it}{\hbar} + 4\beta\right)} + 80 e^{4J\left(\frac{it}{\hbar} + 5\beta\right)} + 80 e^{4J\left(-\frac{it}{\hbar} + 9\beta\right)} \\ &+ 55 e^{5J\left(\frac{it}{\hbar}\right)} + 55 e^{5J\left(-\frac{it}{\hbar} + \beta\right)} \end{aligned} \right] \\ \left/ \left[35 \left(11 + 9 e^{5J\beta} + 7 e^{9J\beta} + 5 e^{12J\beta} + 3 e^{14J\beta} + e^{15J\beta} \right) \right]. \quad (3.19)$$

Im ferromagnetischen Fall trägt bei tiefer Temperatur die höchste Frequenz am stärksten bei, im antiferromagnetischen Fall ist es die tiefste. Bei steigender Temperatur nehmen die Beiträge der anderen Frequenzen zu, und bei hoher Temperatur sind ferro- und antiferromagnetischer Fall nicht mehr zu unterscheiden. Jede Autokorrelationsfunktion nimmt nach \mathcal{T} wieder denselben Wert an.

3.1.2 Vergleich mit dem klassischen Spin-Dimer

Um Resultate für den quantenmechanischen Dimer mit unterschiedlichen Spinquantenzahlen s sinnvoll untereinander und mit dem klassischen Dimer vergleichen zu können, ist es notwendig, den Hamiltonoperator 3.6 so umzukalieren, daß sein Spektrum für jedes s in das gleiche Intervall fällt, das, wenn möglich, im Limes $s \rightarrow \infty$ das kontinuierliche Intervall der für den klassischen Dimer erlaubten Energien dicht ausfüllt. Dazu ist die Einführung der folgenden einheitenlosen Operatoren $\hat{\tilde{\epsilon}}_j$ nützlich:

$$\hat{\tilde{\epsilon}}_j = \frac{\hat{\tilde{s}}_j}{\hbar \sqrt{s_j(s_j + 1)}}, \quad j = 1, 2. \quad (3.20)$$

Wir möchten diese Operatoren zu klassischen Einheitsvektoren in Beziehung setzen. Aus 3.3 erhalten wir sofort die Vertauschungsrelationen der Komponenten der $\hat{\tilde{\epsilon}}_j$,

$$[\hat{\tilde{\epsilon}}_{j\alpha}, \hat{\tilde{\epsilon}}_{k\beta}] = \frac{i}{\sqrt{s(s+1)}} \hbar \delta_{jk} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\tilde{\epsilon}}_{j\gamma}, \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z, \quad j, k = 1, 2, \quad (3.21)$$

die zeigen, daß die Komponenten $\hat{\tilde{\epsilon}}_{j\alpha}$ im Limes $s \rightarrow \infty$ kommutieren.

Während die klassischen Einheitsvektoren \vec{e}_j jede beliebige z -Komponente aus dem Intervall $[-1, 1]$ haben können, ist die z -Komponente der Operatoren $\hat{\vec{e}}_j$ gequantelt. Wir können aber leicht einsehen, daß die Eigenwerte von \hat{e}_{jz} in genau diesem Intervall liegen und es im Limes $s \rightarrow \infty$ dicht ausfüllen. Mit $\hat{e}_{jz} = \hat{s}_{jz}/\hbar\sqrt{s(s+1)}$ und $m_{jz} = -s, -s+1, \dots, s$ als Eigenwerten von \hat{s}_{jz} folgt:

$$m_{\hat{e}_{jz}} = \frac{m_{jz}}{\sqrt{s(s+1)}}. \quad (3.22)$$

Damit ist das Intervall der Eigenwerte von \hat{e}_{jz} :

$$\left[\frac{-s}{\sqrt{s(s+1)}}, \frac{s}{\sqrt{s(s+1)}} \right] \xrightarrow{s \rightarrow \infty} [-1, 1]. \quad (3.23)$$

Wir drücken den Hamiltonoperator 3.6 mit Hilfe der Operatoren $\hat{\vec{e}}_j$ aus:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_2 &= \underbrace{J s(s+1)}_{J_u} \hat{\vec{e}}_1 \cdot \hat{\vec{e}}_2 \\ &= \frac{J_u}{2} (\hat{\mathcal{E}}^2 - \hat{e}_1^2 - \hat{e}_2^2), \quad \hat{\mathcal{E}} = \hat{\vec{e}}_1 + \hat{\vec{e}}_2, \\ &= \frac{J_u}{2} (\hat{\mathcal{E}}^2 - 2). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Analog dazu notieren wir eine klassische Hamiltonfunktion:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= J_u \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \\ &= \frac{J_u}{2} (\sigma^2 - 2), \quad \sigma = |\vec{e}_1 + \vec{e}_2| \in [0, 2]. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Damit das Spektrum von $\hat{\mathcal{H}}_2$ für jedes s in das für den klassischen Dimer erlaubte Energieintervall $[-J_u, J_u]$ fällt, ist J_u künstlich zu fixieren, und J geht mit wachsendem s wie $s(s+1)$ gegen 0 (vgl. 3.24). Man spricht vom Limes schwacher Kopplung. Wir werden ab jetzt alle Größen auf ein festes J_u beziehen. Damit lauten die Energie-Eigenwerte 3.9 von $\hat{\mathcal{H}}_2$:

$$E_S = J_u \left(\frac{S(S+1)}{2s(s+1)} - 1 \right), \quad S = 0, \dots, 2s. \quad (3.26)$$

Das Energie-Eigenwertintervall von $\hat{\mathcal{H}}_2$ ist:

$$[E_0, E_{2s}] = \left[-J_u, J_u \frac{s}{s+1} \right] \xrightarrow{s \rightarrow \infty} [-J_u, J_u]. \quad (3.27)$$

$\hat{\vec{e}}_1$ erfüllt eine Bewegungsgleichung, die sich sofort aus 3.12 ergibt:

$$\frac{d\hat{\vec{e}}_1}{dt} = - \underbrace{\frac{J_u}{\hbar \sqrt{s(s+1)}}}_{\Omega_s} \hat{\vec{e}}_1 \times \hat{\vec{e}}_2. \quad (3.28)$$

In Analogie dazu setzen wir setzen für \vec{e}_1 die folgende Bewegungsgleichung an:

$$\frac{d\vec{e}_1}{dt} = -\Omega_s \vec{e}_1 \times \vec{e}_2 . \quad (3.29)$$

Diese Bewegungsgleichung kann auch direkt bei der Behandlung zweier klassischer Drehimpulse mit einer Kopplung der Form 3.25 gefunden werden [22]. Wir betonen jedoch, daß in unserer Argumentation diese klassische Bewegungsgleichung über Ω_s von der Quantenzahl s abhängt.

3.1.3 Zustandsdichte

Der klassische Spin-Dimer hat nach Luban et al. [18] die Zustandssumme

$$Z_k = \int_0^2 d\sigma \tilde{\mathcal{D}}_k(\sigma) \exp\left(-\frac{\beta J_u}{2} (\sigma^2 - 2)\right), \quad \tilde{\mathcal{D}}_k(\sigma) = \frac{1}{2} \sigma . \quad (3.30)$$

Man erhält sofort mit Hilfe der Substitution $E = \frac{J_u}{2}(\sigma^2 - 2)$ die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie:

$$\mathcal{D}_k(E) = \frac{1}{2 J_u} . \quad (3.31)$$

Die Zustandsdichte des klassischen Spin-Dimers ist also im Intervall $[-J_u, J_u]$ konstant und verschwindet außerhalb. Man erkennt ebenfalls sofort, daß die Zustandsdichte so normiert ist, daß

$$\int_{-J_u}^{J_u} \mathcal{D}_k(E) dE = 1 \quad (3.32)$$

gilt.

Wir betrachten nun die Zustandsdichte des quantenmechanischen Spin-Dimers. Sie errechnet sich als Anzahl von Energie-Eigenzuständen pro Energieintervall. Wir legen also um jeden Energie-Eigenwert ein Intervall, das nach jeder Seite bis zum halben Abstand zum nächsten Energie-Eigenwert reicht. Die zum Energie-Eigenwert E_S gehörende Intervalllänge ist also

$$\Delta_{E_S} = \frac{E_S - E_{S-1}}{2} + \frac{E_{S+1} - E_S}{2} = \frac{E_{S+1} - E_{S-1}}{2} = \frac{J_u}{2} \frac{2S + 1}{s(s + 1)} . \quad (3.33)$$

Diese Gleichung soll auch für $S = 0$ und $S = 2s$ gelten. Da die Energie-Eigenzustände nur hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl M entartet sind, ist der Eigenwert E_S genau $(2S + 1)$ -fach entartet. Wir erhalten damit

$$\tilde{\mathcal{D}}_s(E_S) = \frac{2S + 1}{\Delta_{E_S}} = \frac{2}{J_u} s(s + 1) . \quad (3.34)$$

Zur Normierung von $\tilde{\mathcal{D}}_s(E)$ berechnen wir den zu 3.32 analogen quantenmechanischen Ausdruck:

$$\sum_{E_S} \Delta_{E_S} \tilde{\mathcal{D}}_s(E_S) = \sum_{S=0}^{2s} (2S+1) = 4s(s+1) + 1 = (2s+1)^2. \quad (3.35)$$

Diese Größe wächst also mit s wie die Dimension des Hilbertraumes des Problems. Indem wir $\tilde{\mathcal{D}}_q$ zur Normierung durch dieses Ergebnis dividieren, erhalten wir

$$\mathcal{D}_s(E_S) = \frac{2}{J_u} \frac{s(s+1)}{(2s+1)^2} \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \frac{1}{2J_u}. \quad (3.36)$$

Im Limes $s \rightarrow \infty$ geht die quantenmechanische Zustandsdichte gegen die klassische. Daraus ergibt sich ein analoges Verhalten für die Zustandssumme und alle aus ihr ableitbaren thermodynamischen Größen, die Freie Energie, Magnetisierung usw. der beiden Systeme. Wir werden diese Rechnung noch einmal im Fall des Spin-Trimers durchführen, die dann allerdings nicht ganz so trivial ist.

3.1.4 Korrelationsfunktionen

Wie wir im Kapitel 2 gesehen haben, ist die Spin-Autokorrelationsfunktion zur Interpretation experimenteller Daten von großer Bedeutung. Sie läßt sich wiederum sowohl im klassischen als auch im quantenmechanischen Modell berechnen. Auch hier stellt sich die gleiche Frage wie bei der Zustandsdichte: Wird das klassische Ergebnis für große Quantenzahlen s von den quantenmechanischen Resultaten reproduziert? Luban, Schröder et al. [19] haben zur Erklärung von T_1 -Messungen mit Erfolg das klassische Heisenberg-Modell herangezogen, also ein quantenphysikalisches System klassisch beschrieben. Die nun folgenden Betrachtungen liefern nachträglich eine Rechtfertigung für die Verwendung des klassischen Modells. Die geschlossene analytische Behandlung des Limes $s \rightarrow \infty$ der quantenmechanischen Korrelationsfunktionen ist leider bisher nicht gelungen. Wir präsentieren hier stattdessen exakte Ergebnisse für den Spin-Dimer mit Spin-Quantenzahl $s = 1, \frac{5}{2}, 5$, die qualitativ sehr deutlich machen, wie mit wachsendem s die quantenmechanischen Korrelationsfunktionen der klassischen ähnlicher werden.

Wir vergleichen die quantenmechanische Autokorrelationsfunktion 3.13

$$C_s^0(t, \beta) = \langle \hat{\vec{\epsilon}}_1(0) \cdot \hat{\vec{\epsilon}}_2(t) \rangle = \frac{\langle \hat{\vec{s}}_1(0) \cdot \hat{\vec{s}}_1(t) \rangle}{s(s+1)}$$

mit der klassischen [18, 23]:

$$\begin{aligned} C_k^0(t, \beta) &= \langle \vec{e}_1(0) \cdot \vec{e}_1(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[1 - \coth(\beta J_u) + \frac{1}{\beta J_u} \right] + \frac{\beta J_u}{1 - \exp(-2\beta J_u)} \\ &\quad \times \int_0^2 d\sigma \sigma \left(1 - \frac{\sigma^2}{4} \right) \exp\left(-\frac{\beta J_u \sigma^2}{2}\right) \cos(\sigma \Omega_s t). \end{aligned} \quad (3.37)$$

$\Omega_s = J_u/\hbar\sqrt{s(s+1)}$ hängt dabei von s und damit von der Länge der quantenmechanischen Spins ab, zu denen wir das klassische Resultat in Beziehung setzen. Für den hier zu betrachtenden Übergang $s \rightarrow \infty$ müßte man also für jedes s eine in der Zeit umskalierte klassische Korrelationsfunktion zum Vergleich heranziehen.

Die quantenmechanische Korrelationsfunktion hängt dagegen ohnehin von s ab. Wir skalieren daher die Zeit t so um, daß die s -Abhängigkeit der klassischen Korrelationsfunktion entfällt und ausschließlich in der quantenmechanischen Korrelationsfunktion enthalten ist. Das gelingt durch die Ersetzung von t durch $\tau\sqrt{s(s+1)}$. Wir erhalten für den zeitabhängigen Kosinus-Term unter dem Integral in Gl. 3.37:

$$\cos(\sigma\Omega_s t) = \cos\left(\sigma\frac{J_u}{\hbar}\tau\right) \quad (3.38)$$

Die rechte Seite dieses Ausdruck ist formal von s unabhängig. Wir betrachten nun alles in der umskalierten Zeit τ und können so von s abhängige quantenmechanische Resultate mit demselben klassischen Resultat vergleichen und das Verhalten des quantenmechanischen Resultats für wachsendes s untersuchen.

Die klassische Korrelationsfunktion enthält gemäß 3.38 Kosinusschwingungen mit Kreisfrequenzen aus dem Intervall $[0, 2\frac{J_u}{\hbar}]$. Dasselbe Intervall ergibt sich für die quantenmechanische Korrelationsfunktion, wenn man die Umskalierung von t nach τ in Gl. 3.17 berücksichtigt:

$$\omega_s t \longrightarrow \omega_s \sqrt{s(s+1)} \tau = \frac{J_u}{\hbar\sqrt{s(s+1)}} S \tau = \tilde{\omega}_S \tau, \quad S = 0, \dots, 2s. \quad (3.39)$$

Die Werte von $\tilde{\omega}_S$ liegen also in dem Frequenzintervall $[0, \frac{J_u}{\hbar} \frac{2s}{\sqrt{s(s+1)}}] \xrightarrow{s \rightarrow \infty} [0, 2\frac{J_u}{\hbar}]$.

