

محاسبه پذیرفتاری مغناطیسی خوشه ملکولی مغناطیسی Mn_{12} با در نظر گرفتن برانگیختگی های چهار قطبی

یوسف یوسفی^{1*}، رامین شیری²

1. دکتری تخصصی، فیزیک، دانشگاه پیام نور

2. استادیار، اپتیک و لیزر، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: 1399/08/01

تاریخ دریافت: 1399/06/30

Calculation of Magnetic Susceptibility of Magnetic Molecular Cluster Mn_{12} Taking into Account Quadrupole Excitations

Y. Yousefi^{*1}, R. Shiri²

1. Ph.D., Physics, Payame Noor University

2. Assistant Professor, Optics and Laser, Photonics and Quantum Technologies Research Center, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Received: 2020/09/20

Accepted: 2020/10/22

Original Article

مقاله پژوهشی

Abstract

In this paper, temperature dependence of the magnetic susceptibility of the Mn_{12} magnetic molecular cluster is investigated in different fields. Until now, only dipole excitations were considered in calculations to calculate magnetic susceptibility, but due to the spin number of this molecular cluster and in order to obtain higher computational accuracy, more multipolar excitations should be included in the calculations. For this purpose, in this paper, in the calculations related to the magnetic susceptibility of the molecule, in addition to dipolar excitations, quadrupole excitations are also considered, and the relevant diagrams are drawn. Calculations show that the results obtained in a situation where quadrupole excitations are considered, are more consistent with the experimental results.

Keywords

Magnetic Molecular Cluster, Magnetic Susceptibility, Classical Energy, Multipolar Excitation, Expected Value.

چکیده

در این مقاله، وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی خوشه ملکولی مغناطیسی Mn_{12} در میدان های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. تاکنون برای محاسبه پذیرفتاری مغناطیسی، فقط برانگیختگی های دوقطبی در محاسبات لحاظ می شد، اما با توجه به عدد اسپین این خوشه ملکولی و برای به دست آوردن دقت بالاتری در محاسبات، باید برانگیختگی های چندقطبی بیشتری را در محاسبات وارد کرد. به همین منظور در این مقاله در محاسبات مربوط به پذیرفتاری مغناطیسی ملکول، علاوه بر برانگیختگی های دوقطبی، برانگیختگی های چهارقطبی نیز لحاظ شده و نمودارهای مربوط به آن رسم گردیده است. محاسبات نشان می دهد که نتایج حاصل شده در وضعیتی که برانگیختگی های چهارقطبی لحاظ شده، با نتایج تجربی همخوانی بهتری دارند.

واژه های کلیدی

خوشه ملکولی مغناطیسی، پذیرفتاری مغناطیسی، انرژی کلاسیک، برانگیختگی چندقطبی، مقدار چشم داشتی

مقدمه

$$\mathcal{H} = S^2 - S_z^2 + \lambda(S_x^2 - S_y^2) + k(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (1)$$

که S_i ها مؤلفه‌های عملگرهای اسپین و فاکتور g خیلی نزدیک به دو است. ثابت‌های غیرهمسان‌گردی $k = 5.4 \times 10^{-5}$ و $\lambda = 10^{-4}$ به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که محور x محور آسان اسپین باشد. در این هامیلتونین، جمله S_z^2 نشان دهنده سد پتانسیل دوگانه، جمله $\lambda(S_x^2 - S_y^2)$ یک ناهمسان‌گردی عرضی مرتبه دو است که در بیشتر خوشه‌های با تقارن پایین وجود دارد، جمله اختلالی $k(S_+^4 + S_-^4)$ یک ناهمسان‌گردی عرضی مرتبه چهار است که مسئول تقارن چرخشی است و جمله آخر مربوط به اثر زمین است که حالت‌های با اسپین بالا و پایین را در میدان مغناطیسی از هم جدا می‌کند.

