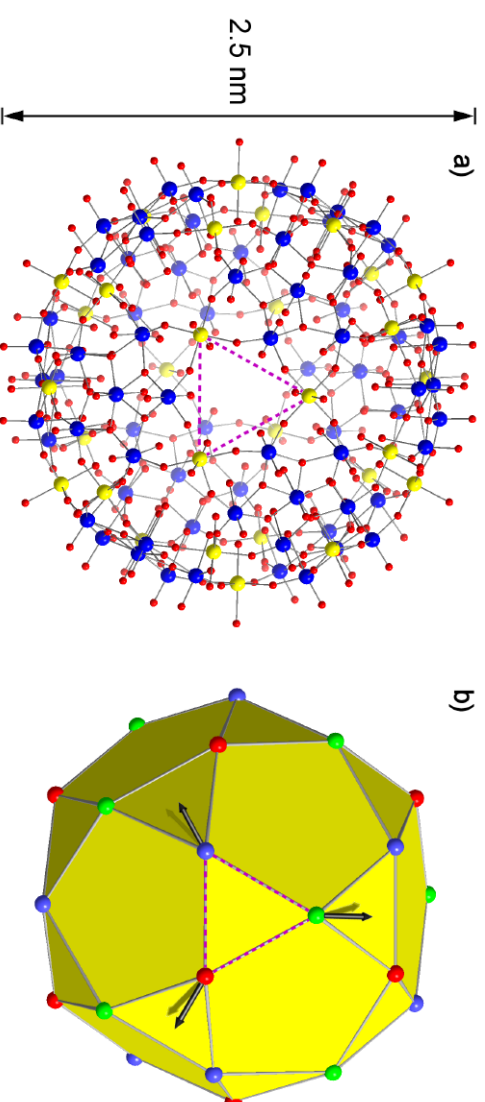


Magnetische Moleküle – ein neuer Spielplatz für das Heisenberg-Modell

Jürgen Schnack

Universität Osnabrück, D-49069 Osnabrück, Germany



©Paul Kögerler

<http://obelix.physik.uni-osnabrueck.de/~schnack/>

Fortsetzung von: Marshall Luban, *Magnetic Molecules – Serious Spielachen for Serious Scientists*, UOS (1999)

Uni Osnabrück

J. Schnack

Inhalt

1. Überblick über mein Forschungsprogramm
2. Magnetische Moleküle
3. Heisenberg-Modell
4. Numerisch exakte Verfahren und Ergebnisse
5. Näherungsverfahren und Ergebnisse
6. Ausblick

Fermionische Molekuldynamik (FMID)

- Modell zur approximativen Beschreibung der Dynamik von Systemen mehrerer Fermionen
- Grundlage zeitabhängiges Variationsprinzip der Quantenmechanik

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt \langle Q(t) | i \frac{d}{dt} - \tilde{H} | Q(t) \rangle = 0$$



- Ansatzwellenfunktion wird mit Hilfe von Euler-Lagrange-Gleichungen zeitentwickelt
- Anwendung auf Schwerionenreaktionen (Fusion, inelastische Reaktionen, Multifragmentation)
- Beschreibung des nuklearen Flüssigkeit-Gas-Phasenüberganges
- H. Feldmeier, J. Schnack, Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 655-688

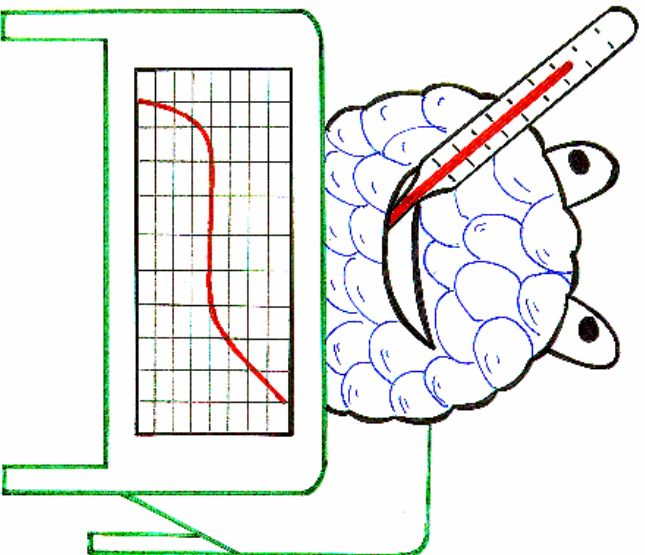
Isotherme Dynamik kleiner Quantensysteme

- Entwicklung von Methoden zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften kleiner Quantensysteme durch Zeitmittelung,

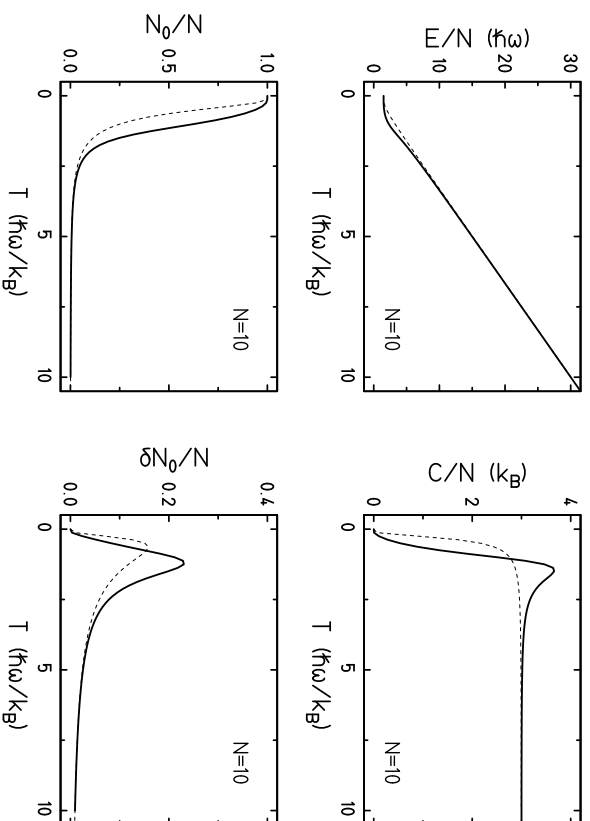
- klassisches Analogon ist der Nosé-Hoover-Thermostat

$$\frac{d}{dt} \vec{r}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad \frac{d}{dt} \vec{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i$$
$$\frac{d}{dt} \xi = \frac{1}{M_s} \left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} - \frac{3N}{2} k_B T \right)$$