Im Gegensatz zur klassischen Korrelationsfunktion ist die quantenmechanische nicht reell, da der Operator $\hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_2(t)$ nicht hermitesch ist. Würde man den hermiteschen Operator $\frac{1}{2}(\hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_2(t) + \hat{s}_1(t) \cdot \hat{s}_2(0))$ verwenden, erhielte man als Korrelationsfunktion den Realteil von $\langle \hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_2(t) \rangle$, den wir auch betrachten. Es ist auch anzumerken, daß der Imaginärteil von $\langle \hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_2(t) \rangle$ im Limes $\beta \rightarrow 0$ verschwindet. Dies ist sofort einzusehen, wenn man Gl. 3.14 unter Beachtung der Auswahlregeln 3.16 in Real- und Imaginärteil aufspaltet:

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_1(0) \cdot \hat{s}_1(t) \rangle &= \frac{3}{Z} e^{\beta J s(s+1)} \quad (3.40) \\ &\times \left\{ \sum_{S,M} e^{-\frac{\beta J}{2} S(S+1)} |\langle S M | \hat{s}_{1z} | S M \rangle|^2 \right. \\ &+ \sum_{S=1}^{2s} \sum_{M=-S+1}^{M=S-1} |\langle S M | \hat{s}_{1z} | S-1 M \rangle|^2 \\ &\times \left(\cos \left[\frac{t J}{\hbar} S \right] \left[e^{-\frac{\beta J}{2} S(S+1)} + e^{-\frac{\beta J}{2} S(S-1)} \right] \right. \\ &\left. \left. + i \sin \left[\frac{t J}{\hbar} S \right] \left[e^{-\frac{\beta J}{2} S(S+1)} - e^{-\frac{\beta J}{2} S(S-1)} \right] \right) \right\}. \end{aligned}$$

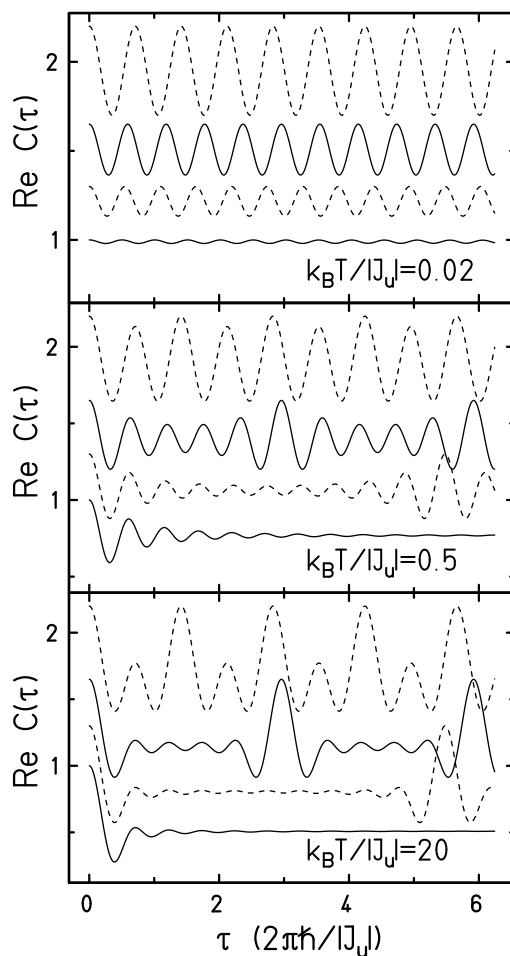


Abbildung 3.2: Autokorrelationsfunktionen $\text{Re } C(\tau)$ des ferromagnetischen Spin-Dimers für (von oben) $s = 1, \frac{5}{2}, 5$ und klassisches Resultat. Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Funktionen um 1.2, 0.6, 0.3 nach oben verschoben. Die Einheit von τ ist so gewählt, daß die quantenmechanische Wiederkehrzeit \tilde{T} immer bei $\sqrt{s(s+1)}$ liegt.

Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen deutlich, daß für wachsende Spinquantenzahl s und auch für wachsende Temperatur T die quantenmechanische Autokorrelationsfunktion der klassischen ähnlicher wird. Wie schon in Abbildung 3.1 wird sichtbar, daß im ferromagnetischen Fall bei tiefen Temperaturen die hochfrequente Schwingung dominiert, in Übereinstimmung mit der klassischen Spinwellentheorie (vgl. dazu [24]). Die Korrelationsfunktion des antiferromagnetischen Dimers zeigt bei tiefen Temperaturen dagegen niederfrequente Schwingungen. Wie zu erwarten, unterscheiden sich ferro- und antiferromagnetischer Fall bei hohen Temperaturen nicht mehr.

Die Ursache für dieses Verhalten ist im Spektrum der Energie-Eigenwerte des Dimers leicht zu sehen. Da der Hamilton-Operator des Dimers, $\hat{\mathcal{H}}_2$, proportional zum Quadrat des Ge-

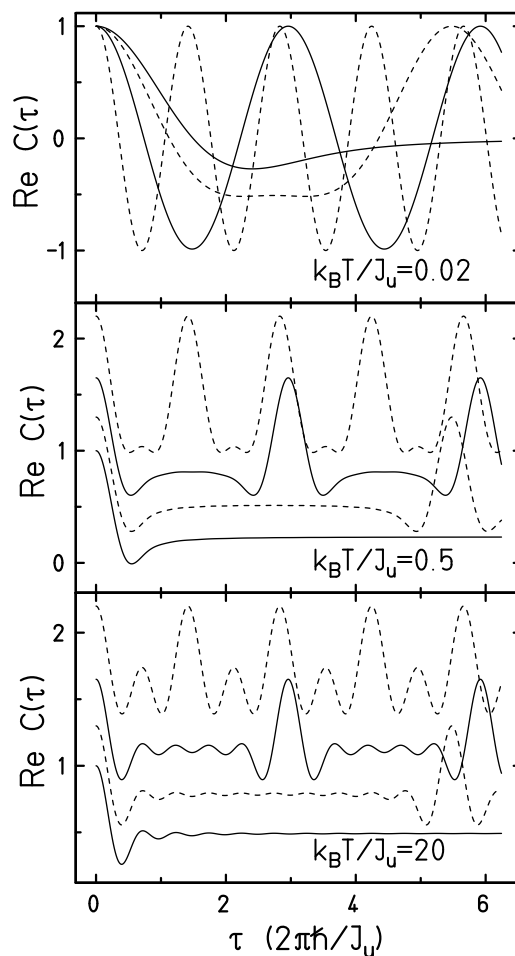


Abbildung 3.3: Autokorrelationsfunktionen $\text{Re } C(\tau)$ des antiferromagnetischen Spin-Dimers wie in Abbildung 3.2. Im obersten Teilbild sind die Funktionen unverschoben; s wächst von links nach rechts.

samtspins ist, liegen für $J > 0$ (antiferromagnetische Kopplung) kleine Energiedifferenzen energetisch tiefer im Spektrum. Wenn bei tiefen Temperaturen vor allem der Grundzustand mit $S = 0$ besetzt ist und wegen der Auswahlregeln nur ein Übergang zum Zustand mit $S = 1$ möglich ist, hat diese niedrige Frequenz eine große Amplitude. Im ferromagnetischen Fall ($J < 0$) bewirkt der Vorzeichenwechsel von J eine Umkehrung des Spektrums, und die hochfrequenten Schwingungen, die hohen Energiedifferenzen entsprechen, werden bei tiefen Temperaturen angeregt.

Dies wird in den Fourierdarstellungen der Korrelationsfunktionen, Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5, ebenfalls sehr deutlich. Da die Fouriertransformierte von 3.40 offensichtlich eine Summe von δ -Funktionen ist, wurde hier die Amplitude einer Schwingung mit der Kreisfrequenz $\tilde{\omega}_S$ über $\tilde{\omega}_S$ aufgetragen. Im antiferromagnetischen Fall (Abbildung 3.5) herrschen bei tiefen Temperaturen tiefe Frequenzen vor; bei höheren Temperaturen tragen dann auch die höheren Frequenzen bei.

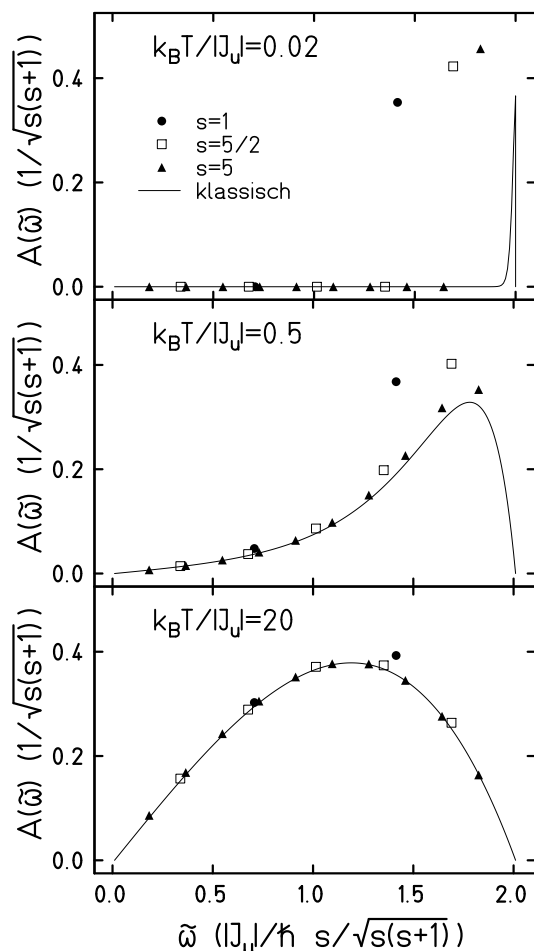


Abbildung 3.4: Fourierdarstellung der Autokorrelationsfunktionen des ferromagnetischen Spin-Dimers für $s = 1, \frac{5}{2}, 5$ und klassisches Resultat. Die quantenmechanischen Frequenzen und Schwingungsamplituden wurden geeignet skaliert. Nicht dargestellt ist der Vorfaktor der δ -Funktion bei $\tilde{\omega} = 0$, die sowohl im klassischen als auch im quantenmechanischen Fall auftritt.

Beim ferromagnetischen Dimer (Abbildung 3.4) erkennt man bei tiefen Temperaturen deutlich den hochfrequenten Spinwellenpeak, der durch die lineare Spinwellentheorie beschrieben wird. Mit wachsender Temperatur verbreitert sich dieser Peak und verschiebt sich zu tieferen Frequenzen.

Die sinnvolle Einheit für die Frequenzen $\tilde{\omega}_s$ ergibt sich aus Gl. 3.39. Für alle von 0 verschiedenen Frequenzen ist die Amplitude der zugehörigen Schwingung $A(\tilde{\omega})$ in Einheiten von $1/\sqrt{s(s+1)}$ aufgetragen. Dies ergibt sich aus einer von s unabhängigen Auftragung der Kosinustransformierten der klassischen Korrelationsfunktion, die in Analogie zur s -unabhängigen Auftragung der Korrelationsfunktion über der Zeit zu sehen ist.

In Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 erkennt man weiter die endliche Wiederkehrzeit \tilde{T} der quantenmechanischen Korrelationsfunktion. Die klassische Korrelationsfunktion ist dage-

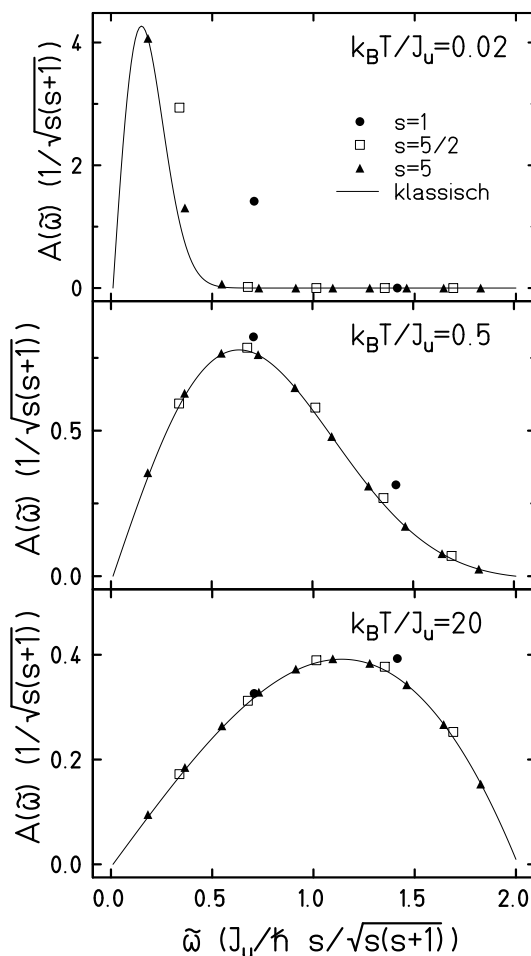


Abbildung 3.5: Fourierdarstellung der Autokorrelationsfunktionen des antiferromagnetischen Spin-Dimers wie in Abbildung 3.4.

gen nicht periodisch. Die Ursache hierfür ist, daß die quantenmechanische Autokorrelationsfunktion eine endliche Summe von Kosinusschwingungen, also eine *endliche Fouriersumme* ist. Die klassische ist dagegen ein *Fourierintegral* über ein kontinuierliches Frequenzintervall. Damit braucht die dargestellte Funktion nicht periodisch zu sein.

Man entnimmt diesen Abbildungen weiter, daß die Wiederkehrzeit $\tilde{\mathcal{T}}$ in Einheiten der umskalierten Zeit τ mit s zunimmt und erwartet, daß sie im Limes $s \rightarrow \infty$ unendlich wird.

$\tilde{\mathcal{T}}$ wird durch die kleinste von Null verschiedene Frequenz $\tilde{\omega}_1$ bestimmt. Wir erhalten:

$$\tilde{\mathcal{T}} = \frac{2\pi}{\tilde{\omega}_1} = \frac{2\pi}{|J_u|} \hbar \sqrt{s(s+1)} \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \infty. \quad (3.41)$$

Die Wiederkehrzeit $\tilde{\mathcal{T}}$ wächst also mit s wie $\sqrt{s(s+1)}$.