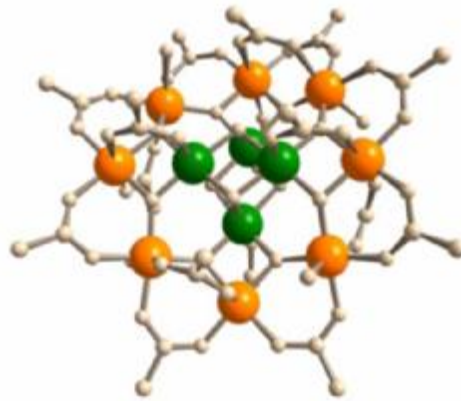
پذیرفتاری مغناطیسی χ_m ، میزان مغناطش یک جسم را در حضور میدان مغناطیسی اعمال شده نشان می‌دهد. پذیرفتاری مغناطیسی یک ترکیب در حضور میدان مغناطیسی H از رابطه زیر محاسبه می‌شود [6]:

$$\chi_m = -\frac{1}{H} \left(\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial H} e^{-\frac{E_i}{kT}} \right) / \left(\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \right) \quad (2)$$

که T دمای مطلق، H میدان مغناطیسی اعمالی و E_i انرژی سیستم می‌باشد.

در این مقاله، ابتدا وابستگی به دمای پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه ملکولی مغناطیسی را در حضور میدان‌های مغناطیسی متفاوت، فقط با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های دوقطبی در راستای محور آسان و محور سخت ملکول به صورت عددی محاسبه و نمودارهای مربوط به آن را رسم می‌کنیم. در بخش بعد، با توجه به عدد اسپین بالای خوشه ملکولی مغناطیسی، همین محاسبات را با در نظر گرفتن توآمان برانگیختگی‌های دوقطبی و چهارقطبی انجام می‌دهیم و پس از رسم نمودارها به بررسی و مقایسه آنها می‌پردازیم.

خوشه‌های ملکولی مغناطیسی، نقطه پایان سری واحدهای کوچک و کوچک‌تر از توده ماده تا اتم هستند و تا امروز بهترین کاندیدا برای مشاهده پدیده‌های کوانتمی بوده‌اند؛ زیرا دارای ساختار خوش‌تعریف، حالت پایه اسپینی خوش‌توصیف و ناهمسان‌گردی مغناطیسی هستند. این ملکول‌ها به طور منظم در یک کریستال بزرگ تجمع می‌شوند؛ به گونه‌ای که اغلب اوقات همه ملکول‌ها دارای جهت یکسانی هستند. بنابراین اندازه‌گیری‌های ماکروسکوپی می‌تواند ویژگی‌های تک‌تک ملکول‌ها را در دسترس قرار دهد. یکی از مشهورترین این خوشه‌های ملکولی مغناطیسی، Mn_{12} است (شکل 1) که دارای حالت پایه اسپین $S = 10$ و ناهمسان‌گردی مغناطیسی از نوع مدل آیزینگ است که حالت‌های اسپین با $M = \pm 10$ را پایدار می‌کند و سد پتانسیلی برای برگشت مغناطش در حدود دمای 67^K به وجود می‌آورد [4].



شکل 1. خوشه ملکولی مغناطیسی Mn_{12}

یکی از مهم‌ترین دلایلی که بررسی رفتار این خوشه را جالب کرده است، به امکان ساخت حافظه‌های مغناطیسی با چگالی بالا از این ملکول مربوط می‌شود به گونه‌ای که امکان ذخیره دو بیت یا بیشتر در هر ملکول وجود دارد. روش‌های آزمایشگاهی مختلفی (از جمله: تشدید اسپین الکترون، واهلس مغناطیسی، اسپکتروسکوپی مورس‌باخر، پراکندگی نوترونی و...) نشان می‌دهند که این آهن‌ربای تک‌ملکولی با هامیلتونی پیشنهادی به صورت زیر به خوبی توصیف می‌شود [5].