- Erweiterung auf Quantensysteme nicht trivial, da es in der Quantenstatistik so etwas wie einen Gleichverteilungssatz nicht gibt
- erste Erfolge für spezielle Systeme unter Verwendung kohärenter Zustände (Promotion D. Mentrup)
- D. Mentrup, J. Schnack, Physica A **297** (2001) 337-347



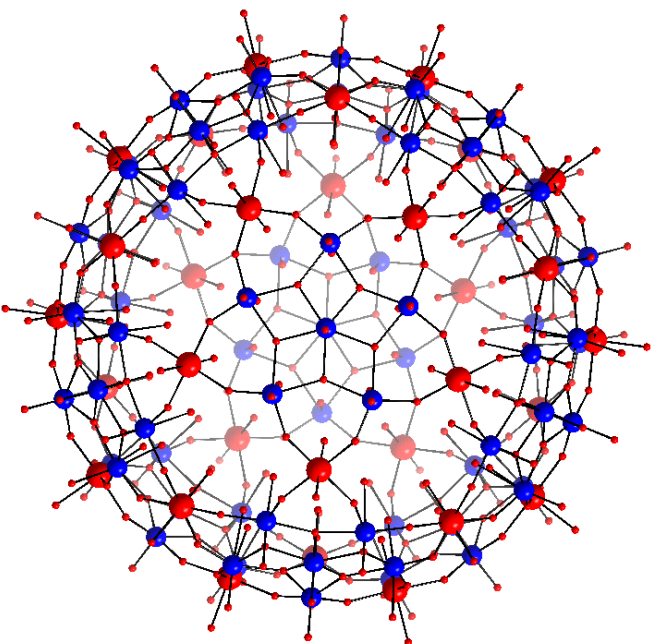
Ideale Quantengase im harmonischen Oszillator



- Beschreibung endlicher Quantengase in harmonischen Potentialen im kanonischen Ensemble
 - Entwicklung von Rekursionsformeln und geschlossenen Formeln für die Zustandssumme
 - Entdeckung einer Fermion-Boson-Symmetrie
- $$Z_N^+(\beta) = (-1)^N Z_N^-(-\beta), \quad C_N^+(\beta) = C_N^-(-\beta)$$
- Fermion-Boson-Symmetrie beruht auf Beziehungen zwischen symmetrischen Polynomen

H.-J. Schmidt, J. Schnack, Am. J. Phys., angenommen; Physica A **265** (1999) 584-589; Physica A **260** (1998) 479-489

Magnetische Moleküle

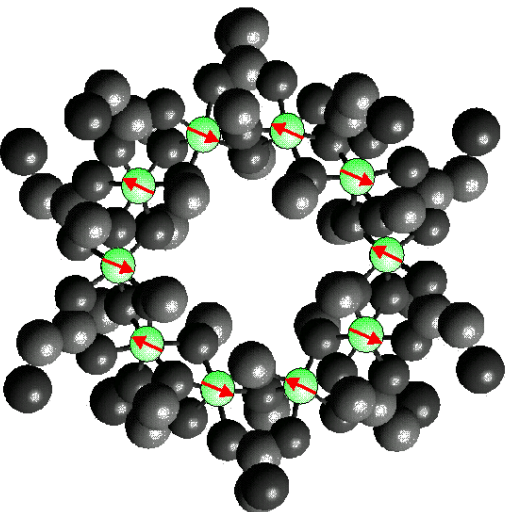


- Was sind magnetische Moleküle?
- Beschreibung magnetischer Moleküle im Heisenberg-Modell
- Eigenwerte und Eigenzustände im Heisenberg-Modell
- Numerisch exakte Verfahren
- allgemeine Eigenschaften von magnetischen Molekülen
- Näherungsverfahren

©Paul Kögerler

Was sind magnetische Moleküle?

- metall-organische Substanzen, d.h. sie enthalten organische Bestandteile aus Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) sowie Metallatome wie Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu) oder Mangan (Mn),
- schwache intermolekulare Wechselwirkung, Messungen an Kristallen oder Pulvern geben deshalb die Eigenschaften der Moleküle wieder
- spekulative Anwendungen: mesoskopische Magnete in biologischen Systemen, lichtinduzierte Nanoschalter, Computerdisplays (LIESST), Katalysatoren, Magnetschichten
- Struktur: Dimere (Fe_2), Tetraeder (Cr_4), Würfel (Cr_8)
- Ringe, insbesondere Eisenringe (Fe_6 , Fe_8 , Fe_{10} , ...)
- komplexe Strukturen (Mn_{12})
- Fußbälle, genauer Ikosidodekaeder (Fe_{30})



©Christian Schröder

Heisenberg-Model

Hamiltonoperator (AF: $J < 0^a$)

$$\hat{H} = -2J \sum_{u < v} \vec{s}(u) \cdot \vec{s}(v) + g \mu_B B \sum_u^N s_z(u)$$

Im Folgenden nehme ich an, dass alle Spins denselben Betrag s haben.

Symmetrien und gute Quantenzahlen

$$\left[\hat{H}, \vec{S}^2 \right] = 0 \quad \& \quad \left[\hat{H}, S_z \right] = 0 \quad \& \quad \left[\vec{S}^2, S_z \right] = 0 \quad , \quad S_z = \sum_u^N s_z(u)$$

^aDie Definition von J sieht in jeder Veröffentlichung anders aus, sogar bei uns.

Translationssymmetrie

Translationsoperator \tilde{T} – verallgemeinerte Verschiebung

$$\begin{aligned} \tilde{T} |m_1, \dots, m_{N-1}, m_N\rangle &= |m_N, m_1, \dots, m_{N-1}\rangle \\ [\tilde{H}, \tilde{T}] &= 0 \quad \& \quad [\tilde{T}, \tilde{S}] = 0 \end{aligned}$$

Eigenwerte von \tilde{T} , gute Quantenzahlen k

$$z = \exp \left\{ -i \frac{2\pi k}{N} \right\}, \quad k = 0, 1, \dots, N-1$$

Lösung der Schrödinger-Gleichung

Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\tilde{H}_0 &= -2J \sum_{u < v} \left\{ \tilde{s}_z(u) \tilde{s}_z(v) + \frac{1}{2} \left[\tilde{s}^+(u) \tilde{s}^-(v) + \tilde{s}^-(u) \tilde{s}^+(v) \right] \right\} \\ \tilde{s}^\pm(u) &= \tilde{s}_x(u) \pm i \tilde{s}_y(u)\end{aligned}$$

