Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu

Wydział Fizyki

Praca doktorska

Analiza numeryczna własności magnetycznych wielocentrowych klastrów molekularnych

Michał Antkowiak

Promotor:
prof. dr hab. Grzegorz Kamieniarz
Zakład Fizyki Komputerowej, Wydział Fizyki UAM

Poznań 2012

Abstract

The aim of the thesis was to conduct the analysis of thermodynamic properties of the selected molecular nanomagnets based on the rings consisting of 8 and 9 ions of chromium with spin $S = 3/2$ (Cr_8 and Cr_9 in short), as well as rings doped with cadmium and nickel ions (Cr_7Cd and Cr_8Ni). The analysis is performed using realistic quantum models and reliable computer simulations. We applied exact diagonalization method, which gives numerically accurate results. Its main bottleneck is the diagonalization time of large matrices, however we removed it by exploiting the symmetry of the compounds and implementing the method in the parallel computing environment.

We analysed the energy structure of the Cr_7Cd molecule models previously obtained by fitting the susceptibility and magnetization curves. Comparing the structure with the results of EPR experiment we concluded that the system should be described by an easy axis anisotropy model. The new model describes well not only the susceptibility and magnetization but also the zero-field splitting of the energy levels of the lowest multiplets. We also proved that the presence of the anti-crossing gap for Cr_7Cd molecule occurs both for the exchange and single ion anisotropy and its reduction may be caused by compensation of both anisotropy types.

We performed a very good susceptibility and magnetization fit to the experimental results of Cr_9 molecule using a model with a single bond defect. Within the model we analysed the indicators of magnetic frustration present in the rings with an odd number n of spins. For $3 \leq n \leq 9$ we determined the critical values α_c of the bond defect parameter α and found that the magnetic frustration effects are present for $\alpha > \alpha_c$, which can reach zero in the macroscopic limit.

We proposed three new models for Cr_8Ni molecule obtained by fitting the experimental magnetic susceptibility data. The models revealed better agreement with experiment than those previously known from literature. We also analysed the energy structure and determined the energy spectra for the selected transitions which may be expected in the INS experiment.

Finally we studied three different molecular magnetic systems showing various types of the magnetocaloric effect. We found the normal cooling effect for Cr_9 model and the inverse effect, unknown in molecular nanomagnetism, for Cr_8 molecule. Even more interestingly, in the case of the Cr_8Ni molecule, we demonstrated the coexistence of the normal and the inverse magnetocaloric effect.

Spis treści

Podziękowania **1**

1 Wstęp **2**

2 Modelowanie nanomagnetyków molekularnych **5**
2.1 Modele spinowe 5
2.2 Operatory spinowe 7
2.3 Uporządkowania magnetyczne w ciałach stałych 10

3 Metoda ścisłej diagonalizacji **12**
3.1 Tworzenie macierzy Hamiltonianu 12
3.2 Implementacja metody w środowisku równoległym 16
3.3 Obliczanie wielkości termodynamicznych 21

4 Modelowanie własności magnetycznych wielocentrowych układów pierścieniowych **23**
4.1 Analiza molekuły Cr_7Cd 23
4.2 Efekty frustracji w pierścieniach z nieparzystą liczbą spinów 29
4.2.1 Symulacje własności molekuły Cr_9 29
4.2.2 Pierścienie o dowolnym rozmiarze $n \leq 9$ 36
4.3 Analiza molekuły Cr_8Ni 39
4.4 Efekt magnetokaloryczny w pierścieniach chromu 46

5 Podsumowanie **52**

Bibliografia **55**

A Publikacje własne **60**

B Extended summary in English **62**

Spis rysunków **67**

Spis tablic **69**

Podziękowania

Dziękuję mojemu promotorowi prof. dr. hab. Grzegorzowi Kamieniarzowi za okazaną pomoc przez wszystkie lata studiów doktoranckich, a w szczególności za pokierowanie moim rozwojem w dziedzinie fizyki komputerowej i molekularnego magnetyzmu oraz za umożliwienie wzięcia udziału w licznych szkołach, szkoleniach i kursach, które znacząco zwiększyły moją wiedzę i umiejętności.

Dziękuję kolegom z Zakładu Fizyki Komputerowej za wspólną realizację wielu ciekawych projektów badawczych. Realizacja niniejszej rozprawy była finansowana w ramach grantu promotorskiego N N202 290438 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W czwartym kwartale 2011 roku w ramach programu EDMM (European Doctorate in Molecular Magnetism) odbyłem staż w Instytucie Fizyki i Chemii Materiałowej w Strasburgu. Umożliwił mi to dyrektor Instytutu prof. Marc Drillon, a opiekę nade mną w trakcie trwania stażu sprawował dr Pierre Rabu. Dziękuję im obu za miłe przyjęcie oraz za cenne rady i wskazówki.

Dziękuję Bartkowi Bujakowi za dbanie o poprawność mojej angielszczyzny i wstawianie *a* i *the* w odpowiednich miejscach.

Z całego serca dziękuję moim rodzicom za ukształtowanie mojej osobowości, wpojenie ciekawości świata, nauczenie pokonywania przeszkód i dążenia do celu.

Szczególnie dziękuję mojej dziewczynie Justynie, która ponosiła konsekwencje mojego zaangażowania w powstawanie tej pracy, a mimo to dzielnie mnie wspierała i motywowała. Dziękuję jej za poświęcenie, za znoszenie kolejnych pracujących weekendów i mojego zmęczenia, za dobre słowa, za dbanie o moje zdrowie fizyczne i psychiczne. Dziękuję, że mimo wielu przeciwieństw jest przy mnie i obdarza mnie miłością.

Niniejszą pracę dedykuję właśnie jej.

Rozdział 1

Wstęp

Celem niniejszej pracy doktorskiej było przeprowadzenie analizy własności termodynamicznych wybranych nanomagnetyków molekularnych bazujących na pierścieniu złożonym z 8 i 9 jonów Cr(III) o spinie S=3/2 (oznaczanym w skrócie Cr_8 i Cr_9), a także pierścieni bazujących na jonach chromu domieszkowanych jonem niklu (Cr_8Ni) lub kadmu (Cr_7Cd), które wbudowane są w złożoną strukturę zawierającą matrycę diamagnetyczną, posługując się realistycznymi modelami kwantowymi i wiarygodnymi symulacjami komputerowymi.

Do istotnych zadań naukowych należało:

- opracowanie anizotropowych modeli opisujących w szerokim zakresie temperatur własności magnetyczne związków molekularnych o strukturze zamkniętych i otwartych pierścieni zawierających nie tylko jony Cr(III), lecz także pojedyncze domieszki Cd(II), Ni(II), które w istotny sposób modyfikują własności magnetyczne w zależności od wartości spinu domieszki;

- wykonanie precyzyjnych obliczeń numerycznych opartych na metodzie ścisłej numerycznej diagonalizacji dla określenia obserwowanych i przewidywanych efektów kwantowych;

- analiza stanu podstawowego molekuł w zależności od wielkości anizotropii jednojonowej, wartości sprzężeń wymiennych i frustracji geometrycznej spowodowanej oddziaływaniami antyferromagnetycznymi;

- określenie struktury energetycznej niskoleżących poziomów w funkcji parametrów charakteryzujących badany obiekt.

Przedmiot badań stanowi ciekawą podklasę nanomagnetyków molekularnych, które są kompleksami molekularnymi zawierającymi pewną liczbę jonów magnetycznych z grupy

metali przejściowych zespolonych za pomocą ligandów organicznych, tworzących jednorodne klastry o stabilnej strukturze i rozmiarach kilku nanometrów. Są obiektami z fascynującego pogranicza świata kwantowego i klasycznego [38, 48, 8], a ich magnetyczna funkcjonalność na poziomie molekularnym ma bardzo duży potencjał dla nowych aplikacji. Rozpatrywane molekuły zaliczane są do grupy nośników qubitów, a nawet do kandydatów na elementy komputera kwantowego [48].

Badane związki molekularne zawierają wielordzeniowe kompleksy metali 3d, tworząc pierścienie zamknięte lub otwarte, w skład których wchodzą jony chromu Cr(III) ze spinem 3/2. Najbardziej znanym układem jest molekuła nazywana w skrócie Cr_8, która ma wbudowanych 8 jonów Cr(III) [50] oraz jej pochodne Cr_7Ni, Cr_7Cd, Cr_7Zn, Cr_8Ni, Cr_9 [13, 40, 30]. Te kompleksy są intensywnie badane od około 5-6 lat, dając ostatnio spektakularne rezultaty [48] w postaci fizycznej realizacji podwójnego qubitu.

Spośród wielu ciekawych własności tej grupy związków warto wskazać na ich przydatność do kwantowych obliczeń [51, 4] oraz odkrycie efektu magnetokalorycznego w temperaturach helowych [18]. Badania efektu magnetokalorycznego prowadzono także w pierścieniach zawierających większa liczbę spinów oraz domieszki jonów Cu(II) [47], ograniczając się tylko do układów, w których stan podstawowy jest magnetyczny. Układy te często zawierają nieparzystą liczbę spinów i mogą podlegać frustracji oddziaływań. Ponieważ analiza teoretyczna oparta była dotąd na metodach Monte Carlo [17], które zawodzą dla układów sfrustrowanych w niskich temperaturach, dlatego jakość tych wyników należy traktować z dużą dozą ostrożności. Warte podkreślenia jest również to, że w dziedzinie magnetyzmu molekularnego nie interesowano się dotąd odwrotnym efektem magnetokalorycznym, ani teoretycznie, ani doświadczalnie.

Widocznym mankamentem w istniejących podejściach teoretycznych jest narzucanie przybliżeń w obliczeniach wielkości fizycznych, zwłaszcza jeśli uwzględnić trzeba anizotropię lub niejednorodność sprzężeń. Obniżają one symetrię modelu i generują nieprzekraczalną barierę co do wymagań od zasobów komputerowych. Wyzwanie stanowi na przykład analiza molekuł Cr_8Ni i Cr_9. Pierwsza została zsyntetyzowana w 2004 roku [11] i była analizowana tylko jakościowo, pomimo zmierzenia wyjątkowo ciekawej zależności temperaturowej podatności, mającej prawdopodobnie związek z efektami frustracji. Syntezy drugiej podjęła się niedawno grupa Prof. R. Winpenny'ego ze znanego ośrodka w Manchester [6], a jej analiza teoretyczna stanowi niewątpliwe wyzwanie. Jest interesującym obiektem, bo umieszczenie dodatkowego jonu Cr(III) związane jest z usunięciem jednego wiązania magnetycznego pomiędzy jonami chromu i prowadzi do niejednorodności oddziaływań. Zawiera też nieparzystą liczbę spinów, staje się tym samym wrażliwa na efekty frustracji i nie poddaje się wiarygodnej analizie opartej na metodach Monte Carlo.

Modelowanie molekuł o strukturze pierścieniowej na bazie Cr_8 powinno być elastyczne i dopuszczać wiele możliwości takich jak anizotropia i niejednorodność sprzężeń, anizotro-

pia ośrodka i czynnika g, czy dowolny kierunek przyłożenia pola względem płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień jonów magnetycznych. Hamiltoniany spinowe badanych układów ustalamy kierując się tymi przesłankami i zaniedbując bardzo słabe oddziaływania pomiędzy nimi.

Istotnym wynikiem wykonanej pracy było precyzyjne wyznaczenie struktury energetycznej pierścieni chromu umożliwiającej obliczenie wielkości termodynamicznych w całym zakresie temperatur dostępnych w eksperymencie. Idealnym narzędziem do tego jest metoda ścisłej diagonalizacji, polegająca na numerycznie dokładnym rozwiązaniu zagadnienia własnego dla macierzy Hamiltonianu. Poważnym ograniczeniem i wyzwaniem jest jednak wykładniczy wzrost rozmiarów macierzy określony wielkością $(2S+1)^n$, gdzie n jest liczbą spinów S. Bardzo pomocne jest uwzględnienie wszystkich elementów symetrii oraz osiągnięcia w technologiach komputerowych umożliwiające uzyskanie wysokiej efektywności zrównoleglenia procesu obliczeniowego. Jeżeli pole magnetyczne skierowane jest wzdłuż osi z, Hamiltonian przybiera kwazi-diagonalną postać w bazie uformowanej przez wektory własne rzutu całkowitego spinu S^z. Można wtedy wyróżnić podmacierze leżące na diagonalnej Hamiltonianu, określone przez liczbę kwantową M i symetrię stanów własnych względem odbicia w odpowiednio dobranej płaszczyźnie zwierciadlanej.

Wykonanie wszystkich rachunków w ramach niniejszej pracy było możliwe dzięki grantom obliczeniowym przyznanym w największych europejskich centrach superkomputerowych na najnowszych superkomputerach (w tym klasy Tier0):

- Curie (CEA/TGCC-GENCI - Très Grand Centre de calcul du CEA - Grand Equipement National de Calcul Intensif, Bruyères-le-Chatel);
- VIP (RZG - Rechenzentrum Garching);
- Huygens (SARA - Stichting Academisch Rekencentrum Amsterdam);
- Reef (PCSS - Poznańskie Centrum Superkomputerowo-Sieciowe);
- Galera (CI TASK - Centrum Informatyczne Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej, Politechnika Gdańska).

Rozdział 2

Modelowanie nanomagnetyków molekularnych

2.1 Modele spinowe

Pochodzenie oddziaływań magnetycznych wyjaśnia teoria należąca do jednego z bardziej złożonych działów fizyki ciała stałego [5, 23, 27]. Największy wkład do własności magnetycznych występujących w układach ciała stałego pochodzi od elektronów, ponieważ niewypełnione powłoki elektronowe sprawiają, że pojawia się moment magnetyczny. Rozmieszczenie jonów ma wpływ na delokalizację elektronów z niepełnych powłok i grupowanie ich w pasma energetyczne lub pozostawienie elektronów zlokalizowanych i uzależnienie własności magnetycznych od oddziaływań pomiędzy pojedynczymi jonami. Oddziaływanie wymienne, będące dominującym oddziaływaniem porządkującym momenty magnetyczne (niesparowane spiny elektronowe), bazuje na skłonności do obniżania energii układu przez separowanie w przestrzeni ładunków o jednakowym znaku oraz na zakazie Pauliego.

W naszych rozważaniach oprzemy się na układzie dwuelektronowym. Przykładem takiego układu może być cząsteczka składająca się z dwóch atomów wodoru. Stan podstawowy układu rozseparowanego jest opisany przez dwa niezależne, oddalone atomy. Czterokrotna degeneracja stanu wynika z faktu, że każdy z elektronów może przyjąć dwie orientacje spinu. Zbliżanie atomów do siebie spowoduje zaistnienie wzajemnych oddziaływań między nimi, przez co nastąpi rozszczepienie zdegenerowanego stanu. Ponieważ rozszczepienie to jest niewielkie w porównaniu z innymi energiami wzbudzeń układu, można przedstawić dowolny stan molekuły w postaci kombinacji liniowej dwuelektronowych stanów spinowych:

$$|{+}{+}\rangle\,, |{+}{-}\rangle\,, |{-}{+}\rangle\,, |{-}{-}\rangle\,. \tag{2.1}$$

Wyżej wymienionym kombinacjom liniowym mogą odpowiadać określone wartości całko-

witego spinu S i jego składowej wzdłuż jednej z osi. Wtedy można zastosować operator zwany Hamiltonianem spinowym. Wartości własne Hamiltonianu spinowego odpowiadają najniższym wartościom własnym wyjściowego Hamiltonianu, natomiast spin w każdym stanie jest określony przez funkcje własne operatora [7].

Kwadrat operatora całkowitego spinu molekuły dla $S = 1/2$ można przedstawić równaniem:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \tag{2.2}$$

ponieważ w stanach o spinie S wartości własne operatora $\mathbf{S}^2$ są równe $S(S+1)$. Z drugiej strony wartość własna operatora $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ wynosi $-3/4$ w stanie singletowym ($S = 0$) i $1/4$ w stanie trypletowym ($S = 1$). Otrzymujemy więc Hamiltonian spinowy dla układu dwóch elektronów:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \tag{2.3}$$

gdzie E_s i E_t oznaczają wartości własne w stanach odpowiednio singletowym i tripletowych. Pomijając stałą $(E_s + 3E_t)/4$ upraszczamy Hamiltonian (2.3) do postaci:

$$\mathcal{H} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \tag{2.4}$$

gdzie $J = E_s - E_t$ oznacza całkę wymiany określającą charakter sprzężenia między dwoma spinami. Z powyższego równania wynika, że dla $J > 0$, gdy stan trypletowy ma mniejszą energię niż singletowy, korzystniejsza energetycznie jest równoległa (ferromagnetyczna) orientacja spinów, podczas gdy dla przeciwnego przypadku - orientacja antyrównoległa (antyferromagnetyczna).

Na uogólnieniu problemu rozważanego powyżej na przykładzie dwóch spinów oparty jest najpopularniejszy model magnetyzmu [14] - model Heisenberga:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{2.5}$$

gdzie $\langle ij \rangle$ oznacza sumowanie po parach spinów. Może on opisywać problem oddziaływań między atomami lub jonami w ciałach stałych. Sumowanie we wzorze (2.5) dotyczy wszystkich par spinów, jednak całkę wymiany J_{ij} często ogranicza się do najbliższych sąsiadów. Przybliżenie to, które wykorzystaliśmy także w obliczeniach dotyczących układów pierścieniowych opisanych w dalszej części tej pracy, jest wystarczające do opisu własności magnetycznych, ponieważ oddziaływania szybko maleją wraz ze wzrostem odległości między poszczególnymi momentami magnetycznymi. Uwzględniając to uproszczenie możemy sformułować Hamiltonian spinowy dla jednowymiarowego łańcucha o liczbie elementów

N następująco:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N-1}(J_x S_i^x S_{i+1}^x + J_y S_i^y S_{i+1}^y + J_z S_i^z S_{i+1}^z). \tag{2.6}$$

Możemy wyróżnić trzy klasy modeli różniące się wymiarem spinu D. Najprostszym z nich jest model Isinga, dla którego wymiar spinowy $D = 1$ i pod uwagę brana jest tylko jedna składowa spinu ($J_x = J_y = 0, J_z \neq 0$). Kolejny to model XY, w którym oddziaływania występują na płaszczyźnie ($J_x \neq 0, J_y \neq 0, J_z = 0, D = 2$). Modelem najczęściej stosowanym i najlepiej opisującym rzeczywiste układy fizyczne jest model Heisenberga ($J_x \neq 0, J_y \neq 0, J_z \neq 0, D = 3$).

Powyższe rozważania uwzględniają tylko oddziaływania wymienne, podczas gdy w rzeczywistych układach momenty magnetyczne są zwykle sprzężone z zewnętrznym polem magnetycznym lub otoczeniem diamagnetycznym, które powoduje powstawanie tzw. pola krystalicznego. Po uwzględnieniu tych efektów Hamiltonian wygląda następująco:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mu_B \sum_{i=1}^{N} B \cdot g \cdot \mathbf{S}_i + D\sum_{i=1}^{N}(S_i^z)^2. \tag{2.7}$$

Pierwszy człon Hamiltonianu (2.7) reprezentuje opisane już oddziaływania wymienne w granicy izotropowej. Drugi przedstawia wpływ jednorodnego pola magnetycznego $\overrightarrow{B}$, gdzie czynnik g jest w ogólności tensorem drugiego rzędu, a ostatni - anizotropowe oddziaływania poszczególnych momentów z ich otoczeniem.

W naszej pracy wykorzystujemy kwantowy model Heisenberga uwzględniający zarówno anizotropię jednojonową jak i wymienną ($J_x = J_y \neq J_z$).

2.2 Operatory spinowe

Własności magnetyczne ciała stałego pochodzą głównie od elektronów, które oprócz trzech stopni swobody posiadają też tak zwany spin, będący kwantowym stopniem swobody bez klasycznego odpowiednika. Spin w magnetycznym polu zewnętrznym może przybierać względem kierunku pola położenie równoległe i antyrównoległe. Składowa spinu w kierunku z ma wartość:

$$S^z = m_s\hbar \tag{2.8}$$

dla spinowej magnetycznej liczby kwantowej $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Ustawienie momentu pędu w określonym kierunku ma wpływ na orientację momentu magnetycznego:

$$\mu_{\mathbf{s}} = -g_s\mu_B\mathbf{S}, \tag{2.9}$$

gdzie μ_B oznacza magneton Bohra.

Operator spinu $\mathbf{S}$, reprezentujący spin w mechanice kwantowej, jest samosprzężony i działa w przestrzeni Hilberta o wymiarze $2s+1$, gdzie s jest spinową liczbą kwantową, która przyjmuje wartości całkowite lub połówkowe $(0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, ...)$. Podstawowe relacje komutacji dla składowych S^x, S^y i S^z operatora spinu, mają postać:

$$\begin{aligned} [S^x, S^y] &= i\hbar S^z, \\ [S^y, S^z] &= i\hbar S^x, \\ [S^z, S^x] &= i\hbar S^y, \\ [S^z, S^+] &= \hbar S^+, \\ [S^z, S^-] &= -\hbar S^-. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Wspólny stan własny Hamiltonianu $\mathcal{H}$ (2.5) i wszystkich składowych $\mathbf{S}$ (oprócz $S=0$) nie istnieje, ponieważ różne składowe operatora wektorowego $\mathbf{S}$ nie komutują ze sobą. Natomiast składowe spinów różnych cząstek zawsze komutują ze sobą oraz z kwadratem operatora spinu:

$$\begin{aligned} [\mathbf{S}^2, S^x] &= 0, \\ [\mathbf{S}^2, S^y] &= 0, \\ [\mathbf{S}^2, S^z] &= 0, \end{aligned} \tag{2.11}$$

co sprawia, że operatory $\mathbf{S}^2$ i S^z posiadają wspólne funkcje własne $|s, m\rangle$, gdzie s i m są liczbami kwantowymi określającymi wartości własne kwadratu spinu i rzutu spinu na oś z. W przypadku obu operatorów, przyjmując $\hbar \equiv 1$, zagadnienia własne wyrażone są następująco:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 |s, m\rangle &= s(s+1) |s, m\rangle , \\ L_z |s, m\rangle &= m |s, m\rangle , \end{aligned} \tag{2.12}$$

gdzie $m \in \{-s, -s+1, ..., s-1, s\}$. Składowe S^x, S^y, S^z operatora spinu elektronu $S = \frac{1}{2}$ dane są przez macierze Pauliego, będące reprezentacjami operatorów:

$$\sigma^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.13}$$

$$\sigma^y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.14}$$

$$\sigma^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.15}$$

Zatem wspomniane składowe są następujące:

$$S^x = \tfrac{1}{2}\sigma^x = \tfrac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.16}$$

$$S^y = \tfrac{1}{2}\sigma^y = \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.17}$$

$$S^z = \tfrac{1}{2}\sigma^z = \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.18}$$

Pomocne w wyznaczaniu reprezentacji macierzowej Hamiltonianu Heisenberga są niehermitowskie operatory podnoszenia i obniżania rzutu momentu pędu:

$$S^+ = S^x + iS^y = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.19}$$

$$S^- = S^x - iS^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \tag{2.20}$$

Dzięki temu iloczyn skalarny

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2}(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z \tag{2.21}$$

jest wyrażony przez trzy rodzaje operatorów, które zwiększają, zmniejszają lub zwracają współrzędną S^z spinu. Relacja (2.21) jest spełniona niezależnie od wartości S.

Macierzowe reprezentacje operatorów spinowych zdefiniowanych w (2.16), (2.17), (2.18), (2.19) i (2.20) dotyczą spinu S=$\frac{1}{2}$. W dalszej części pracy rozpatrujemy układy bazujące na jonach chromu opisywanych spinem S=$\frac{3}{2}$. W takim przypadku reprezentacje macierzowe operatorów spinu są następujące:

$$S^x = \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.22}$$

$$S^y = \tfrac{1}{2}i\begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.23}$$

$$S^z = \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{bmatrix}, \tag{2.24}$$

$$S^+ = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.25}$$

$$S^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}. \tag{2.26}$$

Dla układu złożonego z N spinów S_i wymiar przestrzeni Hilberta wynosi $\prod_i^N (2S_i+1)$.

2.3 Uporządkowania magnetyczne w ciałach stałych

Wszystkie ciała stałe można sklasyfikować na podstawie ich własności magnetycznych na diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki, ferrimagnetyki i antyferromagnetyki [5].

Diamagnetyki charakteryzują się ujemną wartością podatności magnetycznej, której wartość nie zależy od temperatury. Nie wykazują one właściwości magnetycznych, jednak umieszczenie diamagnetyka w zewnętrznym polu magnetycznym powoduje powstanie w tym materiale pola magnetycznego skierowanego przeciwnie.

Paramagnetyki charakteryzują się dodatnią wartością podatności magnetycznej, której wartość zależy od temperatury, co ujmuje prawo Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \tag{2.27}$$

gdzie C jest stałą Curie. Paramagnetyk umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym wytwarza własny wypadkowy moment magnetyczny. Niektóre paramagnetyki stają się ferromagnetykami w temperaturach niższych od tzw. punktu Curie.

Ferromagnetyki charakteryzują się spontanicznym momentem magnetycznym występującym bez zewnętrznego pola magnetycznego. Momenty magnetyczne ustawiają się równolegle do siebie, co jest spowodowane wewnętrznymi oddziaływaniami. Każdy ferromagnetyk posiada tzw. punkt Curie oznaczający temperaturę, po przekroczeniu której układ traci własności ferromagnetyczne i staje się paramagnetykiem. Przekroczenie temperatury Curie T_C jest równoznaczne z zanikiem spontanicznego namagnesowania. Zmiany podatności dla temperatur wyższych od temperatury Curie opisuje prawo Curie-Weissa [41]:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}, \tag{2.28}$$

gdzie θ jest pewną stałą.

Ferrimagnetyki wykazują własność magnetyczną polegającą na pojawianiu się spon-

tanicznych antyrównoległych uporządkowań elementarnych momentów magnetycznych w temperaturach niższych od temperatury uporządkowania, tzw. temperatury Néela, jednak momenty te nie kompensują się wzajemnie do zera, co ma miejsce w przypadku antyferromagnetyków.

Antyferromagnetyki cechuje antyrównoległe uporządkowanie spinów dla temperatur niższych od temperatury Néela T_N. Jest to szczególny przypadek ferrimagnetyka, gdzie wypadkowy moment magnetyczny jest zerowy. Dla $T > T_N$ uporządkowanie antyferromagnetyczne ulega zniszczeniu, a układ wykazuje własności paramagnetyczne [5].