محاسبه پذیرفتاری مغناطیسی با در نظر گرفتن برانگیختگی های دوقطبی

برای محاسبه انرژی کلاسیکی سیستم، از مقادیر چشم‌داشتی عملگرهای اسپین در گروه $SU(2)$ استفاده می‌شود. در واقع با در نظر گرفتن مقادیر چشم‌داشتی در این گروه، فقط برانگیختگی های دوقطبی در محاسبات لحاظ خواهد شد. مقادیر چشم‌داشتی عملگرهای اسپین در گروه $SU(2)$ به صورت زیر محاسبه شده است [1]:

$$\begin{aligned} S^+ &= e^{i\varphi} \sin\theta \\ S^- &= e^{-i\varphi} \sin\theta \\ S^Z &= \cos\theta \end{aligned} \quad (3)$$

که دو زاویه θ و φ زوایای اوپلر هستند و جهت‌گیری بردار اسپین را مشخص می‌کنند. با جای‌گذاری این مقادیر در هامیلتونین (1) و توجه به این نکته که محور X به جای Z به عنوان محور آسان سیستم با توجه به تقارن خوشه ملکولی مغناطیسی در نظر گرفته می‌شود و میدان مغناطیسی نیز در راستای محور آسان اعمال می‌شود، داریم:

$$\begin{aligned} E(\theta, \varphi) &= 1 - \sin^2\theta \sin^2\varphi \\ &\quad + \lambda(\cos^2\theta - \cos^2\varphi \sin^2\theta) \\ &\quad + 2k(\cos^4\theta + \sin^4\theta \sin^4\varphi) \\ &\quad - 6\sin^2\theta \sin^2\varphi \cos^2\theta \\ &\quad - h\cos\theta \end{aligned} \quad (4)$$

که در آن $h = g\mu_B SH$ است.

همان‌طور که در مقدمه ذکر شد، در این مقاله پذیرفتاری مغناطیسی محاسبه می‌گردد، بنابراین با جای‌گذاری انرژی (4) در رابطه (1)، پذیرفتاری مغناطیسی به شکل زیر محاسبه می‌شود [2]:

$$\chi_B = \frac{\left(\int_{-1}^1 gS\mu_B \cos\theta e^{-\frac{E(\theta,\varphi)}{k_B T}} d\cos\theta \right)}{H \int_{-1}^1 e^{-\frac{E(\theta,\varphi)}{k_B T}} d\cos\theta} \quad (5)$$

در رابطه (5)، $E(\theta, \varphi)$ از رابطه (4) جای‌گذاری می‌شود. برای محاسبه توابع نمایی از تقریب زیر استفاده می‌گردد:

$$e^x \cong 1 + x \quad (6)$$

با جای‌گذاری این تقریب در رابطه (5) داریم:

$$\chi_B = \frac{(gS\mu_B)^2 \left(1 - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left\{ \left(1 + \frac{2k}{3} \right) + \left(\frac{\lambda-1}{2} - 2k \right) \sin^2\varphi + \frac{2k}{3} \sin^4\varphi - \frac{2}{3}h \right\} \right)}{2h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left\{ \left(2 - \frac{2\lambda}{3} + \frac{4k}{5} \right) + \left(\frac{4(\lambda-1)}{3} - \frac{48k}{15} \right) \sin^2\varphi + \frac{32k}{15} \sin^4\varphi - h \right\}} \quad (7)$$

بنابراین پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه در راستای محور آسان ($\varphi = 0$) و محور سخت ($\varphi = \pi/2$) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\chi_B = \begin{cases} \frac{(gS\mu_B)^2 \left(1 - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left(1 + \frac{2k}{3} - \frac{2}{3}h \right) \right)}{2h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left(2 - \frac{2\lambda}{3} + \frac{4k}{5} - h \right)} & \varphi = 0 \\ \frac{(gS\mu_B)^2 \left(1 - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left\{ \left(1 + \frac{2k}{3} \right) + \left(\frac{\lambda-1}{2} - 2k \right) + \frac{2k}{3} - \frac{2}{3}h \right\} \right)}{2h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left\{ \left(2 - \frac{2\lambda}{3} + \frac{4k}{5} \right) + \left(\frac{4(\lambda-1)}{3} - \frac{48k}{15} \right) + \frac{32k}{15} - 2h \right\}} & \varphi = \pi/2 \end{cases} \quad (8)$$