Basis und Hamiltonmatrix

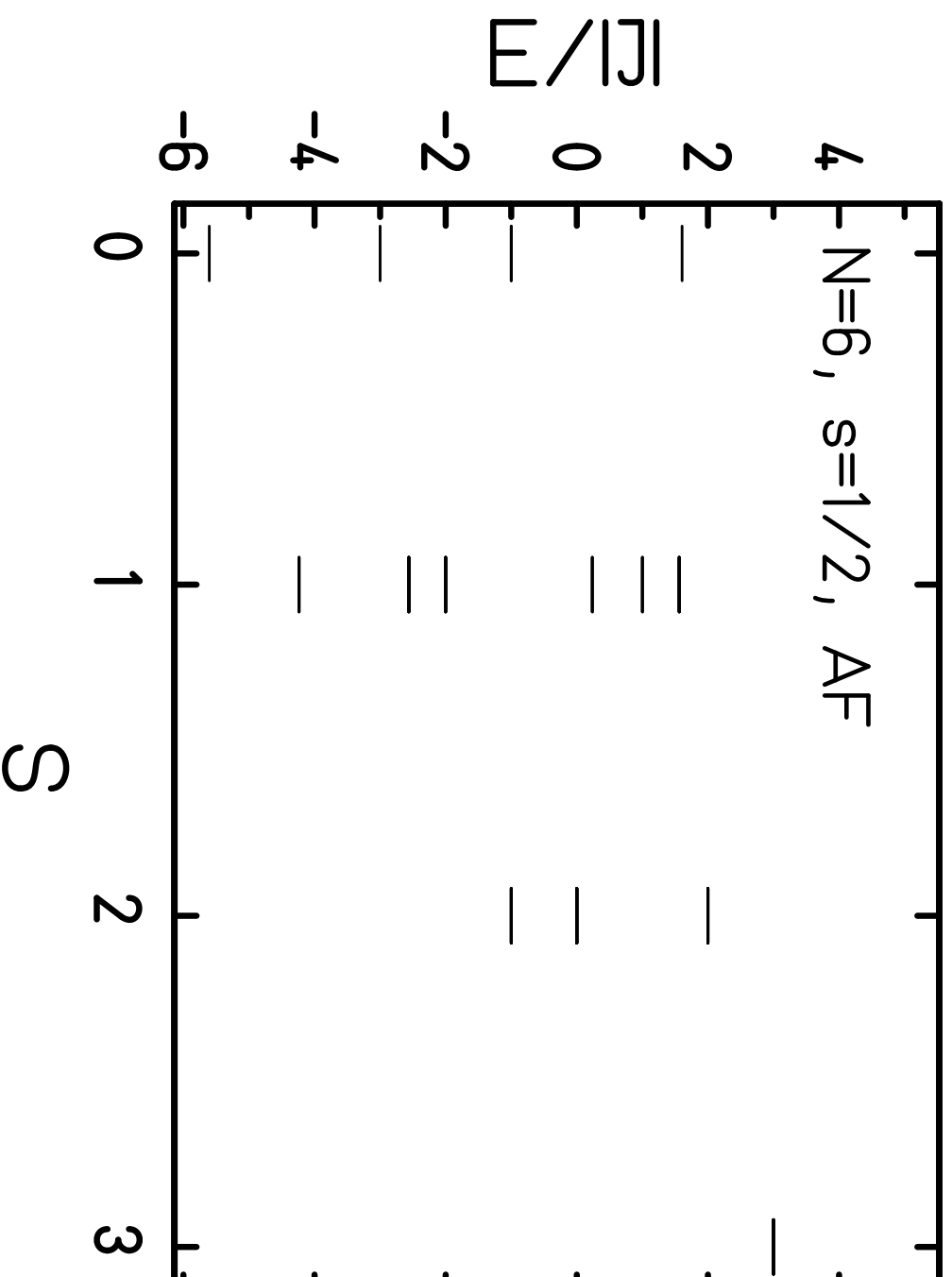
$$\begin{aligned}\tilde{s}_z(u) |m_1, \dots, m_u, \dots, m_N\rangle &= m_u |m_1, \dots, m_u, \dots, m_N\rangle \\ \langle m'_1, \dots, m'_N | \tilde{H}_0 |m_1, \dots, m_N\rangle &\text{ muss diagonalisiert werden}\end{aligned}$$

Dimension der Hamiltonmatrix $(2s+1)^{2N}$, kann durch Ausnutzung von Symmetrien reduziert werden; K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, J. Schnack, J. Magn. Magn. Mater. **212** (2000) 240

Beispiel Spinning mit $N = 6, s = 1/2$

- Ausnutzung der Rotationssymmetrie um z -Achse: $[\tilde{H}, \tilde{S}_z] = 0$
- Hilbertraum \mathcal{H} zerfällt in orthogonale Teilräume $\mathcal{H}(M)$
- Gesamtdimension von \mathcal{H} : $Dim(\mathcal{H}) = 64$
- $M = 3$: $|\Omega\rangle = |++++++\rangle$; $Dim(\mathcal{H}(M)) = 1$
- $M = 2$: $| - + + + + + \rangle$ und zyklische Vertauschungen; $Dim(\mathcal{H}(M)) = 6$
- $M = 1$: $| - - + + + + \rangle, | - + - + + + \rangle, | - + + - + + \rangle$ und zyklische Vertauschungen; $Dim(\mathcal{H}(M)) = 15$
- $M = 0$: $| - - - + + + \rangle, | - - + - + + \rangle, | - + - - + + \rangle, | - + - + - + \rangle$ und zyklische Vertauschungen; $Dim(\mathcal{H}(M)) = 20$
- $64 = 1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1$

Spinring mit $N = 6, s = 1/2$ – Spektrum



Typische Observable im kanonischen Ensemble

Innere Energie und Wärmekapazität

$$\begin{aligned}\langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle &= \frac{1}{Z} \operatorname{tr} \left\{ \tilde{H} e^{-\beta \tilde{H}} \right\}, & Z &= \operatorname{tr} \left\{ e^{-\beta \tilde{H}} \right\}, & \beta &= \frac{1}{kT} \\ C &= \frac{d}{dT} \langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle = \frac{1}{kT^2} \left(\langle\langle \tilde{H}^2 \rangle\rangle - \langle\langle \tilde{H} \rangle\rangle^2 \right)\end{aligned}$$

Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &= g\mu_B \left(\frac{1}{Z} \operatorname{tr} \left\{ \tilde{S}_z e^{-\beta \tilde{H}} \right\} \right) \\ \chi &= \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right) = g^2 \mu_B^2 \beta \left(\langle\langle (\tilde{S}_z)^2 \rangle\rangle - \langle\langle \tilde{S}_z \rangle\rangle^2 \right)\end{aligned}$$

Problemlos aus den Energieeigenwerten und Spinquantenzahlen berechenbar.

