

Spin-Dynamik in nanomagnetischen Molekülen

C. Schröder¹, D. Mentrup², M. Luban³ und F. Borsa³

¹ *Philips Forschungslaboratorien, Hamburg*

² *Fachbereich Physik, Universität Osnabrück*

³ *Ames Laboratory, Iowa, USA*

Übersicht

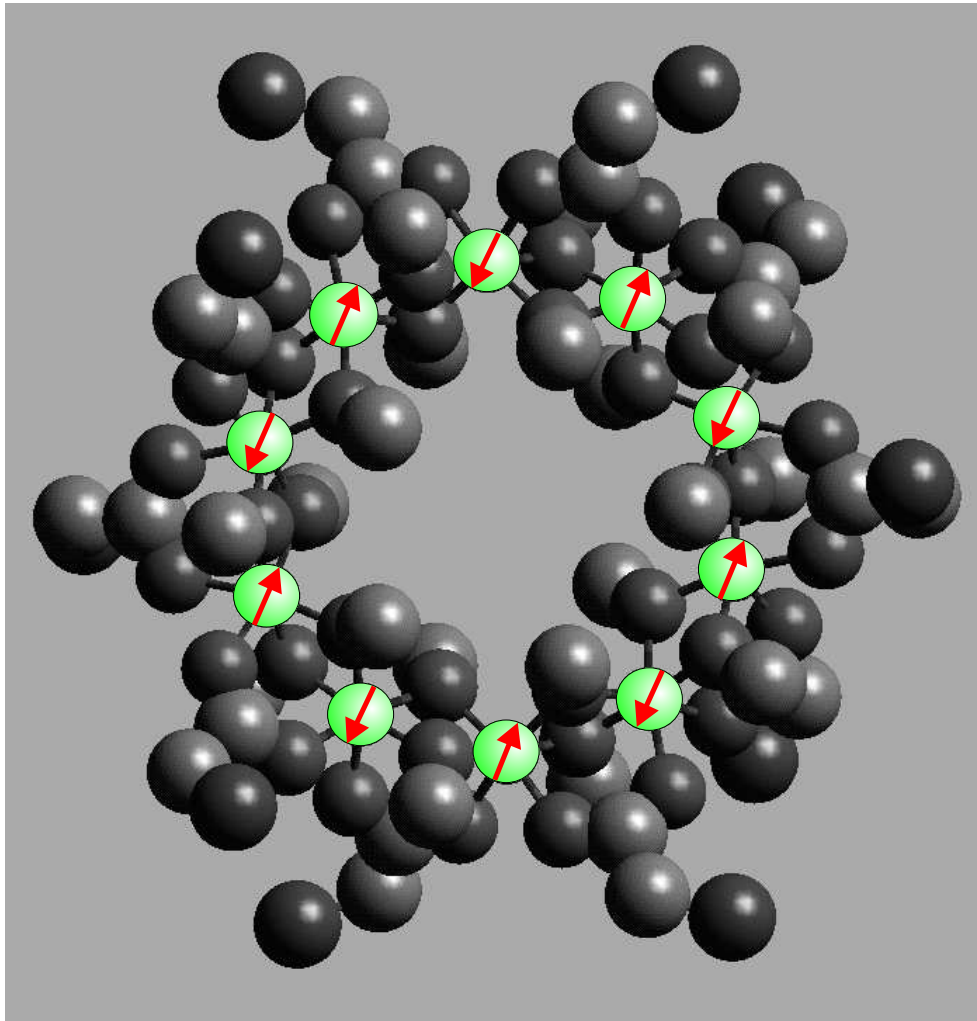
- Motivation
- Modellbetrachtungen
- Deterministische Wärmebadankopplung
- Dynamische Korrelationen
- Zusammenfassung und Ausblick

Motivation

Warum molekulare Magneten ???

- Sie existieren - künstliche und natürliche!
- Mesoskopische Ausmaße - Physik zwischen quantenmechanischer und klassischer Welt !?
- Sie stellen neuartige Anwendungen in Aussicht.