Rozdział 3

Metoda ścisłej diagonalizacji

Metoda ścisłej diagonalizacji pozwala na uzyskanie wartości energii poziomów energetycznych z dokładnością ograniczoną tylko arytmetyką maszynową, dzięki czemu można w prosty sposób uzyskać interesujące wielkości termodynamiczne. Niestety rozmiary macierzy Hamiltonianu dla większych układów spinowych powodują, że numeryczna diagonalizacja staje się niemożliwa w realistycznym czasie, a także utrudniona ze względu na ograniczenia pamięci operacyjnej. Jednak przy wykorzystaniu symetrii układu względem operacji odbicia, można podzielić macierz Hamiltonianu (2.7) na dwie mniejsze podmacierze, a w przypadku przyłożenia pola magnetycznego tylko w kierunku z - na $2\sum_{i=1}^{n} s_i + 1$ podmacierzy, gdzie s_i jest wartością spinu na i-tym węźle układu, a n - liczbą węzłów. Po uwzględnieniu obu tych właściwości macierz Hamiltonianu zyskuje formę $4\sum_{i=1}^{n} s_i$ diagonalnie rozmieszczonych podmacierzy w bazie utworzonej z możliwych rzutów całkowitego spinu $S^z = \sum_{i=1}^{n} s_i^z$ an oś z. Każda podmacierz określona przez liczbę kwantową $M = \sum_{i=1}^{n} s_i^z$ i symetrię względem odbicia może być diagonalizowana oddzielnie.

3.1 Tworzenie macierzy Hamiltonianu

Ponieważ macierz Hamiltonianu dla analizowanych układów jest zbyt duża, aby najpierw tworzyć ją w prostej bazie wektorów, a następnie przekształcać do postaci kwazidiagonalnej, postanowiliśmy opracować algorytm, który pozwala na bezpośrednie tworzenie niezależnych podmacierzy. W tym celu tworzymy prostą bazę wektorów, przekształcamy ją w symetryzowaną i sortujemy elementy bazy według wartości M i symetrii. Otrzymujemy w ten sposób bazę podzieloną na segmenty o takiej samej wartości M i symetrii, która pozwala nam na niezależne utworzenie poszczególnych podmacierzy Hamiltonianu.

W celu pokazania działania metody ścisłej diagonalizacji zaprezentujemy jej przebieg na przykładzie prostego układu trzech spinów $s = \frac{1}{2}$. Liczba stanów rozpatrywanego układu wynosi $2^3 = 8$. Hamiltonian spinowy (2.7) z uwzględnieniem anizotropii wymiennej

i pola wzdłuż osi z ma wtedy postać:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{1}{2} J_{\perp} \left(s_i^+ s_{i+1}^- + s_i^- s_{i+1}^+ \right) + J_{\parallel} s_i^z s_{i+1}^z + g\mu_B B_z s_i^z \right) \tag{3.1}$$

Prosta baza wektorów wygląda następująco:

$$\begin{aligned}
|A\rangle &= \left|\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = \tfrac{3}{2}\right\rangle \\
|B\rangle &= \left|\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|C\rangle &= \left|\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|D\rangle &= \left|\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|E\rangle &= \left|-\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|F\rangle &= \left|-\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|G\rangle &= \left|-\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle \\
|H\rangle &= \left|-\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle = \left|M = -\tfrac{3}{2}\right\rangle
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Następnie przekształcamy bazę w symetryzowaną i sortujemy elementy bazy według M i symetrii:

$$\begin{aligned}
|1\rangle = |A\rangle = &\quad \left|\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle &&= \left|M = \tfrac{3}{2}\right\rangle_s \\
|2\rangle = |C\rangle = &\quad \left|\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle &&= \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle_s \\
|3\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|B\rangle + |E\rangle) = &\quad \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle + \left|-\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle\right) &&= \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle_s \\
|4\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|B\rangle - |E\rangle) = &\quad \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle - \left|-\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle\right) &&= \left|M = \tfrac{1}{2}\right\rangle_a \\
|5\rangle = |F\rangle = &\quad \left|-\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle &&= \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle_s \\
|6\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|D\rangle + |G\rangle = &\quad \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle + \left|-\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle\right) &&= \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle_s \\
|7\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(|D\rangle - |G\rangle = &\quad \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle - \left|-\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right\rangle\right) &&= \left|M = -\tfrac{1}{2}\right\rangle_a \\
|8\rangle = |H\rangle = &\quad \left|-\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}; -\tfrac{1}{2}\right\rangle &&= \left|M = -\tfrac{3}{2}\right\rangle_s
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Tak zmodyfikowana baza wektorów pozwala na wyliczenie niezerowych elementów macie-

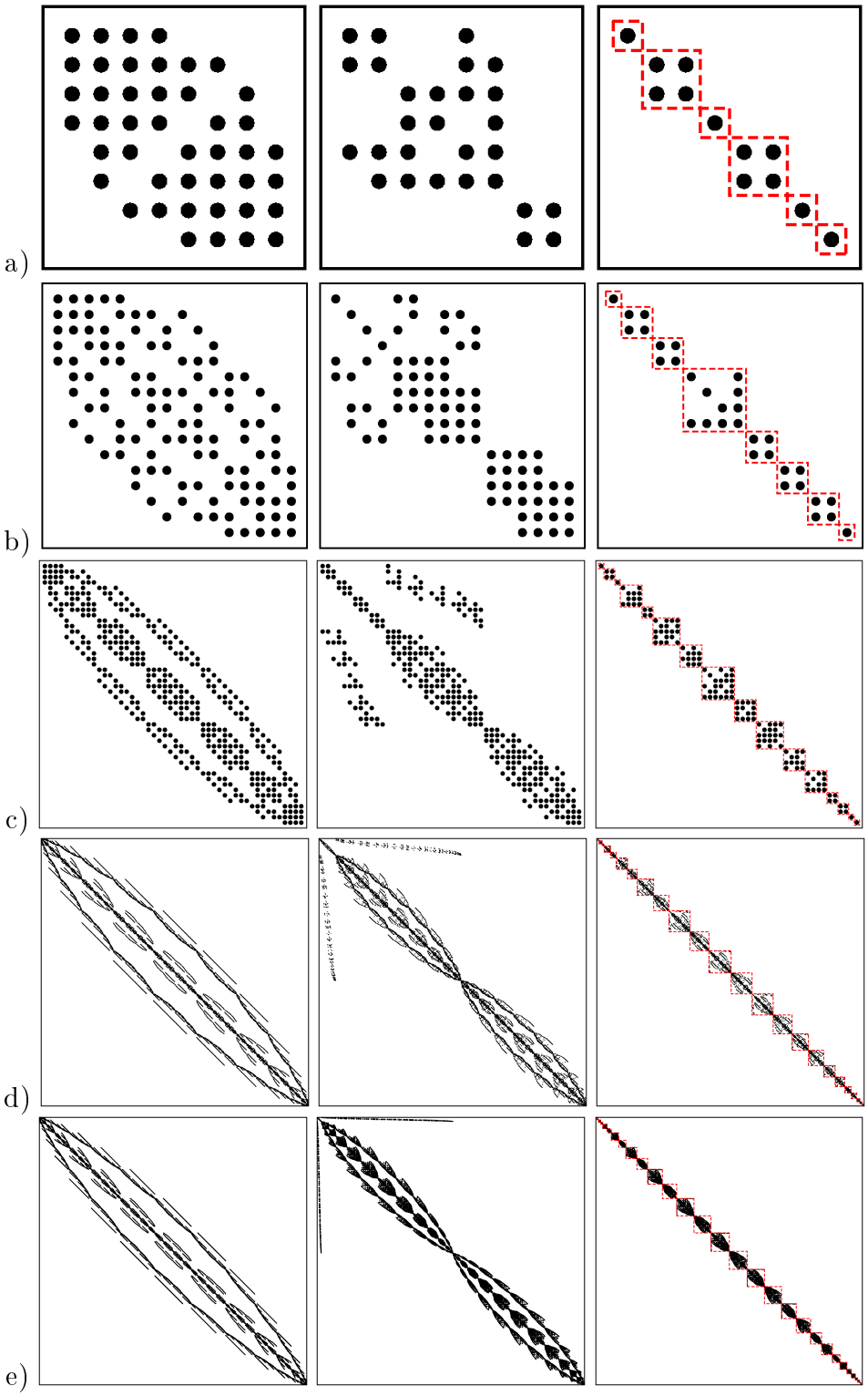
rzowych Hamiltonianu:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{1,1} &= \langle 1|\,\mathcal{H}\,|1\rangle = \tfrac{3}{4}J_{\parallel} + \tfrac{3}{2}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{2,2} &= \langle 2|\,\mathcal{H}\,|2\rangle = -\tfrac{1}{4}J_{\parallel} + \tfrac{1}{2}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{3,2} = \mathcal{H}_{2,3} &= \langle 2|\,\mathcal{H}\,|3\rangle = \langle 3|\,\mathcal{H}\,|2\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}J_{\perp} \\
\mathcal{H}_{3,3} &= \langle 3|\,\mathcal{H}\,|3\rangle = \tfrac{1}{2}J_{\perp} - \tfrac{1}{4}J_{\parallel} + \tfrac{1}{2}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{4,4} &= \langle 4|\,\mathcal{H}\,|4\rangle = -\tfrac{1}{2}J_{\perp} - \tfrac{1}{2}J_{\parallel} + \tfrac{1}{4}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{5,5} &= \langle 5|\,\mathcal{H}\,|5\rangle = -\tfrac{1}{4}J_{\parallel} - \tfrac{1}{2}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{6,5} = \mathcal{H}_{5,6} &= \langle 5|\,\mathcal{H}\,|6\rangle = \langle 6|\,\mathcal{H}\,|5\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}J_{\perp} \\
\mathcal{H}_{6,6} &= \langle 6|\,\mathcal{H}\,|6\rangle = \tfrac{1}{2}J_{\perp} - \tfrac{1}{4}J_{\parallel} + \tfrac{1}{4}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{7,7} &= \langle 7|\,\mathcal{H}\,|7\rangle = -\tfrac{1}{2}J_{\perp} - \tfrac{1}{4}J_{\parallel} - \tfrac{1}{4}g\mu_B B_z \\
\mathcal{H}_{8,8} &= \langle 8|\,\mathcal{H}\,|8\rangle = \tfrac{3}{4}J_{\parallel} - \tfrac{3}{2}g\mu_B B_z
\end{aligned} \tag{3.4}$$

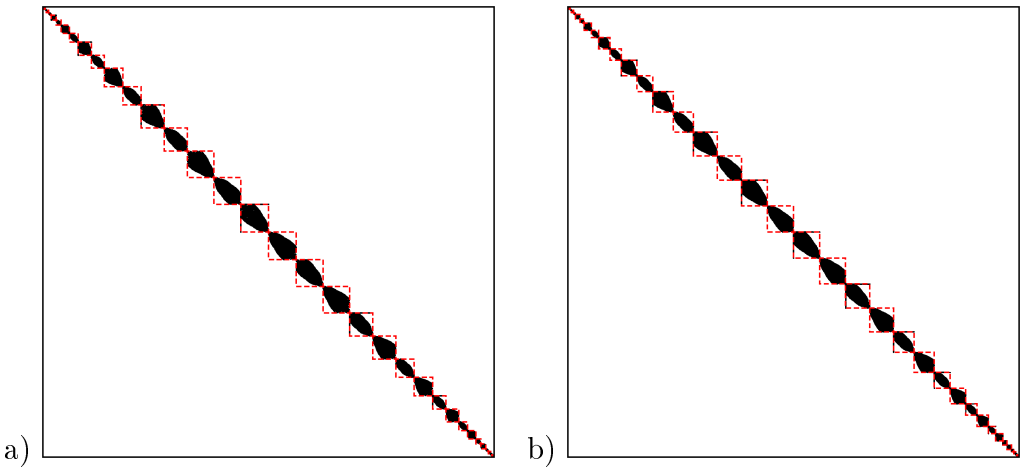
Rozmieszczenie elementów niezerowych macierzy Hamiltonianu dla rozpatrywanego układu oraz dla większych układów w różnych bazach wektorów zobrazowaliśmy na Rys. 3.1 i 3.2. Dane liczbowe dotyczące wielkości wybranych układów oraz liczby podmacierzy i rozmiarów największych podmacierzy umieściliśmy w Tablicy 3.1.

Tablica 3.1: Liczba stanów n_s układu, liczba bloków n_b macierzy Hamiltonianu i rozmiary największych bloków b_{max} dla przykładowych układów spinowych. Cr symbolicznie oznacza spin $s = 3/2$, Ni - $s = 1$, Cd - $s = 0$.

Układ	n_s	n_b	b_{max}
3 spiny $s = 1/2$	8	6	2
4 spiny $s = 1/2$	16	8	4
Cr_2Ni	48	16	6
Cr_4Ni	768	28	64
Cr_6	4096	36	290
Cr_6Ni	12288	40	848
Cr_7Cd	16384	42	1076
Cr_7Ni	49152	46	3122
Cr_8	65536	48	4068
Cr_8Ni	196608	52	11796
Cr_9	262144	54	15180
18 spinów $s = 1/2$	262144	36	24310
Ni_{12}	531441	52	36965
Cr_{10}	1048576	60	58152



Rysunek 3.1: Struktura macierzy Hamiltonianu dla układów: trzech (a) i czterech (b) spinów $s = \frac{1}{2}$ oraz dwóch (c), czterech (d), sześciu (e) spinów $s = \frac{3}{2}$ i jednego spinu $s = 1$ w bazach wektorów odpowiednio: prostej, symetryzowanej, symetryzowanej z podziałem wg wartości M. Symbole oznaczają niezerowe elementy, a czerwone kwadraty - podmacierze.



Rysunek 3.2: Struktura macierzy Hamiltonianu dla układu ośmiu (a) i dziewięciu (b) spinów $s = \frac{3}{2}$ w bazie symetryzowanej z podziałem według wartości M.

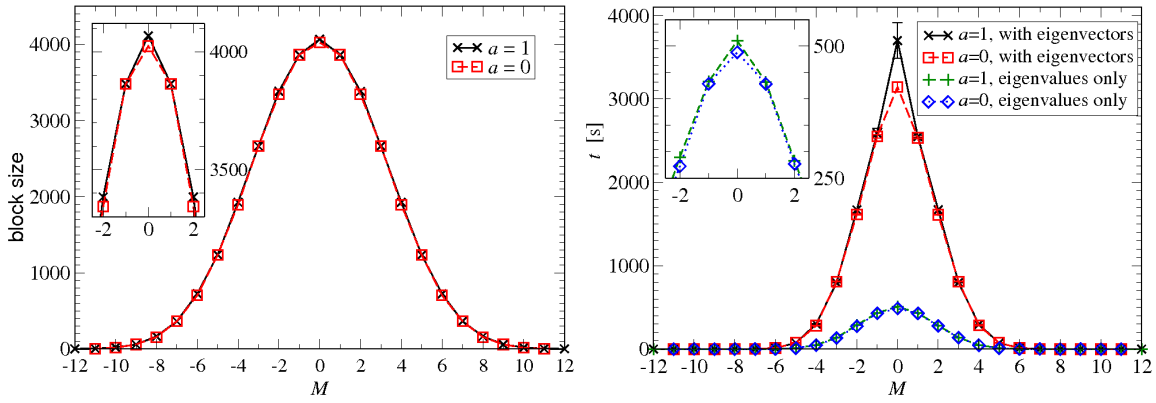
3.2 Implementacja metody w środowisku równoległym

Pierwszym układem pierścieniowym, dla którego zastosowaliśmy metodę ścisłej diagonalizacji, jest molekuła Cr_8 [26, 31, 32] zawierająca osiem spinów $s = 3/2$. Liczba stanów w tym przypadku wynosi $4^8 = 65536$, a macierz Hamiltonianu w prostej bazie wektorów ma rozmiar $(4^8 \times 4^8)$. Daje to 4^{16} elementów macierzowych, które zapisane w podwójnej precyzji zajmą 32 GB pamięci operacyjnej.

Jednak po zastosowaniu metody opisanej w poprzednim podrozdziale uzyskujemy macierz podzieloną na 48 bloków, których rozmiary mieszczą się w zakresie od 4068×4068 do 1×1, co zostało pokazane na Rys. 3.3a.

Pierwsza wersja naszego programu, nazwanego *ring* została napisana w języku C++. Procedury diagonalizujące zostały zaczerpnięte z Numerical Recipes [45]. Po utworzeniu zadanej podmacierzy program najpierw redukuje ją do postaci trójdiagonalnej przy użyciu procedury *tred2*, a następnie oblicza wartości własne (i ewentualnie wektory własne) za pomocą procedury *tqli*. Zasadnicza część obliczeń pod względem czasowym jest wykonywana przez pierwszą z wymienionych procedur. Czas diagonalizacji poszczególnych bloków przedstawia Rys. 3.3b. Warto zauważyć, że w przypadku obliczania również wektorów własnych czas obliczeń wzrasta prawie o rząd wielkości.

Ponieważ diagonalizacja poszczególnych podmacierzy przebiega niezależnie, postanowiliśmy wykorzystać bibliotekę MPI [54] do zrównoleglenia procesów diagonalizacji i przygotować aplikację działającą w środowisku równoległym. Główny proces nowego programu (*master*) pełni wyłącznie rolę zarządzającą, przydzielając zadania do diagonalizacji pozostałym procesom (*slave*) oraz zbierając obliczone przez nie wartości własne. Z powodu różnic w czasie diagonalizacji poszczególnych bloków ważne było odpowiednie rozdzielenie zadań na poszczególne procesy. W celu najefektywniejszego wykorzystania czasu wszyst-



a) b)

Rysunek 3.3: a) Rozmiary bloków macierzy Hamiltonianu pierścienia Cr_8 dla różnych wartości M i parametru a określającego symetrię. b) Czasy diagonalizacji t dla poszczególnych bloków. Dolne krzywe ilustrują czasy w przypadku obliczania tylko wartości własnych, natomiast górne w przypadku obliczania również wektorów własnych.

kich procesów użyliśmy algorytmu *Longest Processing Time* (LPT) [22], który polega na posortowaniu zadań według wielkości podmacierzy i przydzielaniu tych największych w pierwszej kolejności. Proces, który jako pierwszy skończy liczyć swoje zadanie, otrzymuje kolejne największe z listy pozostałych.

Działanie unowocześnionego programu przedstawiamy na podstawie pierścienia Cr_8, jednak jest on bardziej ogólny i pozwala na przeprowadzenie obliczeń dla dowolnego pierścienia molekularnego. W pliku wejściowym można określić liczbę węzłów n, wartość spinu s_j dla każdego węzła, całki wymiany między najbliższymi spinami, symetrię, anizotropię, wartość i kąt przyłożenia pola magnetycznego w płaszczyźnie xz. Używając tych danych aplikacja tworzy prostą bazę wektorów, symetryzuje ją i dzieli na $n_b = 4\sum_{j=1}^{n} s_j$ bloków zgodnie z wartościami liczby kwantowej M i symetrią stanów a. Liczba a wynosi 1 dla stanów symetrycznych i 0 dla antysymetrycznych. Liczbę bloków i rozmiary największych bloków dla przykładowych układów przedstawia Tablica 3.1.

Proces *master* rozsyła parametry modelu i symulacji do wszystkich procesów *slave* za pomocą funkcji MPI_Bcast i przydziela pierwsze p bloków, po jednym dla każdego z procesów *slave*, wysyłając odpowiedni fragment bazy wektorów wykorzystując funkcji MPI_Send. Następnie wykonuje n_b iteracji pętli, w której odbiera wyniki i przekazuje kolejne zadania do obliczeń. Przy odbieraniu wyników przy pomocy funkcji MPI_Recv w jej pierwszym w danej iteracji wywołaniu używany jest parametr MPI_ANY_SOURCE, aby zawsze najpierw odebrać wyniki obliczeń od procesu, który skończył obliczenia jako pierwszy.

Każdy proces *slave* tworzy zadany blok macierzy Hamiltonianu, diagonalizuje go i wysyła wartości własne do procesu *master*. Po opróżnieniu całej kolejki zadań proces *ma-*

ster wysyła sygnał MPI_BOTTOM do procesów, które już zakończyły obliczenia. Zatem komunikację charakteryzuje asymetryczna topologia gwiazdy - procesy odpowiedzialne za diagonalizację największych układów najrzadziej komunikują się z procesem *master*. Proces *master* pełni jedynie rolę zarządzania pozostałymi procesami, które to realizują ponad 99% obliczeń.

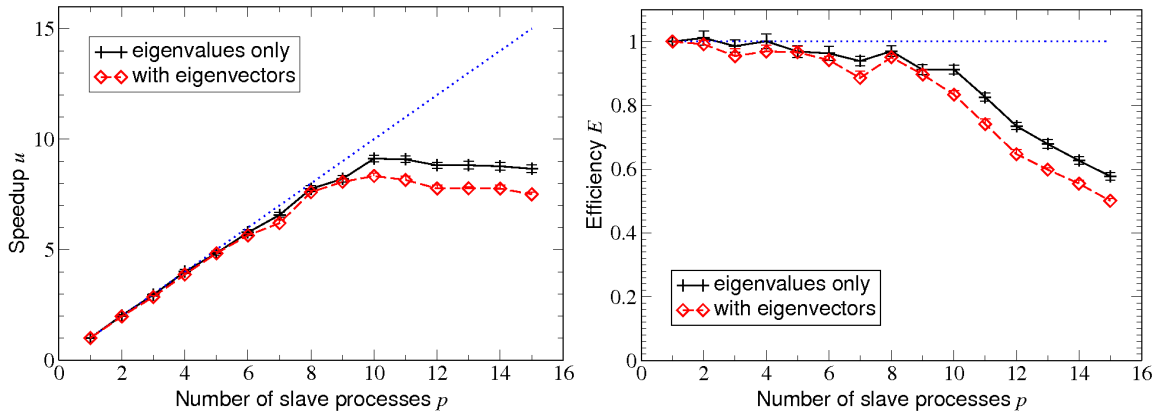
W celu określenia skalowalności programu obliczamy przyspieszenie u zdefiniowane jako stosunek zegarowego czasu wykonywania się programu sekwencyjnego t_{seq} i równoległego t_{par}:

$$u = \frac{t_{seq}}{t_{par}} , \tag{3.5}$$

oraz efektywność zrównoleglenia E, będącą wynikiem podzielenia przyspieszenia u przez liczbę procesów p [15]:

$$E = \frac{u}{p} = \frac{t_{seq}}{t_{par}p} . \tag{3.6}$$

Statystyki dla każdej wartości p zostały otrzymane z kilku uruchomień programu dla różnych wartości liczby użytych rdzeni obliczeniowych na węzeł.



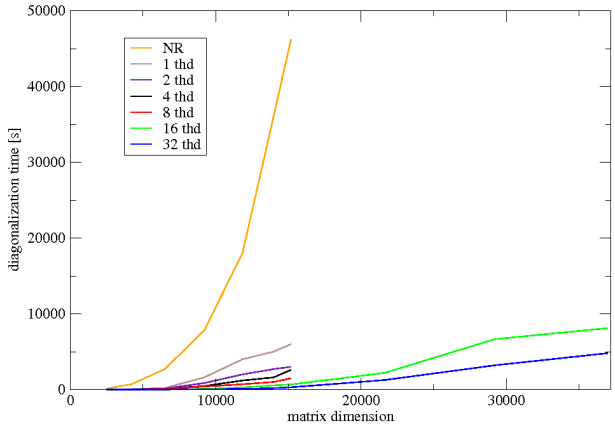
Rysunek 3.4: Zależność przyspieszenia u i efektywności E od liczby procesów p. Przerywana linia przedstawia idealne przyspieszenie/efektywność. Słupki błędów oznaczają odchylenie standardowe.

Wykresy przyspieszenia i efektywności przedstawione na Rys. 3.4 wskazują na dobrą skalowalność naszego problemu ($E > 0,9$) tylko do pewnej wartości granicznej $p = p_{max}$, która dla układu Cr_8 wynosi 10, jeśli liczone są tylko wartości własne lub 9, gdy liczone są również wektory własne. Ograniczenie efektywności wynika z faktu, że tylko mała liczba bloków macierzy Hamiltonianu ma stosunkowo duży rozmiar (patrz Rys. 3.3a), więc dla większych wartości p czas wykonywania programu jest równy czasowi diagonalizacji największej podmacierzy, podczas gdy pozostałe procesy, kończą liczyć swoją część zadań w znacznie krótszym czasie. Dlatego dla $p > p_{max}$ można zaobserwować stabilizację przyspieszenia i zmniejszenie efektywności (patrz Rys. 3.4). Testy zostały przeprowadzone

na superkomputerze *reef* w Poznańskim Centrum Superkomputerowo Sieciowym.

Wartość p_{max} nieznacznie wzrasta dla układów większych od Cr_8, jednak czas diagonalizacji rośnie z trzecią potęgą rozmiaru macierzy. W przypadku układu Cr_9, dla którego liczba stanów wynosi $4^9 = 262144$, czas diagonalizacji (obliczanie tylko wartości własnych) największej podmacierzy o rozmiarze 15180×15180 wynosił około 7 godzin na superkomputerze *reef*, a skalowalność nieznacznie wzrosła do $p_{max} = 12$. Przeprowadzanie symulacji tego układu było co prawda technicznie możliwe, jednak pochłaniało dość dużo zasobów. Dlatego konieczna okazała się zmiana algorytmu diagonalizującego na jeszcze bardziej wydajny.

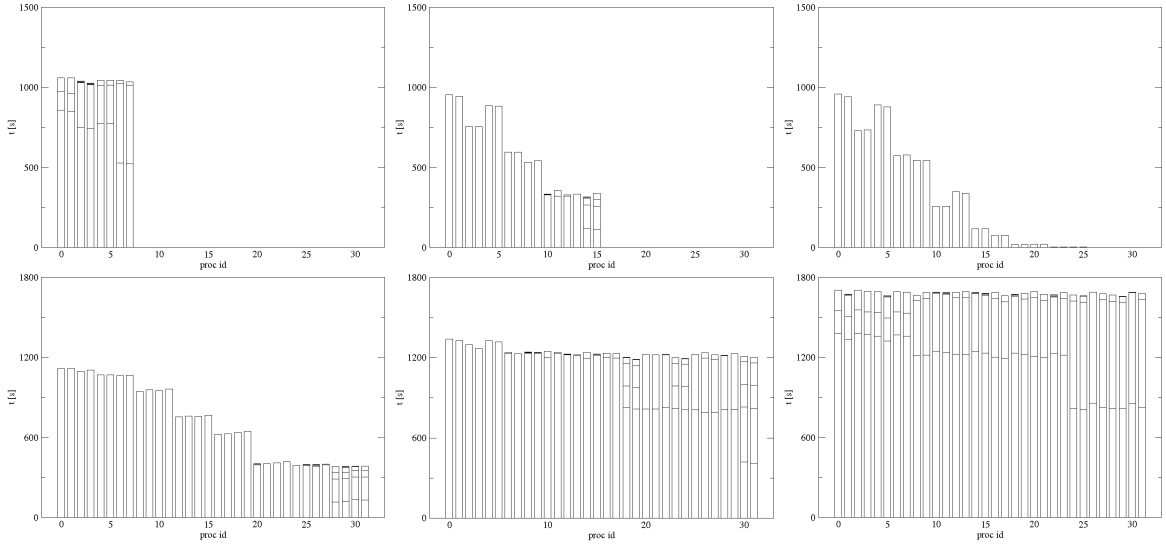
W kolejnej wersji programu *ring* zastąpiliśmy procedury z Numerical Recipes procedurą *dsyev* z biblioteki LAPACK [55]. Pozwoliło to na kilkukrotne przyspieszenie obliczeń oraz zmniejszenie wykorzystania zasobów. Kluczowe okazało się jednak użycie biblioteki ScaLAPACK [56], dzięki czemu diagonalizacja pojedynczej podmacierzy dodatkowo mogła zostać efektywnie zrównoleglona na rdzenie obliczeniowe zlokalizowane w jednym węźle ze współdzieloną pamięcią operacyjną.