Allgemeine Eigenschaften

Durch unsere Forschung konnten wir substanzielle Beiträge zu den folgenden bei antiferromagnetisch gekoppelten Spinsystemen auftretenden Phänomenen leisten:

1. Grundzustandseigenschaften von Spinringen
2. Rotationsbänder
3. Magnetisierungssprünge

Grundzustandseigenschaften von AF-Spinringen

1. Grundzustand gehört zum Unterraum $\mathcal{H}(S)$ mit kleinstmöglichem Gesamtspin S , also $S = 0$ oder $S = 1/2$;
2. wenn Ns ganzzahlig, dann ist der Grundzustand nicht entartet;
3. wenn Ns halbzahlig, dann ist der Grundzustand vierfach entartet;
4. Entartung hängt nur vom Produkt Ns ab!
5. wenn s ganzzahlig oder Ns gerade, dann ist die Translationsquantenzahl $k = 0$;
6. wenn s halbzahlig und Ns ungerade, dann $k = N/2$;
7. wenn Ns halbzahlig, dann $k = \lfloor (N + 1)/4 \rfloor$ und $k = N - \lfloor (N + 1)/4 \rfloor$;
[.] größte ganze Zahl kleiner gleich dem Argument;

K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, J. Schnack, J. Magn. Magn. Mater. **220** (2000) 227;

J. Schnack, Phys. Rev. B **62** (2000) 14855

s	N									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$\frac{1}{2}$	1.5	0.5	1	0.747	0.934	0.816	0.913	0.844	0.903	$E_0/(NJ)$
	1	4	1	4	1	4	1	4	1	deg
	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	S
	1	1, 2	0	1, 4	3	2, 5	0	2, 7	5	k
$\frac{1}{2}$	4.0	3.0	2.0	2.236	1.369	2.098	1.045	1.722	0.846	$\Delta E/ J $
	3	4	3	2	3	8	3	8	3	deg
	1	3/2	1	1/2	1	3/2	1	3/2	1	S
	0	0	2	0	0	1, 6	4	3, 6	0	k
1	4	2	3	2.612	2.872	2.735	2.834	2.773	2.819	$E_0/(NJ)$
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	deg
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	S
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	k
1	4.0	2.0	2.0	1.929	1.441	1.714	1.187	1.540	1.050	$\Delta E/ J $
	3	9	3	6	3	6	3	6	3	deg
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	S
	1	0, 1, 2	2	2, 3	3	3, 4	4	4, 5	5	k
$\frac{3}{2}$	7.5	3.5	6	4.973	5.798	5.338	5.732	5.477	5.704 ^{††}	$E_0/(NJ)$
	1	4	1	4	1	4	1	4	1	deg
	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	S
	1	1, 2	0	1, 4	3	2, 5	0	2, 7	5	k
$\frac{3}{2}$	4.0	3.0	2.0	2.629	1.411	2.171	1.117	1.838	0.938 ^{††}	$\Delta E/ J $
	3	16	3	8	3	8	3	8	3	deg
	1	3/2	1	3/2	1	3/2	1	3/2	1	S
	0	0, 1, 2	2	2, 3	0	1, 6	4	3, 6	0	k
2	12	6	10	8.456	9.722	9.045	9.630	9.263 ^{††}	9.590 ^{††}	$E_0/(NJ)$
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	deg
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	S
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	k
2	4.0	2.0	2.0	1.922	1.394	1.652	1.091	1.431 ^{††}	0.906 ^{††}	$\Delta E/ J $
	3	9	3	6	3	6	3	6	3	deg
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	S
	1	0, 1, 2	2	2, 3	3	3, 4	4	4, 5	5	k
$\frac{5}{2}$	17.5	8.5	15	12.434	14.645	13.451	14.528 [†]	13.848 ^{††}	14.475 ^{††}	$E_0/(NJ)$
	1	4	1	4	1	4	1	4	1	deg
	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	S
	1	1, 2	0	1, 4	3	2, 5	0	2, 7	5	k

Table 1: Properties of ground and first excited state of AF Heisenberg rings for various N and s : ground state energy E_0 , gap ΔE , degeneracy deg , total spin S and shift quantum number k .

† – O. Waldmann, private communication. †† – projection method.

Theorem von Lieb, Schultz und Mattis

Unterteile das System in zwei Untergitter A und B , so daß die Spins jedes Gitters nur mit Spins des jeweils anderen wechselwirken (bipartit) – gilt z.B. für Spinninge mit gerader Anzahl von Spins und Nächster-Nachbar-Wechselwirkung.^a Dann

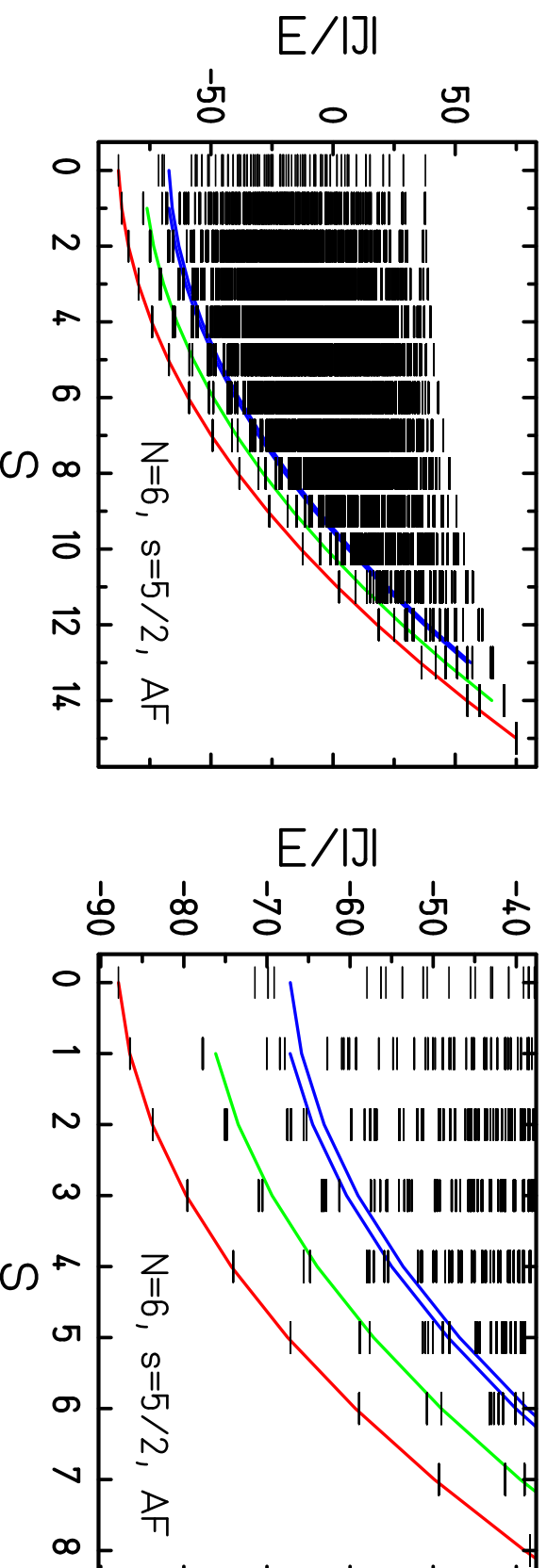
- besitzt jeder Hilbertunterraum $\mathcal{H}(M)$ einen nichtentarteten Grundzustand;
- hat dieser Grundzustand $S = |M|$; Grundzustandsenergie sei E_S ;
- $E_S < E_{S+1}$; Grundzustand hat kleinstmögliches S ;
- liefert Darstellung des Grundzustandes bzgl. der Produktbasis die Marshall-Peierls-Vorzeichenregel für die Koeffizienten