Die klassische Dimer-Korrelationsfunktion hat für hohe Temperaturen ($\beta \rightarrow 0$) den von 0

verschiedenen Langzeitlimes $1/2$ ¹. Es ist bemerkenswert, daß in der Fouriertransformierten der quantenmechanischen Autokorrelationsfunktion die Amplitude der δ -Funktion bei der Frequenz 0 für alle bisher betrachteten s zwischen $1/2$ und 10 bei $T = \infty$ mit diesem Hochtemperatur-Langzeitlimes der klassischen Korrelationsfunktion übereinstimmt. Dies ist beim nun zu behandelnden Drei-Spin-System nicht der Fall.

3.2 Der Spin-Trimer

Für das Drei-Spin-System lautet der Heisenberg-Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_3 &= \frac{J}{\hbar^2} (\hat{\vec{s}}_1 \cdot \hat{\vec{s}}_2 + \hat{\vec{s}}_2 \cdot \hat{\vec{s}}_3 + \hat{\vec{s}}_3 \cdot \hat{\vec{s}}_1) \\ &= \frac{J}{2\hbar^2} (\hat{\vec{S}}^2 - \hat{\vec{s}}_1^2 - \hat{\vec{s}}_2^2 - \hat{\vec{s}}_3^2), \quad \hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2 + \hat{\vec{s}}_3.\end{aligned}\quad (3.42)$$

Offenbar sind, wie schon beim Dimer, die Eigenzustände von $\hat{\mathcal{H}}_3$ Eigenzustände von $\hat{\vec{S}}^2$. Die Eigenwert-Gleichung lautet:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_3 |S M\rangle &= \frac{J}{2} (S(S+1) - 3s(s+1)) |S M\rangle \\ &= E_S |S M\rangle.\end{aligned}\quad (3.43)$$

Nach Einführung der Operatoren $\hat{\vec{e}}_j$ ($j = 1, 2, 3$) wie in Gl. 3.20, und mit $J_u = J s(s+1)$ erhält man

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_3 &= J s(s+1) (\hat{\vec{e}}_1 \cdot \hat{\vec{e}}_2 + \hat{\vec{e}}_2 \cdot \hat{\vec{e}}_3 + \hat{\vec{e}}_3 \cdot \hat{\vec{e}}_1) \\ &= \frac{J_u}{2} (\hat{\vec{\mathcal{E}}}^2 - 3), \quad \hat{\vec{\mathcal{E}}} = \hat{\vec{e}}_1 + \hat{\vec{e}}_2 + \hat{\vec{e}}_3.\end{aligned}\quad (3.44)$$

Die analoge klassische Hamiltonfunktion des Spin-Trimers lautet:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_3 &= J_u (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 + \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_3 + \vec{e}_3 \cdot \vec{e}_1) \\ &= \frac{J_u}{2} (\sigma^2 - 3), \quad \sigma = |\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3| \in [0, 3].\end{aligned}\quad (3.45)$$

Die Untersuchungen zu den Bewegungsgleichungen und Korrelationsfunktionen des Trimers sind völlig analog zu denen des Dimers und entfallen daher. Dagegen ergeben sich bei der Betrachtung der Zustandsdichte und des Hochtemperatur-Langzeitlimes der Autokorrelationsfunktion des Trimers interessante Aspekte.

Wir untersuchen kurz, ob das Spektrum von $\hat{\mathcal{H}}_3$ im Limes $s \rightarrow \infty$ das Intervall der klassisch erlaubten Energien dicht ausfüllt.

¹Dies ist in Gl. 3.37 leicht zu sehen: Für $t \rightarrow \infty$ verschwindet das Integral aufgrund des Kosinus-Terms. Dies ist mit dem Riemann-Lebesgue-Lemma sofort einzusehen [25]. Der coth kann für kleine Argumente durch das Inverse seines Argumentes ersetzt werden und fällt mit $1/\beta J_u$ weg; einzig die 1 bleibt stehen.

Die klassische Hamiltonfunktion \mathcal{H}_3 nimmt beliebige Werte aus dem Intervall $[-\frac{3}{2} J_u, 3J_u]$ an, da σ^2 offenbar zwischen 0 und 9 liegt. Der Hamiltonoperator 3.44 hat folgende Eigenwerte:

$$E_S = \frac{J_u}{2} \left(\frac{S(S+1)}{s(s+1)} - 3 \right), \quad S = 0, \dots, 3s. \quad (3.46)$$

Damit ergibt sich das Energie-Eigenwertintervall von $\hat{\mathcal{H}}_3$:

$$[E_0, E_{3s}] = \left[-\frac{3}{2} J_u, J_u \frac{3s^2}{s(s+1)} \right] \xrightarrow{s \rightarrow \infty} \left[-\frac{3}{2} J_u, 3J_u \right]. \quad (3.47)$$

3.2.1 Zustandsdichte

Luban et al. [26] geben die Zustandssumme des klassischen Spin-Trimers an mit

$$Z_k = \int_0^3 d\sigma \tilde{\mathcal{D}}_k(\sigma) \exp\left(-\frac{\beta J_u}{2}(\sigma^2 - 3)\right). \quad (3.48)$$

Dabei ist die Zustandsdichte in Abhängigkeit von σ :

$$\tilde{\mathcal{D}}_k(\sigma) = \begin{cases} \frac{\sigma^2}{2} & : 0 \leq \sigma \leq 1 \\ \frac{\sigma(3-\sigma)}{4} & : 1 < \sigma \leq 3 \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.49)$$

In der Zustandssumme 3.48 ist wiederum eine Variablensubstitution gemäß Gl. 3.45 vorzunehmen. Man erhält für die Zustandsdichte in Abhängigkeit von $E = \frac{J_u}{2}(\sigma^2 - 3)$:

$$\mathcal{D}_k(E) = \begin{cases} \frac{1}{2J_u} \sqrt{\frac{2E}{J_u} + 3} & : -\frac{3}{2} J_u \leq E \leq -J_u \\ \frac{1}{4J_u} (3 - \sqrt{\frac{2E}{J_u} + 3}) & : -J_u < E \leq 3J_u \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.50)$$

Die Zustandsdichte des quantenmechanischen Spin-Trimers errechnet sich als Anzahl von Energie-Eigenzuständen pro Energieintervall. Wie beim Dimer errechnen wir die zum Energie-Eigenwert E_S gehörende Intervalllänge:

$$\frac{E_S - E_{S-1}}{2} + \frac{E_{S+1} - E_S}{2} = \frac{E_{S+1} - E_{S-1}}{2} = \frac{J_u}{2} \frac{2S+1}{s(s+1)} \quad (3.51)$$

Wir lassen für S wieder alle Werte von 0 bis $3s$ zu. Im Vergleich zum Dimer tritt jedoch nun eine weitere Entartung der Energie-Eigenwerte E_S dadurch auf, daß im Trimer durch die sukzessive Kopplung von drei Spins bestimmte Werte von S mehrfach auftreten. Dies wollen wir genauer untersuchen.

Wir führen zunächst die Quantenzahl S_{12} ein, die durch die Kopplung der ersten zwei Spins

auftritt. Dementsprechend ist ihr Wertebereich $0, \dots, 2s$. An jeden so gekoppelten Zustand, charakterisiert durch S_{12} , ist nun der dritte Spin anzukoppeln, was zu Zuständen mit der Gesamtspinquantenzahl S führt. Da für gegebenes S_{12} und feste Quantenzahl s des dritten Spins S jeweils Werte von $|S_{12} - s|$ bis $S_{12} + s$ annimmt, treten gewisse Werte von S mehrfach auf. Wir sprechen von Raumentartung.

Wir untersuchen die Situation konkret für den Fall, daß s eine ganze Zahl ist. Der Fall, daß s halb-ganzzahlig ist, ist analog, und für den uns interessierenden Limes $s \rightarrow \infty$ ist unsere Betrachtung ausreichend.

Wir schreiben $S = 3s - n$, wobei $n = 0, \dots, 3s$ ist. Es ergibt sich das folgende Schema:

$n =$	0	1	...	s	$2s$	$3s$
$S =$	$3s$	$3s - 1$...	$2s$	s	0

$S_{12} = \dots$									
$2s$	$3s$	$3s - 1$				s		
$2s - 1$	$3s - 1$					s	$s - 1$	
\vdots			\ddots			\vdots		\ddots	
s				$2s$			0	
$s - 1$				$2s - 1$			1	
$s - 2$					$2s - 2$		2	
\vdots						\ddots	\vdots	\ddots	
0							s		

(3.52)

Hieraus bestimmen wir die Anzahl r der Eigenräume mit Gesamtspinquantenzahl S in Abhängigkeit von n :

1. $n \leq 2s$
 Mit um 1 zunehmendem n nimmt auch r um 1 zu.
 Für $n = 2s$ liegt maximale Raumentartung vor, da alle vorkommenden Zeilen übereinander stehen.
 $r = n + 1$
2. $n = 2s + m, \quad m = 1, 2, \dots, s$
 Die Raumentartung nimmt mit um 1 zunehmendem n um 2 ab.
 $r = 2s + 1 - 2m = 6s - 2n + 1$

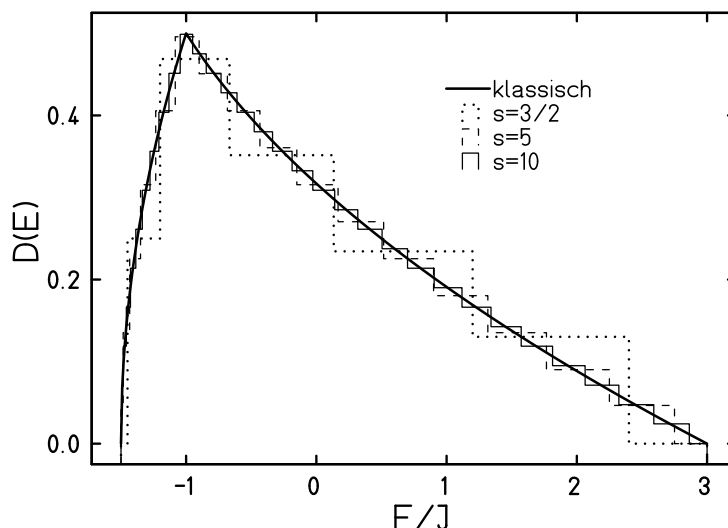


Abbildung 3.6: Quantenmechanische Zustandsdichten für $s = \frac{3}{2}$, 5, 10 und klassische Zustandsdichte des Spin-Trimers. Die quantenmechanischen Zustandsdichten sind als Histogramme aufgetragen.

Die totale Energie-Eigenwert-Entartung ist das Produkt aus Raumentartung r und der Entartung hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl, die für gegebenes S gerade $2S + 1$ ist. Um die Zustandsdichte zu bestimmen, teilen wir die Entartung des Eigenwertes E_S durch die Breite des Energieintervalls (Gl. 3.51). Zur Normierung multiplizieren wir den so erhaltenen Ausdruck wegen der anwachsenden Dimensionalität des quantenmechanischen Problems (vgl. 3.35) zusätzlich mit $1/(2s + 1)^3$ und erhalten:

$$\mathcal{D}_s(n) = \underbrace{\frac{1}{(2s + 1)^3}}_{\text{Skalierung}} \underbrace{\frac{2s(s + 1)}{J_u(6s - 2n(E_S) + 1)}}_{1/\text{Energieintervall}} \underbrace{r(n(E_S))}_{\text{Raumentartung}} \underbrace{(2(3s - n(E_S)) + 1)}_{\text{M-Entartung}}. \quad (3.53)$$

Dabei ist $n(E_S)$ die Umkehrfunktion des Ausdrucks 3.46 für die Energie-Eigenwerte des Spin-Trimers mit der Ersetzung $S = 3s - n$:

$$n(E) = \frac{-J_u(-1 - 6s) - \sqrt{J_u} \sqrt{J_u + 8Es + 12J_us + 8Es^2 + 12J_us^2}}{2J_u}. \quad (3.54)$$

Wir berechnen die asymptotische Entwicklung von 3.53 für große s und beachten dabei die Fallunterscheidung, die wegen der unterschiedlichen Raumentartungen ins Spiel kommt. Es ergibt sich:

$$\mathcal{D}_\infty(E) = \begin{cases} \frac{1}{2J_u} \sqrt{\frac{2E}{J_u} + 3} & : -\frac{3}{2} J_u \leq E \leq -J_u \\ \frac{1}{4J_u} (3 - \sqrt{\frac{2E}{J_u} + 3}) & : -J_u < E \leq 3J_u \\ 0 & : \text{sonst} . \end{cases} \quad (3.55)$$

Diese Ausdrücke stimmen mit der klassischen Zustandsdichte 3.50 überein. Die Abbildung 3.6, die die quantenmechanischen Zustandsdichten als Histogramme zusammen mit der klassischen Zustandsdichte zeigt, veranschaulicht die Konvergenz der quantenmechanischen Zustandsdichte gegen die klassische. Mit der Zustandsdichte gehen natürlich auch alle Größen, die aus dieser abgeleitet werden können, gegen die entsprechende klassische Größe.

3.2.2 Hochtemperatur-Langzeitlimes der Autokorrelationsfunktion

Die Autokorrelationsfunktion des klassischen Heisenberg-Trimers hat einen bemerkenswerten Hochtemperatur-Langzeitlimes, der - anders als beim Dimer - für keinen Wert der Spinquantenzahl s mit der Amplitude der δ -Funktion $\delta(\omega)$ der Fouriertransformierten der quantenmechanischen Trimer übereinstimmt. Luban et al. geben für die Autokorrelationsfunktion das folgende Ergebnis an [18]:

$$C_k^0(t, T) = 1 - \frac{64\pi^2}{Z_k} \int_0^3 d\sigma I(\sigma) \sigma^2 (1 - \cos(\sigma t)) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_3}{k_B T}\right). \quad (3.56)$$

Dabei ist Z_k die Zustandssumme 3.48 und

$$I(\sigma) = \begin{cases} \frac{\pi}{3} \left(1 - \frac{\sigma^2}{5}\right) & : 0 \leq \sigma \leq 1 \\ \frac{\pi}{120\sigma^3} (3 - \sigma)^2 (4\sigma^3 + 9\sigma^2 - 2\sigma - 3) & : 1 < \sigma \leq 3 \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.57)$$

Abbildung 3.7 stellt diese klassische Autokorrelation bei sehr hoher Temperatur dar. Auffällig ist der Langzeitlimes, den Luban analytisch bestimmt zu

$$C_k^0(\infty, \infty) = \frac{9}{40} \ln 3 + \frac{7}{30} = 0.480521098 \dots \quad (3.58)$$

Formal tritt diese Zahl in der zeitlichen Fouriertransformierten von $C_k^0(t, T)$ als Koeffizient einer Dirac-Delta-Funktion $\delta(\omega)$ auf.