Rysunek 3.5: Czas diagonalizacji macierzy o różnych rozmiarach na superkomputerze VIP. Żółta krzywa pokazuje czas diagonalizacji z wykorzystaniem procedur z Numerical Recipes, natomiast pozostałe z wykorzystaniem biblioteki ScaLAPACK i dla różnych liczb wątków.

Testy bardziej zaawansowanego programu *ring* przeprowadziliśmy na superkomputerze *VIP* zlokalizowanym w centrum obliczeniowym w Garching. Każdy z węzłów tego komputera ma wbudowane 32 rdzenie. Na Rys. 3.5 porównujemy czasy diagonalizacji macierzy o różnych rozmiarach i z wykorzystaniem różnej liczby wątków dla procedury *dsyev* z biblioteki ScaLAPACK oraz procedur opracowanych w Numerical Recipes. Przez wątek rozumiemy część programu wykonywaną współbieżnie w obrębie jednego procesu; w jednym procesie może istnieć wiele wątków. W celu przetestowania programu w szerszym zakresie rozmiarów macierzy uruchomiliśmy go z parametrami molekuły Cr_9 oraz dodatkowo molekuły Ni_{12} (tylko dla 16 i 32 wątków), która składa się z 12 spinów $s = 1$.

Jej przestrzeń Hilberta zawiera liczbę stanów równą $3^{12} = 531441$, a największa podmacierz Hamiltonianu osiąga rozmiar 36965×36965. Czas obliczeń (Rys. 3.5) wykonywanych przy użyciu procedur z Numerical Recipes znacząco odbiega od czasu dla biblioteki ScaLAPACK, nawet w przypadku wykorzystania tylko jednego wątku, czyli bez dodatkowego zrównoleglenia. Wykorzystanie wielu wątków nie daje co prawda idealnego przyspieszenia, ale efektywność 63% przy 32 wątkach pozwala na znaczne przyspieszenie obliczeń oraz na diagonalizację dużo większych macierzy.



Rysunek 3.6: Balans wykorzystania czasu obliczeniowego przez procesy. Górny rząd przedstawia przydział bloków dla symulacji jednego układu Cr_8Ni z użyciem odpowiednio 8, 16 i 32 procesów. Dolny rząd przedstawia przydział bloków dla jednoczesnej symulacji odpowiednio 2, 3 i 4 układów Cr_8Ni z użyciem 32 procesów. W pierwszym oraz ostatnich dwóch przypadkach procesy są prawie idealnie obciążone.

W celu dodatkowego zwiększenia skalowalności programu *ring* w kolejnej jego wersji umożliwiliśmy jednoczesne wykonywanie obliczeń dla wielu różnych układów i ich parametrów. Program przyjmuje dane z dowolnej liczby plików wejściowych i tworzy bazy wektorów dla każdego z nich. Obliczenia są realizowane zgodnie z algorytmem LPT, jednak skalowalność wzrasta wraz ze zwiększeniem liczby bloków pochodzących od wszystkich zadanych do symulacji układów. Program pozwala na jednoczesną symulację układów o różnej wielkości, jednak w typowym uruchomieniu produkcyjnym występują zazwyczaj te same układy różniące się jedynie parametrami. Dzięki temu w zestawie bloków znajduje się odpowiednio większa liczba podmacierzy o takich samych rozmiarach. Na Rys. 3.6 przedstawiliśmy przykładowe rozkłady bloków na procesy w przypadku symulacji molekuły Cr_8Ni. Testy przeprowadzone na superkomputerze *Huygens* zlokalizowanym w centrum obliczeniowym SARA w Amsterdamie pokazały, że zwiększenie liczby jednocześnie symulowanych układów do 3 spowodowało wzrost p_{max} do 32 i w miarę równe wykorzy-

stanie czasu przez każdy z procesów.

Zrezygnowaliśmy również z ograniczenia głównego procesu do roli zarządzającej pozostałymi procesami. W najnowszej wersji programu wszystkie procesy biorą udział w obliczeniach, a zbieranie wyników odbywa się na samym końcu programu. Każdy proces sam tworzy bazę wektorów, a informacja o ostatnio pobranym do diagonalizacji bloku jest zapisywana we wspólnym pliku, do którego jednoczesny dostęp jest zabezpieczony funkcją *flock*. Pozwala to na jeszcze efektywniejsze wykorzystanie zasobów obliczeniowych.

3.3 Obliczanie wielkości termodynamicznych

Wszystkie właściwości termodynamiczne obliczamy korzystając z wartości własnych i wektorów własnych uzyskanych w procesie diagonalizacji macierzy Hamiltonianu.

Podstawową obliczaną wielkością jest energia swobodna. Najpierw obliczamy sumę stanów:

$$Z = \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \ , \tag{3.7}$$

gdzie E_i jest energią i-tego stanu kwantowego. Następnie uzyskujemy wartość energii swobodnej:

$$F = -k_B T \ln Z \ , \tag{3.8}$$

oraz energii wewnętrznej:

$$U = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \ . \tag{3.9}$$

Korzystając z uzyskanych wyżej wartości możemy wyznaczyć entropię:

$$S = \frac{U - F}{T} \ , \tag{3.10}$$

oraz ciepło właściwe:

$$C = \frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}} - U^2 \right) \ . \tag{3.11}$$

Namagnesowanie M można wyznaczyć obliczając pierwszą pochodną energii swobodnej względem pola magnetycznego:

$$M = -\left(\frac{\partial}{\partial B} F \right)_T \ , \tag{3.12}$$

natomiast podatność magnetyczną poprzez obliczenie drugiej pochodnej:

$$\chi = -\left(\frac{\partial^2}{\partial B^2} F \right)_T \ . \tag{3.13}$$

W przypadku układu jednorodnego, dla którego składowa z wypadkowego operatora S^z komutuje z Hamiltonianem $\mathcal{H}$, namagnesowanie i podatność molową można też wyznaczyć szybciej i numerycznie dokładniej w procedurze diagonalizacji. Wówczas znając wartości własne E_i i rzuty całkowitego spinu M_i, otrzymujemy ze wzorów (3.12) i (3.13):

$$M = -g\mu_B \frac{\sum_i M_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \ , \tag{3.14}$$

$$\chi = \frac{R}{T}\left(g\frac{\mu_B}{k_B}\right)^2 \left(\frac{\sum_i M_i^2 e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} - \left(\frac{\sum_i M_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \right)^2 \right) \ , \tag{3.15}$$

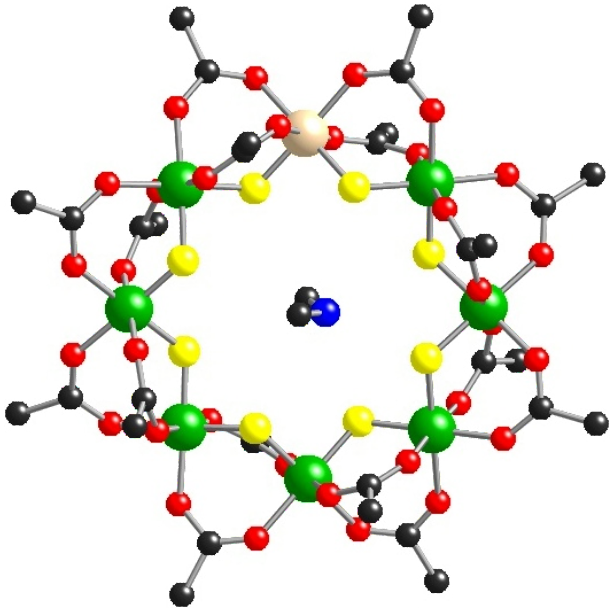
gdzie R jest stałą gazową.

Rozdział 4

Modelowanie własności magnetycznych wielocentrowych układów pierścieniowych

4.1 Analiza molekuły Cr_7Cd

Związek $[(CH_3)_2NH_2][Cr_7^{III}Cd^{II}F_8((CH_3)_3CCOO)_{16}]$ (w skrócie Cr_7Cd, patrz Rys. 4.1) należy do rodziny pierścieni chromu [39]. Został otrzymany przez zastąpienie jednego z jonów chromu w Cr_8 jonem kadmu [35]. Pomiary ciepła właściwego [1] wskazują, że dla Cr_7Cd występuje efekt magnetokaloryczny w temperaturach poniżej 2 K.



Rysunek 4.1: Molekuła Cr_7Cd. Jony chromu zaznaczono kolorem zielonym, natomiast jon kadmu - beżowym.

Przyjmujemy, że pierścień Cr_7Cd może być modelowany poprzez następujący anizotropowy Hamiltonian:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{j=1}^{6}\left\{J_{\perp}\left(s_j^x s_{j+1}^x + s_j^y s_{j+1}^y\right) + J_{\parallel} s_j^z s_{j+1}^z\right\} \\ &+ \sum_{j=1}^{7}\left\{D\left(s_j^z\right)^2 - g\,\mu_B B\left(s_j^z\cos\theta + s_j^x\sin\theta\right)\right\} \end{aligned} \tag{4.1}$$

gdzie θ oznacza kąt między polem magnetycznym B leżącym w płaszczyźnie xz i osią z, operatory $s_j^{x,y,z}$ są odpowiednimi składowymi x, y i z operatora spinowego $s = 3/2$ na j-tym węźle, D oznacza parametr anizotropii jednojonowej, a $J_{\perp}$, $J_{\parallel}$ - anizotropowe wartości całki wymiany pomiędzy najbliższymi sąsiadami.

Tablica 4.1: Parametry modeli molekuły Cr_7Cd. We wszystkich przypadkach $g = 1,98$.

Model	$J_{\parallel}$ [K]	$J_{\perp}$ [K]	D [K]	Ref
C-fit	15,3	15,3	-0,31	[1]
INS	16,6	16,6	-0,32	[9]
EPR1*	16,41	16,83	-0,209	[43]
EPR2*	16,9	16,45	-0,19	[44]
a-fit	16,01	16,01	-0,31	[30]
b-fit	15,634	15,916	-0,139	[30]
Δ-fit	16,74	16,53	-0,19	-

* przyjęte wartości parametrów $J_{\parallel}$ i $J_{\perp}$ są takie same jak ich odpowiedniki w lokalnych układach współrzędnych.

Ponieważ badana eksperymentalnie próbka zawierająca Cr_7Cd jest polikrystaliczna, stąd podatność teoretyczna jest obliczana jako średnia arytmetyczna:

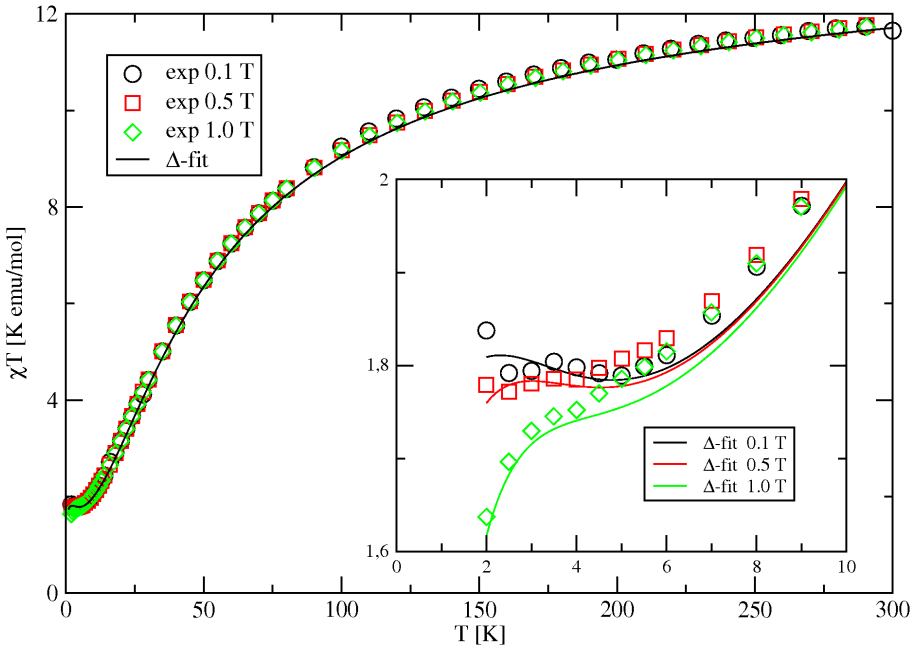
$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z) = \frac{2}{3}\chi_x + \frac{1}{3}\chi_z. \tag{4.2}$$

W publikacji [30] przeprowadziliśmy analizę oryginalnych, wcześniej niepublikowanych danych eksperymentalnych. Pomiarów magnetycznych badanej molekuły dokonano na próbkach polikrystalicznych za pomocą magnetometru Quantum Design MPMS XL SQUID wyposażonego w magnes 7 T. Próbki przygotowano przy użyciu metody opisanej w [35]. Pomiar podatności magnetycznej przeprowadzono w zakresie temperatur 2-300 K w polu magnetycznym o wartościach 0,1, 0,5 i 1 T przyłożonym prostopadle do kierunku pomiaru. Dane skorygowano ze względu na diamagnetyzm próbki i uchwytu próbki.

W publikacji [30] metoda ścisłej diagonalizacji była stosowana tylko do obliczeń dla pola w kierunku z. Pozostałe obliczenia były wykonane za pomocą metody QTM (skrót od quantum transfer matrix) i nie wchodzą w zakres rozprawy.

Przed wykonaniem obliczeń podatności opublikowanych w pracy [30] znaliśmy już

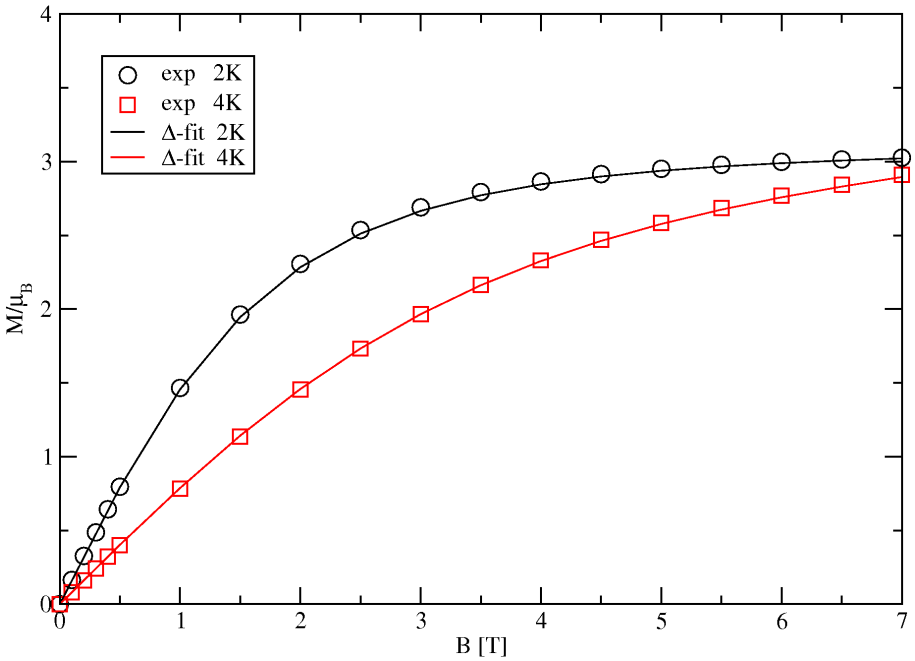
zestawy parametrów znalezionych przez dopasowanie ciepła właściwego (model C-fit) [1], dopasowanie widma nieelastycznie rozpraszanych neutronów (model INS) [9] i widm EPR (model EPR1) [43]. Wartości tych parametrów zamieszczone są w Tablicy 4.1. Model C-fit zakłada tylko anizotropię jednojonową ($J_\perp = J_\parallel$), podczas gdy EPR1 dopuszcza zarówno anizotropię jednojonową jak i wymienną, która w układzie globalnym jest zależna od położenia pary oddziałujących spinów [43]. W późniejszej pracy [44] zmodyfikowano parametry dopasowujące krzywe EPR, a odpowiadający im model nazywamy EPR2.



Rysunek 4.2: Zależność temperaturowa podatności Cr_7Cd wykreślona dla parametrów modelu Δ-fit. Czarne, czerwone i zielone symbole oznaczają dane eksperymentalne dla pola B równego odpowiednio 0,1 T, 0,5 T i 1,0 T.

Przeprowadzając dopasowania krzywych teoretycznych do wyników eksperymentalnych podatności [30] rozpatrywaliśmy przypadek $J_\perp = J_\parallel$ i $J_\perp > J_\parallel$. Uzyskaliśmy bardzo dobre dopasowania (patrz Rys. 1 i 2 w pracy [30]) dla zestawów parametrów a-fit oraz b-fit podanych w Tablicy 4.1 rozprawy. Do obliczonych wyników podatności dodaliśmy korektę równą $0,001$, która zawiera temperaturowo niezależny paramagnetyzm. Pierwszy zestaw odpowiada izotropowym oddziaływaniom wymiennym. Wartość $J = 16,01$ K mieści się w środku oszacowań wynikających z dopasowania ciepła właściwego (model C-fit) i widma rozpraszanych neutronów (model INS). Wartości parametrów $J_\perp$ i $J_\parallel$ drugiego zestawu (b-fit) zawierają się pomiędzy przewidywaniami modelu C-fit i a-fit.

Wykonana w ramach rozprawy analiza struktury energetycznej obu modeli wykazała, że w przypadku parametrów b-fit rozszczepienie poziomów energetycznych w zerowym polu nie zgadza się z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi techniką EPR [44]. Jest to spowodowane odwróceniem dwóch najniższych multipletów przez anizotropię wy-



Rysunek 4.3: Izotermy namagnesowania Cr_7Cd w temperaturach $T = 2K$ (czarne krzywe i symbole) i $T = 4K$ (czerwone krzywe i symbole) dla parametrów modelu Δ-fit.

mienną typu łatwej płaszczyzny ($J_\parallel < J_\perp$). Wykorzystując wartości rozszczepień poziomów uzyskane eksperymentalnie [44] oraz bazując na wartości całki wymiany modelu INS i anizotropii jednojonowej modelu EPR2 znaleźliśmy parametry modelu Δ-fit, które wynoszą

$$J_\parallel = 16,74 \text{ K}, \;\; J_\perp = 16,53 \text{ K}, \;\; D = -0,19 \text{ K}. \tag{4.3}$$

Dla zaproponowanego obecnie modelu zachodzi zgodność nie tylko z kolejnością rozszczepionych poziomów, ale też z wartościami tych rozszczepień. Wyniki podatności i namagnesowania dla nowego modelu Δ-fit zgadzają się z danymi eksperymentalnymi (patrz Rys. 4.2 i 4.3) z niemniejszą dokładnością niż poprzednio [30].

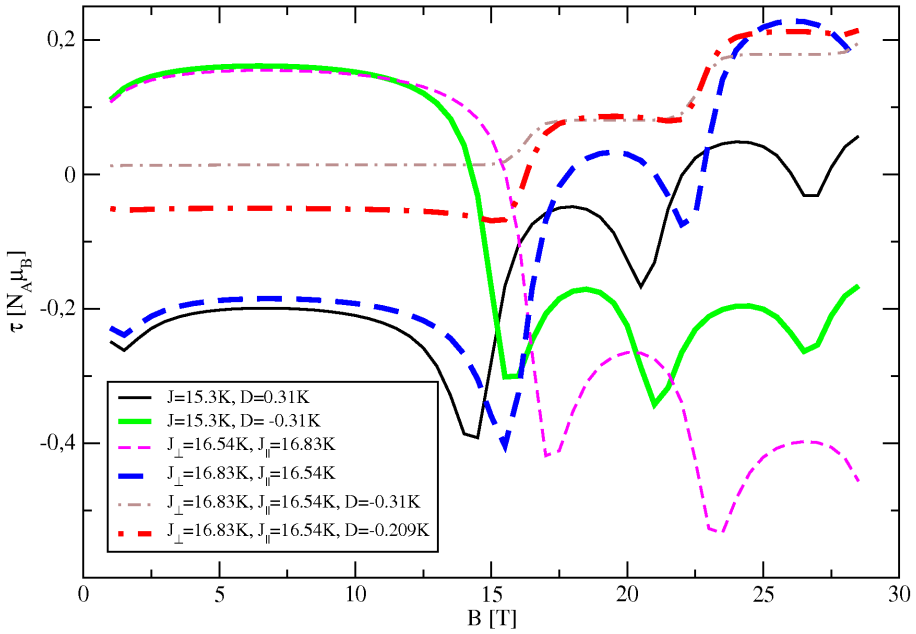
Wartości rozszczepień prezentujemy w Tablicy 4.2, w której Δ_1 oznacza różnicę między energiami stanów $M = 1/2$ i $M = 3/2$ w podstawowym multiplecie 3/2, a Δ_2 i Δ_3 różnice między energiami stanów odpowiednio $M = 3/2$ i $M = 1/2$ oraz $M = 5/2$ i $M = 3/2$ w pierwszym wzbudzonym multiplecie 5/2. Przez multiplety 3/2 i 5/2 rozumiemy multiplety odpowiadające spinom 3/2 i 5/2 w granicy $D = 0$. W przypadku modelu b-fit wartości te są ujemne, gdyż zamieniona jest kolejność rozszczepienia obu stanów. W pierwszym wierszu Tablicy 4.2 podane są wartości eksperymentalne [44].

Poza strukturą energetyczną odpowiednią wielkością, dzięki której można zweryfikować eksperymentalnie rodzaj anizotropii, jest moment skręcający, ponieważ jest on bardzo wrażliwy na występowanie anizotropii. Korzystając z metody QTM został obliczony [30] moment skręcający dla różnych zestawów parametrów i zauważyliśmy, że krzywe w funkcji

Tablica 4.2: Wartości rozszczepień poziomów struktury energetycznej molekuły Cr_7Cd dla wybranych multipletów.

Model	Δ_1 [K]	Δ_2 [K]	Δ_3 [K]
exp	1,24	0,25	0,31
INS	0,89	0,11	0,12
EPR2	1,88	0,48	0,53
a-fit	0,87	0,10	0,12
b-fit	-0,39	-0,33	-0,14
Δ-fit	1,14	0,24	0,31

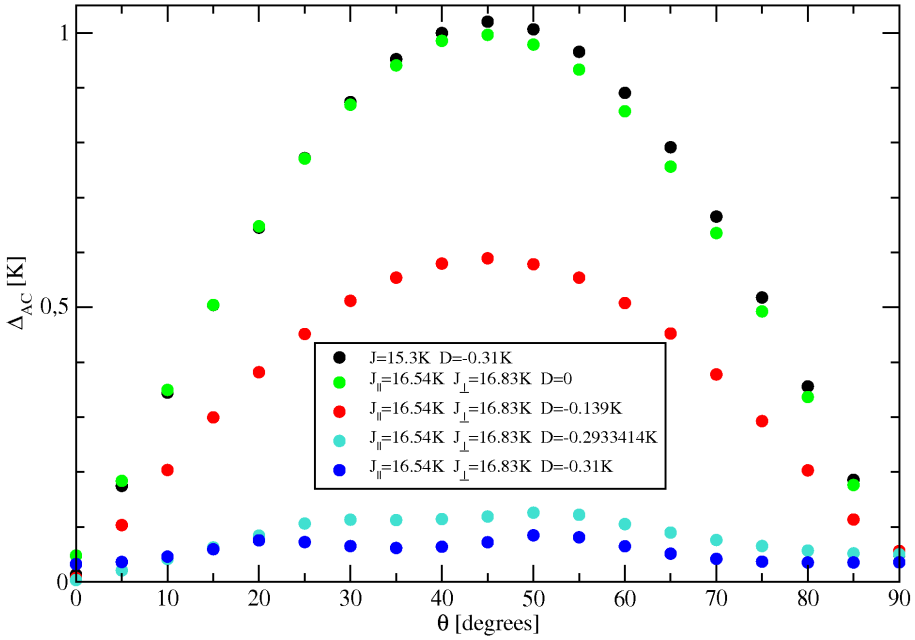
pola magnetycznego można zakwalifikować do dwóch kategorii określonych przez anizotropię. Jeśli występuje tylko jeden rodzaj anizotropii (jednojonowa lub wymienna), krzywe wykazują ostre minima [30] niezależnie od znaku parametru anizotropii D lub różnicy $J_\perp - J_\parallel$. Krzywe rosną lub maleją wraz ze wzrostem pola B (krzywe ciągłe i przerywane na Rys. 4.4), jeżeli anizotropia jest typu łatwej płaszczyzny lub łatwej osi.



Rysunek 4.4: Moment skręcający τ obliczony dla modeli zdefiniowanych w legendzie. Kąt $\theta = 5,5°$, $T = 0,4K$.

W przypadku jednoczesnego występowania anizotropii wymiennej typu łatwej płaszczyzny ($J_\perp > J_\parallel$) i anizotropii jednojonowej typu łatwej osi ($D < 0$) obliczone krzywe mają inny charakter (krzywe przerywane z kropkami na Rys. 4.4). Nie posiadają one charakterystycznych pików obecnych w krzywych pierwszej kategorii, które są przypisane występowaniu odpychania się poziomów [12] oraz wykazują tendencję wzrostową z polem B. Prawdopodobnie jest to spowodowane wzajemnym kompensowaniem się anizotropii.

Hipoteza ta nie jest jeszcze wystarczająco dobrze sprawdzona.



Rysunek 4.5: Zależność przerwy energetycznej dla pierwszych odpychających się poziomów od kąta przyłożonego pola magnetycznego względem osi z obliczona dla kilku zestawów parametrów.