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\mathbf{m}} c(\mathbf{m}) |\mathbf{m}\rangle \text{ with } \sum_{i=1}^N m_i = M, \quad c(\mathbf{m}) = (-1)^{\left(\frac{N_S}{2} - \sum_{i=1}^{N/2} m_{2i}\right)} a(\mathbf{m})$$

- Alle $a(\mathbf{m})$ sind ungleich Null, reell und haben das gleiche Vorzeichen.
- Erklärt geradzahlige Ringe, Eigenschaften ungeradzahliger Ringe sind noch zu beweisen.

^aE.H. Lieb, T.D. Schultz, D.C. Mattis, Ann. Phys. (N.Y.) **16** (1961) 407; E.H. Lieb, D.C. Mattis, J. Math. Phys. **3** (1962) 749

Rotationsbänder in AF Heisenberg-Ringen

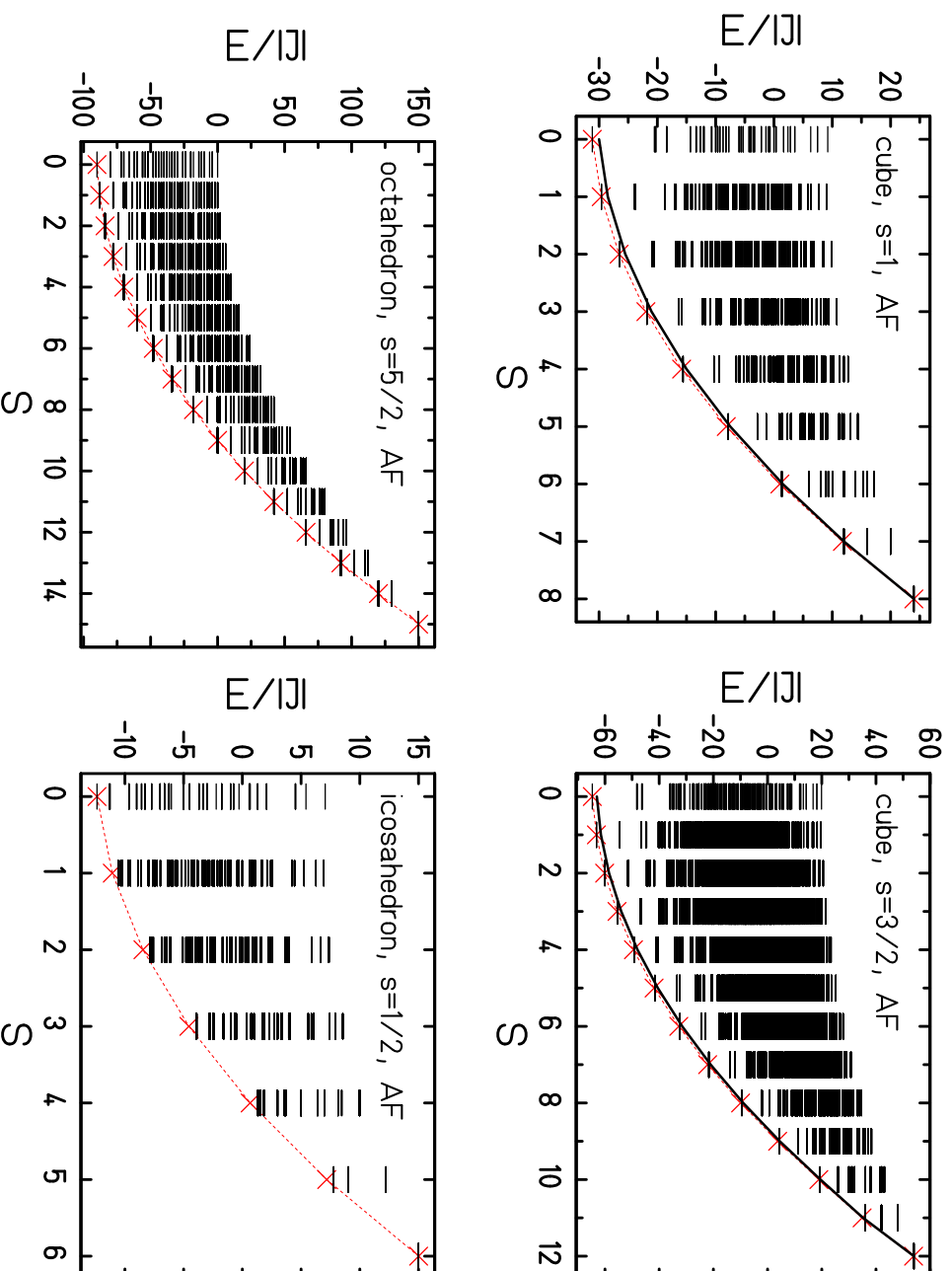


Minimale Energien $E_{min}(S)$ bilden oft ein Rotationsband, d.h., sie hängen ungefähr quadratisch vom Gesamtspin S ab (Landé-Regel).^a

Manchmal besteht das tiefliegende Spektrum aus einer Sequenz von Rotationsbändern.