Die zeitliche Fouriertransformierte der quantenmechanischen Autokorrelationsfunktion ist, wie wir schon im Abschnitt 3.1 über den Spin-Dimer gesehen haben, eine Summe solcher δ -Funktionen; insbesondere tritt in dieser Summe auch ein $\delta(\omega)$ auf. Wir berechnen den Koeffizienten dieser δ -Funktion, indem wir von einem zu 3.40 analogen Ausdruck für den Trimer ausgehen. Wegen der unendlich hohen Temperatur hat der Boltzmannfaktor den Wert 1. Des weiteren ist noch die Normierung auf \hat{e} -Operatoren (Gl. 3.20) zu beachten. Für den konstanten Anteil der quantenmechanischen Autokorrelationsfunktion ergibt sich:

$$\begin{aligned} f_s^0(\infty) &= \frac{3}{s(s+1)} \frac{1}{Z(\infty)} \sum_{S, M, S_{12}} |\langle S M S_{12} | \hat{s}_{3z} | S M S_{12} \rangle|^2 \\ &= \frac{3}{s(s+1)} \frac{1}{Z(\infty)} \sum_{S, M, S_{12}} \sum_{M_{12}, m_3} \sum_{\tilde{M}_{12}, \tilde{m}_3} m_3 \tilde{m}_3 |C_{s m_1 S_{12} M_{12}}^{S M}|^2 |C_{s \tilde{m}_1 S_{12} \tilde{M}_{12}}^{S M}|^2. \end{aligned} \quad (3.59)$$

$Z(\infty)$ ist dabei die Zustandssumme des quantenmechanischen Trimers bei unendlich hoher Temperatur. Die mit Mathematica[®] exakt berechneten Werte für $f_s^0(\infty)$ finden sich in Tabelle 3.1. Abbildung 3.8 stellt diese Größe als Funktion von $\frac{1}{(2s+1)^2}$ für $s = \frac{1}{2}, \dots, \frac{13}{2}$ (halbganzzahlig) und $s = 1, \dots, 7$ dar.

s	$f_s^0(\infty)$	$N[f_s^0(\infty)]$	s	$f_s^0(\infty)$	$N[f_s^0(\infty)]$
1	$\frac{40}{81}$	0.49382716	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{9}$	0.555555556
2	$\frac{5473}{11250}$	0.48648889	$\frac{3}{2}$	$\frac{779}{1575}$	0.49460317
3	$\frac{59747}{123480}$	0.48385973	$\frac{5}{2}$	$\frac{986093}{2027025}$	0.48647303
4	$\frac{464441}{962280}$	0.48264642	$\frac{7}{2}$	$\frac{21117673}{43648605}$	0.48381095
5	$\frac{26536}{55055}$	0.48199074	$\frac{9}{2}$	$\frac{302812778207}{627448696875}$	0.48260962
6	$\frac{33240299}{69020952}$	0.48159723	$\frac{11}{2}$	$\frac{2796327017071}{5801928464475}$	0.48196510
7	$\frac{11459968711}{23808330000}$	0.48134282	$\frac{13}{2}$	$\frac{19699872589701257}{40906818968140125}$	0.48157919

Tabelle 3.1: Koeffizienten der δ -Funktionen $\delta(\omega)$ in der Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion des quantenmechanischen Spin-Dreiecks. Die numerischen Werte wurden auf die achte Nachkommastelle gerundet.

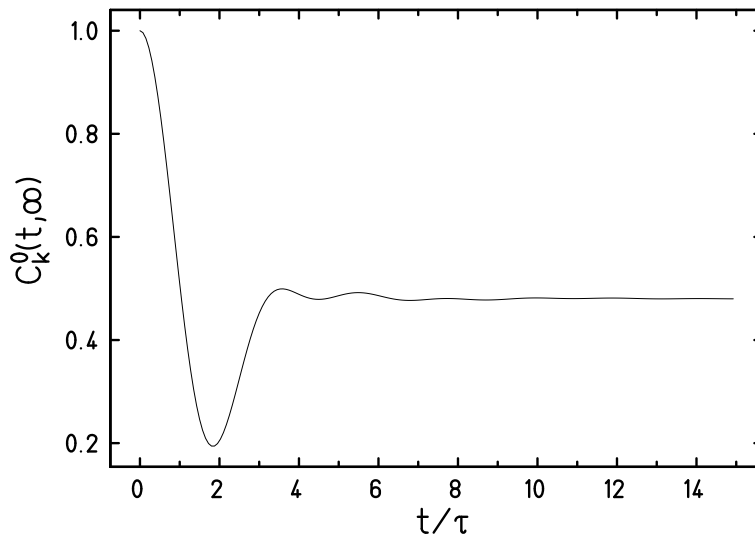


Abbildung 3.7: Autokorrelationsfunktion des klassischen Spin-Trimers bei sehr hoher Temperatur. Man erkennt deutlich den bemerkenswerten Langzeitlimes.

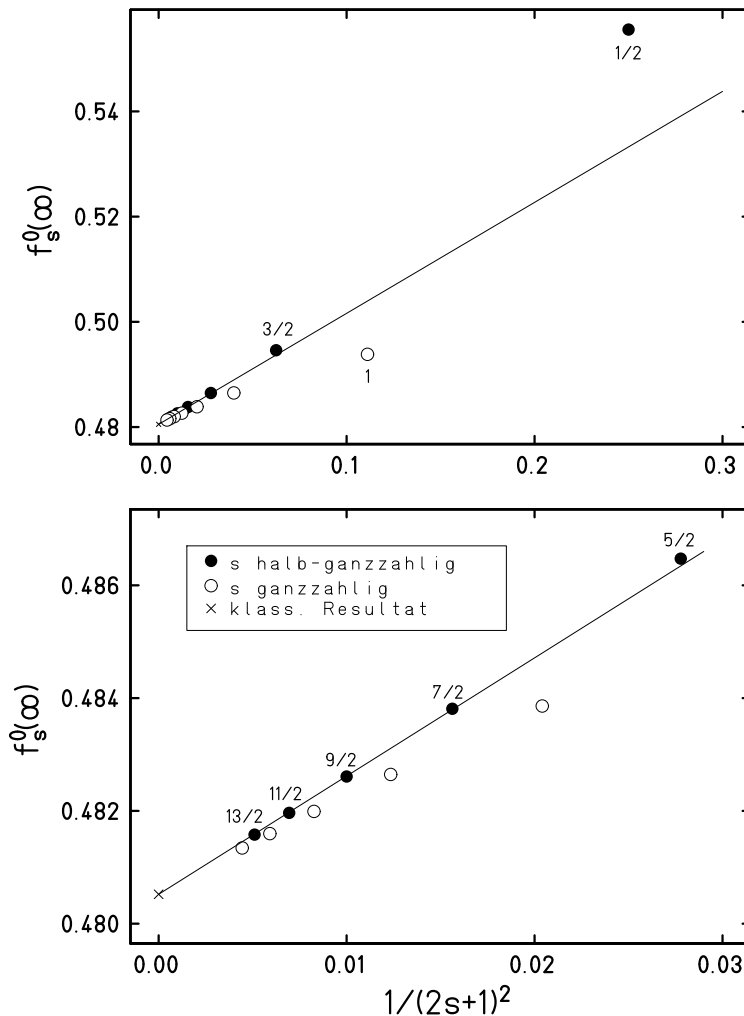


Abbildung 3.8: Vergleich quantenmechanischer und klassischer Hochtemperatur-Langzeitlimiten der Autokorrelationsfunktionen. Die Gerade verdeutlicht, daß $f_s^0(\infty)$ für $s \geq \frac{5}{2}$ nahezu linear in $\frac{1}{(2s+1)^2}$ ist und die Reihe nur sehr langsam konvergiert.

Um den Limes für $s \rightarrow \infty$ zu bestimmen, erscheint es unpraktisch, weitere Werte von $f_s^0(\infty)$ zu berechnen, da die Rechenzeit mit s sehr schnell ansteigt.

Stattdessen wollen wir die Levinsche Konvergenz-Beschleunigungsmethode [27] anwenden, die für solche langsam konvergierenden Reihen sehr gute Approximationen des Reihenwertes liefert (siehe Anhang B).

Wir identifizieren die Partialsummen U_1, U_2, U_3, \dots mit $f_{1/2}^0(\infty), f_{3/2}^0(\infty), f_{5/2}^0(\infty), \dots$ und definieren die Summanden $u_1 = U_1, u_2 = U_2 - U_1, u_3 = U_3 - u_2, \dots$. Die Levin- U -Methode liefert als numerische Näherung für $\lim_{n \rightarrow \infty} U_n$, basierend auf den ersten M Werten von U_n das Ergebnis $U[7] = 0.48052084 \dots$. $U[7]$ stimmt, wenn man auf die sechste Stelle rundet, bis zu dieser mit dem klassischen Ergebnis überein.

Zur analogen Anwendung des Verfahrens auf die Folge für die ganzzahligen Werte von

s identifizieren wir U_1, U_2, U_3, \dots mit $f_1^0(\infty), f_2^0(\infty), f_3^0(\infty), \dots$ und erhalten $\tilde{U}[7] = 0.48051789\dots$. Dieses Ergebnis hat nach Rundung nur fünf richtige Nachkommastellen, also interessanterweise eine weniger als im halbganzzahligen Fall. Jedoch ist in beiden Fällen eine deutliche Verbesserung der Übereinstimmung mit dem klassischen Resultat im Vergleich zum Ergebnis für $s = \frac{13}{2}$ bzw. $s = 7$ festzustellen, die jeweils nur zwei übereinstimmende Stellen haben.

Die Ergebnisse, die man mit der Levin- T -Methode erhält, haben sowohl bei den ganzzahligen und halb-ganzzahligen Werten von s nur drei richtige Nachkommastellen. Dies wird nach einer genaueren Analyse der Quotienten sukzessiver Summanden verständlich (vgl. Anhang B).

Zusammenfassend kann man sagen, daß dieses Kapitel sehr deutlich macht, daß sich die Eigenschaften des klassischen Heisenberg-Modells aus dem quantenmechanischen im Limes großer Spinquantenzahlen ergeben. Sowohl im Bereich der statischen Größen, die sich letztlich aus der Zustandssumme und damit der Zustandsdichte ergeben, als auch der dynamischen Größen, die von den Korrelationsfunktionen abhängen, konnte die Konvergenz der quantenmechanisch berechneten Größen gegen die klassischen anschaulich gemacht und teilweise auch analytisch nachgewiesen werden. Das läßt vermuten, daß Eigenschaften größerer Spin-Systeme, wie sie in klassischen Simulationen gefunden wurden [9], auch beim quantenmechanischen System auftreten. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei bei den niederfrequenten, kollektiven Präzessionsmoden in antiferromagnetisch gekoppelten Spinringen wie dem *ferric wheel*, die bei der Deutung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten eine wichtige Rolle spielen könnten (vgl. Kap. 5).

4. Anwendungen

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften kleiner Spin-Systeme, die im Kapitel 2 vorgestellt wurden, für konkrete Systeme quantenmechanisch berechnet und mit experimentellen Daten verglichen werden. Für ein Spin-Dreieck aus Vanadium-Ionen vergleichen wir statische Eigenschaften mit den theoretischen Berechnungen, für ein Spin-Tetraeder aus vier Chrom-Ionen betrachten wir die Spin-Gitter-Relaxationsraten.

4.1 Das V_6 -System

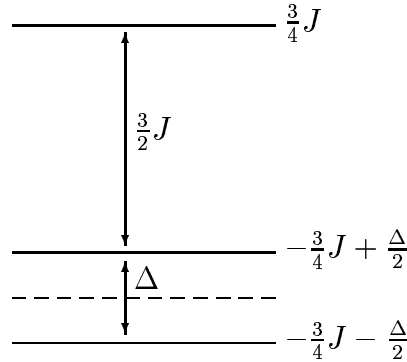
Der magnetische Cluster $[\text{CN}_3\text{H}_6]_4\text{Na}_2[\text{H}_4\{\text{V}_3\text{L}\}_2\text{P}_4\text{O}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, kurz V_6 -System, zu dem im Rahmen dieser Arbeit Modellrechnungen durchgeführt wurden, wurde 1998 von Bielefelder Chemikern synthetisiert [28]. In diesem Molekül befinden sich zwei äquivalente Gruppen von jeweils drei untereinander antiferromagnetisch wechselwirkenden V^{4+} -Ionen. Diese haben aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^1$ die Spin-Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$. Wechselwirkungen zwischen den Spin-Dreiecken sowohl innerhalb desselben Moleküls wie auch zwischen unterschiedlichen Molekülen werden als vernachlässigbar gering eingeschätzt. Aus der Strukturanalyse des Moleküls ergibt sich, daß zwei der drei Abstände zwischen den V^{4+} -Ionen praktisch gleich sind (3.20, 3.21, 3.36 Å) [28]. Auch die Betrachtung der Winkel derjenigen chemischen Bindungen, die die magnetische Wechselwirkung vermitteln, ergibt zwei nahezu äquivalente Bindungen und eine dritte, die unterschiedlich ist. Im Modell-Hamiltonoperator setzt man demnach zwei gleiche Austauschkonstanten J_a an, während die dritte Wechselwirkung einen anderen Wert J_b erhält. Da die Austauschkonstanten in schwer vorhersagbarer Weise von Bindungslängen und -winkeln abhängen, ist zunächst nicht klar, wie groß die Unterschiede zwischen J_a und J_b im Molekül sein werden. Wir betrachten den Hamiltonoperator eines Spin-Dreiecks und formen ihn geeignet um:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_{V_3} &= \frac{J_a}{\hbar^2} (\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_3) + \frac{J_b}{\hbar^2} (\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3) & (4.1) \\
 &= \frac{J_a}{2\hbar^2} (\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2 - \hat{s}_3^2) + \frac{J_b - J_a}{2\hbar^2} (\hat{S}_{23}^2 - \hat{s}_2^2 - \hat{s}_3^2) \\
 &= \frac{1}{2} \frac{J_a}{\hbar^2} \hat{S}^2 + \frac{1}{2} \frac{J_b - J_a}{\hbar^2} \hat{S}_{23}^2 - \frac{3}{8} J_a - \frac{3}{4} J_b, \quad \hat{S}_{23} = \hat{s}_2 + \hat{s}_3.
 \end{aligned}$$