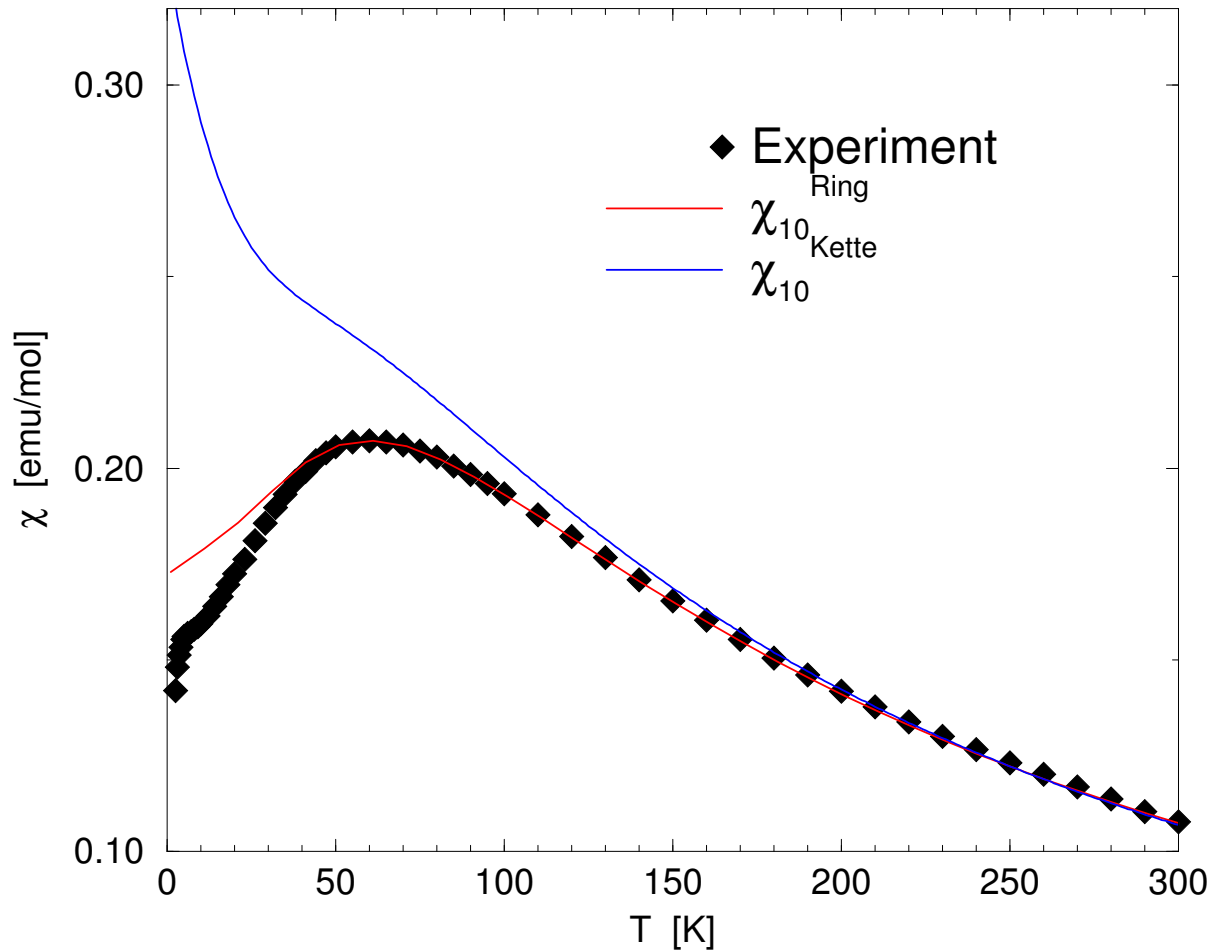
Ferric wheel



- Stöchiometrie: $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$.
- **10 Fe(III) Spins** ($S = \frac{5}{2}$) in nahezu koplanarer Ringkonfiguration!