^aChem. Eur. J. **2**, 1379 (1996); G. L. Abbati *et al.*, Inorg. Chim. Acta **297**, 291 (2000); J. Schnack and M. Luban, Phys. Rev. B **63**, 014418 (2001).

Rotationsbänder in anderen Systemen



J. Schnack and M. Luban, Phys. Rev. B **63** (2001), 014418.

Rotationsband-Hamilton-Operator am Beispiel von Fe_{30}

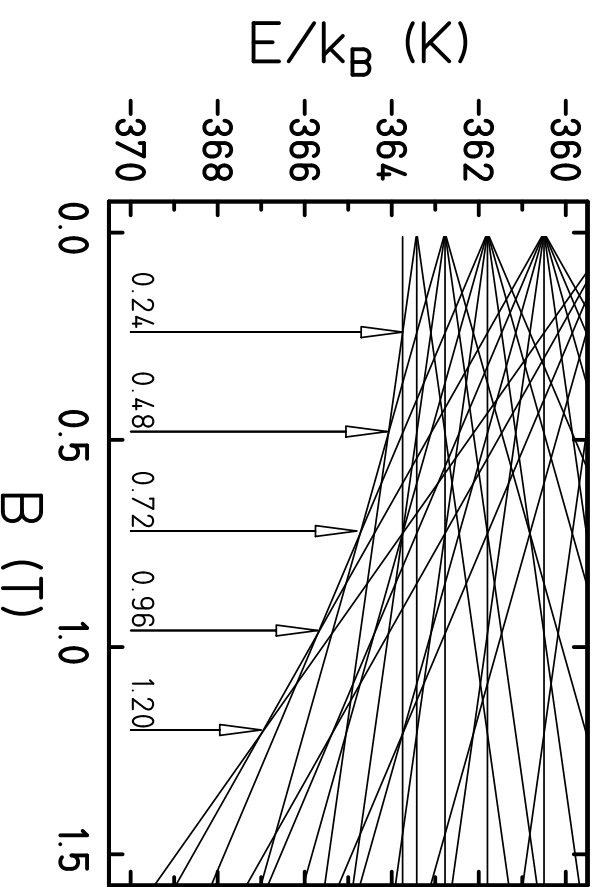
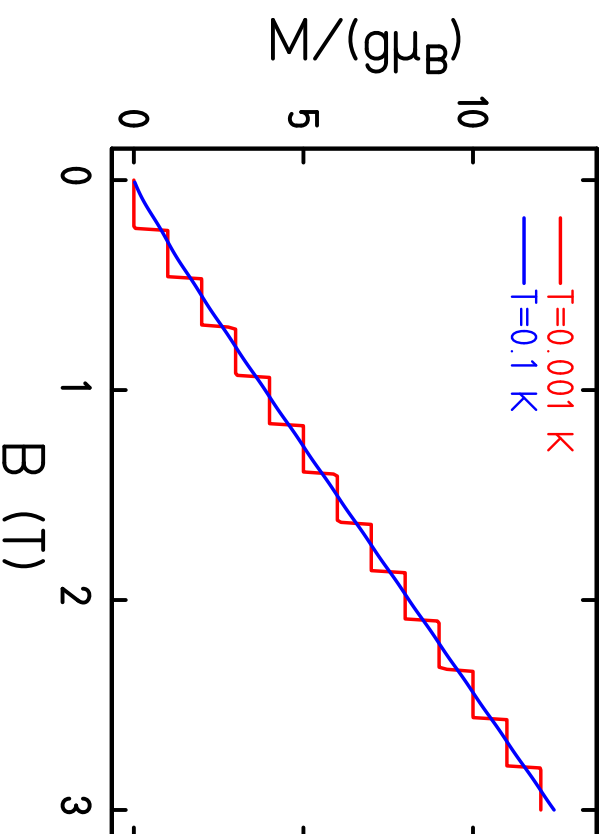
Annahme von Rotationsbändern ermöglicht es, das tiefliegende Spektrum für sehr große magnetische Moleküle zu approximieren.

$$\tilde{H} = -2J \sum_{(u < v)} \tilde{\mathfrak{s}}(u) \cdot \tilde{\mathfrak{s}}(v) \approx -\frac{DJ}{N} \left[\tilde{\mathfrak{S}}^2 - \sum_{j=1}^{N_{SL}} \tilde{\mathfrak{S}}_j^2 \right] = \tilde{H}^{\text{eff}}$$

- Zahl der Untergitter bei Fe_{30} : $N_{SL} = 3$;
- Untergitterpins: $S_A, S_B, S_C = 0, 1, \dots, 25$, $S = 0, 1, \dots, 75$;
- $D = 6$ bestimmt am klassischen System;
- Korrekturen aufgrund der endlichen Spinquantenzahl möglich: $D(N, s) = 6.23$.^a

^aJ. Schnack, M. Luban, R. Modler, *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet $\{M_{072}\text{Fe}_{30}\}$* , Europhys. Lett. (2001) angenommen.