Wie man sieht, läßt sich der Hamiltonoperator als Summe von $\hat{\vec{S}}^2$ und $\hat{\vec{S}}_{23}^2$ schreiben. Diese können simultan diagonalisiert werden, denn sie vertauschen:

$$\begin{aligned}
 [\hat{\vec{S}}^2, \hat{\vec{S}}_{23}^2] &= [(\hat{s}_1 + \hat{\vec{S}}_{23})^2, \hat{\vec{S}}_{23}^2] \\
 &= 2[\hat{s}_1 \cdot \hat{\vec{S}}_{23}, \hat{\vec{S}}_{23}^2] \\
 &= 2[\hat{s}_{1x}\hat{S}_{23x} + \hat{s}_{1y}\hat{S}_{23y} + \hat{s}_{1z}\hat{S}_{23z}, \hat{\vec{S}}_{23}^2] \\
 &= 2(\hat{s}_{1x}[\hat{S}_{23x}, \hat{\vec{S}}_{23}^2] + \hat{s}_{1y}[\hat{S}_{23y}, \hat{\vec{S}}_{23}^2] + \hat{s}_{1z}[\hat{S}_{23z}, \hat{\vec{S}}_{23}^2]) \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Die letzte Gleichheit ergibt sich sofort daraus, daß das Quadrat eines quantenmechanischen Drehimpulses mit jeder seiner räumlichen Komponenten vertauscht. Die Eigenzustände sind also durch die Quantenzahlen S, M, S_{23} eindeutig bestimmt. Wir listen in Tabelle 4.1 alle acht Eigenzustände (in der Notation $|S M S_{23}\rangle$) sowie ihre Darstellung als Tensorprodukt $|s_1 m_1\rangle |S_{23} M_{23}\rangle$ und in der Produktbasis $|m_1 m_2 m_3\rangle$ auf. Die zugehörigen Eigenwerte $E_{S,M,S_{23}}$ finden sich sowohl in der Notation des Hamiltonoperators 4.1, also ausgedrückt durch J_a und J_b , als auch in der Notation mit $J = \frac{1}{3}(2J_a + J_b)$, also einer mittleren Kopplung, und $\Delta = J_b - J_a$. In der (J, Δ) -Notation erhalten wir damit folgendes Schema der Eigenwerte:



Der obere Energie-Eigenwert $\frac{3}{4} J$ ist dabei vierfach, die beiden unteren sind jeweils zweifach entartet. Wir berechnen nun die Zustandssumme eines Spin-Dreiecks im Magnetfeld B . Wenn wir für die Zeeman-Energie $-g\mu_B B \hat{S}_z \equiv -\mu B \hat{S}_z$ schreiben, erhalten wir nach kurzer Rechnung:

$$\begin{aligned}
 Z_{V_3} &= \sum_{\nu=S,M,S_{23}} e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}} \\
 &= e^{\frac{3}{4} \frac{J}{k_B T}} (4 \cosh(\frac{1}{2} \frac{\mu B}{k_B T}) \cosh(\frac{1}{2} \frac{\Delta}{k_B T})) + e^{-\frac{3}{4} \frac{J}{k_B T}} (4 \cosh(\frac{\mu B}{k_B T}) \cosh(\frac{1}{2} \frac{\mu B}{k_B T})) \\
 &= 4 \cosh(\frac{1}{2} \frac{\mu B}{k_B T}) \left(e^{-\frac{3}{4} \frac{J}{k_B T}} \cosh(\frac{\mu B}{k_B T}) + e^{\frac{3}{4} \frac{J}{k_B T}} \cosh(\frac{1}{2} \frac{\Delta}{k_B T}) \right).
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$ S M S_{23}\rangle$	$ s_1 m_1\rangle S_{23} M_{23}\rangle$ $ m_1 m_2 m_3\rangle$	$E_{S,M,S_{23}}$
$ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\rangle$	$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 0,0\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(++-\rangle - +-+\rangle)$	$-\frac{3}{4}J_b$
$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0\rangle$	$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 0,0\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(-+-\rangle - --+\rangle)$	$-\frac{3}{4}J - \frac{\Delta}{2}$
$ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\rangle$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 11\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 10\rangle$ $-\sqrt{\frac{2}{3}} -++\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} ++-\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} +-+\rangle$	$-J_a + \frac{1}{4}J_b$
$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2} 1\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 1-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 10\rangle$ $\sqrt{\frac{2}{3}} +--\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} -+-\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} --+\rangle$	$-\frac{3}{4}J + \frac{\Delta}{2}$
$ \frac{3}{2} \frac{3}{2} 1\rangle$	$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 11\rangle$ $ ++++\rangle$	
$ \frac{3}{2} \frac{1}{2} 1\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 11\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 10\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{3}} ++-\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} +-+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} -++\rangle$	$\frac{1}{2}J_a + \frac{1}{4}J_b$
$ \frac{3}{2} -\frac{1}{2} 1\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 10\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle 1-1\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{3}} -+-\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} --+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} +--\rangle$	$\frac{3}{4}J$
$ \frac{3}{2} -\frac{3}{2} 1\rangle$	$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle 1-1\rangle$ $ - - - \rangle$	

Tabelle 4.1: Eigenzustände und Eigenwerte des gleichseitigen Spin- $\frac{1}{2}$ -Dreiecks in unterschiedlichen Notationen.

Die Kenntnis der Zustandssumme ermöglicht uns einen Vergleich mit einer Reihe von am V_6 -System gemessenen Größen.

4.1.1 Magnetisierung

Wir erhalten für das mittlere magnetische Moment eines Spin-Dreiecks:

$$\begin{aligned}
 M_{V_3} &= k_B T \frac{1}{Z_{V_3}} \frac{\partial Z_{V_3}}{\partial B} \\
 &= \frac{1}{2} \mu \left(\tanh\left(\frac{1}{2} \frac{\mu B}{k_B T}\right) + \frac{2 \sinh \frac{\mu B}{k_B T}}{\cosh \frac{\mu B}{k_B T} + e^{\frac{3}{2} \frac{J}{k_B T}} \cosh\left(\frac{1}{2} \frac{\Delta}{k_B T}\right)} \right).
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Da der Nenner des zweiten Summanden bei tiefen Temperaturen sehr groß ist, ist die Magnetisierung des Systems bei niedrigen Temperaturen und hinreichend niedrigem Magnetfeld durch $\tanh\left(\frac{1}{2} \mu B / k_B T\right)$ gegeben. Dies ist die Brillouin-Funktion zu $s = \frac{1}{2}$, die die Magnetisierung eines paramagnetischen Systems aus Spins mit $s = \frac{1}{2}$ beschreibt. Wird das Feld aber hinreichend stark ($\mu B = \frac{3}{2} J + \frac{\Delta}{2}$), kommt es zu einem Überkreuzen der Zeeman-Level im Energie-Eigenwertspektrum und der Zustand $|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$ wird neuer Grundzustand. Damit ändert sich die Magnetisierung des Grundzustandes, wie man gut in der Abbildung 4.1 erkennt. Dort wurden für J und Δ diejenigen Werte eingesetzt, die man durch eine Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentell bestimmten Werte für χT erhält (s. 4.1.2). Man erwartet nun, daß sich das V_6 -System bei tiefen Temperaturen und Magnetfeldern unterhalb von $B = (\frac{3}{2} J + \frac{\Delta}{2}) / \mu$ wie ein paramagnetisches System aus $s = \frac{1}{2}$ -Teilchen verhält. Dies wird durch Messungen der Magnetisierung, die in diesem Jahr an den National Laboratories in Los Alamos durchgeführt wurden, gut bestätigt, wie man der Abbildung 4.2 entnimmt. Die theoretische Kurve entspricht dem Ausdruck 4.4,

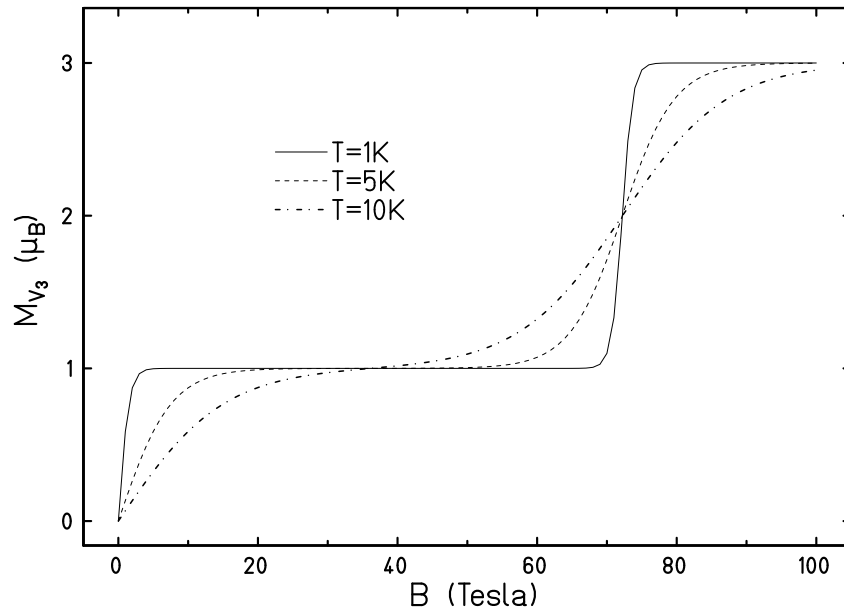


Abbildung 4.1: Magnetisierung des gleichschenkligen Spin- $\frac{1}{2}$ -Dreiecks. Man erkennt bei einer Magnetfeldstärke von etwa 70 T, daß das System durch das Überkreuzen von Zeeman-Leveln einen neuen Grundzustand hat.

multipliziert mit der Anzahl der Dreiecke in 1 g Substanz. Da sich bei der Probe durch Fehlsynthesen, Verluste von Kristallwasser usw. Abweichungen von der theoretischen Molmasse ergeben haben können, wurde dieser Wert durch Anpassung an die Meßwerte bestimmt; er liegt etwa 8% unter dem theoretischen Wert von $2N_A/\mathcal{M}_{V_6}$ (N_A = Avogadro-Konstante, \mathcal{M}_{V_6} = theoretische Molmasse des V_6 -Systems = 1622 g/mol).

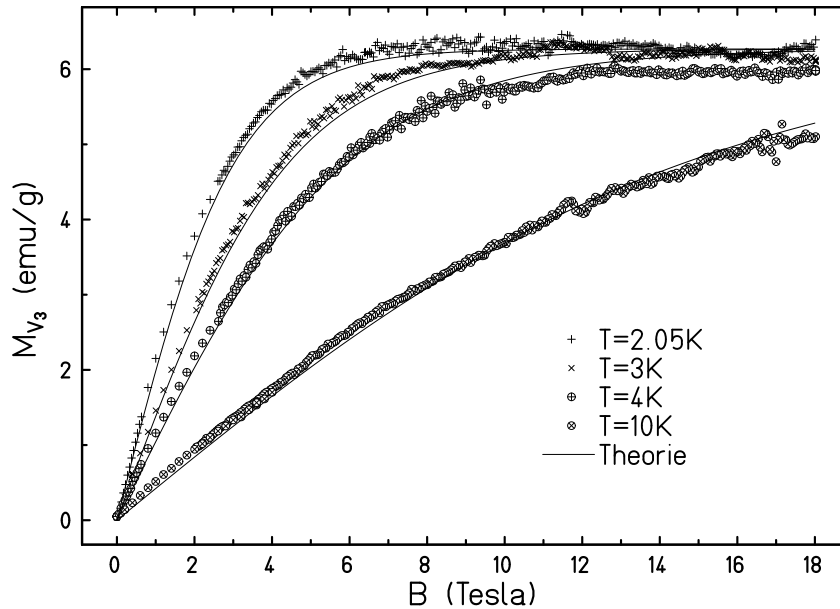


Abbildung 4.2: Vergleich der Magnetisierung einer V_6 -Probe mit der theoretischen Vorhersage gemäß Gl. 4.4.

Man erkennt deutlich, daß bei den bisher gemessenen Feldstärken bis $18T$ noch kein Überkreuzen der Zeeman-Level auftritt und die Magnetisierung M_{V_3} in diesem Bereich vollständig durch $\tanh(\frac{1}{2} \mu_B/k_B T)$ bestimmt wird. Daher ist mit diesen experimentellen Daten keine Bestimmung von J und Δ möglich. Natürlich ist das Bestreben der Wissenschaftler in Los Alamos auch, die Änderung des Grundzustandes bei großen Feldstärken zu untersuchen. Dazu sind allerdings, wenn man Abbildung 4.1 zugrundelegt, Feldstärken um $60T$ nötig, die in Los Alamos gerade noch erreicht werden können. Messungen sind für Ende dieses Jahres geplant.

4.1.2 Suszeptibilität

Die eigentliche Definition der Suszeptibilität, $\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_{B=0}$, wird für kleine Magnetfelder ersetzt durch die Größe $\frac{M}{B}$. Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich zwischen in Bielefeld gemessenen Daten [28] für das Produkt $\frac{M}{B}T$ und dem theoretischen Resultat, bei dem eine diamagnetische Korrektur χ_D zu $\frac{M}{B}$ addiert wurde. Folgende Parameter wurden angepaßt:

1. Die Anzahl der Spin-Dreiecke pro Mol. Für diese in Bielefeld verwendete Probe

erhalten wir eine deutlich geringere Abweichung von der theoretischen Molmasse. Das Ergebnis des Fits für die Anzahl der Dreiecke pro Mol ist $11,47 \cdot 10^{23}$ und liegt damit etwa 4 % unterhalb des theoretischen Wertes von $2 N_A$.

2. Mittlere Kopplung J , Differenz der unterschiedlichen Kopplungskonstanten Δ . Die durch Anpassung erhaltenen Werte sind $J = 45.62 K$ und $\Delta = 57.23 K$.
3. Diamagnetische Korrektur. Es wird eine temperaturunabhängige diamagnetische Suszeptibilität χ_D angenommen und zum paramagnetischen Beitrag addiert. Die Anpassung ergibt den Wert $\chi_D = -0.00022 \text{ emu/mol}$.