نمودار محاسبات عددی، پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه مغناطیسی برحسب دما با در نظر گرفتن فقط برانگیختگی های دوقطبی در میدان های مغناطیسی مختلف به صورت شکل (2) به دست می‌آید. در میدان مغناطیسی اعمالی خیلی کوچک (نمودار بالایی)، پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه ملکولی در راستای هر دو محور آسان و سخت با افزایش دما ابتدا به شدت کاهش می‌یابد و سپس در دماهای بالاتر مقدار آن تقریباً ثابت می‌گردد اما نکته قابل توجه این است که کاهش در راستای محور آسان تا دمای $k_B T = 1$ ادامه دارد ولی در راستای محور سخت تا دمای $k_B T =$

عملگرهای اسپین در گروه $SU(3)$ استفاده می‌شود. در واقع در این گروه با در نظر گرفتن مقادیر چشم‌داشتی، برانگیختگی‌های دوقطبی و چهارقطبی در محاسبات لحاظ خواهد شد. مقادیر چشم‌داشتی عملگرهای اسپین در گروه $SU(3)$ به صورت زیر محاسبه شده است [7و3]:

$$\begin{aligned} S^+ &= \cos 2g \sin \theta e^{i\varphi} \\ S^- &= \cos 2g \sin \theta e^{-i\varphi} \\ S^z &= \cos 2g \cos \theta \end{aligned} \quad (9)$$

که در آن پارامتر g مربوط به تغییر اندازه بردار اسپین و گشتاور چهارقطبی است. با جای‌گذاری این مقادیر در هامیلتونین (1)، انرژی کلاسیک با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های دوقطبی و چهارقطبی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

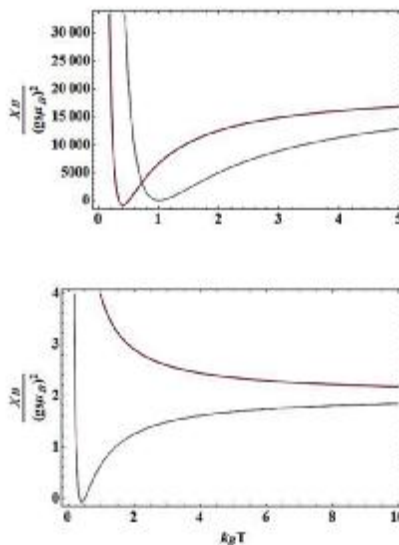
$$\begin{aligned} E(\theta, \varphi, g) &= 1 - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 2g \\ &\quad + \lambda \cos^2 2g (\cos^2 \theta \\ &\quad - \cos^2 \varphi \sin^2 \theta) \\ &\quad + 2k \cos^4 2g (\cos^4 \theta \\ &\quad + \sin^4 \theta \sin^4 \varphi \\ &\quad - 6 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \theta) \\ &\quad - 2h \cos 2g \cos \theta \end{aligned} \quad (10)$$

با جای‌گذاری این انرژی کلاسیک در رابطه (2)، پذیرفتاری مغناطیسی با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \chi_B &= \frac{\left(\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 g S \mu_B \cos \theta \cos 2g e^{-\frac{E(\theta, \varphi, g)}{k_B T}} d \cos \theta d \cos \varphi \right)}{H \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 e^{-\frac{E(\theta, \varphi, g)}{k_B T}} d \cos \theta d \cos \varphi} \end{aligned} \quad (11)$$

مجدداً از تقریب رابطه (6) استفاده می‌شود، در این صورت رابطه بالا به صورت زیر خلاصه می‌شود:

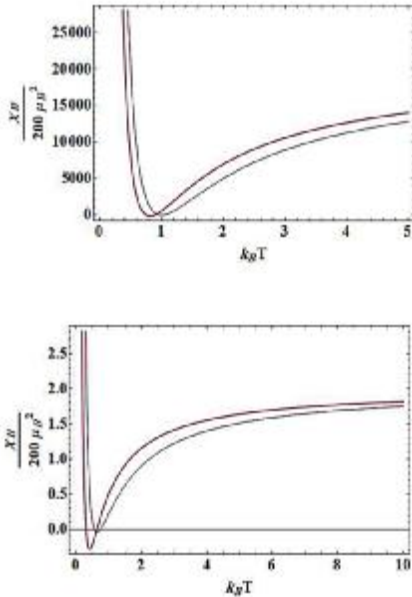
0.4. از این دما به بعد، با افزایش دما، شاهد افزایش پذیرفتاری مغناطیسی هستیم ولی مقدار پذیرفتاری در راستای محور سخت بیشتر از مقدار آن در راستای محور آسان است. در میدان‌های قوی، تغییرات پذیرفتاری در راستای دو محور خیلی متفاوت است (نمودار پایینی). در این حالت، تغییرات پذیرفتاری در راستای محور آسان بیشتر از راستای محور سخت است. در میدان‌های قوی پذیرفتاری در راستای محور آسان در دمای $k_B T = 0.4$ صفر و دوباره افزایش می‌یابد اما تغییرات پذیرفتاری در راستای محور سخت ملایم است. در دماهای خیلی بالا مقدار پذیرفتاری در راستای هر دو محور به هم نزدیک و ثابت می‌شوند ولی مقدار پذیرفتاری در راستای محور سخت بیشتر از مقدار آن در راستای محور آسان است.



شکل 2. منحنی‌های پذیرفتاری مغناطیسی برحسب دما در میدان‌های مغناطیسی متفاوت برای محور آسان (نیره) و محور سخت (قرمز) با در نظر گرفتن فقط برانگیختگی‌های دوقطبی در خوشه ملکول مغناطیسی Mn_{12}

محاسبه پذیرفتاری مغناطیسی با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی
برای محاسبه انرژی کلاسیکی سیستم با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی، از مقادیر چشم‌داشتی

0.6 و در راستای محور سخت در دمای $k_B T = 0.4$ تغییر علامت می‌دهد که با مشاهدات آزمایشگاهی اشاره شده در مقدمه هم‌خوانی نسبی دارد.



شکل 3. منحنی‌های مغناطش برحسب دما در میدان‌های مغناطیسی متفاوت برای محور آسان (تیره) و محور سخت (قرمز) با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های دوقطبی و چهارقطبی در خوشه ملکولی مغناطیسی Mn12

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله، وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی خوشه ملکولی Mn12 در میدان‌های مختلف به صورت عددی مطالعه شد. در این بررسی مشخص شد که وارد کردن برانگیختگی‌های چهارقطبی، تغییر محسوسی در تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی ایجاد می‌کند که در فرمول (12) نسبت به فرمول (7) کاملاً مشهود است. نتایج تجربی، تغییر خاصیت مغناطیسی از دیامغناطیس به پارامغناطیس را در حالت پایه در دمای 0.67 کلوین نشان داده بودند که با توجه به نمودارهای اشکال (2) و (3)، با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی، محاسبات عددی به نتایج تجربی نزدیک‌تر می‌شود.

$$\chi_B = \frac{(gS\mu_B)^2 \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{k}{3} \right) + \left(\frac{\lambda-1}{8} - \frac{k}{3} \right) \sin^2 \varphi + \frac{k}{3} \sin^4 \varphi - \frac{2h}{9} \right\} \right)}{4h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left\{ \left(4 - \frac{2\lambda}{9} + \frac{4k}{25} \right) + \left(\frac{-4}{9} + \frac{4\lambda}{9} - \frac{48k}{75} \right) \sin^2 \varphi + \frac{32k}{75} \sin^4 \varphi - h \right\}}$$

(12)