Statische magnetische Eigenschaften

Suszeptibilität vs. Temperatur



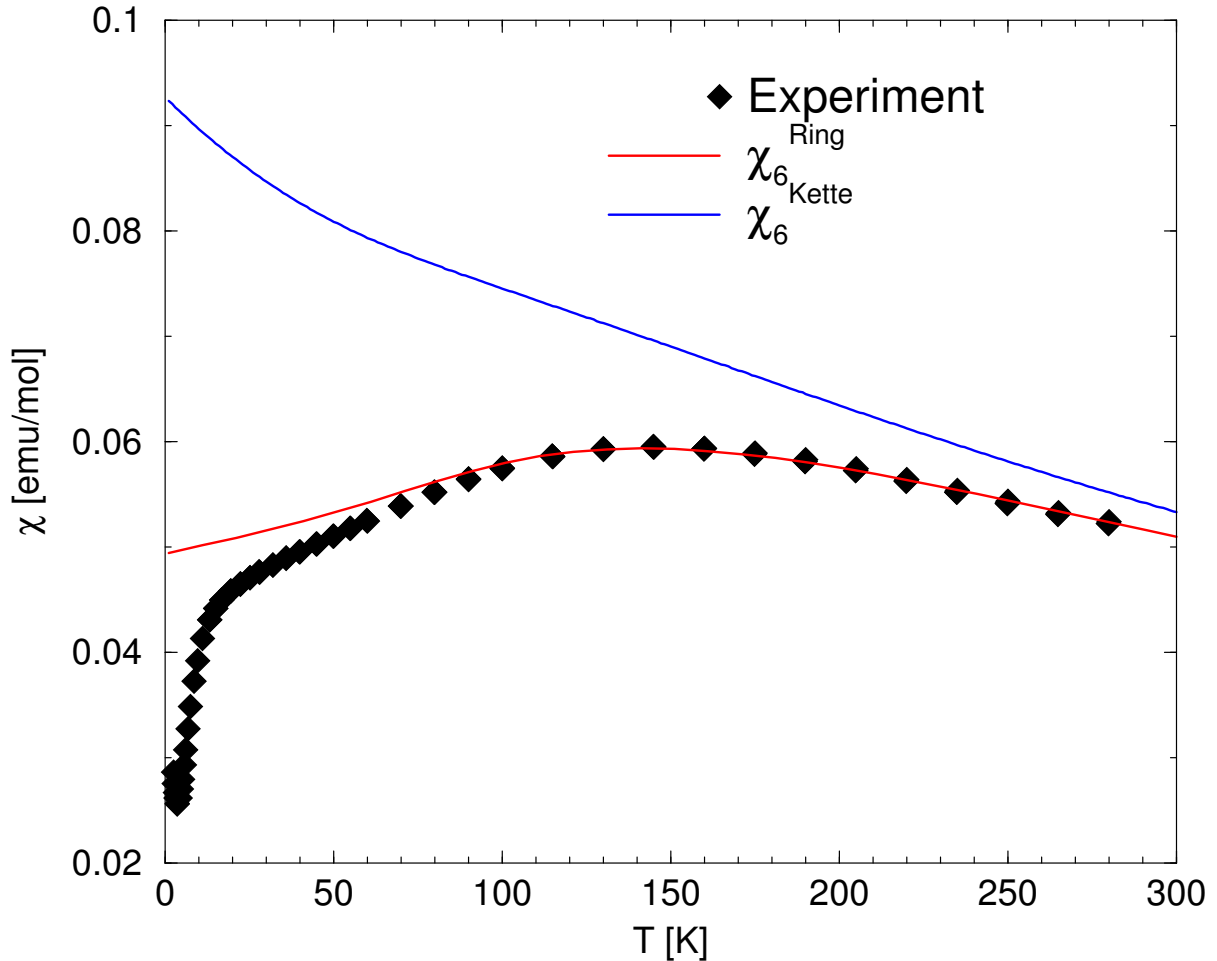
- Annahme: *Klassisches* Heisenberg Modell:

$$H_C(\mathbf{S}) = -J_c \sum_{\alpha=1}^{10} \mathbf{S}^{\alpha} \cdot \mathbf{S}^{\alpha+1} \quad (1)$$

mit $\mathbf{S}^{11} \equiv \mathbf{S}^1$

- Anpassung an experimentelle Daten via $J_c = -122.5 \text{ K}$.