Analiza struktury energetycznej dla pola przyłożonego w płaszczyźnie xz pod kątem θ względem osi z pozwoliła na obliczenie przerwy energetycznej pomiędzy dwoma najniższymi odpychającymi się poziomami energetycznymi dla różnych kątów θ. Krzywe $\Delta_{AC}(\theta)$ pokazane są na Rys. 4.5. Minima na krzywych ilustrujących moment skręcający (Rys. 4.4) odpowiadają polom B przyłożonym pod kątem $\theta = 5,5^\circ$ i generującym przerwę energetyczną Δ_{AC}, która jest pokazana na Rys. 4.5.

Zaproponowany obecnie model Δ-fit jest konkurencyjny w stosunku do modelu Piligkosa [44] i wyjaśnia eksperymentalnie obserwowane zależności podatności, namagnesowania i rozszczepienia poziomów w zerowym polu. Do pełnej jego weryfikacji brakuje obliczeń momentu skręcającego, które są planowane w przyszłości. Ponieważ w modelu Δ-fit oba rodzaje anizotropii są typu łatwej osi, oczekujemy wystąpienia głębokich minimów oraz właściwego trendu w silnych polach, obserwowanego dla molekuły Cr_7Zn [12], który ma częściowo miejsce [29] w modelu Piligkosa.

4.2 Efekty frustracji w pierścieniach z nieparzystą liczbą spinów

Nanomagnetyki molekularne oparte na jonach metali przejściowych są od kilku lat bardzo intensywnie badane [20]. Ich popularność wynika głównie z faktu, że zjawiska kwantowe charakterystyczne dla pojedynczej cząsteczki (takie jak tunelowanie kwantowe lub schodkowa zależność magnetyzacji od pola) można zaobserwować w próbkach wielocząsteczkowych. Jest to możliwe dzięki temu, że nanocząstki są od siebie magnetycznie separowane ligandami organicznymi a oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe są dominujące.

Większość nanomagnetyków molekularnych o budowie pierścieniowej zawiera parzystą liczbę jonów oddziałujących antyferromagnetycznie. Długo uważano, że antyferromagnetyczne pierścienie o nieparzystej liczbie jonów są trudne lub niemożliwe do zsyntetyzowania. Jednak niedawno powstało kilka takich pierścieni, zarówno jednorodnych jak i niejednorodnych [10, 24, 53]. Są one szczególnie interesujące ze względu na występowanie frustracji magnetycznej.

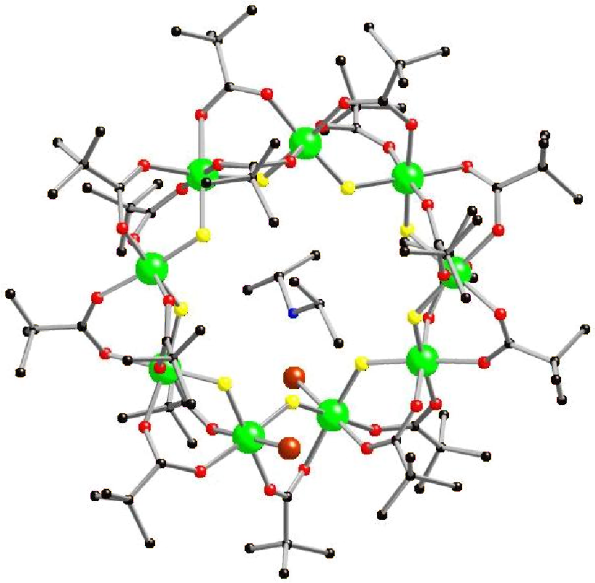
4.2.1 Symulacje własności molekuły Cr_9

W tym podrozdziale analizujemy model pierścienia składającego się z dziewięciu spinów $s = 3/2$ ze zmienną topologią spowodowaną defektem jednego wiązania. Jest to model molekuły $[^{i}Pr_2NH_2][Cr_9F_9(O_2C^{t}Bu)_{17}Cl_2]$, oznaczanej w skrócie Cr_9 (patrz Rys. 4.6), z ośmioma wiązaniami J między najbliższymi sąsiadami i jednym wiązaniem J' między węzłami $i = 1$ i $i = 9$ [49]. Zaburzenie jednego wiązania opisujemy parametrem $\alpha = J'/J$. Dla $\alpha = 0$ otrzymamy magnetycznie otwarty pierścień (skończony segment), dla $\alpha = 1$ - symetryczny pierścień z równoważnymi wszystkimi wiązaniami. Występowanie efektów frustracji dla molekuły Cr_9 jest oczekiwane dla $\alpha > 0$, ponieważ wtedy sieć nie jest dwudzielna [2, 28, 36, 37, 46].

Pierścień Cr_9 może być modelowany poprzez następujący Hamiltonian z anizotropią jednojonową:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\sum_{j=1}^{8} Js_j \cdot s_{j+1} - \alpha Js_9 \cdot s_1 \\ &\quad + \sum_{j=1}^{9} \left\{ D\left(s_j^z\right)^2 - g\mu_B B s_j^z \right\}, \end{aligned} \tag{4.4}$$

gdzie s_j oznacza operator spinu $s = 3/2$ na węźle j, D - anizotropię jednojonową, B - pole magnetyczne przyłożone wzdłuż osi z prostopadłej do powierzchni pierścienia. W wyniku procedury dopasowania krzywych podatności i namagnesowania (patrz Rys. 4.7 i 4.8)



Rysunek 4.6: Struktura geometryczna molekuły Cr_9. Jony chromu zaznaczono kolorem zielonym. Duże czerwone kółka oznaczają jony chloru, które zaburzają jedno wiązanie.

przyjmując $g = 1,98$ otrzymaliśmy parametry:

$$J/k_B = -16,6\text{K}, D/k_B = -0,34\text{K}, \alpha = 0,52, \tag{4.5}$$

których wartości są typowe dla pierścieni chromu [3, 28, 44]. Obliczenia metodą ścisłej diagonalizacji wykonano w przypadku pola prostopadłego do powierzchni pierścienia, a metodą QTM dla pola równoległego.

Analizę efektów frustracji przeprowadziliśmy obliczając wartości lokalnych

$$m_j = \langle s_j^z \rangle, \qquad \delta m_j = \left\langle \left(s_j^z\right)^2 \right\rangle - \langle s_j^z \rangle^2, \qquad j = 1, 2, ..., 9 \tag{4.6}$$

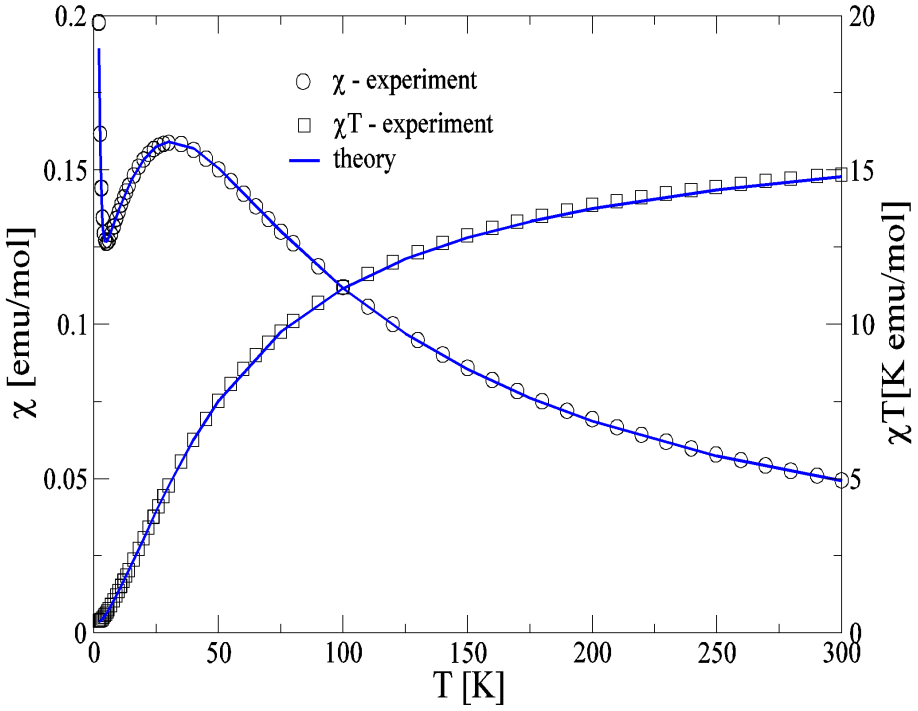
$$C_i = \langle s_i^z s_{i+1}^z \rangle, \quad \delta C_i = \left\langle s_i^z s_{i+1}^z \right\rangle - \langle s_i^z \rangle \left\langle s_{i+1}^z \right\rangle, \quad i = 1, 2, ..., 8 \tag{4.7}$$

i globalnych

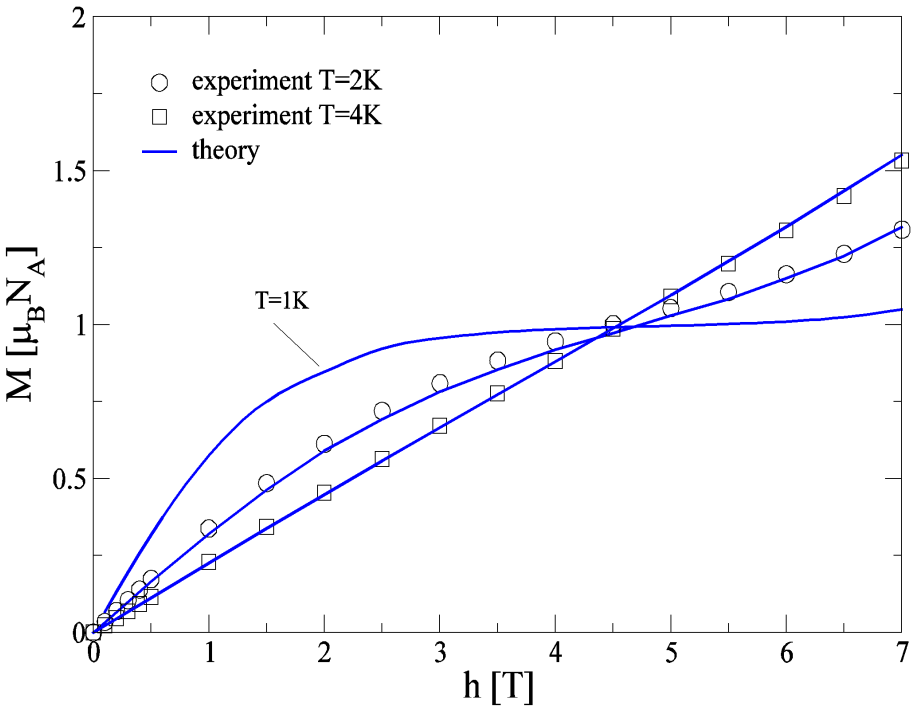
$$M = \sum_{j=1}^{9} m_j \ , \quad M_2 = \left\langle \left(\sum_{j=1}^{9} s_j^z \right)^2 \right\rangle \tag{4.8}$$

wyznaczników frustracji [2, 28, 46] w funkcji parametru α. Ze względu na symetrię pierścienia węzły 1, 2, 3, 4 odpowiadają węzłom 9, 8, 7, 6, stąd liczba nierównoważnych średnich termicznych jest nieduża. Wartości zależne od dwóch lokalnych spinów są rozpatrywane tylko dla najbliższych sąsiadów.

Na rysunkach 4.9, 4.10 i 4.11 prezentujemy powyżej zdefiniowane wielkości obliczone



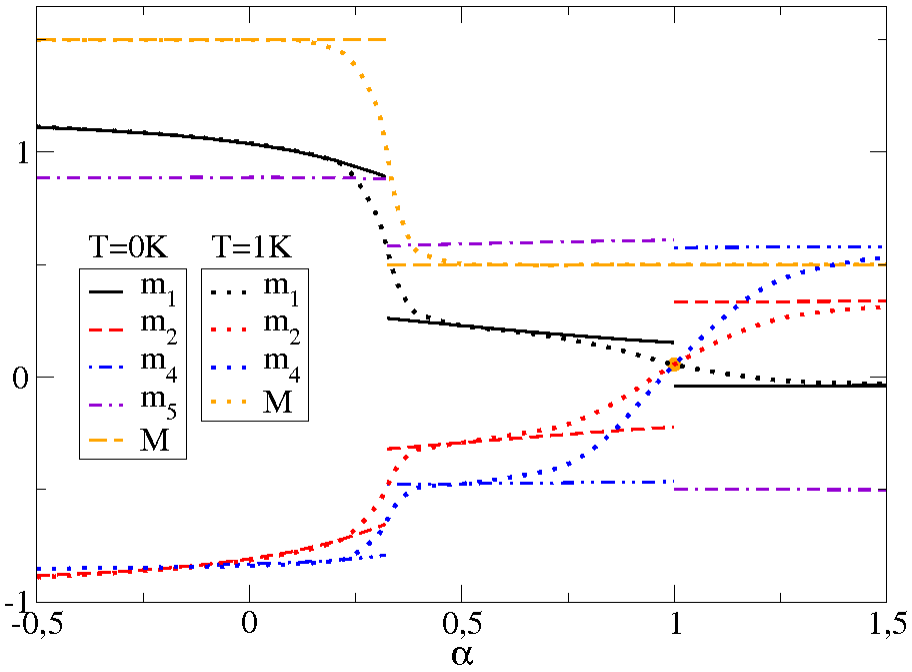
Rysunek 4.7: Dopasowanie krzywej podatności dla molekuły Cr_9.



Rysunek 4.8: Dopasowanie izoterm namagnesowania dla molekuły Cr_9.

w funkcji α dla $B = 5$ T, natomiast odpowiednie charakterystyki w granicy $B = 0$ - na Rys. 4.12. Zarówno w przypadku skończonej temperatury $T = 1$ K jak i dla $T = 0$ [2]

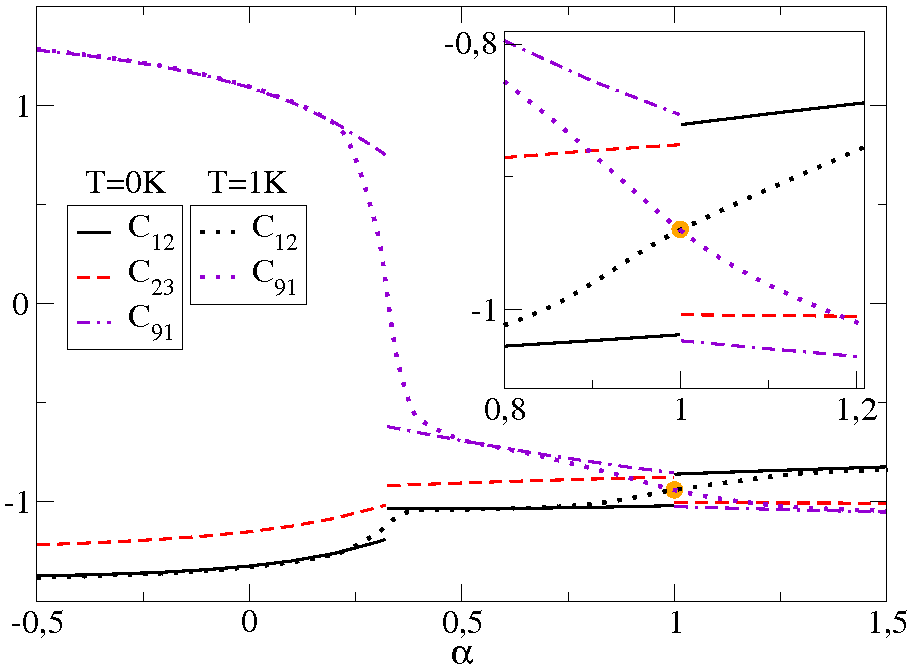
gwałtowny skok wszystkich wartości dla pola $B = 5$ T występuje dla $\alpha = 0,32$, co odpowiada przejściu ze stanu niesfrustrowanego ($\alpha < 0,32$, $M = 3/2$) do sfrustrowanego ($\alpha > 0,32$, $M = 1/2$) (patrz Rys. 4.13). Dla $T = 0$ wykresy wszystkich wartości są nieciągłe, co jest związane z brakiem fluktuacji termicznych. W okolicach punktu $\alpha = 0,32$ wartości najbliższe zaburzonego wiązania (m_1, m_2, C_{12}, C_{19}, ...) zmieniają się najbardziej.



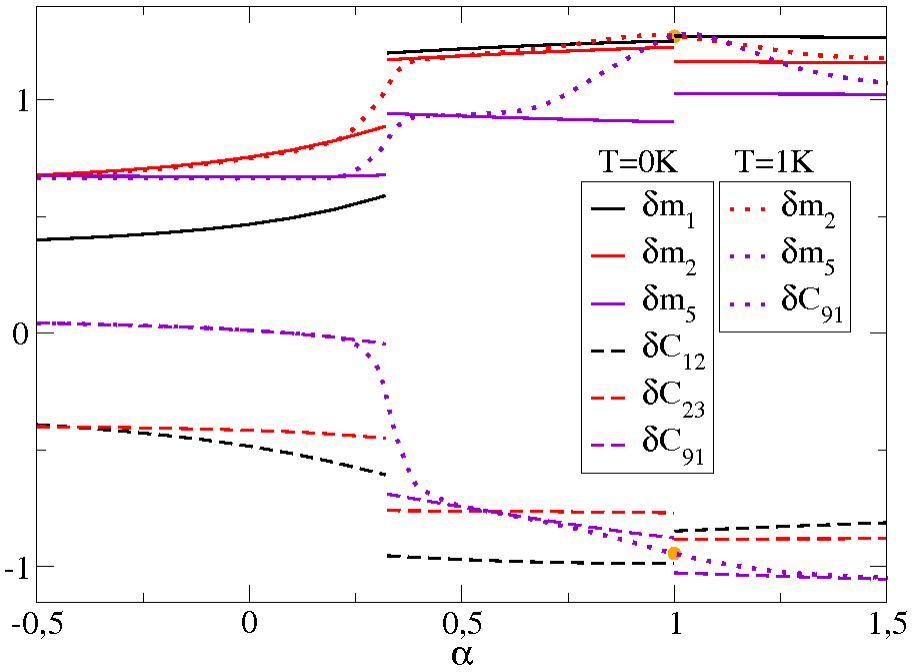
Rysunek 4.9: Lokalne i całkowite namagnesowania w funkcji α dla $T = 0$ K (linie ciągłe i przerywane) i $T = 1$ K (linie kropkowane) w polu $B = 5$ T.

Kolejny punkt nieciągłości w $T = 0$ znajduje się w punkcie $\alpha = 1$ i wiąże się ze zmianą symetrii. Dla temperatury $T = 1$ K obserwowana zmiana jest ciągła i jest rozciągnięta między $\alpha = 0,75$ i $\alpha = 1,25$. Ponownie można przypisać to fluktuacjom termicznym, które są większe, ponieważ w tym obszarze pierwszy stan wzbudzony jest bliżej stanu podstawowego niż w okolicy $\alpha = 0,32$ (patrz Rys. 4.13). Dla $\alpha = 1$ wszystkie węzły pierścienia są równoważne, więc poszczególne wartości lokalne przyjmują identyczne wartości oznaczone symbolem • na wykresach 4.9, 4.10 i 4.11.

Warto wspomnieć, że fluktuacje lokalnych namagnesowań δm_i i korelacji δC_{ij} (patrz Rys. 4.11) są bardzo podobne do tych otrzymanych w skończonej temperaturze $T = 1$ K z wyjątkiem okolic nieciągłości wymienionych powyżej, co potwierdza kwantową naturę fluktuacji lokalnych wartości w niskich temperaturach. Fluktuacje termiczne są istotne w okolicach $\alpha = 0,32$ i $\alpha = 1$. W tym drugim punkcie lokalne fluktuacje δm_i osiągają swoje maksimum, natomiast nie zmienia się całkowite namagnesowanie M (Rys. 4.9). Podobne efekty można zaobserwować dla innych wartości pól magnetycznych B, które nie przekraczają kilkunastu tesli.

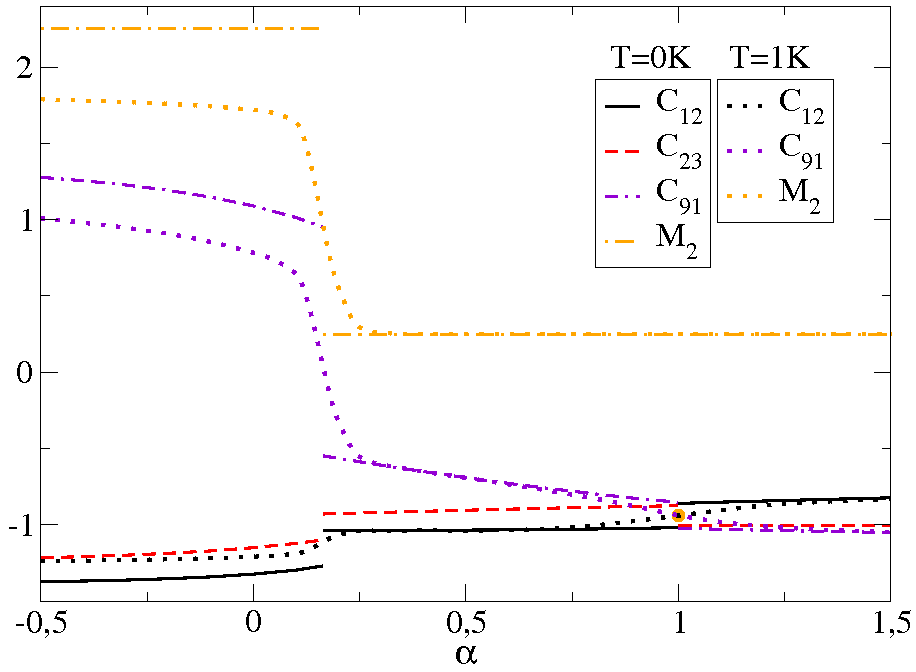


Rysunek 4.10: Korelacje spinowe między najbliższymi sąsiadami C_{ij} w funkcji α dla $T = 0$ K (linie ciągłe i przerywane) i $T = 1$ K (linie kropkowane) w polu $B = 5$ T.

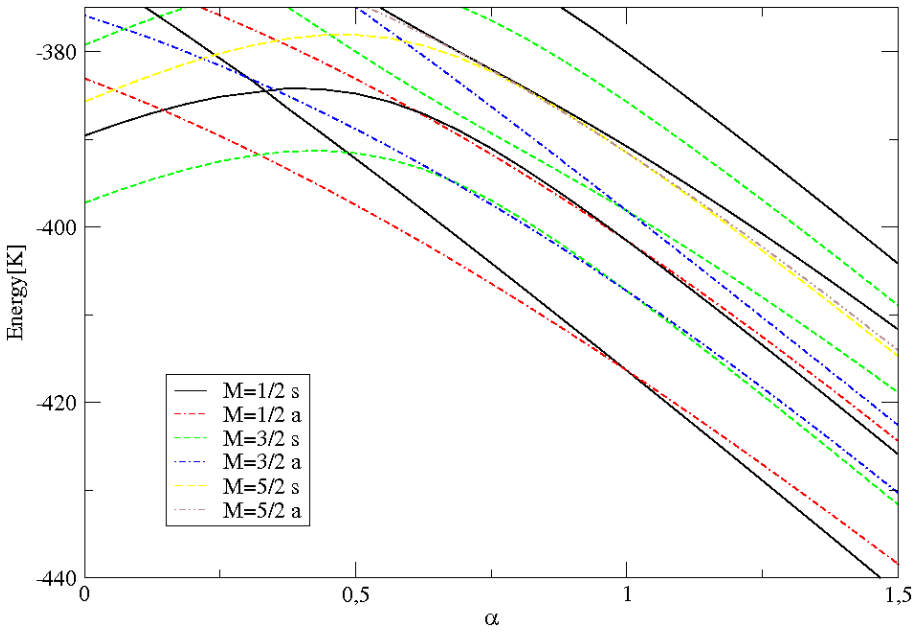


Rysunek 4.11: Fluktuacje lokalnych spinów δm_j i korelacje fluktuacji δC_{ij} w funkcji α dla $T = 0$ K (linie ciągłe i przerywane) i $T = 1$ K (linie kropkowane) w polu $B = 5$ T.

W przypadku $B = 0$ lokalne i globalne namagnesowania są równe zeru ze względu na brak pola łamiącego symetrię, natomiast pozostałe wartości są pokazane na Rys. 4.12.

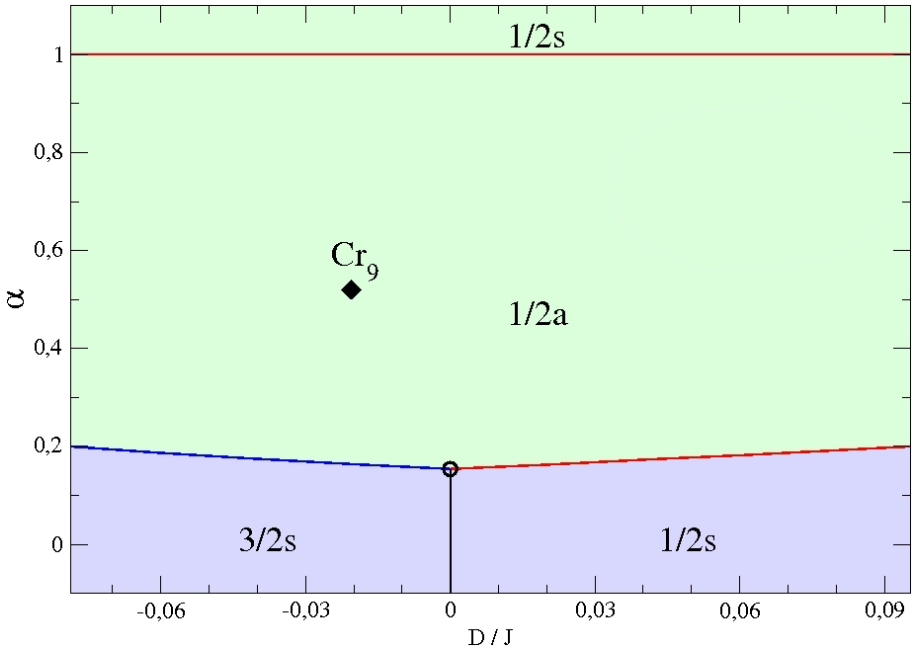


Rysunek 4.12: Korelacje spinowe między najbliższymi sąsiadami C_{ij} w funkcji α dla $T = 0$ K (linie ciągłe i przerywane) i $T = 1$ K (linie kropkowane) w polu $B = 0$ T.