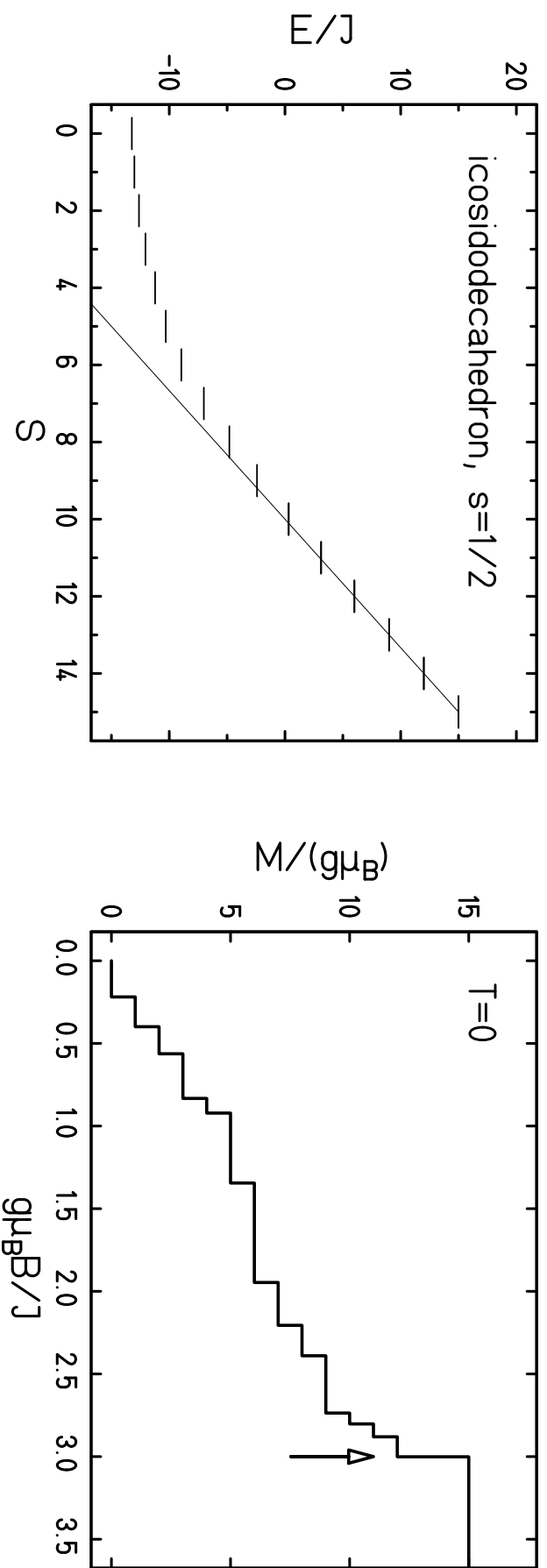
Auswirkungen von Rotationsbändern



Tieftemperaturmessungen der Magnetisierung oder NMR-Messungen können das tiefste Band sichtbar machen. Höher liegende Bändern sollten mittels Neutronenstreuung oder ESR/EPR zugänglich sein.

Überraschung beim Icosidodekaeder mit

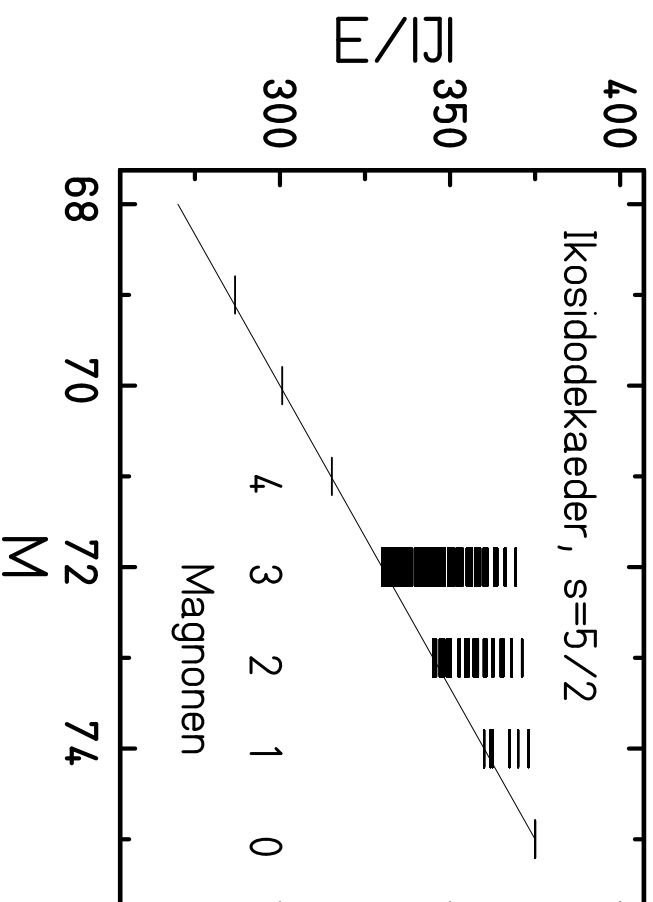
$$s = 1/2$$



Magnetisierungssprung!

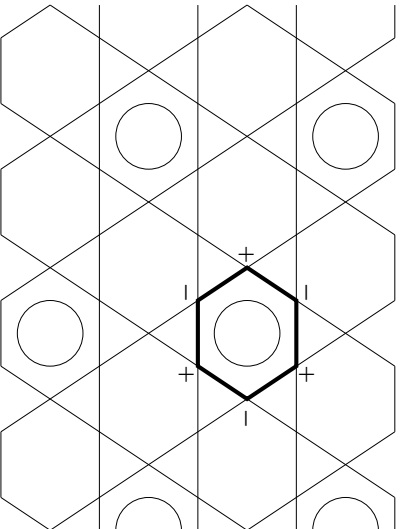
J. Schnack, H.-J. Schmidt, J. Richter, J. Schulenburg, *Independent magnon states on magnetic polytopes*, Eur. Phys. J. B (2001) angenommen; cond-mat/0108432

Idee: Unabhängige Magnonen



- Magnonenvakuum: $M = 75$, Ein-Magnonen-Hilbertraum: $M = 74$;
- Ein-Magnonen-Grundzustand ist stark entartet;
- Möglichkeit der Konstruktion lokalisierter Magnonen mit Grundzustandsenergie;
- Wenn das Spingitter groß genug ist, kann man mehrere unabhängige lokalisierte Magnonen darauf plazieren;
- \Rightarrow minimale Energie ist eine lineare Funktion in $M \Rightarrow$ Magnetisierung zeigt Sprung.