Suszeptibilität vs. Temperatur



- Stöchiometrie:
 $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{C}_{17}\text{O}_4\text{H}_{15})_6]^+ \cdot \text{ClO}_4^-$.
- **6 Fe(III) Spins** ($S = \frac{5}{2}$) in nahezu koplanarer Ringkonfiguration.
- Anpassung an experimentelle Daten via $J_c = -290$ K.

Erste Schlußfolgerungen

- Die experimentellen Daten beider Moleküle lassen sich erstaunlich gut durch ein *klassisches Heisenberg-Modell* beschreiben^a.
- Demnach gibt es nur *schwache intermolekulare Wechselwirkungen* in diesen (Pulver-) Proben.
- Mikroskopische Eigenschaften lassen sich (im Ensemble) *direkt* beobachten!

^aEin Glück! - Zum Vergleich: Die Lösung des korrespondierenden quantenmechanischen Modells entspricht einem Eigenwertproblem der Dimension $(2S + 1)^N \approx 60$ Mio.! (für N=10)

Dynamische Eigenschaften

Fundamentale Größe:

$$C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau, T) \equiv \langle S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau) \rangle = \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau)}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad (2)$$

die **zeit**- und **raum**-versetzte Spin-Paar-Korrelationsfunktion.

- Spin-Gitter-Relaxationszeit via NMR:

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{l=0}^{N/2} [a_l^+ S^l(\omega_e) + a_l^z S^l(\omega_p)], \quad (3)$$

mit

$$S^l(\omega) = \sum_{j=x,y,z} \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle S_j^\alpha S_j^{\alpha+l}(\tau) \rangle. \quad (4)$$

- Neutronenstreuquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \Sigma(k, \omega) \quad (5)$$

$$= \sum_l e^{ikla} \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle S_\perp^\alpha S_\perp^{\alpha+l}(\tau) \rangle. \quad (6)$$

Modellierung der Wechselwirkung mit dem Wärmebad

Konstruktion unter Beibehaltung der vollen Dynamik!

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i + \text{Wärmebadwechselwirkung}$$

Damit ist man in der Lage sowohl ...

- **statische Eigenschaften**

als auch

- **dynamische Eigenschaften**

studieren zu können.

⇒ Beschreibung des Systems innerhalb des kanonischen Ensembles!

Deterministischer Ansatz

Rezept^{a b c}:

- Koppel zusätzliche Freiheitsgrade ω_i (*Dämonen!*) an das Spin-System, so daß $\Gamma(\vec{S}_i) \rightarrow \Gamma(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$.
- *Konstruiere* die fehlenden Bewegungsgleichungen für ω_i
- aus der **Forderung**, daß
$$\rho(\vec{S}_i, \omega_1, \dots) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{T} [H(\vec{S}_i) + g(\omega_1) + \dots] \right\}$$
- Damit erzeugt eine **mikrokanonische** Simulation in $\Gamma(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$ eine **kanonische** Verteilung in $\Gamma(\vec{S}_i)$,
- **wenn das System ergodisch ist!** Also,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau A(\vec{S}_i(\tau), \omega_1(\tau), \dots) = \frac{1}{Z} \int d\mu A(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$$

gilt.