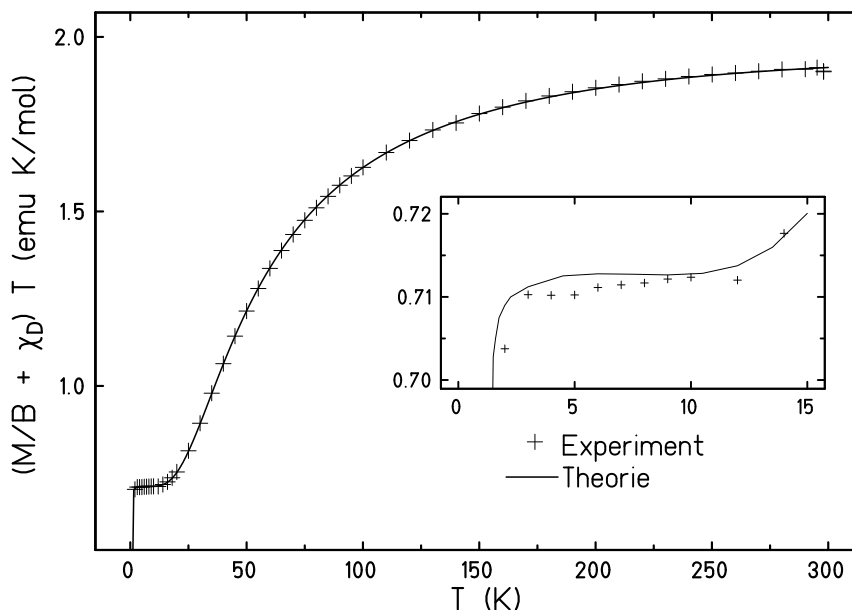


Abbildung 4.3: Vergleich experimenteller Daten einer V_6 -Probe für $\frac{M}{B}T$ mit dem theoretischen Ergebnis

Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist außerordentlich gut. Die Größe $\frac{M}{B}T$ hat im Bereich von etwa $3 - 12 K$ ein Plateau, das sich wie folgt erklärt: Bei tiefen Temperaturen ist die Magnetisierung durch $\tanh(\frac{1}{2} \mu_B/k_B T)$ gegeben. Den \tanh kann man wiederum für kleine Felder durch sein Argument, das proportional zu $1/T$ ist, nähern. In diesem Bereich ist dann die Funktion konstant.

Für sehr tiefe Temperaturen unterhalb von $3 K$ geht die theoretische Kurve $\frac{M}{B}T$ gegen 0. Der Meßwert für $T = 2 K$ bestätigt dies deutlich, denn er liegt signifikant unter den Werten zwischen $3 K$ und $12 K$ (vgl. die eingeschobene Vergrößerung in Abbildung 4.3).

Die Bestimmung der mittleren Austauschkonstanten J durch Anpassung an die experimentellen Daten ist recht eindeutig. Jede Abweichung von dem durch den Fit bestimmten Wert bedeutet eine erhebliche Verschlechterung der Übereinstimmung mit den Daten. Dagegen gibt diese Bestimmung von Δ keinen endgültigen Aufschluß über den wirklichen Wert. Denn auch für einen erheblich geänderten Wert, etwa $25 K$, läßt sich immer noch eine überzeugende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten herstellen. Es ist aber

festzustellen, daß für das Modell des gleichseitigen Dreiecks ($\Delta = 0$) eine erhebliche Verschlechterung der Übereinstimmung eintritt. Die Annahme, daß der Wert von Δ unterhalb von 20 K liegt, wird im übrigen durch Messungen der spezifischen Wärme eindeutig widerlegt (vgl. 4.1.3).

Der von Bielefelder Chemikern errechnete Wert für χ_D liegt bei -0.00082 emu/mol [30], also etwa viermal über dem hier bestimmten Wert. Allerdings ist der theoretisch berechnete Wert mit großer Unsicherheit behaftet, da er aus der pauschalen Aufsummierung der diamagnetischen Beiträge aller Molekülbestandteile resultiert und die Geometrie des Gesamtmoleküls unberücksichtigt läßt. Eine genauere Analyse dieses Befundes steht aus.

4.1.3 Spezifische Wärme

Da die Bestimmung von Δ aus den Suszeptibilitätsdaten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, wurden Messungen der spezifischen Wärme des V_6 -Systems durchgeführt. Die theoretische Berechnung dieser Größe aus der Zustandssumme 4.3 gemäß

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \quad F = -k_B T \ln Z_{V_3}, \quad (4.5)$$

zeigt, daß bei geringen Werten von Δ in der magnetischen spezifischen Wärme ein Peak auftritt (vgl. Abbildung 4.4), der auf die thermische Anregung der Zustände $|\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 1\rangle$, die energetisch um Δ höher als der Grundzustand liegen, zurückzuführen ist. Entsprechend

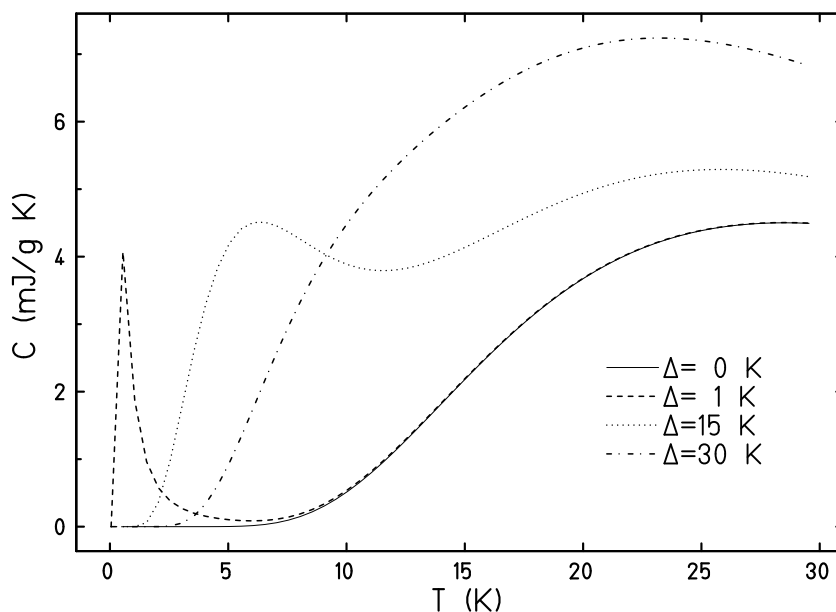


Abbildung 4.4: Theoretische magnetische spezifische Wärme des V_6 -Systems für unterschiedliche Werte des Parameters Δ . Die Grafik zeigt das Verhalten des Schottky-Peaks, der sich mit wachsendem Δ zu höheren Temperaturen hin verschiebt.

verschiebt sich dieser sogenannte Schottky-Peak mit wachsendem Δ zu höheren Temperaturen. Wenn er bei Temperaturen auftreten würde, bei denen andere Beiträge zur spezifischen Wärme noch sehr gering sind, wäre er in den Messungen sichtbar. Aus seiner Position ließe sich dann der Wert von Δ sehr exakt bestimmen. Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.5 zeigen jedoch über den gemessenen Temperaturbereich von 1.95 K bis 50 K keinen deutlichen Schottky-Peak. Da selbst ein Wert von 1 K für Δ zu einem Anstieg der spezifischen Wärme unterhalb von etwa 5 K geführt hätte, ist ein derart kleiner Wert für Δ auszuschließen.

Oberhalb von etwa 15 K ist wegen der anderen Beiträge zur spezifischen Wärme eine Identifizierung des magnetischen Beitrages kaum mehr möglich, da der magnetische Beitrag in der Größenordnung von etwa $7 \frac{\text{mJ}}{\text{gK}}$ liegt, die spezifische Wärme des V_6 -Systems bei 15 K aber schon mehr als $35 \frac{\text{mJ}}{\text{gK}}$ beträgt. Daher nehmen wir an, daß - in Übereinstimmung mit dem aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnenen Resultat - Δ so groß ist, daß der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme in einem so hohen Temperaturbereich liegt, daß er nicht mehr isoliert identifiziert werden kann. Der Wert von Δ dürfte daher oberhalb von etwa 20 K liegen.

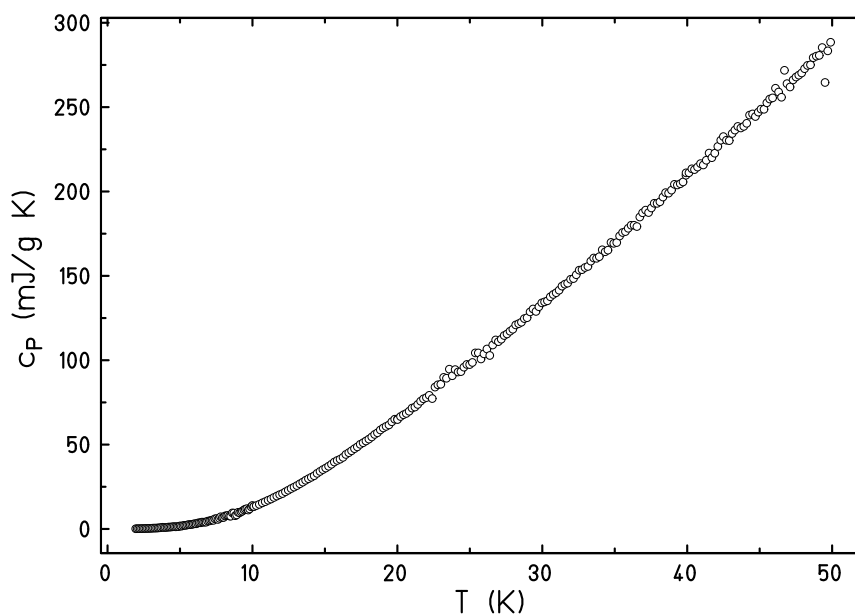


Abbildung 4.5: Experimentell ermittelte spezifische Wärme des V_6 -Systems.

4.2 Spin-Gitter-Relaxation am Cr_4 -System

Das Cr_4 -System ist ein magnetischer Cluster, der erstmals 1988 synthetisiert wurde [31]. Die hier verwendeten Daten stammen von Messungen an einer Probe mit der im Vergleich zu 1988 leicht veränderten chemischen Formel $[\text{Cr}_4\text{S}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ [32].

Innerhalb des Moleküls sind vier Cr³⁺-Ionen fast exakt tetraedrisch angeordnet¹ und wechselwirken untereinander durch isotrope ferromagnetische Heisenberg-Kopplung. Mit Hilfe von Messungen der Suszeptibilität konnte der Wert der Kopplungskonstanten J zu 28 K bestimmt werden [32].

Gemäß den Hundschen Regeln ist der elektronische Grundzustand unter den Zuständen zu maximaler Gesamt-Spinquantenzahl \mathcal{S} derjenige mit maximaler Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahl \mathcal{L} . Für weniger als halbvolle Schalen ergibt sich dann der Gesamtdrehimpuls $\mathcal{J} = |\mathcal{L} - \mathcal{S}|$. Für ein Cr³⁺-Ion mit der Elektronenkonfiguration $[Ar] 3d^3$ erhält man damit $\mathcal{S} = 3/2$, $\mathcal{L} = 3$, und für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses $\mathcal{J} = s = \frac{3}{2}$. Im Grundzustand koppeln die Einzeldrehimpulse s der vier Ionen zum Gesamtdrehimpuls $S = 6$ des Cr₄-Moleküls.

An diesem System wurden kürzlich Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 durchgeführt [32]. Ihre theoretische Berechnung gemäß der in 2.2.1 vorgestellten Theorie erfolgte im Rahmen dieser Arbeit und soll hier detailliert dargestellt werden.

Das tetraedrische System aus vier Cr³⁺-Ionen wird beschrieben durch das isotrope Heisenberg-Modell

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cr}_4} &= \frac{J}{\hbar^2} \left(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3 + \hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1 + \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_4 + \hat{s}_2 \cdot \hat{s}_4 + \hat{s}_3 \cdot \hat{s}_4 \right) - g\mu_B B \sum_{j=1}^4 \hat{s}_{jz} \\ &= \frac{J}{2\hbar^2} (\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2 - \hat{s}_3^2 - \hat{s}_4^2) - g\mu_B B \hat{S}_z, \\ \hat{S} &= \hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_3 + \hat{s}_4.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Auch für diesen Hamiltonoperator können die Eigenwerte durch die Quantenzahlen S und M der Operatoren \hat{S}^2 und \hat{S}_z ausgedrückt werden. Jedoch sind auch hier, wie schon beim Spin-Trimer, die Eigenzustände durch Angabe von S und M nicht eindeutig bestimmt, da bestimmte Werte der Quantenzahl S des Gesamtspins bei der sukzessiven Kopplung von vier Spins mehrfach auftreten. Wir führen daher die zusätzliche Quantenzahl $K = 1, 2, \dots, G_S$ ein, wenn ein Eigenwert zu gegebenem S, M die Multiplizität G_S hat. Für das gegebene System hat G_S die Werte 4, 9, 11, 10, 6, 3, 1 für $S = 0, 1, \dots, 6$. Wir notieren die folgende Eigenwert-Gleichung:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cr}_4} |S M K\rangle &= \left(\frac{J}{2}(S(S+1) - 15) - g\mu_B B M \right) |S M K\rangle \\ &= E(S, M, B) |S M K\rangle\end{aligned}\quad (4.7)$$

Gemäß Gl. 2.45 müssen zur Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ die Spin-Spin-Korrelationsfunktionen $\langle \delta \hat{s}_j(t) \cdot \delta \hat{s}_k \rangle$, $j, k = 1, \dots, 4$, im kanonischen Mittel bestimmt werden. Setzen wir für einen Moment in Gl. 4.7 $B = 0$, so stellen wir fest, daß der Energie-Eigenwert zu $S = 5$ um $\hbar\Omega_{ex} = 6J = 168K$ höher liegt als der Grundzustand mit $S = 6$. Da die Messungen bei niedrigen Temperaturen ($1.5 K < T < 30 K$) erfolgten, kann man

¹Die vier Cr – Cr-Abstände liegen alle im Intervall 3.72 – 3.91 Å [31].

davon ausgehen, daß die Zustände mit $S < 6$ praktisch nicht besetzt sind und bei der kanonischen Mittelwertbildung kaum beitragen. Diese wird daher später genähert durch Einschränkung der Spurbildung auf den Unterraum zu $S = 6$. Dies bleibt auch bei Berücksichtigung der im Experiment angewendeten magnetischen Feldstärken ($< 5.5 T$) eine gute Näherung.