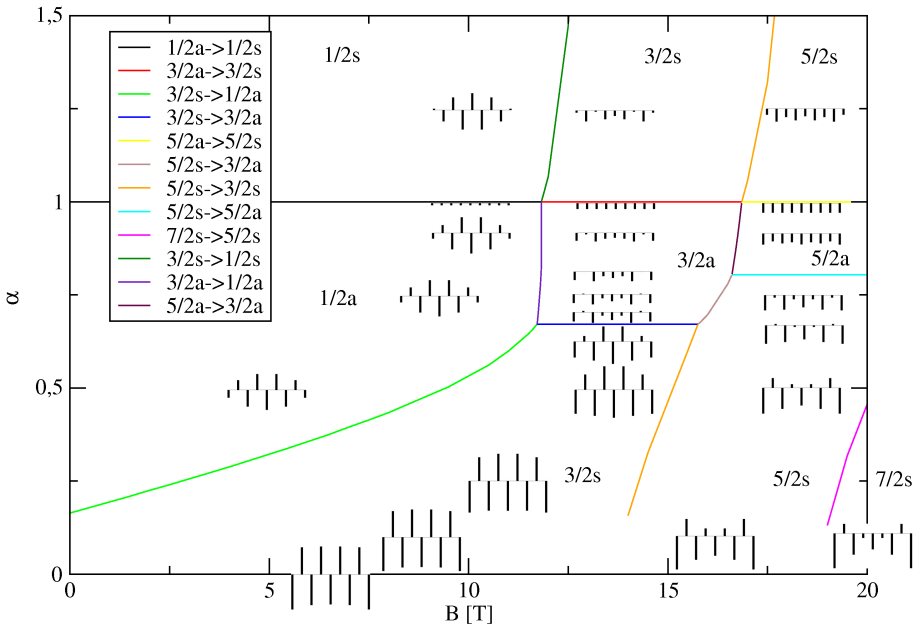


Rysunek 4.13: Energia najniższych poziomów energetycznych molekuły Cr_9 w funkcji α dla $B = 5$ T.

Pierwsza nieciągłość przesunęła się do $\alpha = 0,164$, co odzwierciedla zależność efektów frustracji od przyłożonego pola magnetycznego i wartości anizotropii D. Zależność od parametru D została przedstawiona w postaci diagramu fazowego w stanie podstawowym



Rysunek 4.14: Zależność stanu podstawowego od α i anizotropii S. Rombem zaznaczyliśmy wartości odpowiadające rozpatrywanemu modelowi Cr_9, kółko oznacza $\alpha_c = 0,1536$ dla $D = 0$.



Rysunek 4.15: Zależność stanu podstawowego od α i pola magnetycznego B z zaznaczonymi wartościami lokalnych namagnesowań w wybranych obszarach.

i $B = 0$ (Rys. 4.14), gdzie $m = 1/2s$ i $m = 1/2a$ (jasnozielone tło) odpowiadają symetrycznemu i antysymetrycznemu sfrustrowanemu stanowi podstawowemu, podczas gdy $m = 3/2s$ i $m = 1/2s$ (jasnoniebieskie tło) oznacza niesfrustrowany stan podstawowy.

W stanie podstawowym wartość $M_2(\alpha)$ w fazie niesfrustrowanej $3/2s$ jest stała i równa $9/4$ (Rys. 4.12) w przeciwieństwie do przypadku $T > 0$, gdzie jest dużo niższa z powodu fluktuacji termicznych. W punkcie $\alpha = 1$ M_2 pozostaje ciągłe podobnie jak M dla $B > 0$, natomiast wszystkie C_{ij} przechodzą nieciągłą zmianę poprzez wspólną wartość oznaczoną przez • na Rys. 4.12.

Stworzyliśmy również diagram fazowy w stanie podstawowym w funkcji α i pola B (Rys. 4.15). Dla każdego obszaru na diagramie fazowym (Rys. 4.15) obliczono lokalne namagnesowania. Są one prezentowane przez wykresy słupkowe we wstawkach umieszczonych w odpowiadających im rejonach diagramu. Kolejne słupki oznaczają wartości m_j $(j = 1, 2, ..., 9)$. Wykresy dla różnych obszarów znacząco różnią się między sobą kształtem i wysokością słupków. Dla ustalonego α zmiana pola B w ramach tego samego obszaru diagramu nie powoduje zmiany wartości lokalnych namagnesowań.

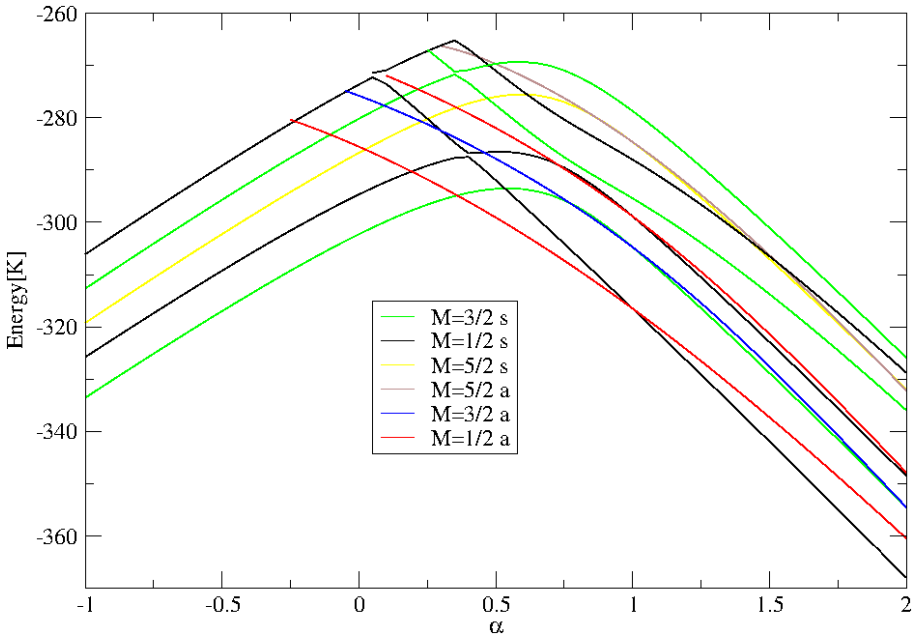
Diagram na Rys. 4.15 wskazuje na możliwość określenia wartości α za pomocą eksperymentu NMR przeprowadzonego w polu magnetycznym. Taki eksperyment został wykonany dla molekuły Cr_7Cd [40]. Parametr α można by tez wyznaczyć eksperymentalnie przez pomiar namagnesowania w temperaturach $T \leq 1$ K na podstawie położenia pierwszego schodka [28] pojawiającego się w funkcji pola. Połowę wartości pola B_c, przy której on się pojawia w granicy $T = 0$ określają w przybliżeniu przecinania się izoterm namagnesowania (Rys. 4.8) lub ich punkty przegięcia. Zależność $\alpha(B_c)$ reprezentowana jest na Rys. 4.15 przez krzywą zieloną określającą granicę pomiędzy stanem $3/2s$ i $1/2a$ dla $B \leq 11,72$ T. Z krzywej na Rys. 4.15 można odczytać, że dla $\alpha = 0,52$ $B_c = 9,8$ T, co odpowiada wartości, którą można ocenić z Rys. 4.8 na $B_c = 2 \cdot 4,7 = 9,4$ T.

4.2.2 Pierścienie o dowolnym rozmiarze $n \leq 9$

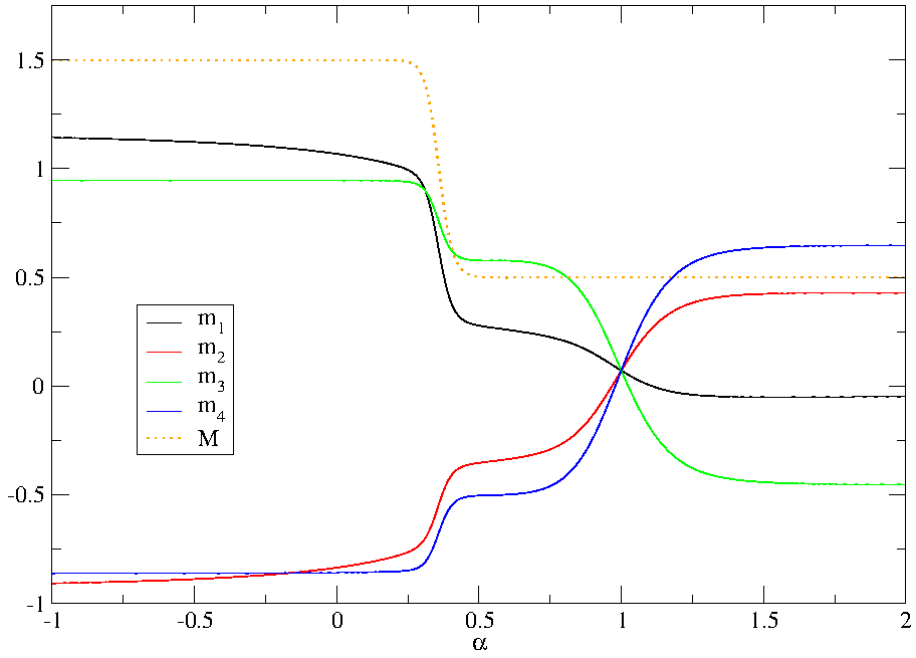
Występowanie efektów frustracji analogicznych do opisanych w poprzednim podrozdziale jest spodziewane również w przypadku mniejszych lub większych pierścieni zawierających nieparzystą liczbę jonów chromu. Na Rys. 4.16 prezentujemy strukturę energetyczną dla molekuły Cr_7. Podobnie jak dla Cr_9, dla wartości $\alpha_c = 0,36$ zmienia się stan podstawowy układu. Ponownie dublet $M = 1/2$ odpowiada fazie sfrustrowanej, a $M = 3/2$ - niesfrustrowanej. Kolejne przecięcie stanów o najniższej energii zachodzi dla $\alpha = 1$ i jest związane ze zmianą symetrii, jednak nowy stan $1/2s$ jest nadal sfrustrowany.

Lokalne własności układu Cr_7 przechodzą nagłe zmiany dla wartości α odpowiadających przejściu ze stanu sfrustrowanego do niesfrustrowanego. Silniejsza frustracja odpowiada zmniejszeniu lokalnych i globalnych namagnesowań (Rys. 4.17) oraz zwiększeniu lokalnych fluktuacji (Rys. 4.18).

Wyniki otrzymane dla nieparzystych pierścieni $(n = 3, 5, 7, 9)$ umożliwiły wyznaczenie diagramu fazowego prezentującego zależność α_c od rozmiaru układu i wartości pola ma-



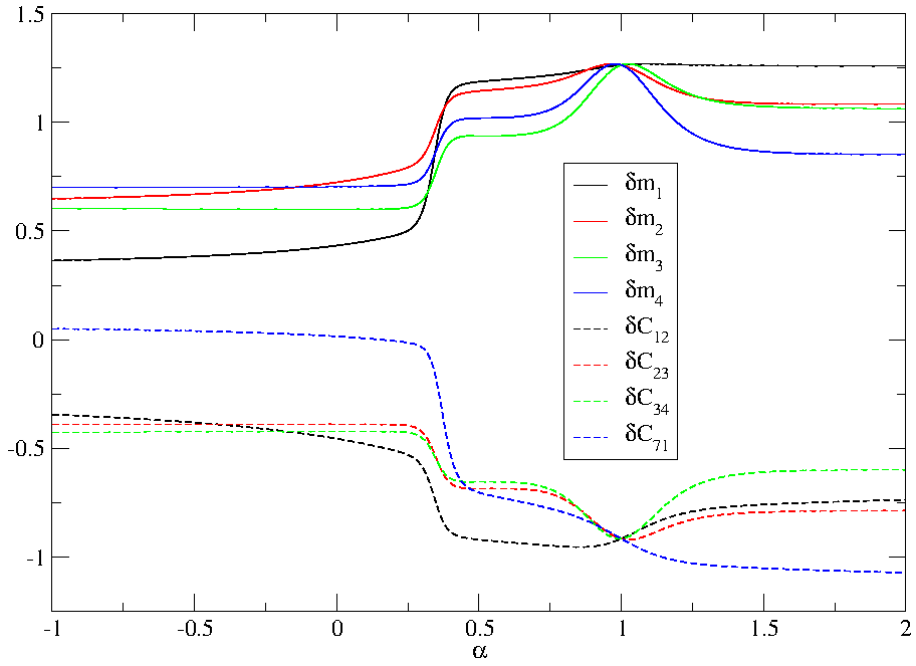
Rysunek 4.16: Najniższe poziomy energetyczne modelu Cr_7 w funkcji α dla $B = 5T$.



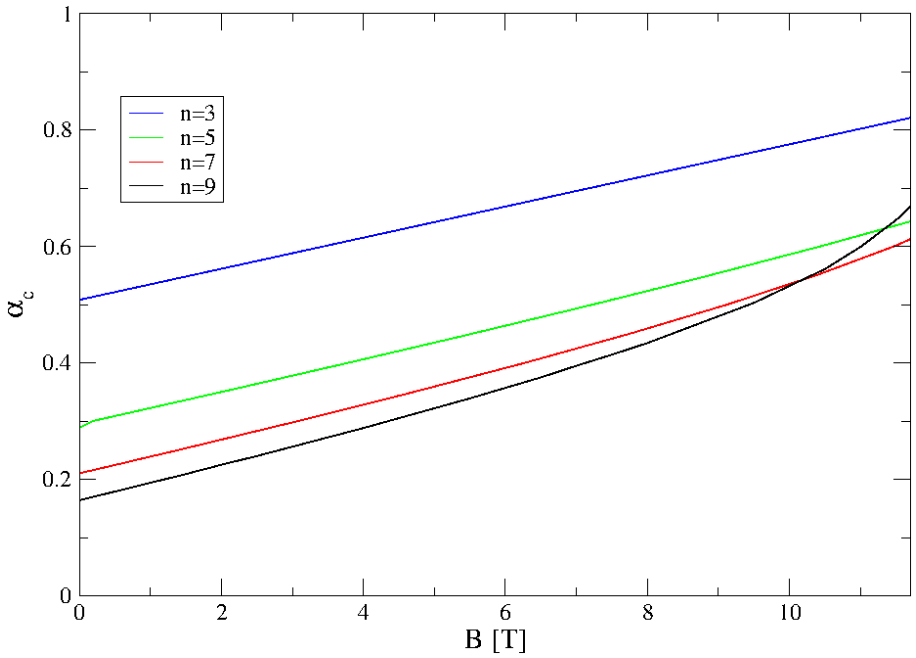
Rysunek 4.17: Lokalne (m_j) i całkowite (M) namagnesowania dla modelu Cr_7 w funkcji α dla $T = 1K$ i $B = 5T$.

gnetycznego (Rys. 4.19). Dla $\alpha > \alpha_c$ układy są sfrustrowane (stan podstawowy $M = 1/2$), podczas gdy dla $\alpha < \alpha_c$ są niesfrustrowane (stan podstawowy $M = 3/2$). Dla pól nieprzekraczających 10 T α_c maleje ze wzrostem liczby spinów n.

W przypadku $B = 0$ ekstrapolacja [25] wartości $\alpha_c(n)$ obliczonych dla skończonych

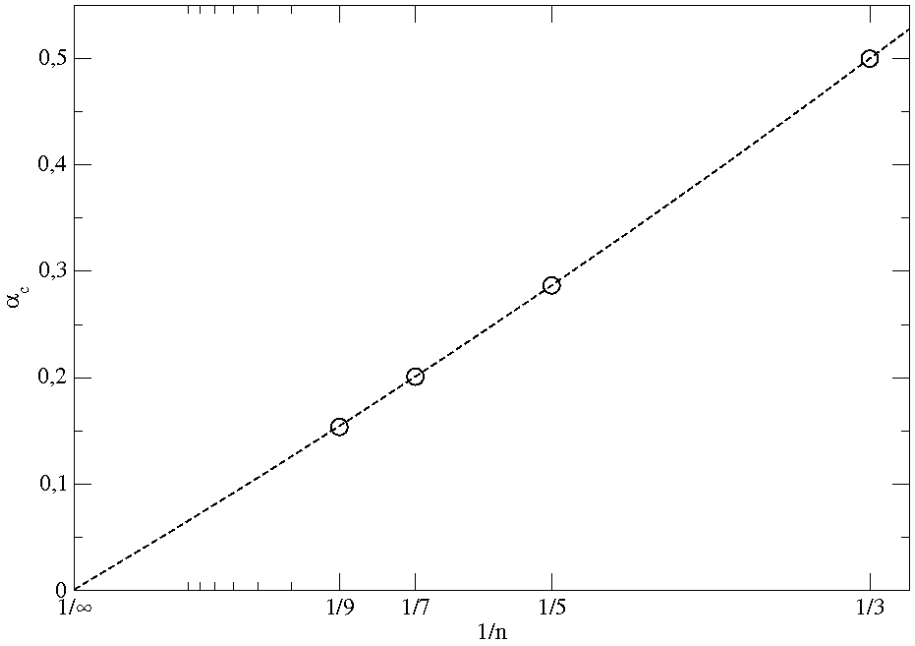


Rysunek 4.18: Lokalne fluktuacje i korelacje dla modelu Cr_7 w funkcji α dla $T = 1K$ i $B = 5T$..



Rysunek 4.19: Zależność α_c od pola magnetycznego dla różnych rozmiarów układów.

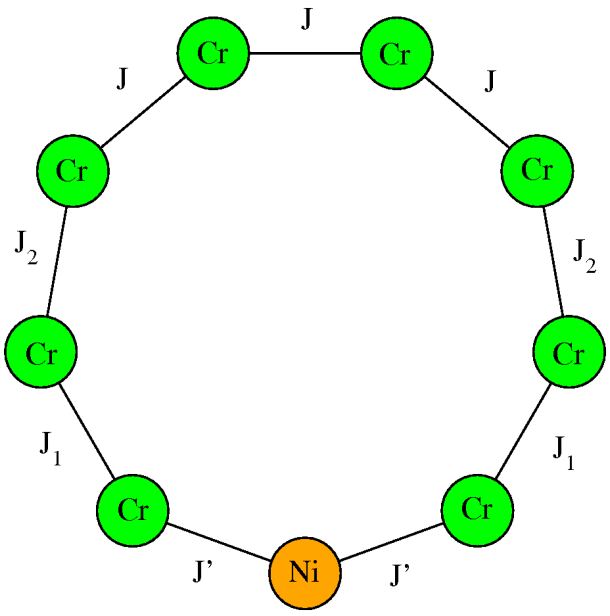
$n = 3, 5, 7, 9$ do granicy makroskopowej (patrz Rys. 4.20) daje bliską zeru wartość $\alpha_c(0) = 0,0008$. Sugeruje to, że jedynie dla nieskończenie dużych nieparzystych pierścieni spinów $s = 3/2$ słuszna może być hipoteza Schnacka [46], iż dwudzielność może być rozważana jako przeciwieństwo frustracji.



Rysunek 4.20: Zależność α_c od rozmiaru układu jako funkcja $1/n$ dla $B = 0$.

4.3 Analiza molekuły Cr_8Ni

Molekuła $(C_2H_{11})_2NH_2Cr_8NiF_9[O_2CC(CH_3)_3]_{18}$ (w skrócie Cr_8Ni), zsyntetyzowana przez grupę Winpenny'ego [10, 11], należy do rodziny pierścieni chromu [39]. Została otrzymana przez wstawienie jonu niklu w pierścień ośmiu jonów chromu (Cr_8). Model molekuły Cr_8Ni przedstawia Rys. 4.21. Antyferromagnetyczne oddziaływania między najbliższymi jonami



Rysunek 4.21: Model molekuły Cr_8Ni.

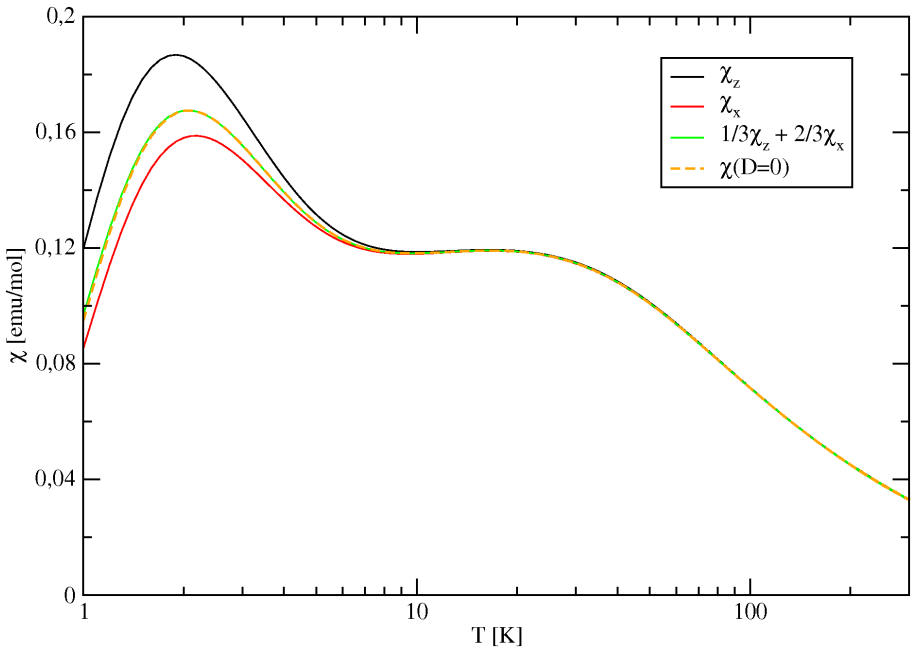
Cr oraz między jonami Cr i Ni, wynoszące odpowiednio $J = 16$ K i $J' = 70$ K, zostały wstępnie otrzymane z dopasowania temperaturowej zależności podatności magnetycznej χ [10, 11]. W obliczeniach przyjęto jednakową wartość czynnika $g = 2$ dla obu rodzajów jonów oraz zaniedbano anizotropię jednojonową. Parametry wykazujące lepsze dopasowanie krzywej podatności zaproponowane przez Furukawę [19] są następujące: $J = 14,7$ K, $J' = 85$ K, $D_{Cr} = -0,42$ K, $D_{Ni} = -4,9$ K. Tym razem przyjęto realistyczne wartości g wynoszące $1,98$ dla jonów chromu i $2,20$ dla niklu. W modelu Furukawy uwzględniona jest anizotropia dzięki analizie krzywych namagnesowania zmierzonych w bardzo niskich temperaturach. Parametry wyżej wymienionych modeli zamieściliśmy w Tablicy 4.3, która zawiera także parametry modeli zaproponowanych w rozprawie.

Tablica 4.3: Parametry modeli molekuły Cr_8Ni: C_1 - model zaproponowany przez Cadora [10, 11], C_2 - model Cadora z realistycznymi wartościami g_{Cr} i g_{Ni}, F - model zaproponowany przez Furukawę [19], $2J, 3J, 4J$ - modele dla odpowiednio 2, 3 i 4 różnych wartości całek wymiany.

Model	J [K]	J_2 [K]	J_1 [K]	J' [K]	g_{Cr}	g_{Ni}
C_1	16,00	J	J	70,00	2,00	2,00
C_2	16,00	J	J	70,00	1,98	2,20
F	14,70	J	J	85,00	1,98	2,20
$2J$	14,38	J	J	64,76	1,98	2,20
$3J$	14,89	J	14,15	48,66	1,98	2,20
$4J$	13,55	15,23	15,75	46,20	1,98	2,20

W dalszej części będziemy rozpatrywać modele o różnym stopniu zróżnicowania całek wymiany pomiędzy jonami chromu w układzie (Rys. 4.21). Dla wszystkich modeli wartość sprzężenia pomiędzy jonem chromu i niklu oznaczamy symbolem J', wartość całki wymiany pomiędzy jonem chromu leżącym najbliżej jonu niklu oznaczamy J_1, a następną w kolejności J_2 (patrz Rys. 4.21). Pozostałe sprzężenia między jonami chromu oznaczamy symbolem J. Podstawowy model, który nazwaliśmy $2J$, charakteryzuje się jedną wartością sprzężenia pomiędzy jonami chromu J, zatem $J_1 = J_2 = J$. Modele zaproponowane przez Cadora [10, 11] C_1 i Furukawę [19] F są wariantami modelu $2J$. Model $3J$ cechuje inna wartość całki wymiany między jonami chromu leżącymi najbliżej jonu niklu, czyli $J_1 \neq J_2 = J$. Ostatni zaproponowany model $4J$ przyjmuje różne wartości dla sprzężeń leżących także w następnej kolejności od J', zatem $J_1 \neq J_2 \neq J$. Wartości parametrów znalezionych dla poszczególnych modeli molekuły Cr_8Ni prezentujemy w Tablicy 4.3.

Ponieważ dane eksperymentalne zostały uzyskane na próbce polikrystalicznej, istotne jest obliczenie podatności zarówno w kierunku z jak i x. Jednak nasze obliczenia dla układów ze zredukowaną liczbą jonów chromu (Cr_6Ni, Cr_4Ni) wykazały nieznaczny wpływ anizotropii na wyniki uśrednionej podatności magnetycznej z powodu relatywnie niskiej wartości anizotropii chromu i niklu. W zakresie temperaturowym, dla którego uzyskane



Rysunek 4.22: Porównanie podatności dla układu Cr_6Ni w kierunku osi x, z oraz podatności uśrednionej (krzywa zielona) obliczonych dla parametrów modelu F z podatnością $\chi(D=0)$ odpowiedniego układu izotropowego ($D_{Cr} = D_{Ni} = 0$) wykreśloną linią przerywaną.

zostały wyniki eksperymentalne dla Cr_8Ni[10, 11], krzywa podatności teoretycznego pierścienia Cr_6Ni dla zerowej anizotropii praktycznie pokrywa się z tą obliczoną dla anizotropii niezerowej i uśrednioną według wzoru:

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_z + \frac{2}{3}\chi_x, \tag{4.9}$$

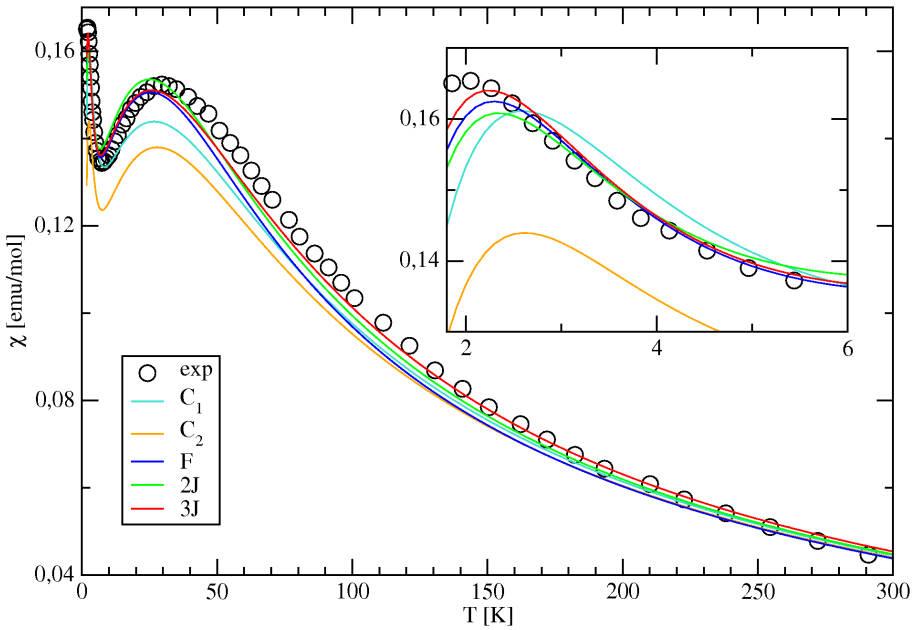
co widać na Rys. 4.22. Przedstawia on krzywe podatności w kierunkach x i z, krzywą uśrednioną według wzoru (4.9) oraz krzywą dla zerowej anizotropii.