^aS. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984) 511

^bW.G. Hoover, Phys. Rev. **A31** (1985) 1685

^cD. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, Ann. of Phys. **204** (1990) 155

Deterministische Methode

Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i - \left\{ \kappa_1 \omega_1^3 \vec{A}_i(\vec{S}_i) + \kappa_2 \omega_2^3 \vec{B}_i(\vec{S}_i) + \dots \right\} \times \vec{S}_i$$

$$\frac{d}{dt} \omega_1 = \kappa_1 \sum_i \frac{1}{T} \left(\vec{\nabla}_i H - \vec{\nabla}_i \right) \cdot \left(\vec{A}_i \times \vec{S}_i \right)$$

$$\frac{d}{dt} \omega_2 = \kappa_2 \sum_i \frac{1}{T} \left(\vec{\nabla}_i H - \vec{\nabla}_i \right) \cdot \left(\vec{B}_i \times \vec{S}_i \right)$$

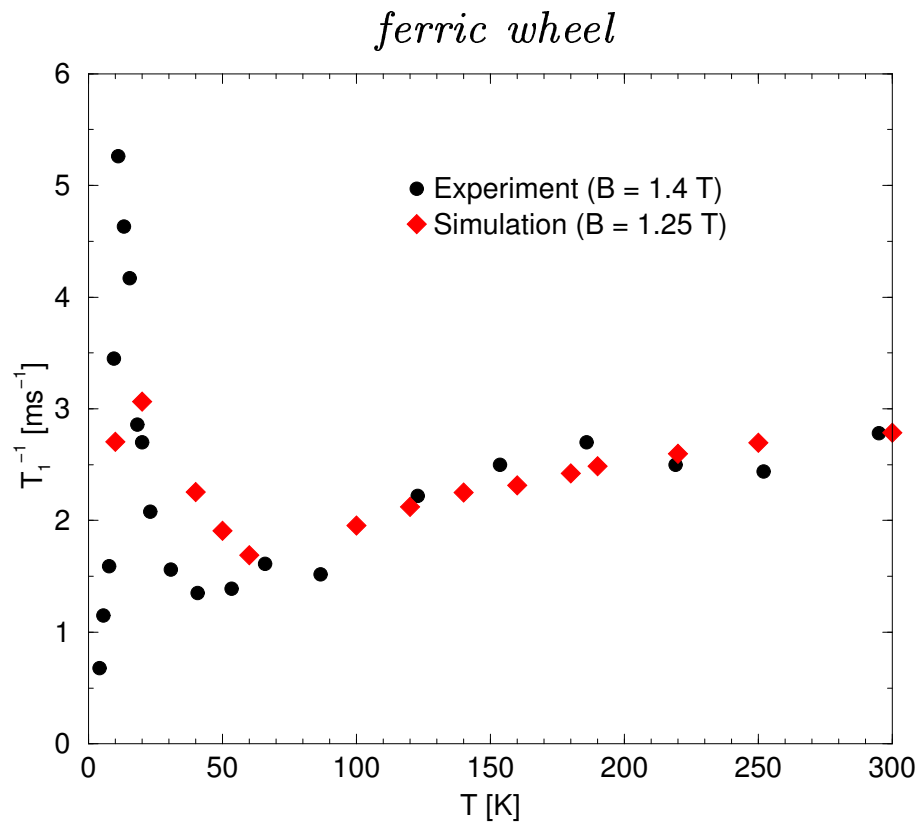
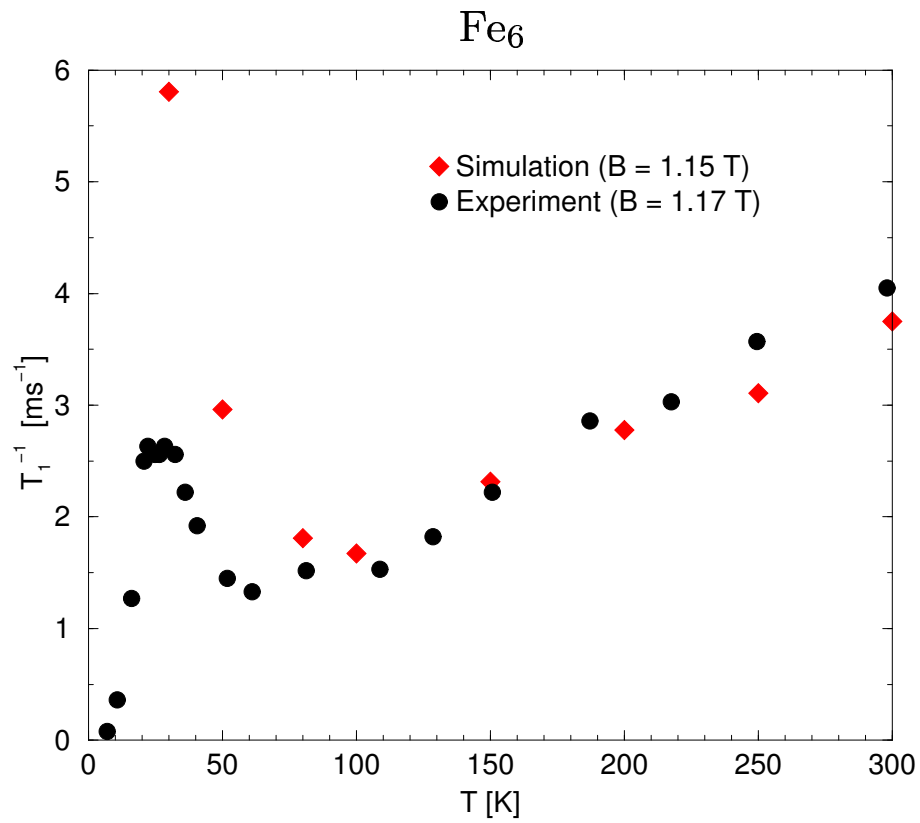
...