بنابراین پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی، در راستای محور آسان ($\varphi = 0$) و محور سخت ($\varphi = \pi/2$) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\chi_B = \begin{cases} \frac{(gS\mu_B)^2 \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{k}{3} - \frac{2h}{9} \right) \right)}{4h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left(4 - \frac{2\lambda}{9} + \frac{4k}{25} - h \right)} & \varphi = 0 \\ \frac{(gS\mu_B)^2 \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{k_B T} \right) \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{k}{3} \right) + \left(\frac{\lambda-1}{8} - \frac{k}{3} \right) + \frac{k}{3} - \frac{2h}{9} \right\} \right)}{4h - \left(\frac{h}{k_B T} \right) \left\{ \left(4 - \frac{2\lambda}{9} + \frac{4k}{25} \right) + \left(\frac{-4}{9} + \frac{4\lambda}{9} - \frac{48k}{75} \right) + \frac{32k}{75} - h \right\}} & \varphi = \pi/2 \end{cases}$$

(13)

نمودار محاسبات عددی، پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه مغناطیسی برحسب دما با در نظر گرفتن توأمان برانگیختگی‌های دوقطبی و چهارقطبی در میدان‌های مغناطیسی مختلف به صورت شکل (3) به دست می‌آید. در میدان مغناطیسی اعمالی خیلی ضعیف (نمودار بالایی شکل 3) تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی این خوشه ملکولی در راستای هر دو محور تقریباً یکسان است؛ با این تفاوت که در راستای محور سخت در دمای $k_B T = 0.8$ و در راستای محور آسان در دمای $k_B T = 1$ تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی تغییر جهت می‌دهد. در دماهای بالاتر نیز پذیرفتاری در راستای محور سخت بیشتر از مقدار آن در راستای محور آسان است.

در میدان‌های مغناطیسی قوی‌تر (نمودار پایینی شکل 3)، تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی با افزایش دما حساس‌تر می‌شود. این نمودار نشان می‌دهد که در یک محدوده دمایی کوچک، پذیرفتاری مغناطیسی در راستای هر دو محور منفی می‌شود و دوباره با افزایش دما، پذیرفتاری مغناطیسی مثبت و ملکول خاصیت پارامغناطیسی پیدا می‌کند. پذیرفتاری مغناطیسی ملکول در راستای محور آسان در دمای $k_B T =$

منابع

- [1] یوسفی یوسف، رمضان پور فاطمه، بنام محمدرضا، بررسی تحلیلی پدیده تونل‌زنی اسپین با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های دوقطبی در آهن‌ربای تک ملکولی Mn12. مجله سیستم‌های بس‌ذره‌ای، دوره 9، شماره 4 - شماره پیاپی 23 زمستان 1398، صفحه 87-95. JRMS.2020.15327/10.22055
- [2] یوسفی یوسف (مترجم)، مغناطیس در ماده چگال: بلاندل، استیون، 1967، انتشارات ابرشهر، 1393
- [3] یوسفی یوسف، فخاری حمیده، مومن‌اف حکمت، بنام محمدرضا، بررسی تحلیلی پدیده تونل‌زنی اسپین با در نظر گرفتن برانگیختگی‌های چهارقطبی در آهن‌ربای تک ملکولی Fe8، مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد 17، شماره 5، زمستان 1396، صفحه 751-743
- [4] W. Wernsdorfer, Classical and Quantum Magnetization Reversal Studied in Nanometer-Sized Particles and Clusters, *John Wiley & Sons, Inc.* 2001. <https://doi.org/10.1002/9780470141786.ch3>
- [5] Foss-Feig M.S. and Friedman, J.R. "Geometric-phase-effect tunnel-splitting oscillations in single-molecule magnets with fourth-order anisotropy induced by orthorhombic distortion," *EPL*, vol. 86, no. 2, Article ID 27002, 2009.
- [6] Aussoleil J., Cassoux P., De Loth P., and Tuchagues J.P., Calculation of the theoretical magnetic susceptibility of the four $S = 5/2$ spin system. Application to tetranuclear manganese (II) complexes, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 15, 3051–3056. Publication Date: July 1, 1989. <https://doi.org/10.1021/ic00314a037>
- [7] Yousefi Y., Quadrupole Excitations in Magnetic Susceptibility of Magnetic Nanoparticle Fe8, *Advanced in Condensed Matter Physics*, Volume 2015 Article ID 854625. <https://doi.org/10.1155/2015/854625>.