Dzięki pominięciu anizotropii mogliśmy wykonać symulacje nie tylko dla modelu $2J$, ale także dla modeli $3J$ i $4J$. Do tego celu wykorzystany został algorytm genetyczny opracowany w zespole promotora rozprawy do analizy kompleksów renu [34], który minimalizował błąd średniokwadratowy zdefiniowany jako:

$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(c_i - e_i)^2, \tag{4.10}$$

gdzie e_i jest i-tą wartością uzyskaną eksperymentalnie, a c_i - odpowiadającą jej wartością obliczoną z modelu. Dopasowanie uwzględnia N punktów.

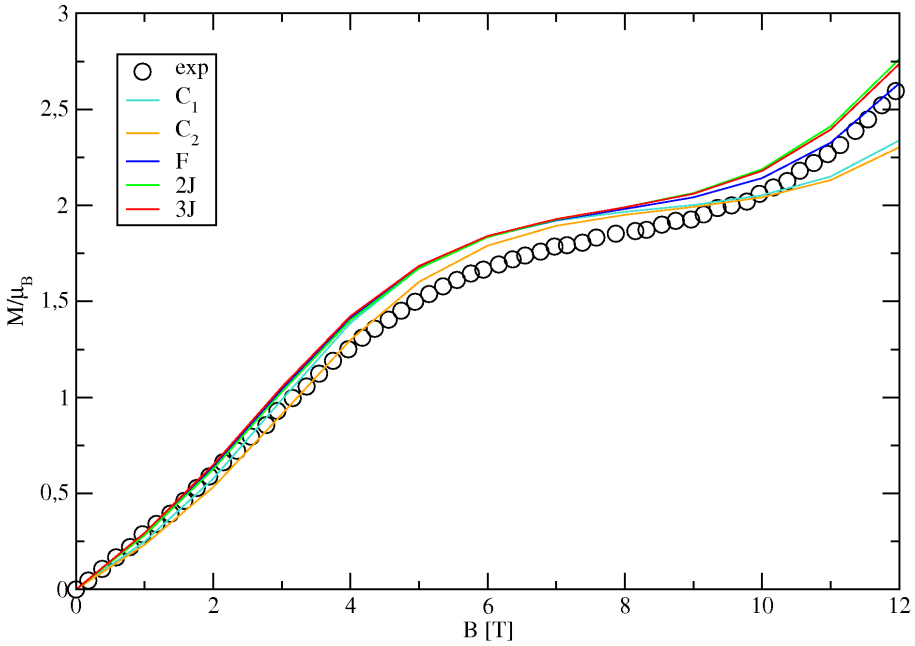
W pierwszej kolejności potwierdziliśmy temperaturową zależność podatności dla modelu C_1 [10, 11], a następnie obliczyliśmy jej odpowiednik dla modelu C_2, określonego



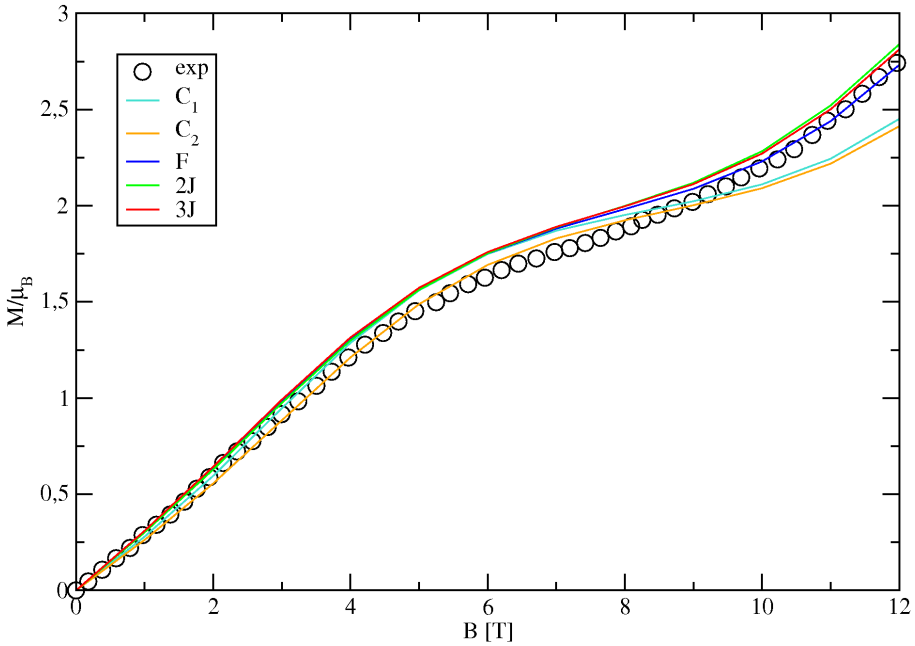
Rysunek 4.23: Zależność temperaturowa podatności dla różnych modeli Cr_8Ni. Krzywe opisane są w legendzie. Symbole oznaczają dane eksperymentalne.

przez odpowiednie parametry g zamieszczone w Tablicy 4.3. Uzyskane wyniki zdecydowanie bardziej odbiegają od wartości podatności otrzymanych w eksperymencie (patrz Rys. 4.23 - krzywa pomarańczowa) niż dla modelu C_1 (krzywa jasnoniebieska). Model $2J$ poprawił jakość dopasowania w zakresie wyższych temperatur w stosunku do modeli C_1, C_2, F, ale dla najniższych temperatur okazał się nieco gorszy (wstawka na Rys. 4.23) od modelu F. Zdecydowaną poprawę w jakości dopasowania wyników uzyskaliśmy wykorzystując model $3J$. Uzyskane wartości podatności magnetycznej (krzywa czerwona na Rys. 4.23) są w tym przypadku dużo bardziej zgodne z wartościami eksperymentalnymi niż model F dla $T < 3$ K oraz $T > 12$ K, a w pozostałym zakresie są zbliżone do modelu F. Model $4J$ charakteryzuje się jeszcze mniejszą wartością MSE, jednak wartości podatności są bardzo zbliżone do modelu $3J$. Ze względu na czytelność Rys. 4.23 nie prezentujemy ich na wykresie podatności.

Wykorzystując uzyskane parametry wszystkich modeli obliczyliśmy również namagnesowanie dla wybranych wartości $T = 1,6$ K, $T = 2,0$ K i $T = 4,2$ K (patrz Rys. 4.24, 4.25 i 4.26). Dla pierwszych dwóch wartości temperatur porównaliśmy wyniki z danymi eksperymentalnymi, które zostały opublikowane [10], ale dotąd nie były uwzględniane podczas modelowania. Modele F, $2J$, $3J$ prowadzą do ilościowej zgodności krzywej namagnesowania z eksperymentem, która jest najlepsza w zakresie słabych i silnych pól. W pośrednim zakresie pól odstępstwa osiągają 10%. Zadziwiające jest, że najbardziej zgodne namagnesowanie dla $T = 2$ K i $B < 9$ T można uzyskać dla modelu C_2, dla którego wartość podatności w tej temperaturze najbardziej odbiega od wartości eksperymentalnej. Dla



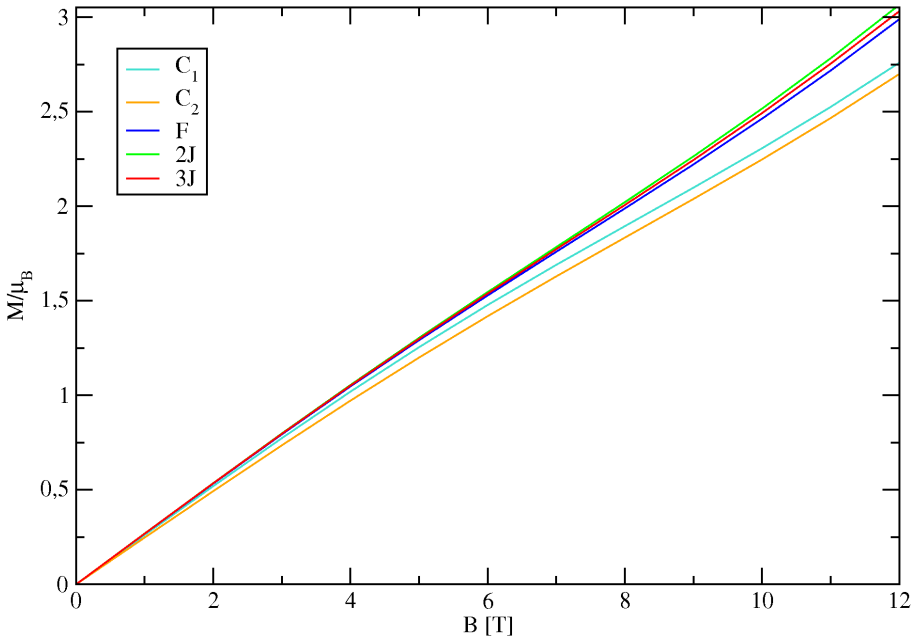
Rysunek 4.24: Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze $1,6$ K. Krzywe opisane są w legendzie. Symbole oznaczają dane eksperymentalne.



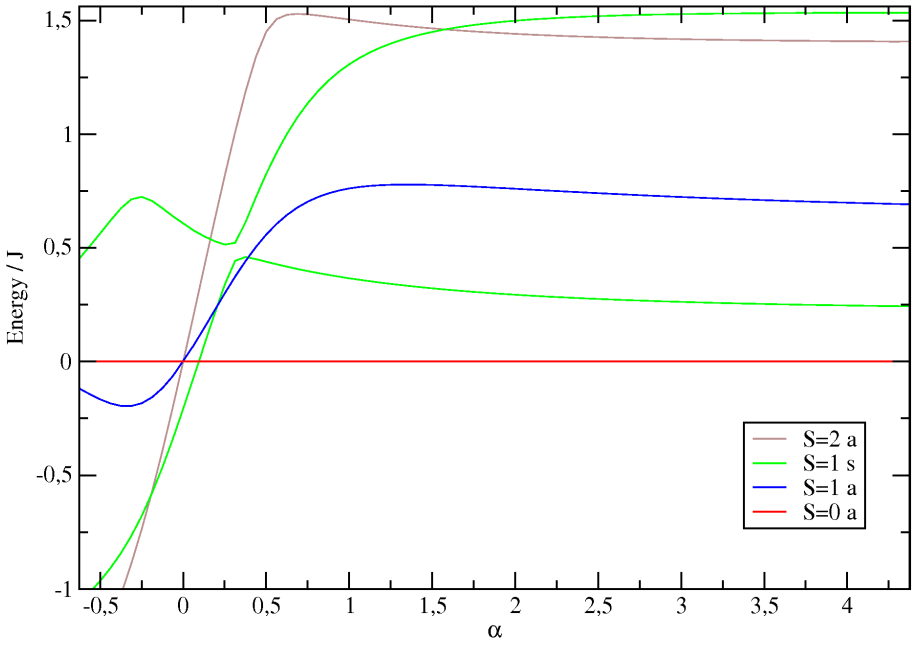
Rysunek 4.25: Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze 2 K. Krzywe opisane są w legendzie. Symbole oznaczają dane eksperymentalne.

wszystkich modeli widoczna jest lepsza zgodność z danymi eksperymentalnymi dla temperatury $T = 2$ K niż dla $T = 1,6$ K.

W celu określenia wpływu na strukturę energetyczną modelu $2J$ stosunku wartości

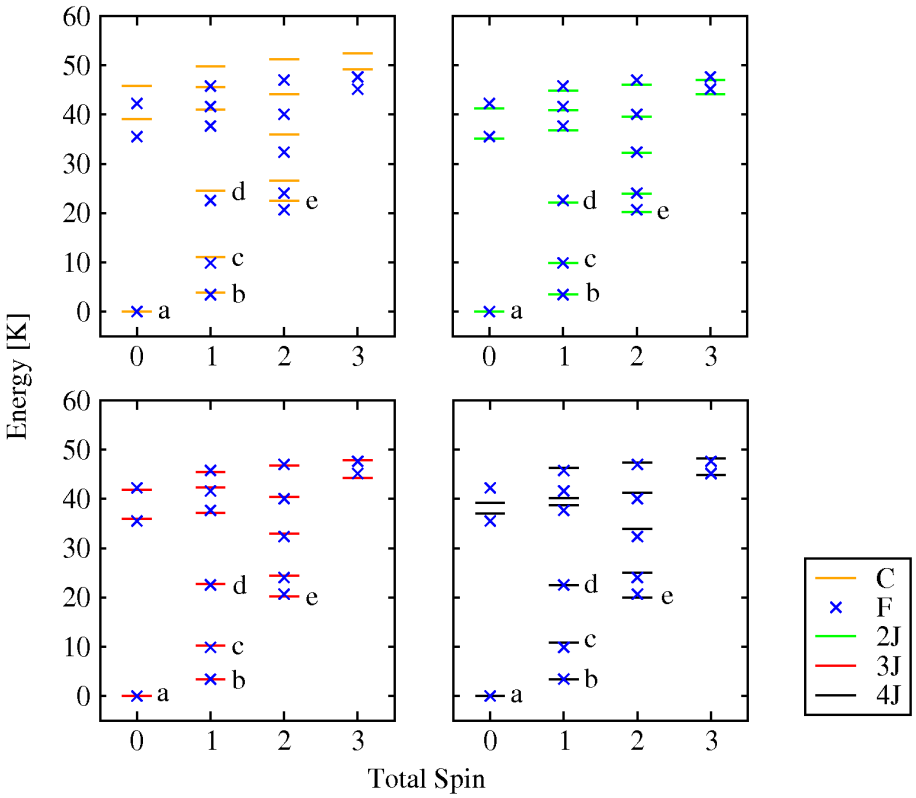


Rysunek 4.26: Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze $4,2$ K. Krzywe opisane są w legendzie.



Rysunek 4.27: Energia najniższych stanów dla modelu $2J$ molekuły Cr_8Ni w funkcji α.

sprzężeń pomiędzy jonami chromu oraz jonami chromu i niklu zdefiniowaliśmy parametr $\alpha = J'/J$. Strukturę energetyczną prezentujemy na Rys. 4.27 i 4.28. W granicy izotropowej dla $\alpha_1 < -0,19$ stanem podstawowym jest stan $S = 2$, dla $\alpha_2 > 0,09$ - stan $S = 0$, natomiast pomiędzy tymi wartościami - stan $S = 1$. Wyniki te zgadzają się z uzyskanymi przez Cadora [10] w mniejszym zakresie parametru α. Fakt, że stan $1s$ jest stanem



Rysunek 4.28: Diagram najniższych poziomów energetycznych Cr_8Ni dla różnych modeli. Na każdym panelu krzyżykami określono przewidywania modelu F. Pięć najniższych poziomów jest oznaczonych literami $a, b, ..., e$.

podstawowym w przedziale $\alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2$ o skończonej szerokości, jest znaczący wobec stwierdzenia [10], że pierścień Cr_8Ni jest niesfrustrowany tylko dla $\alpha = 0$. Aby określić w pełni charakter tego stanu należałoby jeszcze obliczyć wskaźniki frustracji.

Tablica 4.4: Różnice energii dla czterech najniżej położonych poziomów wzbudzonych Cr_8Ni dla różnych modeli możliwe do zaobserwowania w eksperymencie z rozpraszaniem neutronów.

Model	Δ_{ab} [meV]	Δ_{ac} [meV]	Δ_{ad} [meV]	Δ_{be} [meV]
C_1, C_2	0,34	0,95	2,12	1,61
F	0,30	0,85	1,94	1,48
$2J$	0,30	0,85	1,90	1,45
$3J$	0,29	0,88	1,95	1,45
$4J$	0,29	0,93	1,94	1,43

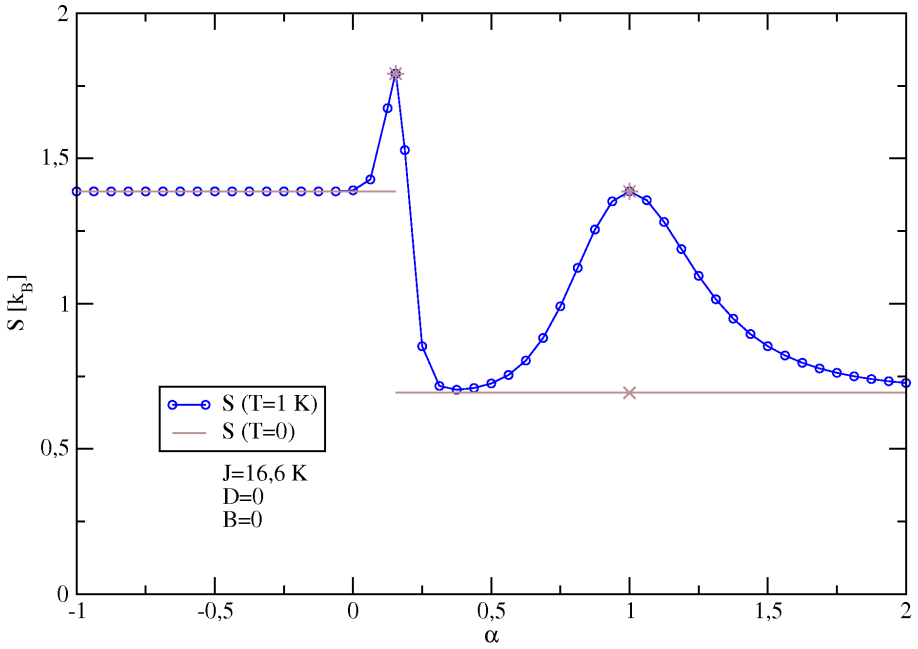
W Tablicy 4.4 zestawiliśmy różnice energii $\Delta_{\alpha\beta}$ dla wybranych przejść, które można by zaobserwować w eksperymencie INS, biorąc pod uwagę parametry podane w Tablicy 4.3. Poziomy oznaczane literami $a, b, ..., e$ zaznaczone są na Rys. 4.28: a - poziom podstawowy (S=0), b, c, d - najniższe poziomy o $S = 1$, e - najniższy poziom o $S = 2$. Wartości

$\Delta_{\alpha\beta}$ dla modeli C_1, C_2 zdecydowanie odstają od wartości dla pozostałych modeli. Największa zgodność ze strukturą energetyczną modelu F zachodzi dla modelu $2J$, choć dla przejścia $a \to d$ lepszą zgodność zyskują modele $3J$ i $4J$.

4.4 Efekt magnetokaloryczny w pierścieniach chromu

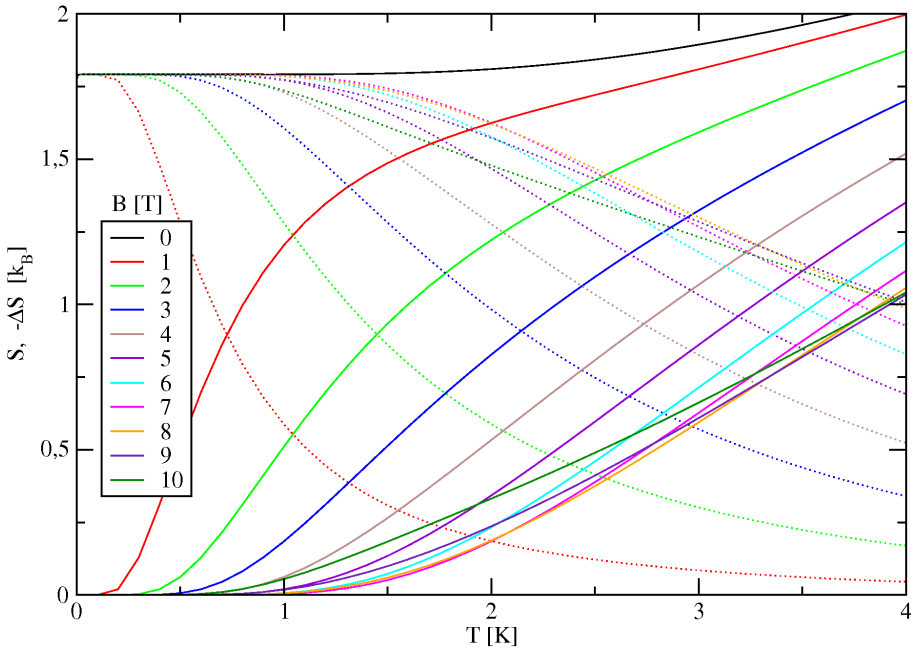
Efekt magnetokaloryczny odkryty po raz pierwszy przez Warburga [52] to zmiana temperatury materiałów magnetycznych poprzez adiabatyczną zmianę pola magnetycznego. Natura tego efektu została wyjaśniona przez Debye [16] i Giauque [21], którzy też niezależnie zaproponowali praktyczne jego użycie w procesie nazwanym demagnetyzacją adiabatyczną. Efekt magnetokaloryczny jest cechą wszystkich materiałów magnetycznych i wynika ze sprzężenia podsieci magnetycznej układu z polem magnetycznym, co zmienia magnetyczny wkład do entropii ciała stałego [42].

Efekt magnetokaloryczny można wyrazić zarówno poprzez adiabatyczną zmianę temperatury, $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$, jak i izotermiczną zmianę entropii $\Delta S_M = S_1 - S_0$, gdzie T_0, S_0 oznaczają odpowiednio temperaturę i entropię dla pola magnetycznego $B_0 = 0$, natomiast T_1, S_1 dla $B_1 > 0$. Zatem zarówno ΔT_{ad} jak i ΔS_M ilościowo opisują efekt magnetokaloryczny i są funkcjami początkowej temperatury T_0 i zmiany pola magnetycznego $\Delta B = B_1 - B_0$.



Rysunek 4.29: Entropia S układu Cr_9 w funkcji α dla temperatur 0 i 1 K. Gwiazdkami oznaczone są wartości entropii w punktach nieciągłości $S(T = 0)$.

Entropia modelowego izotropowego układu Cr_9 w funkcji α została obliczona z wartości



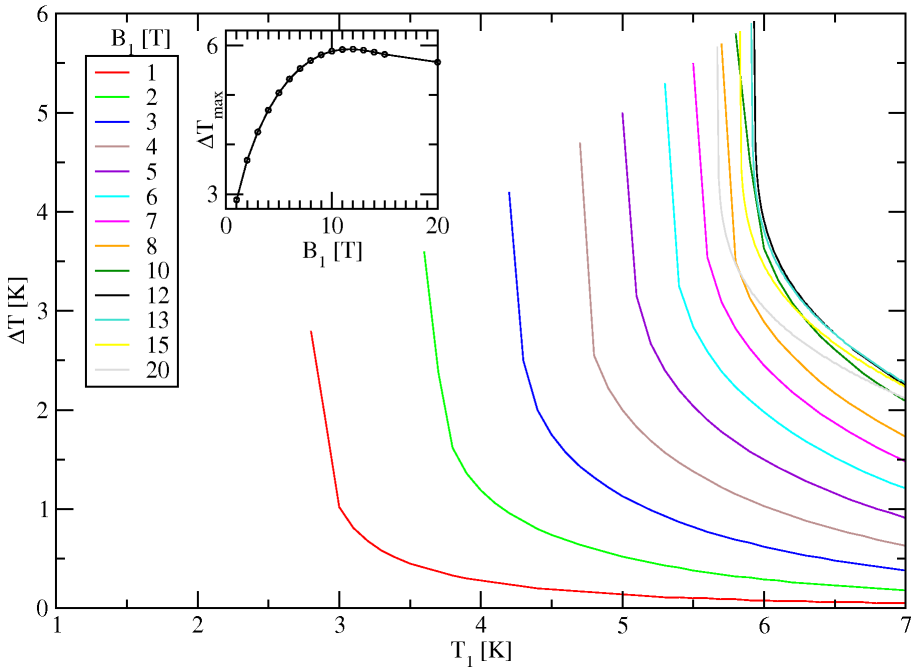
Rysunek 4.30: Entropia S (krzywe ciągłe) układu Cr_9 i jej zmiana ΔS (krzywe przerywane) przy zmianie pola magnetycznego ΔB od $B = 1, 2, ..., 10$ T (według kolorów) do $B = 0$ w funkcji temperatury T.

własnych Hamiltonianu (4.4) przy użyciu wzoru (3.10). Jej wykres dla $T = 0$ i $T = 1$ K znajduje się na Rys. 4.29. Entropia osiąga maksimum dla $\alpha = \alpha_c = 0,1536$, dla którego występuje przecinanie poziomów $3/2s$ i $1/2a$. Odpowiada to sześciokrotnej degeneracji poziomu podstawowego, zatem w zerowej temperaturze i bez pola magnetycznego wartość entropii wynosi $S = \ln 6 = 1,792$.