bezüglich der geforderten Phasenraumdichte:

$$\rho \left(\vec{S}_i, \omega_1, \omega_2, \dots \right) = \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[H \left(\vec{S}_i \right) + \frac{\omega_1^4}{4} + \frac{\omega_2^4}{4} + \dots \right] \right\}$$

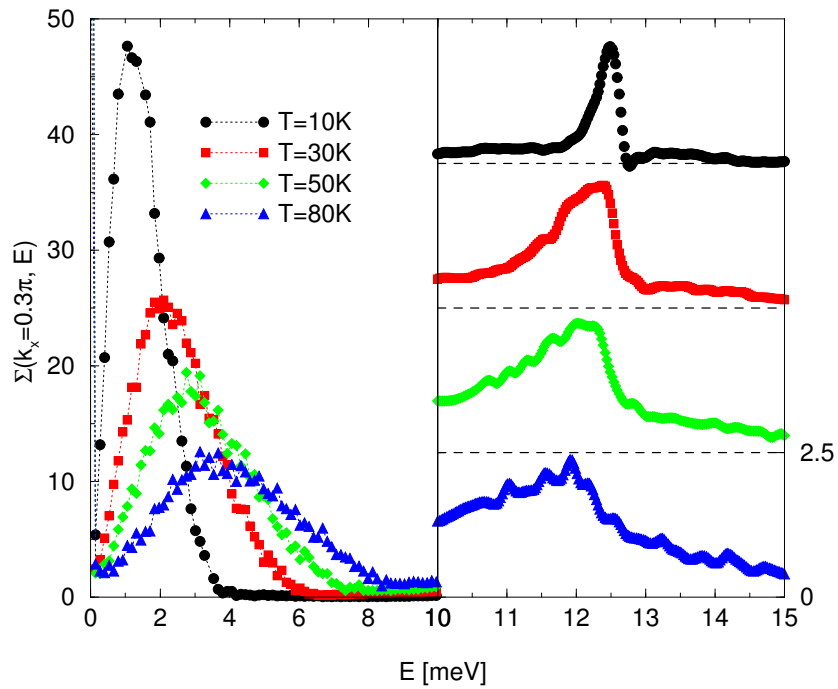
- Diese Gleichungen sind **zeitumkehrinvariant**.
- Es existieren **keine Fixpunkte** im erweiterten Phasenraum.
- Die Trajektorien sind **chaotisch und mischend**.
- Zeitmittelwerte sind **unabhängig** von den Anfangsbedingungen.