Unabhängige Magnonen auf dem Kagomé-Gitter

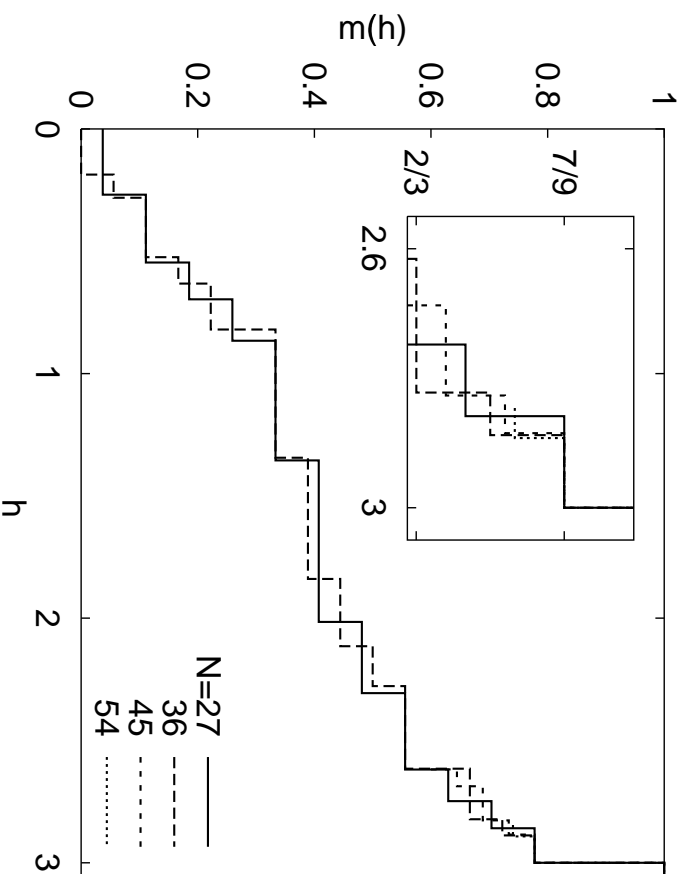


- lokalisierter Ein-Magnonen-Zustand durch fettes Sechseck gegeben;
- viele unabhängige (nicht wechselwirkende) Ein-Magnonen-Zustände können auf dem Gitter untergebracht werden (Kreise);
- jeder dieser Zustände mit n unabhängigen Magnonen ist Grundzustand im Hilbert-Unterraum zu $M = Ns - n$;
- \Rightarrow lineare Abhängigkeit E_{\min} von M ;
- \Rightarrow Magnetisierungssprung;
- Maximale Anzahl unabhängiger Magnonen: $N/9$;
- Magnetisierungssprung ist ein makroskopischer Quanteneffekt!

J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter, H.-J. Schmidt, *Macroscopic magnetization jumps due to independent magnons in frustrated quantum spin lattices*, Phys. Rev. Lett. (2001) eingereicht; cond-mat/0108498

Kagomé-Gitter

Gigantischer Magnetisierungssprung

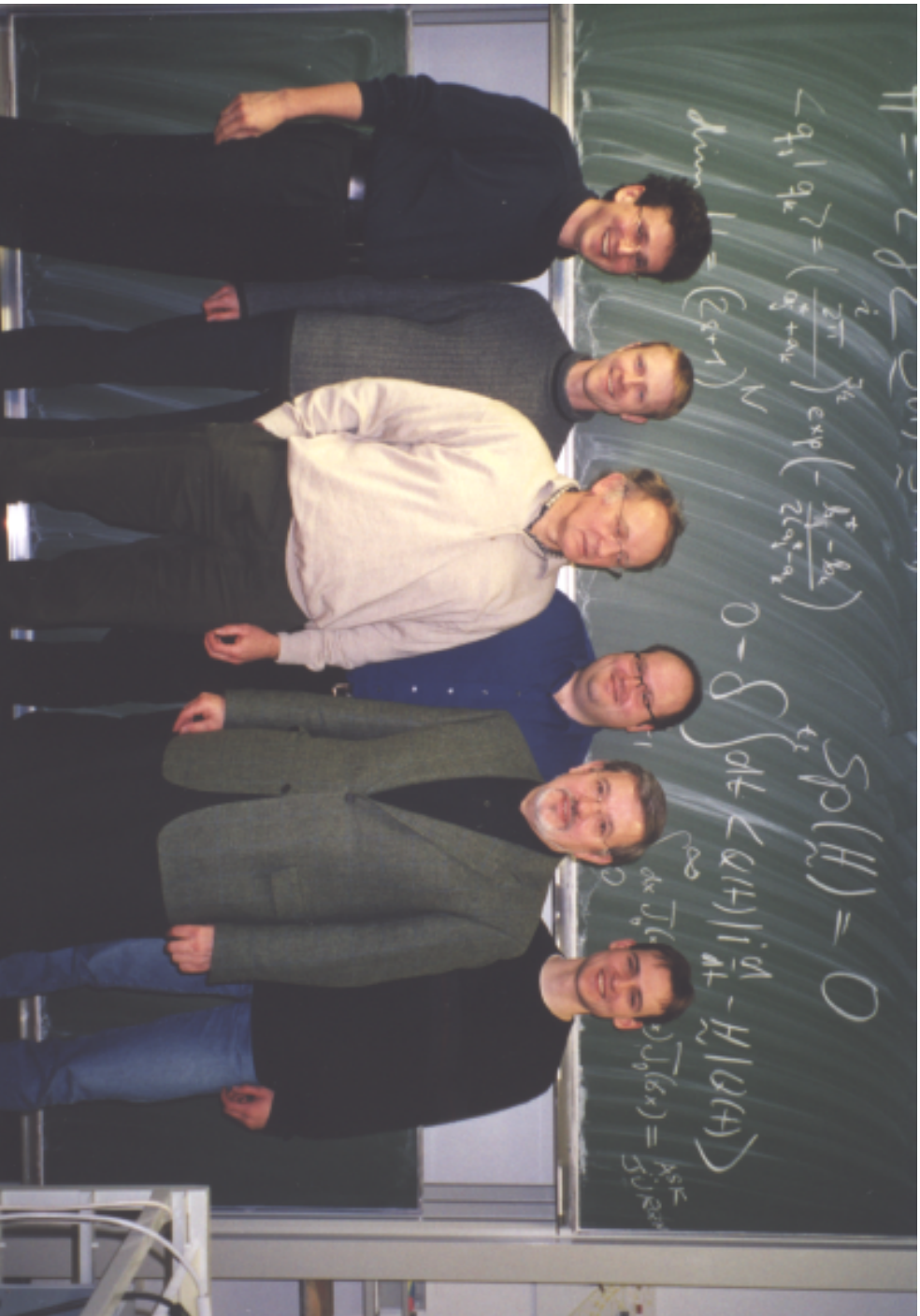


J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter, H.-J. Schmidt, *Macroscopic magnetization jumps due to independent magnons in frustrated quantum spin lattices*, Phys. Rev. Lett. (2001) eingereicht; cond-mat/0108498

Herzlichen Dank

- meinen Eltern, meiner Familie;
- meinen Lehrern an der TU Dresden und der TU Darmstadt (apl. Prof. Hans Feldmeier);
- Prof. Klaus Bärwinkel für Freiraum und Unterstützung;
- apl. Prof. Heinz-Jürgen Schmidt für eine lebendige Zusammenarbeit;
- der ganzen Arbeitsgruppe für ein hervorragendes Arbeitsklima und große menschliche Wärme;
- dem Fachbereich Physik für die freundliche Aufnahme (1997) und ein gutes produktives Miteinander;
- apl. Prof. Klaus Betzler, dem RZ und allen, die mitgeholfen haben, damit mein Computer immer vorne mitspielt;
- Prof. Marshall Luban, der Christian Schröder und uns auf die Fährte der magnetischen Moleküle gesetzt hat ⇒ „silbernes Ikosidodekaeder“
- ...

Die sportlichen Mitarbeiter aus dem vierten Stock⁽¹⁾



(1) Ja, das Physikgebäude hat vier Stockwerke.