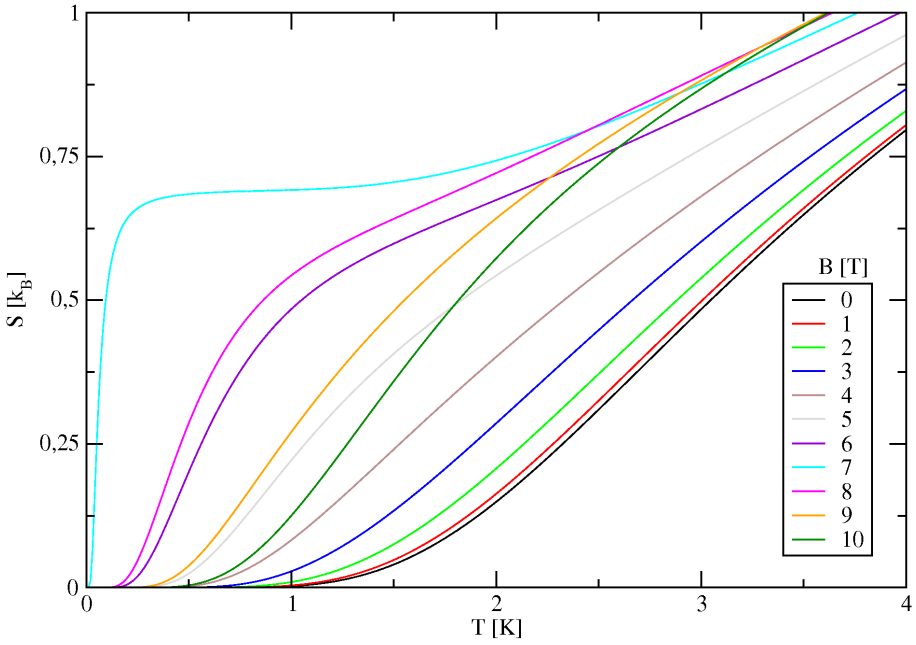
Na Rys. 4.30 wykreśliliśmy entropię układu dla $\alpha = 0,1536$ i różnych wartości pola B. Entropia jest największa dla $B = 0$ i maleje dla wzrastających wartości pola magnetycznego, jednak ta zależność zaburza się wraz ze wzrostem temperatury i pola magnetycznego, powodując przecinanie się krzywych. W przeciwieństwie do entropii w zerowym polu magnetycznym, entropia w polu niezerowym zmierza do zera wraz ze spadkiem temperatury, a największa bezwzględna wartość zmiany entropii ΔS_M (linia przerywana na Rys. 4.30) występuje dla wartości temperatury bliskiej zeru.

W celu znalezienia największego efektu magnetokalorycznego wykreśliliśmy zmianę temperatury ΔT_{ad} w funkcji $T_1 \leq 7$ K (Rys. 4.31). Największa znaleziona wartość $\Delta T_{ad} = 5,926$ K występuje dla pola $B_1 = 12$ T i $T_1 = 5,930$ K. Jeśli schłodzimy nasz układ znajdujący się w polu $B_1 = 12$ T do temperatury $5,930$ K i wyłączymy pole magnetyczne w sposób adiabatyczny, to układ ulegnie schłodzeniu do temperatury $0,004$ K.

Drugim badanym układem jest molekuła Cr_8, która różni się od Cr_9 występowaniem parzystej liczby spinów, jednakowymi wartościami całek wymiany i niemagnetycznym



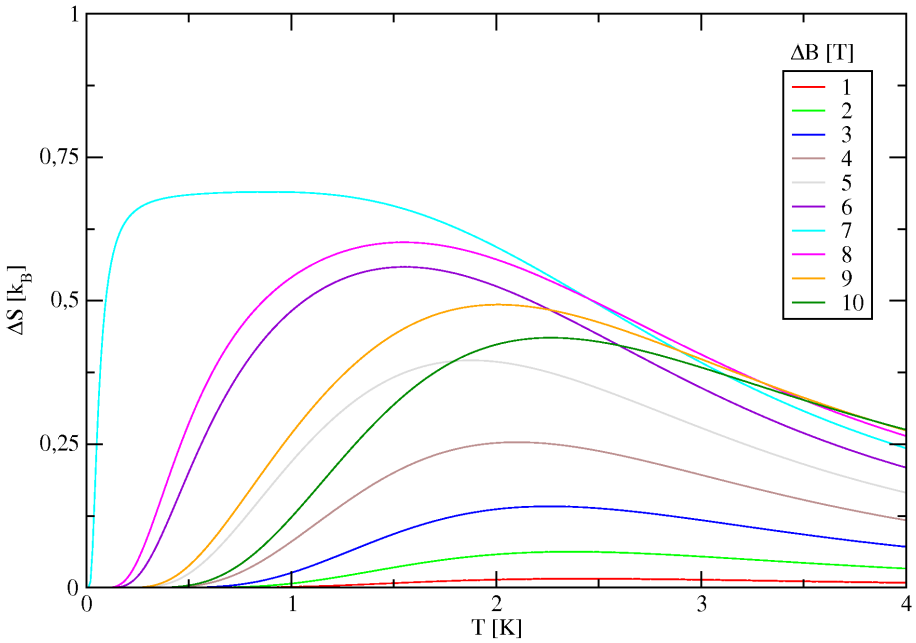
Rysunek 4.31: Zmiana temperatury ΔT przy adiabatycznej zmianie pola magnetycznego ΔB od $B_1 = 1, 2, ..., 20$ T do $B_0 = 0$ w funkcji temperatury T_1. Wstawka: Zależność największych zmian temperatury od ΔB.



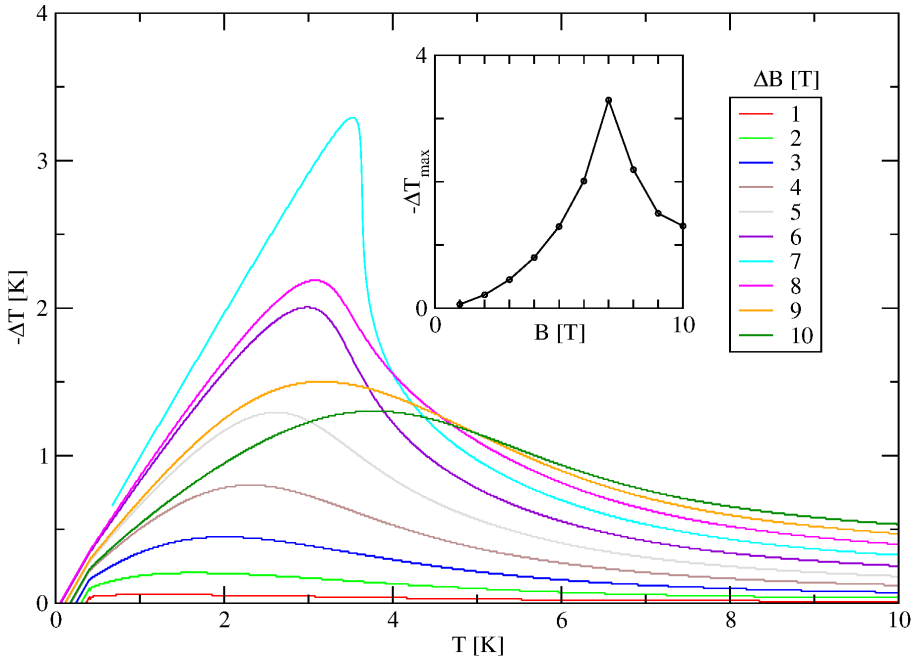
Rysunek 4.32: Entropia S molekuły Cr_8 w funkcji temperatury T.

stanem podstawowym. Można ją modelować następującym Hamiltonianem [26]:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{8} \left\{ -J s_j \cdot s_{j+1} + D \left(s_j^z\right)^2 - g\mu_B B s_j^z \right\}, \tag{4.11}$$



Rysunek 4.33: Zmiana entropii ΔS molekuły Cr_8 przy wzroście pola magnetycznego ΔB od $B = 0$ do $B = 1, 2, ..., 10$ w funkcji temperatury T.



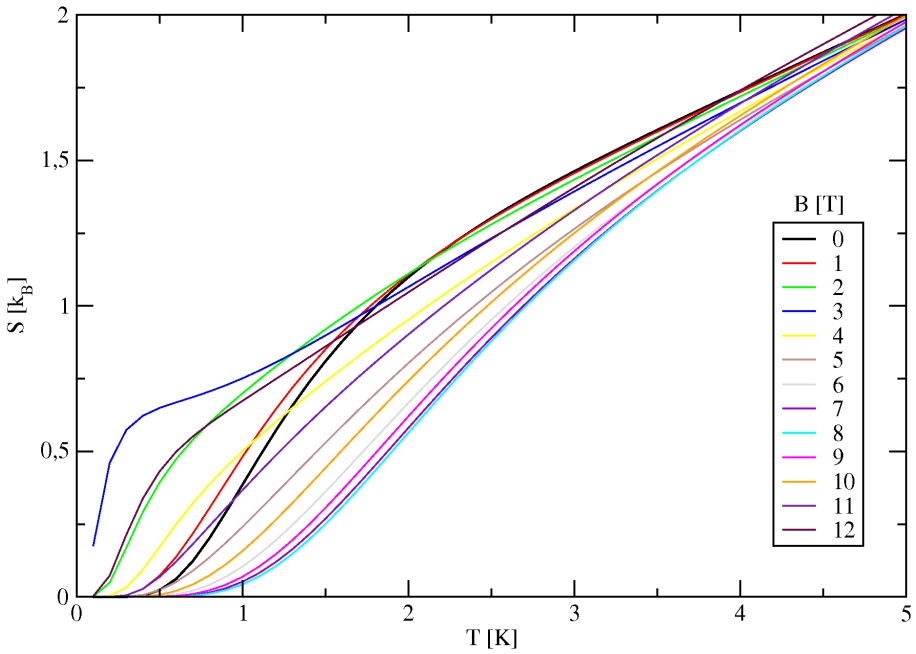
Rysunek 4.34: Zmiana temperatury molekuły Cr_8 przy adiabatycznym wzroście pola magnetycznego ΔB od $B = 0$ do $B = 1, 2, ..., 10$ T w funkcji temperatury T. Wstawka: Zależność największych zmian temperatury od ΔB.

gdzie J oznacza całkę wymiany, D - parametr anizotropii, B - pole skierowane wzdłuż osi z. Entropia układu Cr_8 została obliczona z wartości własnych Hamiltonianu (4.11) przy

użyciu wzoru (3.10). Jak widać na Rys. 4.32 entropia układu osiąga najniższe wartości dla pola $B = 0$, a jej wartość jest bliska zeru już w temperaturze około 1 K. Entropia rośnie dla wzrastających wartości pola magnetycznego, jednak kolejność ta również zaburza się wraz ze wzrostem temperatury i pola magnetycznego. W przeciwieństwie do przypadku Cr_9 wartość zmiany entropii $\Delta S_M > 0$. Największa wartość zmiany entropii ΔS_M (patrz Rys. 4.33) występuje dla wartości pola magnetycznego $B_1 = 7$ T i wynosi $0,69$ k_B.

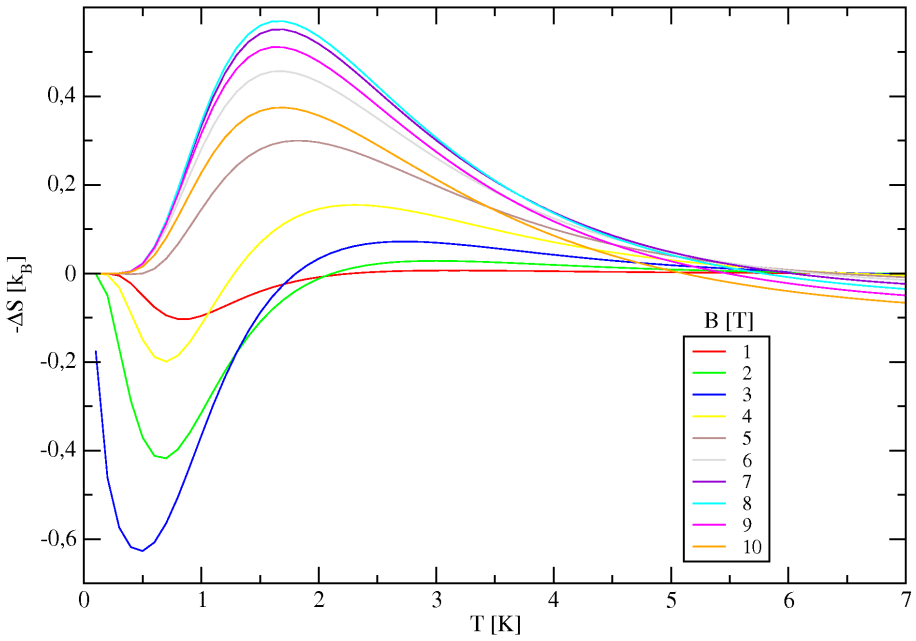
Największa znaleziona bezwzględna wartość $\Delta T_{ad} = 3,3$ K występuje dla adiabatycznego włączenia pola $B_1 = 7$ T i temperatury początkowej $T_0 = 3,5$ K (patrz Rys. 4.34). Zatem po schłodzeniu układu bez pola do temperatury $T_0 = 3,5$ K i adiabatycznym przyłożeniu pola magnetycznego o wartości $B_1 = 7$ T, schłodzimy układ złożony z molekuł Cr_8 do temperatury $T_1 = 0,2$ K.

Spośród obu badanych układów pierścieniowych większy efekt magnetokaloryczny wykazuje model molekuły Cr_9 dla $\alpha = \alpha_c$, skutkujący też schłodzeniem układu do niższych temperatur niż w przypadku Cr_8. Efekt działania pola magnetycznego jest jednak odwrotny w obu przypadkach: w pierwszym oziębienie uzyskać można przez adiabatyczne usuwanie pola, a w drugim - przez adiabatyczne włączanie pola.



Rysunek 4.35: Entropia S molekuły Cr_8Ni w funkcji temperatury T.

Jeszcze ciekawszym przypadkiem jest występowanie efektu magnetokalorycznego dla molekuły Cr_8Ni, gdyż można przewidzieć dla niej zarówno normalny jak i odwrotny efekt. Jak widać na Rys. 4.35, entropia dla pola $B = 0$ zależnie od rozpatrywanego zakresu temperatur osiąga wartości wyższe lub niższe niż wartości entropii dla skończonych pól. Powoduje to, że zmiana entropii dla niektórych ΔB zmienia znak nawet dwukrotnie w roz-



Rysunek 4.36: Zmiana entropii $S(0) - S(B)$ molekuły Cr_8Ni w funkcji temperatury T.

patrywanym zakresie temperatur (patrz Rys. 4.36). Ilościowa analiza efektu wymaga dodatkowych obliczeń i nie mieści się w ramach rozprawy.

Rozdział 5

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy doktorskiej było przeprowadzenie analizy własności termodynamicznych wybranych nanomagnetyków molekularnych bazujących na pierścieniu złożonym z 8 i 9 jonów Cr(III) o spinie S=3/2 (oznaczanym w skrócie Cr_8 i Cr_9), a także pierścieni bazujących na jonach chromu domieszkowanych jonem niklu (Cr_8Ni) lub kadmu (Cr_7Cd), które wbudowane są w złożoną strukturę zawierającą matrycę diamagnetyczną, posługując się realistycznymi modelami kwantowymi i wiarygodnymi symulacjami komputerowymi.

Realizacja zadań badawczych była możliwa dzięki wykorzystaniu numerycznej metody ścisłej diagonalizacji, która pozwala na uzyskanie wartości energii poziomów energetycznych z dokładnością maszynową oraz obliczenie interesujących wielkości termodynamicznych. Diagonalizacja macierzy Hamiltonianu dla większych układów spinowych rozpatrywanych w pracy okazała się możliwa w realistycznym czasie dostępnym w centrach superkomputerowych dzięki uwzględnieniu operacji symetrii układu oraz zaawansowanej implementacji metody ścisłej diagonalizacji w środowisku obliczeń równoległych.

Opracowaliśmy program, który przy wykorzystaniu superkomputerów z największych europejskich centrów obliczeniowych jest w stanie wyznaczyć ścisłą strukturę energetyczną nawet dla układu Ni_{12}, którego liczba stanów wynosi 531441. Program umożliwia przeprowadzenie obliczeń dla pierścienia molekularnego o dowolnej liczbie węzłów, wartości spinu dla każdego węzła, całki wymiany między najbliższymi spinami, anizotropii oraz wartości i kąta przyłożenia pola magnetycznego w płaszczyźnie xz.

Analizując kilka lat wcześniej [30] oryginalne dane eksperymentalne dla molekuły Cr_7Cd otrzymane od prof. R. Winpenny'ego wykonaliśmy dopasowanie krzywych podatności magnetycznej oraz namagnesowania, zyskując bardzo dobrą zgodność w całym zakresie temperatur dla dwóch modeli nazwanych a-fit i b-fit. Badając obecnie strukturę energetyczną opracowanych modeli oraz porównując ją z wynikami eksperymentu EPR [44] doszliśmy do wniosku, że rozpatrywany układ powinien być opisywany przez anizotropię typu łatwej osi - zarówno jednojonową jak i wymienną. Na miejsce modeli a-fit

i b-fit zaproponowaliśmy nowy model Δ-fit uzyskany z dopasowania różnic między energiami rozszczepionych poziomów najniższych multipletów odpowiadających spinom 3/2 i 5/2 w granicy izotropowej. Model Δ-fit oparty na modyfikacji izotropowego parametru sprzężenia modelu INS [9] nie pogorszył zgodności wyników podatności i namagnesowania z danymi eksperymentalnymi.

Wykazaliśmy również, że występowanie odpychania się poziomów energetycznych dla molekuły Cr_7Cd występuje zarówno dla anizotropii wymiennej jak i jednojonowej, a jego zanikanie może być spowodowane wzajemną kompensacją obu typów anizotropii. Odpychanie poziomów energetycznych związane jest z występowaniem silnych zagłębień (minimów) w zależności momentu skręcającego od przyłożonego pola w płaszczyźnie xz. W przypadku występowania tylko anizotropii typu łatwej osi (Rys. 4.4, krzywe wykreślone kolorem zielonym i fioletowym), przebiegi jakościowo zgodne z eksperymentem wykonanym na bardzo zbliżonym związku Cr_7Zn zostały uzyskane metodą QTM [30]. Oczekujemy, że model Δ-fit dostarczy krzywą momentu skręcającego porównywalną do znalezionej [29] dla pełnego modelu Piligkosa [44]. Wymaga to jednak dodatkowych obliczeń w przyszłości.

Kolejnym elementem niniejszej pracy była analiza wskaźników frustracji magnetycznej występującej w pierścieniach z nieparzystą liczbą spinów oraz opracowanie modelu molekuły Cr_9, która została zsyntetyzowana przez grupę profesora Winnpenny'ego [6]. Charakterystyczne dla tej molekuły jest zaburzenie jednego z wiązań, które reprezentujemy w modelu przez parametr α. Wykonaliśmy dopasowania podatności i namagnesowania do wyników eksperymentalnych, uzyskując bardzo dobrą zgodność. Obliczyliśmy lokalne wielkości będące dobrym wskaźnikiem frustracji takie, jak lokalne namagnesowanie, korelacje spinowe między najbliższymi sąsiadami oraz fluktuacje lokalnych spinów. Wielkości te, a także całkowite namagnesowanie oraz strukturę energetyczną wykreśliliśmy w funkcji α zarówno dla skończonych, jak i zerowych temperatur. Pozwoliło nam to na wyznaczenie krytycznych wartości α_c dla różnych wartości pola magnetycznego B. Stwierdziliśmy, że frustracja magnetyczna występuje bez pola dla $\alpha > \alpha_c$, a nie dla każdego $\alpha > 0$, jak oczekiwano wcześniej. Podobne obliczenia wykonaliśmy dla modeli o liczbie węzłów $n < 9$, wykazując że dla pól nieprzekraczających 10 T α_c maleje ze wzrostem liczby spinów n. Ekstrapolując otrzymane wartości $\alpha_c(n)$ do granicy makroskopowej uzyskaliśmy wartość bliską zeru, co sugeruje, że jedynie dla nieskończenie dużych nieparzystych pierścieni spinów $s = 3/2$ parametr $\alpha_c = 0$ i słuszna może być hipoteza Schnacka [46], iż dwudzielność może być rozważana jako przeciwieństwo frustracji.

Analiza własności magnetycznych została także przeprowadzona dla pierścienia ośmiu jonów chromu domieszkowanego jednym jonem niklu. Molekuła Cr_8Ni została również zsyntetyzowana przez grupę Winnpenny'ego [10, 11] i na jej własności wpływa frustracja wynikająca z oddziaływań antyferromagnetycznych, których wstępne wartości zostały

otrzymane z dopasowania temperaturowej zależności podatności magnetycznej [10, 11]. Parametry wykazujące lepsze dopasowanie podatności zaproponował Furukawa [19], ale jakość jego modelu nie jest w pełni satysfakcjonująca. Wykazaliśmy na przykładzie krótszych pierścieni, że z powodu relatywnie niskiej wartości anizotropii jest ona zaniedbywalna dla modelowania podatności w rozpatrywanym zakresie temperaturowym. Pominięcie anizotropii umożliwiło nam wykonanie symulacji dla trzech modeli (nazwanych $2J$, $3J$ i $4J$) o różnym stopniu zróżnicowania całek wymiany pomiędzy jonami chromu. Uzyskane wyniki podatności magnetycznej są zdecydowanie bardziej zgodne z wynikami eksperymentalnymi, niż wyniki Furukawy. Obliczyliśmy również namagnesowanie w polu i porównaliśmy wyniki z danymi eksperymentalnymi, które dotąd nie były uwzględniane podczas modelowania. Nieco lepszą zgodność krzywych namagnesowania przewiduje model Furukawy, jednak różnice w stosunku do modeli $2J$ i $3J$ są nieznaczne i zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury. Obliczyliśmy również strukturę energetyczną w funkcji stosunku α całki wymiany między jonem chromu i niklu do pozostałych całek oraz wyznaczyliśmy różnice energii dla wybranych przejść, których można oczekiwać w eksperymencie INS. Należy podkreślić, że w przedziale $-0,19 \leq \alpha \leq 0,09$ nie spodziewamy się efektów frustracji.

Ostatnim problemem w pracy doktorskiej była analiza efektu magnetokalorycznego wyrażanego zarówno poprzez adiabatyczną zmianę temperatury, jak i izotermiczną zmianę entropii w molekułach Cr_9, Cr_8 i Cr_8Ni. W przypadku Cr_9 entropia $S(B)$ układu jako funkcja T osiąga najwyższe wartości dla pola $B = 0$. Entropia maleje ze wzrostem wartości pola magnetycznego, jednak zależność ta zaburza się wraz ze wzrostem temperatury i pola magnetycznego. Największa zmiana entropii występuje dla wartości temperatury bliskiej zeru, a efekt oziębiania występuje w sposób standardowy podczas wyłączania pola. Drugi badany układ (Cr_8) charakteryzuje występowanie odwrotnego efektu magnetokalorycznego. Entropia układu $S(B)$ osiąga najniższe wartości dla pola $B = 0$, a adiabatyczne przyłożenie pola magnetycznego zmniejsza temperaturę układu. Jeszcze ciekawszym przypadkiem jest molekuła Cr_8Ni, gdyż przewidujemy, że można zaobserwować dla niej zarówno normalny, jak i odwrotny efekt magnetokaloryczny. Odwrotny efekt magnetokaloryczny w nanomagnetykach molekularnych nie został dotąd odkryty doświadczalnie. Kluczowy dla jego wystąpienia fakt $S(B) - S(0) > 0$ w układzie zawierającym molekułę Cr_8 jest po raz pierwszy wzmiankowany w pracy [26]. Istnienie efektu odwrotnego w układach makroskopowych jest potwierdzone [33] i może mieć zastosowania technologiczne.

Bibliografia

[1] M. Affronte, A. Ghiri, S. Carretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Engineering molecular rings for magnetocaloric effect. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3468–3470, 2004.

[2] M. Antkowiak, P. Kozłowski, and G. Kamieniarz. Zero temperature magnetic frustration in nona-membered s=3/2 spin rings with bond defect. *Acta Physica Polonica A*, 121:1102–1104, 2012.

[3] M. Antkowiak, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, G. Kamieniarz, and F. Esposito. Modeling of the experimental molecular-based ring-shaped nanomagnets. *Acta Physica Polonica A*, 118:965, 2010.

[4] A. Ardavan, O. Rival, J.J.L. Morton, S.S.J. Blundell, A.M. Tyryshkin, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? *Phys. Rev. Lett.*, 98:057201, 2007.

[5] N.W. Aschcroft and N.D. Mermin. *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa, 1986.

[6] M.L. Baker, G.A. Timco, S. Piligkos, J. Mathieson, H. Mutka, F. Tuna, P. Kozłowski, M. Antkowiak, T. Guidi, T. Gupta, H. Rath, R.J. Woolfson, G. Kamieniarz, R.G. Pritchard, H. Weihe, L. Cronin, G. Rajaraman, D. Collison, E.J.L. McInnes, and R.E.P. Winpenny. Spin frustration in molecular magnets - a classification: physical studies of large odd-numbered-metal, odd-electron rings. (wysłane do druku).

[7] H.A. Bethe. Zur theorie der metalle. *Zeitschrift für Physik A*, 71:205–226, 1931.

[8] L. Bogani and W. Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mat.*, 7:179–186, 2008.

[9] R. Caciuffo, T. Guidi G. Amoretti, S. Carretta, E. Liviotti, P. Santini, C. Mondelli, G. Timco, C.A. Muryn, and R.E.P. Winpenny. Spin dynamics of heterometallic Cr_7M wheels (M=Mn, Zn, Ni) probed by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B.*, 71:174407, 2005.

[10] O. Cador, D. Gatteschi, R. Sessoli, A-L. Barra, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Spin frustration effects in an oddmembered antiferromagnetic ring and the magnetic mobius strip. *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291:55, 2005.

[11] O. Cador, D. Gatteschi, R. Sessoli, F.K. Larsen, J. Overgaad, A-L. Barra, S.J. Teat, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. The magnetic möbius strip: Synthesis, structure, and magnetic studies of odd-numbered antiferromagnetically coupled wheels. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43:5196–5200, 2004.

[12] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, A. Ghirri, I. Sheikin, S.P. Timco, and R.E.P. Winpenny. Topology and spin dynamics in magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 72:060403, 2005.

[13] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, T. Guidi, J.R.D. Copley, Y. Qiu, R. Caciuffo, G. Timco, , and R.E.P. Winpenny. Quantum oscillations of the total spin in a heterometallic antiferromagnetic ring: Evidence from neutron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 98:167401, 2007.

[14] W.J. Caspers. *Układy spinowe*. Stowarzyszenie „Symetria i Własności Strukturalne", Poznań, 1996.

[15] E.F. Van de Velde. *Concurrent Scientific Computing*. Springer-Verlag New York, Inc, New York, 1994.

[16] P. Debye. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. *Ann. Phys.*, 81:1154–1160, 1926.

[17] L.P. Engelhardt, C.A. Muryn, R.G. Pritchard, G. Timco, F. Tuna, and R.E.P. Winpenny. Octa-, deca-, trideca-, and tetradecanuclear heterometallic cyclic chromium-copper cages. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:924–927, 2008.