Bei der Analyse der Spin-Korrelationsfunktionen ergeben sich wegen der Äquivalenz der vier Spinplätze sowie der x - und y -Richtungen Vereinfachungen, wie die folgende Rechnung aufzeigt (mit $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{Cr4}}$):

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{s}_{j\alpha}(t) \hat{s}_{j\beta}(0) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{M=-6}^6 \langle 6 M | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{\frac{i}{\hbar} t \hat{\mathcal{H}}} \hat{s}_{j\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} t \hat{\mathcal{H}}} \hat{s}_{j\beta} | 6 M \rangle \quad (4.8) \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{M=-6}^6 e^{-\beta(\frac{27}{2}J - g\mu_B B M)} e^{\frac{i}{\hbar} t(\frac{27}{2}J - g\mu_B B M)} \langle 6 M | \hat{s}_{j\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} t \hat{\mathcal{H}}} \hat{s}_{j\beta} | 6 M \rangle \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{S'=0}^6 \sum_{M'=-S'}^{S'} \sum_{K'=1}^{G_{S'}} \sum_{M=-6}^6 e^{-\beta(\frac{27}{2}J - g\mu_B B M)} \\
 &\quad \times e^{\frac{i}{\hbar} t(\frac{27 - (S'(S'+1) - 15)}{2}J - g\mu_B B(M - M'))} \\
 &\quad \times \langle 6 M | \hat{s}_{j\alpha} | S' M' K' \rangle \langle S' M' K' | \hat{s}_{j\beta} | 6 M \rangle .
 \end{aligned}$$

α steht dabei für die räumlichen Komponenten x, y, z . Wegen der Äquivalenz der Spinplätze sind Matrixelemente der Form $\langle 6 M | \hat{s}_{j\alpha} | S' M' K' \rangle$ von j unabhängig. Dies ist einsichtig, wenn man bedenkt, daß die Zustände $| S M K \rangle$ speziell als Eigenzustände des Translationsoperators gewählt werden können, der die Nummern der Spinplätze zyklisch verschiebt; vgl. hierzu [33]. Damit sind Auto- und Nächste-Nachbar-Korrelationen in diesem Fall identisch. Daneben können wir mit Kenntnis der Auswahlregeln 3.16 bestimmen, daß diese Korrelationsfunktionen eine Zeitabhängigkeit der Form $\exp(\pm i\Omega t)$ haben, wobei gilt $\Omega = 0, \omega_e, \Omega_{ex}, \Omega_{ex} \pm \omega_e$. Dabei enthält der z -Anteil die Frequenzen 0 und Ω_{ex} , die x und y -Anteile die Frequenzen ω_e und $\Omega_{ex} \pm \omega_e$. ω_e ist dabei die elektronische Larmorfrequenz. Die zeitliche Fouriertransformierte dieser Korrelationsfunktionen ist also wiederum eine Summe von δ -Funktionen.

Gemäß Gl. 2.45 trägt zur Spin-Gitter-Relaxationsrate die Fourierkomponente der Fluktuationen der Auto- und der Paarkorrelationsfunktion des Spinsystems bei der Protonen-Larmorfrequenz bei. Diese ist etwa 657 mal kleiner als die elektronische Larmorfrequenz ω_e , da das Kernmagneton um diesen Faktor kleiner als das Bohrsche Magneton ist. Die Frequenz Ω_{ex} wiederum ist selbst bei einer Feldstärke von $5.5 T$ etwa zwanzigmal größer als ω_e .

Alle von 0 verschiedenen Frequenzen liegen somit in einer Größenordnung weit oberhalb der Protonen-Larmorfrequenz und spielen daher für die Spin-Gitter-Relaxation keine Rolle. Wir setzen daher an, daß die Amplitude der Fourierkomponente mit Frequenz 0 proportional zur $1/T_1$ ist. Diese ergibt sich aus der Auto- bzw. Paarkorrelation der z -Komponente:

$$\langle \delta \hat{s}_{1z}(t) \delta \hat{s}_{1z}(0) \rangle = \langle \hat{s}_{1z}(t) \hat{s}_{1z}(0) \rangle - \langle \hat{s}_{1z} \rangle^2 . \quad (4.9)$$

Man berechnet die Amplitude der Fourierkomponente der Frequenz 0, indem man in Gl. 4.8 $S' = S = 6$ und $M' = M$ setzt. Wir erhalten ($i = j = 1$):

$$A(\beta, B) = \frac{1}{Z} \sum_{M=-6}^6 e^{-\beta(\frac{27}{2}J - g\mu_B B M)} \underbrace{|\langle 6 M | \hat{s}_{1z} | 6 M \rangle|^2}_{(M/4)^2} - \langle \hat{s}_{1z} \rangle^2. \quad (4.10)$$

Das Quadrat des Matrixelementes hat den angegebenen Wert, da offenbar

$$|\langle 6 M | \hat{S}_z | 6 M \rangle|^2 = M^2$$

gilt und alle Spinplätze äquivalent sind. Für die Zustandssumme berechnet man mit der Bezeichnung $y = \exp(x) = \exp(\frac{g\mu_B B}{k_B T})$ unter Verwendung der geometrischen Summenformel

$$Z_{\text{Cr}_4} = e^{-\beta \frac{27}{2} J} y^6 \frac{y - 1}{y^{13} - 1} \quad (4.11)$$

und stellt fest, daß $A()$ nur von dem Quotienten $x = \frac{g\mu_B B}{k_B T}$ abhängig ist:

$$A(x) = \frac{1}{16} \frac{y - 1}{y^{13} - 1} y^6 \sum_{M=-6}^6 M^2 y^{-M} - \frac{1}{16} \left(\frac{y - 1}{y^{13} - 1} y^6 \sum_{M=-6}^6 M y^{-M} \right)^2. \quad (4.12)$$

Dieser Ausdruck ist an die Meßdaten anzupassen. Wie beschrieben nehmen wir an, daß die Relaxationsrate $1/T_1$ proportional zu $A(x)$ ist und passen nur den Proportionalitätsfaktor an, der die Größen $F_j(\alpha\beta\gamma)$ aus Gl. 2.45 enthält. Wir erwarten, daß die bei unterschiedlichen magnetischen Feldstärken aufgenommenen Meßwerte, wenn sie über x aufgetragen werden, auf dieselbe Kurve fallen, die durch $A(x)$ gegeben ist.

Abbildung 4.6 zeigt in doppeltlogarithmischer Auftragung einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole), die bei Magnetfeldern der Stärke 0.5 T bis 5.5 T und Temperaturen zwischen 1.5 K und 30 K aufgenommen wurden, und der mittels eines Vorfaktors passend skalierten Funktion $A(x)$. Es ist eine gute Übereinstimmung über immerhin drei Größenordnungen festzustellen: Zum einen fallen die Meßwerte, über x aufgetragen, tatsächlich auf eine Kurve, zum anderen zeigen sie die durch $A(x)$ gegebene Abhängigkeit von x . Die Spin-Gitter-Relaxation wird somit zufriedenstellend durch die Amplitude der δ -Funktion bei $\omega = 0$ erklärt. $A(x)$ ist jedoch eine Funktion, die auch aus einem anderen Zusammenhang bekannt ist. Wie wir zeigen werden, ist $A(x)$ äquivalent zur ersten Ableitung der Brillouin-Funktion der Ordnung 6. Diese beschreibt die Magnetisierung eines paramagnetischen Systems aus unabhängigen permanenten magnetischen Momenten von Spins mit $s = 6$ (vgl. [29]).

Wir wollen die Suszeptibilität aus statischen Spin-Korrelationen (vgl. Gl. 2.12) berechnen. Dazu betrachten wir die folgende Identität:

$$T \chi(T, B) \propto \sum_{j,k=1}^4 \langle \delta \hat{s}_{jz} \delta \hat{s}_{kz} \rangle = \langle \hat{S}_z^2 \rangle - \langle \hat{S}_z \rangle^2, \quad (4.13)$$

$$\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} + \hat{s}_{3z} + \hat{s}_{4z}.$$

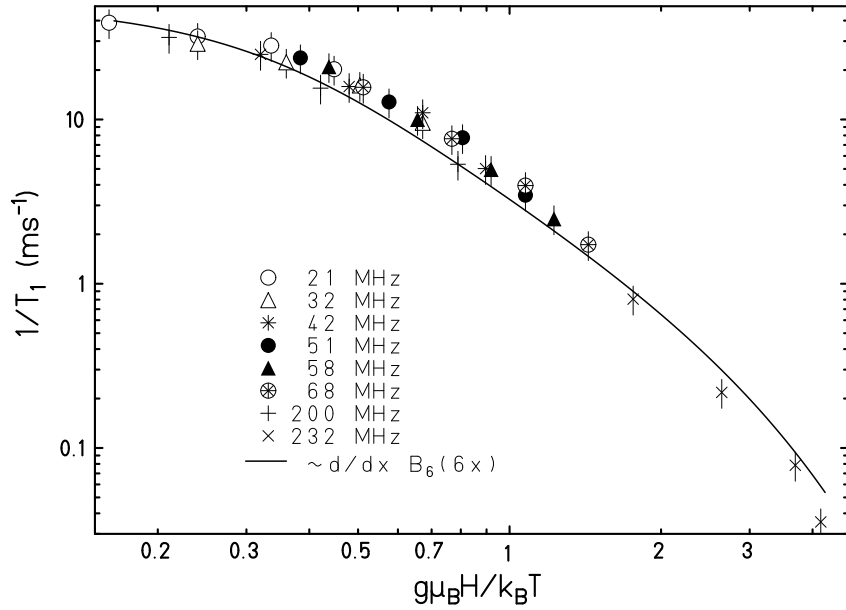


Abbildung 4.6: Vergleich von gemessenen Spin-Gitter-Relaxationsraten [32] mit der theoretischen Kurve 4.12.

Unter Berücksichtigung der Äquivalenz der vier Spinplätze erkennt man durch Vergleich mit Gl. 4.10 sofort

$$\sum_{j,k=1}^4 \langle \delta \hat{s}_{jz} \delta \hat{s}_{kz} \rangle = 16A(x) . \quad (4.14)$$

Ein direkter Vergleich, der von der Definition der Brillouin-Funktion ausgeht, zwischen $A(x)$ und $\frac{d}{dx}B_6(6x)$ führt auf die Gleichheit

$$T \chi_6 \propto \frac{d}{dx}B_6(6x) = \frac{1}{6} \left(\frac{y}{(y-1)^2} - \frac{169y^{13}}{(y^{13}-1)^2} \right) = \frac{8}{3}A(x) . \quad (4.15)$$

Enttäuschend an diesem Resultat ist, daß die Spin-Gitter-Relaxation, also eigentlich eine dynamische Eigenschaft, völlig zufriedenstellend durch eine statische Größe, die Suszeptibilität, beschrieben wird. Im Cr_4 -System ist die Messung von T_1 äquivalent zur Suszeptibilitätsmessung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich zum einen mit theoretischen Aspekten des Vergleichs zwischen dem quantenmechanischen und dem klassischen Heisenberg-Modell, zum anderen mit quantenmechanischen Modellrechnungen zu konkreten magnetischen Molekülen.

Es konnte an den Beispielen des Zwei- und Drei-Spin-Systems deutlich gemacht werden, daß das klassische Heisenberg-Modell die Eigenschaften des quantenmechanischen um so besser reproduziert, je höher die Spinquantenzahl ist. Die vorgestellten Ergebnisse schließen weitgehend die konzeptuelle Lücke zwischen beiden Modellen. Eine Systematisierung der Ergebnisse unter Hinzunahme des Vier-Spin-Systems und unter Berücksichtigung des Einflusses der Teilchenzahl ist wünschenswert.

Darüber hinaus ist eine Untersuchung der quantenmechanischen Autokorrelationsfunktion des antiferromagnetischen Vier-Spin-Systems von Interesse, da bei diesem System schon anhand des Energie-Eigenwertspektrums vorausgesagt werden kann, daß bei tiefen Temperaturen sowohl niederfrequente Schwingungen als auch antiferromagnetische Spinwellen auftreten werden. Dieses Verhalten ist aus klassischen Simulationen für größere Spinringe gut bekannt [9]. Insbesondere wurde für die niederfrequenten Präzessionsmoden im Fourierspektrum ein Skalierungsgesetz vorgeschlagen, das demnächst durch Neutronenstreuexperimente an einem Ring aus sechs Eisen-Ionen mit $s = 5/2$ überprüft werden soll. Diese niederfrequenten Präzessionsmoden spielen auch eine wichtige Rolle bei der Interpretation von T_1 -Messungen an magnetischen Ringmolekülen. Am Vier-Spin-System lassen sie sich analytisch exakt studieren.

Die Vergleiche zwischen im Rahmen des Heisenberg-Modells berechneten und an konkreten Molekülen gemessenen Größen lassen den Schluß zu, daß die vorgestellten magnetischen Moleküle in guter Näherung durch das Heisenberg-Modell beschrieben werden können. In Zukunft ist mit der Herstellung weiterer magnetischer Moleküle zu rechnen; ein Cluster, das 30 Eisen-Ionen enthält, existiert bereits. Hier wird sich für den Theoretiker die Frage nach einem passenden Modell stellen, das bei geschickter Ausnutzung von Symmetrien mathematisch bzw. numerisch noch handhabbar bleibt. Man darf erwarten, daß die Neutronenstreuung an größeren Systemen noch zahlreiche interessante Ergebnisse liefern wird.

A. Ergänzungen zu 2.2.1

Dieser Anhang enthält eine Diskussion der in 2.43 und 2.44 vorkommenden Integrale, die auf die Form 2.45 für die Spin-Gitter-Relaxationszeit $1/T_1$ führt.

Wir gehen zunächst davon aus, daß die Korrelationsfunktionen $\langle K_j^\pm(t'') K_j^\mp(t') \rangle$, die wir pauschal mit $\mathcal{K}(t', t'')$ bezeichnen wollen, nur von der Zeitdifferenz $t'' - t'$ abhängen. Wir schreiben für den Integranden einfach

$$\mathcal{K}(t'' - t') e^{i\omega_0(t'' - t')} = g(t'' - t') \quad (\text{A.1})$$

und führen eine Koordinatentransformation durch auf die Variablen

$$\begin{aligned} u &= \frac{t' + t''}{2}, \\ \tau &= t'' - t'. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die Funktionaldeterminante dieser Transformation hat den Wert 1, und man erhält für die in 2.43 und 2.44 interessierenden Integrale

$$\frac{1}{t} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' g(t'' - t') = \frac{1}{t} \left(\underbrace{\int_0^{t/2} du \int_{-2u}^{2u} d\tau g(\tau)}_{\boxed{1}} + \underbrace{\int_{t/2}^t du \int_{2(u-t)}^{2(t-u)} d\tau g(\tau)}_{\boxed{2}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Durch partielle Integration kann man zeigen, daß die mit $\boxed{1}$ und $\boxed{2}$ bezeichneten Integrale gleich sind. Die Form $\boxed{1}$ rechtfertigt, $g(\tau)$ im folgenden als gerade Funktion zu betrachten. Insbesondere gilt

$$\begin{aligned} \boxed{1} = \boxed{2} &= \frac{t}{2} \int_{-t}^t d\tau g(\tau) - 2 \int_0^{t/2} du u (g(2u) + g(-2u)) \\ &= \frac{t}{2} \int_{-t}^t d\tau g(\tau) - 4 \int_0^{t/2} du u g(2u). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Wir notieren A.3 jetzt in der Form

$$\frac{1}{t} \left(t \int_{-t}^t d\tau g(\tau) - 8 \int_0^{t/2} du u g(2u) \right) \quad (\text{A.5})$$

und betrachten diesen Ausdruck im Limes $t \rightarrow \infty$. Dies ist in der zeitabhängigen Störungstheorie üblich mit der Begründung, daß die Dauer der Störung t im Vergleich zu mikrophysikalischen Vorgängen sehr groß ist. Andererseits soll dennoch eine störungstheoretische Beschreibung des Prozesses sinnvoll sein. Das erste Integral aus Gl. A.5 geht gegen das Resultat

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau g(\tau), \quad (\text{A.6})$$

das in Gl. 2.45 auftritt.