⇒ **Die Gleichungen führen zu ergodischem Verhalten!**

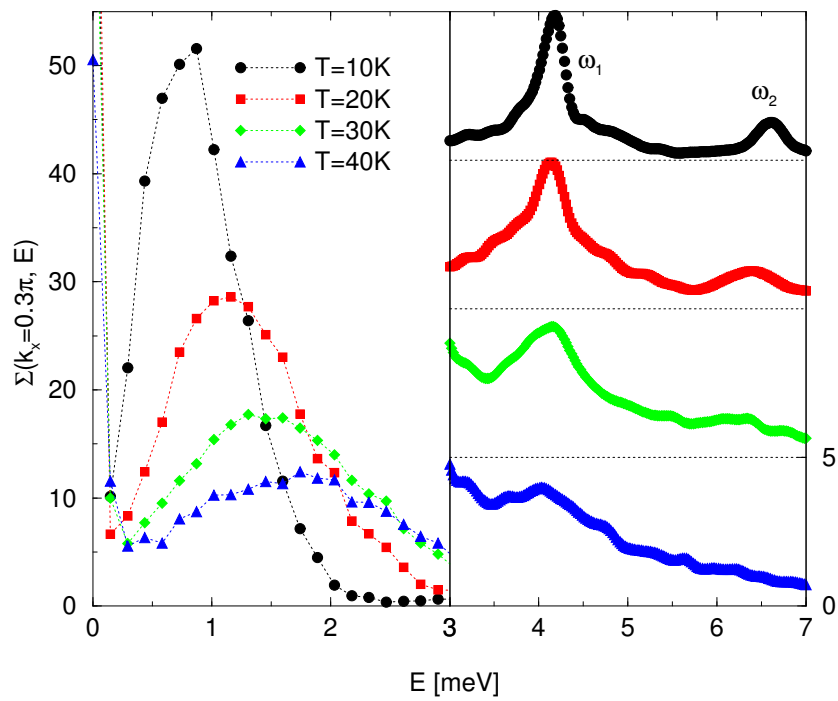


Neutronenstreuquerschnitt

Fe₆



ferric wheel



Zusammenfassung

- Es existiert eine neue Generation faszinierender, mesoskopischer magnetischer Materialien.
- Die magnetischen Eigenschaften molekularer Spin-Ringe, wie Fe_6 und Fe_{10} können bereits im Rahmen einfacher klassischer Modelle gut verstanden werden.
- Wir haben die richtigen Werkzeuge, um sowohl **zeit-** als auch **temperatur-** abhängige magnetische Eigenschaften berechnen zu können.
 - ⇒ Interpretation von NMR-Experimenten.
 - ⇒ Erste Vorhersagen zur Neutronenstreuung.

Ausblick

Wir haben noch ...

- **Ring-Moleküle** mit 4, 6, 8 Cu-Ionen ($S = \frac{1}{2}$), 8 Cr-Ionen ($S = \frac{3}{2}$) und einen **Spin-Dimer** Fe₂ ($S = \frac{5}{2}$).

Außerdem ...

- Neueste Ergebnisse zur **Quanten-Spin-Dynamik** von Fe₂ und Cr₄ sowie Untersuchungen zum **klassischen Limes** (D. Mentrup, J. Schnack, H.-J. Schmidt).
- Untersuchungen zum Einfluß einer **realistischen Wärmebadkopplung** auf Korrelationen (K. Bärwinkel, J. Schnack)
- **Vorhersagen** zur Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit von T^{-1} in Cu₆ (C. Schröder)

Wir erwarten ...

- weitere **Spin-Cluster** , wie Cr₄, Mo₅₇V₂₀ und Fe₃₀ und und und! (Zusammenarbeit mit A. Müller in Bielefeld)
- sowie deren Vermessung (**NMR und Neutronenstreuung** , F. Borsa, C. Stassis, A. Goldman in Ames)
- und Modellierung (M. Luban *et al.*)