[18] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E.K. Brechin, and E.J.L. Mclnnes. Spin-enhanced magnetocaloric effect in molecular nanomagnets. *Appl. Phys. Lett.*, 87:072504, 2005.

[19] Y. Furukawa, K. Kiuchi, K. Kumagai, Y. Ajiro, Y. Narumi, M. Iwaki, K. Kindo, A. Bianchi, S. Carretta, P. Santini, F. Borsa, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Evidence of spin singlet ground state in the frustrated antiferromagnetic ring Cr_8Ni. *Phys. Rev. B*, 79:134416, 2009.

[20] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain. *Molecular nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford, 2006.

[21] W.F. Giauque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *J. Amer. Chem. Soc*, 49:1864–1870, 1927.

[22] R. Graham. Bounds of multiprocessing timing anomalies. *SIAM J. Appl. Math.*, 17:416–429, 1969.

[23] W.A. Harrison. *Teoria ciała stałego*. PWN, Warszawa, 1976.

[24] N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, and H. Oshio. Templating odd numbered magnetic rings: oxovanadium heptagons sandwiched by β-cyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:15100, 2009.

[25] G. Kamieniarz, P. Kozłowski, M. Antkowiak, P. Sobczak, T. Ślusarski, D.M. Tomecka, A. Barasiński, B. Brzostowski, A. Drzewiński, A. Bieńko, and J. Mroziński. Anisotropy, geometric structure and frustration effects in molecule-based nanomagnets. *Acta Physica Polonica A*, 121:992–998, 2012.

[26] G. Kamieniarz, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, M. Antkowiak, M. Haglauer, A. Caramico D'Auria, and F. Esposito. Phenomenological modeling of molecular-based rings beyond the strong exchange limit: bond alternation and single-ion anisotropy effects. *Inorg. Chim. Acta*, 361:3690–3696, 2008.

[27] Ch. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa, 1999.

[28] P. Kozłowski, M. Antkowiak, and G. Kamieniarz. Frustration signatures in the anisotropic model of a nine-spin s = 3/2 ring with bond defect. *J. Nanopart. Res.*, 13:6093–6102, 2011.

[29] P. Kozłowski and G. Kamieniarz. Magnetic properties of the molecular nanomagnet Cr_7Cd: single ion and exchange anisotropy effects. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11:9175–9180, 2011.

[30] P. Kozłowski, G. Kamieniarz, M. Antkowiak, F. Tuna, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Phenomenological modeling of the anisotropic molecular-based ring Cr_7Cd. *Polyhedron*, 28:1852, 2009.

[31] P. Kozłowski, G. Kamieniarz, G. Musiał, F. Esposito, and M. Antkowiak. Trends in phenomenological modeling and simulations of molecular nanomagnets. *Lect. Notes Comput. Sc.*, 6127, (przyjęte do druku).

[32] P. Kozłowski, G. Musiał, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, and D. Gatteschi. High efficiency parallel deterministic simulations of chromium-based molecular rings beyond the giant spin approximation. *Lect. Notes Comput. Sc.*, 6127, (przyjęte do druku).

[33] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat. Mater.*, 4:450–454, 2005.

[34] Ł. Kucharski, G. Kamieniarz, and A. Drzewiński. (praca w przygotowaniu).

[35] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A.A. Smith, G.M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Synthesis and characterization of heterometallic Cr_7M wheels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:101–105, 2003.

[36] E. Lieb and D.C.Mattis. Ordering energy levels of interacting spin systems. *J. Math. Phys.*, 3:749–751, 1962.

[37] E. Lieb, T. Schultz, and D.C. Mattis. Two soluble models of an antiferromagnetic chain. *Ann. Phys. (N.Y.)*, 16:407–466, 1961.

[38] M. Mannini, F. Pineider, Ph. Sainctavit, Ch. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A.M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, and R. Sessoli. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature Mat.*, 8:194, 2009.

[39] E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Studies of chromium cages and wheels. *Coord. Chem. Rev.*, 249:2577–2590, 2005.

[40] E. Micotti, Y. Furukawa, K. Kumagai, S. Carretta, A. Lascialfari, F. Borsa, G.A. Timco, and R.E.P. Winpenny. Local spin moment distribution in antiferromagnetic molecular rings probed by NMR. *Phys. Rev. Lett.*, 97:267204, 2006.

[41] A.H. Morrish. *Fizyczne podstawy magnetyzmu.* PWN, Warszawa, 1970.

[42] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:44–56, 1999.

[43] S. Piligkos, E. Bill, D. Collison, E.J.L. McInnes, G.A. Timco, H. Weihe, R.E.P. Winpenny, and F. Neese. Importance of the anisotropic exchange interaction for the magnetic anisotropy of polymetallic systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:760–761, 2007.

[44] S. Piligkos, H. Weihe, E. Bill, F. Neese, H. El Mkami, G.M. Smith, D. Collison, G. Rajaraman, G.A. Timco, R.E.P. Winpenny, and E.J.L. McInnes. Epr spectroscopy of a family of $Cr_7^{III}M^{II}$ (M = Cd, Zn, Mn, Ni) "wheels": studies of isostructural compounds with different spin ground states. *Chem. Eur. J.*, 15:3152–3167, 2009.

[45] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C: The Art of Scintific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[46] J. Schnack. Effects of frustration on magnetic molecules: a survey from Olivier Kahn until today. *Dalton Trans.*, 39:4677–4686, 2010.

[47] R.S. Shaw, R.H. Laye, L.F. Jones, D.M. Low, C. Talbot-Eeckelaers, Q. Wei, C.J. Milios, S.J. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, M. Evangelisti, M. Affronte, D. Collison, E.K. Brechin, and E.J.L. McInnes. 1,2,3-triazolate-bridged tetradecametallic transition metal clusters $[M_{14}(L)_6O_6(OMe)_{18}X_6]$ ($M = Fe^{III}$, Cr^{III} and $V^{III/IV}$) and related compounds: Ground-state spins ranging from S = 0 to S = 25 and spin-enhanced magnetocaloric effect. *Inorg. Chem.*, 46:4968–4978, 2007.

[48] G.A. Timco, S. Carretta, F. Troiani, F. Tuna, R.J. Pritchard, C.A. Muryn, E.J.L. McInnes, A. Ghirri, A. Candini, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, and R.E.P. Winpenny. Engineering the coupling between molecular spin qubits by coordination chemistry. *Nature Nanotech.*, 4:173–178, 2009.

[49] G.A. Timco, P. Kozłowski, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, R.J. Pritchard, F. Tuna, and R.E.P. Winpenny. Synthesis and characterisation of a large homometallic odd-numbered frustrated ring. (praca w przygotowaniu).

[50] D. M. Tomecka, V. Bellini, F. Troiani, F. Manghi, G. Kamieniarz, and M. Affronte. Ab initio study on a chain model of the Cr_8 molecular magnet. *Phys. Rev. B*, 77:224401, 2008.

[51] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, and R. E. P. Winpenny. Molecular engineering of antiferromagnetic rings for quantum computation. *Phys. Rev. Lett.*, 94:207208, 2005.

[52] E. Warburg. Magnetische untersuchungen. *Ann. Phys.*, 13:141–164, 1881.

[53] H.C. Yao, J.J. Wang, Y.S. Ma, O. Waldmann, W.X. Du, Y. Song, Y.Z. Li, L.M. Zheng, S. Decurtins, and X.Q. Xin. An iron(III) phosphonate cluster containing a nonanuclear ring. *Chem. Commun.*, 16:1745–1747, 2006.

[54] http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpi/ - The Message Passing Interface (MPI) standard. dostęp 04.06.2012.

[55] http://www.netlib.org/lapack/ - LAPACK - Linear Algebra PACKage. dostęp 04.06.2012.

[56] http://www.netlib.org/scalapack/ - ScaLAPACK - Scalable Linear Algebra PACKage. dostęp 04.06.2012.

Dodatek A

Publikacje własne

1. M. Antkowiak, P. Kozłowski and G. Kamieniarz. Zero Temperature Magnetic Frustration in Nona-Membered s=3/2 Spin Rings with Bond Defect. *Acta Physica Polonica A* **121** (2012) 1102-1104

2. G. Kamieniarz, P. Kozłowski, M. Antkowiak, P. Sobczak, T. Ślusarski, D.M. Tomecka, A. Barasiński, B. Brzostowski, A. Drzewiński, A. Bieńko and J. Mroziński. Anisotropy, Geometric Structure and Frustration Effects in Molecule-Based Nanomagnets. *Acta Physica Polonica A* **121** (2012) 992-998

3. P. Kozłowski, M. Antkowiak, G. Kamieniarz. Frustration signatures in the anisotropic model of a nine-spin s = 3/2 ring with bond defect. *Journal of Nanoparticle Research* **13** (2011) 6093-6102

4. M. Antkowiak, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, G. Kamieniarz, F. Esposito. Modeling of the Experimental Molecular-Based Ring-Shaped Nanomagnets. *Acta Physica Polonica A* **118** (2010) 965-966

5. G. Kamieniarz, M. Antkowiak, P. Sobczak, T. Ślusarski, D. M. Tomecka, P. Kozłowski, A. Barasiński, A. Drzewiński, J. Kłak, A. Bieńko, J. Mroziński, V. Bellini, F. Troiani, F. Manghi, M. Affronte, A. Olivieri, F. Tuna, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny. Multi-Aspect Modelling and Quantum Effects in Molecular Nanomagnets. *Acta Physicae Superficierum* **XI** (2009) 30-32

6. P. Kozłowski, G. Kamieniarz, M. Antkowiak, F. Tuna, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny. Phenomenological modeling of the anisotropic molecular-based ring Cr7Cd. *Polyhedron* **28** (2009) 1852-1855

7. G. Kamieniarz, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, M. Antkowiak, M. Haglauer, A. Caramico D'Auria, F. Esposito. Phenomenological modeling of molecular-based

rings beyond the strong exchange limit: bond alternation and single-ion anisotropy effects. *Inorganica Chimica Acta* **361** (2008) 3690-3696

8. P. Kozłowski, G. Kamieniarz, G. Musiał, F. Esposito and M. Antkowiak. Trends in phenomenological modeling and simulations of molecular nanomagnets. *Lecture Notes in Computer Science* **6127** (przyjęte do druku).

9. P. Kozłowski, G. Musiał, M. Antkowiak, G. Kamieniarz and D. Gatteschi. High efficiency parallel deterministic simulations of chromium-based molecular rings beyond the giant spin approximation. *Lecture Notes in Computer Science* **6127** (przyjęte do druku).

10. G. Musiał, P. Kozłowski, M. Antkowiak, B. Błaszkiewicz, G. Kamieniarz, D. Gatteschi. Parallelization of quantum transfer matrix and exact diagonalization simulations: chromium-based molecular magnets. Proceedings of the 3rd International Conference „Distributed computing and grid technologies in science and education, GRID-2008", JINR, Dubna (Russia) 2008, pp. 250-256, ISBN 5-9530-0183-5

11. M.L. Baker, G.A. Timco, S. Piligkos, M. Albring, J. Mathieson, F. Tuna, P. Kozłowski, M. Antkowiak, T. Guidi, G. Kamieniarz, R.G. Pritchard, H. Mutka, H. Weihe, L. Cronin, D. Collison, E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny. Spin frustration in molecular magnets - a classification: physical studies of large odd-numbered-metal, odd-electron rings. (wysłane do druku).

12. G.A. Timco, P. Kozłowski, M. Antkowiak, G. Kamieniarz, R.J. Pritchard, F. Tuna, R.E.P. Winpenny. Synthesis and characterisation of a large homometallic odd-numbered frustrated ring. (w przygotowaniu).

Dodatek B

Extended summary in English

Numerical analysis of magnetic properties of polynuclear molecular clusters

The scientific goal of the thesis is to conduct the analysis of thermodynamic properties of the selected molecular nanomagnets based on the rings consisting of 8 and 9 ions of Cr(III) with spin $S = 3/2$ (Cr_8 and Cr_9 in short). The rings are build into the complex structure containing diamagnetic matrix. The analysis is performed using realistic quantum models and reliable computer simulations.

The main scientific tasks of the thesis include:

- development of anisotropic models describing the magnetic properties of molecular compounds with the structure of closed and open rings that contain not only the ions of Cr(III), but also the individual admixture of Cd(II), Ni(II), which significantly modify the magnetic properties depending on the value of the admixture's spin;
- execution of precise numerical calculations based on the exact diagonalization method to determine the observed and expected quantum effects;
- analysis of the ground state of molecules depending on the single-ion anisotropy and exchange integrals values and geometric frustration caused by antiferromagnetic interactions in the odd-numbered chromium-based rings;
- determination of the structure of low-lying energy levels as a function of model parameters characterizing the investigated object.

The subject of the research comprises an interesting subclass of molecular nanomagnets, which are molecular complexes containing a number of magnetic ions from the transition metal group coupled by organic ligands and forming a homogeneous cluster with

a stable structure and size of several nanometers. They are fascinating objects at the border of the quantum and classical world [38, 48]. Their magnetic features at the molecular level makes them suitable for new technological applications. Considered molecules belong to the group of qubits carriers and are candidates for elements of a quantum computer [48].

The studied compounds include multi-molecular complexes of 3d metals, creating a closed or open rings, which include ions of chromium Cr(III) with spin 3/2. The best known system is the molecule named in brief as Cr_8, which consists of eight ions of Cr(III) built into a molecular complex [50], and its derivatives Cr_7Ni, Cr_7Cd, Cr_7Zn, Cr_8Ni, Cr_9 [13, 40, 30]. These complexes have been intensively studied for about 5-6 years, leading recently to spectacular results [48] concerning the physical implementation of double qubit.

Among many interesting properties of this group of compounds, its usefulness for quantum computation [51, 4] and the discovery of the magnetocaloric effect in the helium temperatures [18] are worth mentioning. The study of a magnetocaloric effect was also carried out for the ring containing a larger number of spins with the addition of Cu(II) [47]. They were limited to systems in which the ground state is magnetic. These studies, however, are in their initial phase. These systems often contain an odd number of spins and may be subject to frustration effects. Since the theoretical analysis has been based on Monte Carlo methods [17], which fail for frustrated systems at low temperatures, the quality of these results should be treated with caution. It is also worth noting that not much work has been devoted to the inverse magnetocaloric effect, neither theoretically nor experimentally.

A visible disadvantage of existing theoretical approaches is the presence of simplifying approximations in the calculations of physical quantities, especially when the anisotropy and heterogeneity of couplings is taken into account. They reduce the symmetry of the model which leads to the dramatic increase of computing resources needed to solve the problem numerically. The challenge is for example the analysis of molecules Cr_8Ni and Cr_9. The first one was synthesized in 2004 [11] and it was only analysed qualitatively, although extremely interesting temperature dependence of susceptibility was measured, probably related to the effects of frustration. Synthesis of the other one has been recently performed by a group of Prof. R. Winpenny [49] from a famous research centre in Manchester, and its theoretical analysis is undoubtedly a challenge. It is an interesting object, because the inclusion of an additional ion of Cr(III) is related to the removal of a magnetic bond between the chromium ions and leads to heterogeneity of interactions. It also contains an odd number of spins, thus becoming vulnerable to the effects of frustration and is not suitable for analysis based on Monte Carlo methods.

An important task was precise determination of the energy structure of chromium rings to allow the calculations of thermodynamic quantities for the whole temperature

range available in the experiment. An ideal tool for fulfilling above tasks is the exact diagonalization of Hamiltonian matrix. The results obtained by this method are numerically accurate, but a major constraint and challenge is the exponential increase of the size of the matrix defined by $(2S+1)^n$, where n stands for the size of the system. It is very helpful to exploit fully symmetry of a given compound. If the magnetic field is directed along the z axis, the Hamiltonian takes a quasi-diagonal form in the basis formed by eigenvectors of the total spin projection S^z and can be divided into a number of submatrices labeled by quantum number M and the symmetry of the eigenstates. Exemplary structures of Hamiltonian matrices for different systems are presented in Fig. 3.1.

One of the tasks was the implementation of the exact diagonalization method in the parallel computing environment. Running our optimized software on largest European supercomputers we were able to calculate the exact energy structure even for such big molecules like Ni_{12}, which has 531441 states. With our code we can perform the calculation for a molecular ring with any number of ions, value of the spin of each ion, exchange interaction between the nearest spins, anisotropy, value and angle of magnetic field in the $x-z$ plane. We used the MPI [54] library to paralellize the processes of the diagonalization of separate submatrices. For the most efficient use of computing time of all processes we implemented the *Longest Processing Time* algorithm [22]. In the final version of our code we applied ScaLAPACK library [56] which not only accelerates the diagonalization process, but also allowes to paralellize the diagonalization of a single submatrix over all computational cores localized at a single node with shared memory. The diagonalization time for matrices of different size and using different number of threads is presented in Fig. 3.5. The simulations may be performed for a number of different parameter sets simultaneously, resulting in the increased scalability and better balance of the use of time by processes (Fig. 3.6).

Several years earlier [30] we analysed original experimental data (received from Professor R. Winpenny) of Cr_7Cd molecule (Fig. 4.1), which is a member of the chromium wheels family and was obtained by substituting one of the chromium centres in Cr_8 with Cd ion [35]. We performed a fitting of magnetic susceptibility and magnetization curves, obtaining a very good agreement with the experiment over the entire range of temperatures for two models named a-fit and b-fit (Fig. 1 and 2 in [30]). Currently studying the energy structure of the models and comparing it with the results of EPR experiment [44], we concluded that the considered system should be described by an easy axis anisotropy type - both single ion and exchange. In the place of a-fit and b-fit models we proposed a new model Δ-fit, obtained from fitting the differences between the energies of split levels of the lowest multiplets corresponding to the 3/2 and 5/2 spins in the isotropic limit. Model Δ-fit was based on the modification of the isotropic coupling parameter of INS model [9] and is defined in Eq. (4.3). The temperature dependece of susceptibility and field dependence of magnetization calculated for model Δ-fit agree very well with

the experimental data (Fig. 4.2 and 4.3).

We also proved that the presence of the anti-crossing gap for Cr_7Cd molecule occurs both for the exchange and single ion anisotropy and its disappearance may be caused by compensation of both anisotropy types (Fig. 4.5). An anti-crossing gap is associated with the occurrence of sharp minima in the torque as a function of the magnetic field applied in the $x - z$ plane. If there is only an easy axis anisotropy (Fig. 4.4, the curves plotted in green and purple), the curves calculated by QTM method [30] are qualitatively consistent with the experiment made for Cr_7Zn compound which is closely related to Cr_7Cd. We expect the Δ-fit model to provide the torque curve comparable to the one found [29] for Piligkos full model [44]. However, this requires additional calculations.

Another result of this study was the analysis of indicators of magnetic frustration present in the rings with an odd number of spins. We based our considerations on the model of Cr_9 molecule, which was synthesized by the group of Professor Winnpenny [6]. A defect of one of the bonds, which we represent in the model by the parameter α, is characteristic for this molecule (Fig. 4.6 - large red spheres denotes the chlorine ions, which disturb one bond). We obtained a very good susceptibility and magnetization fit to the experimental results (Fig. 4.7 and 4.8). In addition we calculated the local properties such as the local magnetization, spin correlations between nearest neighbors and the fluctuations of local spins, which are good indicators of frustration. We plotted those values together with total magnetization and the energy structure as a function of α for both finite and zero temperatures (Fig. 4.9, 4.10, 4.11). This allowed us to determine the critical values of α_c for different values of the magnetic field B. We found that the magnetic frustration is present for $\alpha > \alpha_c$, and not for $\alpha > 0$, as expected in literature [46]. Similar calculations done for smaller systems ($n < 9$) demonstrated that for a magnetic field not exceeding 10 T the parameter α_c decreases with an increasing number of spin n. Extrapolating the $\alpha_c(n)$ we obtained a value close to zero for the infinite n (Fig. 4.20), which suggests that only for infinitely large rings of an odd number of spins $s = 3/2$ hypothesis of Schnack [46] that the bipartitness may be considered as the opposite to frustration, may be appropriate.

Analysis of the magnetic properties was also carried out for a ring of eight chromium ions doped with one nickel ion, denoted in short Cr_8Ni. This molecule was also synthesized by a group of Winnpenny [10, 11] and its properties are influenced by frustration. The preliminary value of antiferromagnetic interactions was obtained by fitting the temperature dependence of magnetic susceptibility within an extremely simplified model [10, 11]. Parameters leading to a better susceptibility fit were proposed by Furukawa [19], but the quality of his model was not satisfactory. By making calculations for smaller rings we have demonstrated that the chromium and nickel anisotropies can be neglected for modelling the susceptibility in the considered temperature range due to their relatively low values. Omission of anisotropy allowed us to make simulations for three models (named $2J$, $3J$

and $4J$ and defined in Fig. 4.21 and Tab. 4.3) with different degrees of diversification of the exchange integrals between chromium ions, using a genetic algorithm [34]. Our results for magnetic susceptibility are much more consistent with experimental results than the results of Furukawa (Fig. 4.23). We also calculated the magnetization in a magnetic field and compared the results with experimental data [10], which so far have not been taken into account for modelling. The Furukawa model (denoted F in Tab. 4.3 an Fig. 4.23, 4.24, 4.25 and 4.26) shows somewhat better agreement with the experimentally measured magnetization, than results obtained with our models, but the differences are slight and decrease with increasing temperature (Fig. 4.24, 4.25 and 4.26). We calculated the energy structure as a function of the ratio of the exchange integral between chromium and nickel ions to the remaining integrals, and have determined the energy differences for the selected transitions, which may be expected to be observed in the INS experiment. It should be noted that in the range of $-0,19 \leq \alpha \leq 0,09$ we found the $S = 1$ ground state (Fig. 4.27) and we do not expect the effects of frustration in the magnetic properties of the corresponding ring.

The final problem of the thesis was the analysis of the magnetocaloric effect, expressed both as the adiabatic temperature change and isothermal entropy change, in a variant of the Cr_9 molecule for $\alpha = \alpha_c$, as well as in Cr_8 and Cr_8Ni molecules. In the case of Cr_9, the entropy $S(B)$ calculated for different fields B as a function of T reaches the highest value for the magnetic field $B = 0$ (Fig. 4.30) and decreases with an increasing magnetic field, as expected from the results of Cr_7Cd molecule [1]. The biggest change of entropy occurs for temperatures close to zero and the cooling effect occurs in the standard way during the adiabatic switching off the magnetic field (Fig. 4.31). The second system studied (Cr_8) is characterized by the inverse magnetocaloric effect. Entropy $S(B)$ of the system reaches the lowest values for a field $B = 0$, and adiabatic application of a magnetic field reduces the temperature of the system (Fig. 4.32, 4.33 and 4.34). An even more interesting case is provided by the Cr_8Ni molecule. We expect that it can demonstrate both a normal and inverse magnetocaloric effect due to the peculiar entropy behaviour (Fig. 4.35 and 4.36).

The inverse magnetocaloric effect in the molecular nanomagnets has not been analysed neither discovered experimentally yet. A condition that the isothermal entropy $S(B) > S(0)$, which is important for its occurrence in the system containing Cr_8 molecule, is first mentioned in [26]. The existence of the inverse effect in macroscopic systems is confirmed [33] and may have technological applications.

Spis rysunków

3.1 Struktura macierzy Hamiltonianu dla różnych układów 15
3.2 Struktura macierzy Hamiltonianu dla układów Cr_8 i Cr_9 16
3.3 Rozmiary bloków macierzy Hamiltonianu pierścienia Cr_8 i czasy ich diagonalizacji 17
3.4 Zależność przyspieszenia i efektywności od liczby procesów 18
3.5 Czas diagonalizacji macierzy o różnych rozmiarach na superkomputerze VIP 19
3.6 Balans wykorzystania czasu obliczeniowego przez procesy 20

4.1 Molekuła Cr_7Cd 23
4.2 Zależność temperaturowa podatności Cr_7Cd 25
4.3 Izotermy namagnesowania Cr_7Cd 26
4.4 Moment skręcający modeli Cr_7Cd 27
4.5 Zależność przerwy energetycznej dla pierwszych odpychających się poziomów 28
4.6 Molekuła Cr_9 30
4.7 Dopasowanie podatności dla molekuły Cr_9 31
4.8 Dopasowanie namagnesowania dla molekuły Cr_9 31
4.9 Lokalne i całkowite namagnesowania Cr_9 32
4.10 Korelacje spinowe między najbliższymi sąsiadami Cr_9 33
4.11 Fluktuacje lokalnych spinów i korelacje fluktuacji Cr_9 33
4.12 Korelacje spinowe między najbliższymi sąsiadami Cr_9, $B = 0$ 34
4.13 Energia najniższych poziomów energetycznych molekuły Cr_9 34
4.14 Zależność stanu podstawowego od α i anizotropii 35
4.15 Zależność stanu podstawowego od α i pola magnetycznego 35
4.16 Najniższe poziomy energetyczne modelu Cr_7 37
4.17 Lokalne i całkowite namagnesowania dla modelu Cr_7 37
4.18 Lokalne fluktuacje i korelacje dla modelu Cr_7 38
4.19 Zależność α_c od pola dla różnych rozmiarów układów 38
4.20 Zależność α_c od rozmiaru układu 39
4.21 Model molekuły Cr_8Ni 39
4.22 Porównanie podatności układu Cr_6Ni 41

4.23 Zależność temperaturowa podatności dla różnych modeli Cr_8Ni 42
4.24 Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze $1,6$ K 43
4.25 Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze 2 K 43
4.26 Zależność namagnesowania Cr_8Ni od pola w temperaturze $4,2$ K 44
4.27 Energia najniższych stanów molekuły Cr_8Ni w funkcji α 44
4.28 Diagram najniższych poziomów energetycznych Cr_8Ni 45
4.29 Entropia układu Cr_9 w funkcji α 46
4.30 Entropia i zmiana entropii układu Cr_9 47
4.31 Efekt magnetokaloryczny układu Cr_9 48
4.32 Entropia molekuły Cr_8 48
4.33 Zmiana entropii molekuły Cr_8 49
4.34 Efekt magnetokaloryczny molekuły Cr_8 49
4.35 Entropia molekuły Cr_8Ni 50
4.36 Zmiana entropii molekuły Cr_8Ni 51

Spis tablic

3.1 Liczba stanów układu, bloków macierzy Hamiltonianu i rozmiary największych bloków 14

4.1 Parametry modeli molekuły Cr_7Cd 24
4.2 Wartości rozszczepień poziomów struktury energetycznej molekuły Cr_7Cd . 27
4.3 Parametry modeli molekuły Cr_8Ni 40
4.4 Różnice energii poziomów wzbudzonych Cr_8Ni 45