Den Ausdruck

$$\lim_{t \rightarrow \infty} 8 \frac{1}{t} \int_0^{t/2} du u g(2u) = \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \frac{1}{t} \int_0^t du u g(u) \quad (\text{A.7})$$

schätzen wir wie folgt ab: In dem Ausdruck A.1 für $g(u)$ sei die Korrelationsfunktion $\mathcal{K}(u)$ durch κ beschränkt. Wir erhalten dann als obere Abschätzung für das Integral mit Hilfe einer weiteren partiellen Integration

$$2 \frac{\kappa}{t} \int_0^t du u \cos(\omega_0 u) = 2 \frac{\kappa}{t} \left(\frac{t}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right) + 2 \frac{\kappa}{t} \left(\frac{1}{\omega_0^2} \cos(\omega_0 t) - \frac{1}{\omega_0^2} \right). \quad (\text{A.8})$$

Der zweite Summand in diesem Ausdruck geht offenbar für $t \rightarrow \infty$ gegen 0. Der erste Teil ist nach Kürzen von t proportional zu $\sin(\omega_0 t)$. Da aber ω_0 als Protonen-Larmorfrequenz sehr klein ist, auch gegen die Dauer der Störung, deren Größenordnung durch das Inverse der elektronischen Larmorfrequenz ω_e gegeben ist, nähert man $\omega_0/\omega_e \simeq 0$ und vernachlässigt auch diesen Term.

Insgesamt hat man damit die Identität

$$\frac{1}{t} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' g(t'' - t') \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g(\tau) \quad (\text{A.9})$$

gezeigt, die in beim Übergang von 2.43 und 2.44 nach 2.45 verwendet worden ist.

B. Die Levinsche Konvergenz-Beschleunigungsmethode

Dieser Anhang enthält eine kurze Beschreibung der Levin- T - und Levin- U -Konvergenz-Beschleunigungsmethoden, die auf eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1973 [27] zurückgehen. Trotz ihrer großen Präzision und breiten Anwendbarkeit sind sie weithin unbekannt geblieben.

Die Levin-Methode liefert eine numerisch sehr exakte Approximation eines Reihenwertes, wenn nur eine begrenzte Anzahl von Partialsummen bekannt ist. Gegeben sei eine Größe T als Limes einer Folge von Partialsummen,

$$T = \lim_{n \rightarrow \infty} T_n, \quad T_n = \sum_{k=1}^n t_k, \quad (\text{B.1})$$

wobei eine bestimmte Zahl M von Partialsummen explizit bekannt sein mögen, mit deren Hilfe T bestimmt werden soll. Die Levin- T -Methode ist anwendbar, wenn die Differenz $T_n - T$, also der Fehler der n -ten Partialsumme im Vergleich zum Reihenwert, von der Ordnung des letzten Summanden der Partialsumme t_n ist. Diesen Sachverhalt kann man wie folgt ausdrücken:

$$T_n = T + t_n g_n, \quad (\text{B.2})$$

wobei g_n von der Ordnung 1 ist, $g_n = \mathcal{O}(1)$, und insbesondere für $n \rightarrow \infty$ einen eindeutigen, endlichen Grenzwert hat. Wir zeigen, daß die Folge g_n diese Eigenschaft genau dann besitzt, wenn die Folge der Quotienten t_n/t_{n+1} einen endlichen, von 1 verschiedenen Grenzwert hat. Aus Gl. B.2 folgt

$$g_{n+1} = 1 + g_n \frac{t_n}{t_{n+1}}. \quad (\text{B.3})$$

Existiert nun $\xi = \lim_{n \rightarrow \infty} (t_n/t_{n+1})$, so folgt daraus sofort die Existenz von

$$\lim_{n \rightarrow \infty} g_n = \frac{1}{1 - \xi}, \quad (\text{B.4})$$

was zu zeigen war. Die Reihe $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2}$ gehört nicht zu dieser Klasse, denn hier gilt $\xi = 1$.

Die Levin- T -Methode besteht nun darin anzunehmen, daß g_n (als langsam variierende Funktion) sehr gut approximiert wird durch ein Polynom in $1/n$,

$$g_n = \sum_{k=0}^{M-2} c_k (1/n)^k . \quad (\text{B.5})$$

Mit diesem Ansatz schreibt man $T_n = T[M] + t_n g_n$ für $n = 1, 2, \dots, M$. Dabei bezeichnet $T[M]$ die Levin-Approximation für den Reihenwert T , die auf der Kenntnis der ersten M Partialsummen aus Gl. B.1 beruht. Wir haben damit M Gleichungen für die M unbekannt GröÙen $T[M]$, c_k ($k = 0, \dots, M - 2$). Die Lösung dieses Gleichungssystems für die interessierende GröÙe $T[M]$ lautet

$$T[M] = \frac{P[M]}{Q[M]} , \quad (\text{B.6})$$

wobei

$$\begin{aligned} P[M] &= \sum_{k=1}^M (-1)^{k-1} k^{M-1} \binom{M}{k} \frac{T_k}{t_k} , \\ Q[M] &= \sum_{k=1}^M (-1)^{k-1} k^{M-1} \binom{M}{k} \frac{1}{t_k} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

ist.

Für die Reihe

$$U = \lim_{n \rightarrow \infty} U_n , \quad U_n = \sum_{k=1}^n \frac{1}{k^2} , \quad (\text{B.8})$$

gilt $\lim_{n \rightarrow \infty} (u_n/u_{n+1}) = 1$, so daß die T -Methode nicht anwendbar ist. Der Fehler $U_n - U$ ist auch nicht von der Ordnung des letzten Summanden der Partialsumme, $1/n^2$, sondern von der Ordnung $1/n$. Man schreibt daher statt B.2

$$U_n = U + n u_n f_n , \quad (\text{B.9})$$

wobei wiederum $f_n = \mathcal{O}(1)$ ist. Die entsprechende Rechnung liefert dann den folgenden Ausdruck für die Levin- U -Approximation $U[M]$ des Reihenwertes:

$$U[M] = \frac{\tilde{P}[M]}{\tilde{Q}[M]} , \quad (\text{B.10})$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{P}[M] &= \sum_{k=1}^M (-1)^{k-1} k^{M-2} \binom{M}{k} \frac{U_k}{u_k} , \\ \tilde{Q}[M] &= \sum_{k=1}^M (-1)^{k-1} k^{M-2} \binom{M}{k} \frac{1}{u_k} . \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Bei Reihen mit der Eigenschaft $\lim_{n \rightarrow \infty} (t_n/t_{n+1}) = 1$ ist also die Anwendung der Levin- U -Methode geboten. Abbildung B.1 zeigt diese Quotienten für den Fall des Hochtemperatur-Langzeitlimes des Trimers, aufgetragen über $1/n$. Es läßt sich vermuten, daß der Grenzwert dieser Folge in der Nähe von 1 liegt; das könnte die Ursache dafür sein, daß in diesem Fall die Levin- U -Methode ein besseres Resultat liefert als die Levin- T -Methode.

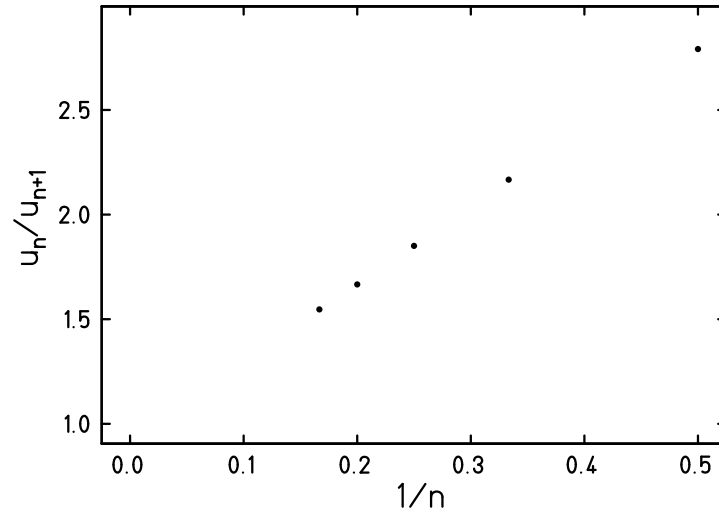


Abbildung B.1: Auftragung der Quotienten u_n/u_{n+1} der Reihe für $f_s^0(\infty)$ über $1/n$.

Literaturverzeichnis

- [1] D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, *Physics today* (April 1995) 43
- [2] B. Schwarzschild, *Physics today* (Januar 1997) 17
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **279** (1998) 44
- [4] D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **9** (1994) 635
- [5] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus*, Teil 1,2, Teubner, Stuttgart (1986)
- [6] K. Yosida, *Theory of magnetism*, Springer Series in Solid-State Sciences 122, Springer, Berlin (1996)
- [7] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems*, Springer, Berlin (1990)
- [8] O. Waldmann, *Intramolekulare antiferromagnetische Kopplung in supramolekularen Gitterstrukturen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1998)
- [9] C. Schröder, *Numerische Simulationen zur Thermodynamik magnetischer Strukturen mittels deterministischer und stochastischer Wärmebadankopplung*, Dissertation, Universität Osnabrück (1998)
- [10] M. Steiner, J. Villain, C. G. Windsor, *Adv. Phys.* **25** (1976) 87
- [11] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer Series in Solid-State Sciences 1, Springer, Berlin (1990)
- [12] F. Bloch, *Phys. Rev.* **70** (1946) 460
- [13] T. Moriya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 23
- [14] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95** (1954) 1374
- [15] C. Kittel, *Quantentheorie der Festkörper*, R. Oldenbourg, München (1970)
- [16] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Vol. 1,2, Clarendon Press, Oxford (1984)
- [17] G. S. Joyce, *Phys. Rev.* **155** (1967) 478

- [18] M. Luban, T. Bandos, O. Ciftja, *Solvable models of classical Heisenberg spin dynamics*, in Vorbereitung
- [19] M. Luban, Z. Jang, F. Borsa, C. Schröder, J. H. Luscombe, *Spin-lattice relaxation in molecular magnetic rings*, in Vorbereitung
- [20] A. Lascialfari, F. Tabak, G. L. Abbati, F. Borsa, M. Corti, D. Gatteschi, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4539
- [21] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, London (1967)
- [22] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, Paris (1994)
- [23] D. Mentrup, J. Schnack, M. Luban, *Spin dynamics of quantum and classical Heisenberg dimers*, *Physica A* **272** (1999) 153
- [24] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin (1976)
- [25] E. T. Whittaker, G. N. Watson, *A course of modern analysis*, Cambridge University Press, London (1973)
- [26] M. Luban, O. Ciftja, M. Auslender, J. H. Luscombe, *Equation of state and spin correlation functions of ultra-small classical Heisenberg magnets*, akzeptiert von *Phys. Rev. B*
- [27] D. Levin, *Intern. J. Computer Math.* **3** (1973) 371
- [28] A. Müller, J. Meyer, H. Bögge, A. Stammler, A. Botar, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1388
- [29] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann, Paris (1995)
- [30] P. Kögerler, persönliche Mitteilung
- [31] A. Bino, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *Science* **241** (1988) 1479
- [32] Y. Furukawa, M. Luban, F. Borsa, D. C. Johnston, A. V. Mahajan, L. L. Miller, A. Bino, D. Mentrup, J. Schnack, *Magnetism and spin dynamics in the cluster compound Cr₄*, eingereicht bei *Phys. Rev. B*, rapid communications
- [33] K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, J. Schnack, *Structure and relevant dimension of the Heisenberg model and applications to spin rings*, akzeptiert von *J. Magn. Mater.*

Danksagung

Diese Diplomarbeit ist in der Arbeitsgruppe "Makroskopische Systeme und Quantentheorie" des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück entstanden.

Prof. Dr. Bärwinkel hat sich in einer frühen Phase der Arbeit in dankenswerter Weise dazu bereit erklärt, die Betreuung des Projektes zu übernehmen. Prof. Dr. Schmidt hat mit manch guter Idee die Arbeit sehr vorangebracht. Dr. Jürgen Schnack hat sich mit unnachahmlichem Elan ebenfalls der Thematik der Spinsysteme angenommen und war stets zur Stelle, wenn es galt, kleine oder große Probleme physikalischer oder computerbezogener Art zu bewältigen. Der ganzen Gruppe danke ich für wertvolle Anregungen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Dr. Christian Schröder danke ich, da er mit seinem Engagement über seine Dissertation hinaus das Projekt überhaupt ins Rollen gebracht hat. Er vermittelte auch den Kontakt zu Prof. Marshall Luban.

Von der Zusammenarbeit mit Prof. Luban vom Ames Laboratory in Iowa / USA habe ich ebenfalls sehr profitiert. Er hat mir im letzten Jahr etwa 200 e-mails geschrieben! Darüber hinaus hat er mir im Juni diesen Jahres einen etwa fünfwöchigen Aufenthalt am Ameslab ermöglicht, während dessen wesentliche Teile der Arbeit durchgeführt wurden.

Den Experimentalphysikern am Ameslab, insbesondere Zeehoon Jang, Yuji Furukawa und Sergey Bud'ko, danke ich für die Überlassung ihrer experimentellen Daten.

Die Studienstiftung des deutschen Volkes hat mich während meiner gesamten Studienzeit, besonders in schwierigen Zeiten, materiell und ideell großzügig unterstützt und damit die Rahmenbedingungen des Studiums wesentlich verbessert. Ihre finanzielle Unterstützung ermöglichte erst mein Auslandsstudium in der Schweiz und den Aufenthalt am Ameslab.

Erklärung

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

Osnabrück, im Oktober 1999

— Detlef Mentrup —

