

# Priscila Todero de Almeida

# Estudo do tunelamento da magnetização em magnetos moleculares de Mn<sub>12</sub> via

# q-histerons

CAMPINAS



# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Priscila Todero de Almeida

# Estudo do tunelamento da magnetização em magnetos moleculares de Mn<sub>12</sub> via q-histerons

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Física.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA PRISCILA TODERO DE ALMEIDA, E ORIENTADA PELO PROF.DR.KLEBER ROBERTO PIROTA.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

AL64e	Almeida, Priscila Todero de, 1988- Estudo do tunelamento da magnetização em magnetos moleculares de Mn12 via q-histerons / Priscila Todero de Almeida. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.
	Orientador: Kleber Roberto Pirota. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
	<ol> <li>Magneto molecular Mn12. 2. Preisach, Modelo de. I. Pirota, Kleber Roberto, 1973 II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.</li> </ol>

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of magnetization tunneling in Mn12 molecular magnets through q-hysterons Palavras-chave em inglês: Mn12 molecular magnet Preisach model Área de concentração: Física Titulação: Mestra em Física Banca examinadora: Kleber Roberto Pirota [Orientador] João Paulo Sinnecker Silvio Antonio Sachetto Vítiello Data de defesa: 01-11-2013 Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PRISCILA TODERO DE ALMEIDA - R.A. 073608 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 01/11/2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota Orientador da Candidata - DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. João Paulo Sinnecker - CBPF Prof. Dr. \$ilvio Antonio Sachetto Vitiello - DFMC/IFGW/UNICAMP

## Resumo

O principal objetivo desse trabalho consiste em uma nova abordagem para o tunelamento da magnetização do magneto molecular Mn<sub>12</sub>, embasado em uma ampliação do modelo de Preisach. Introduziremos novos operadores que levam em conta a possibilidade de efeitos quânticos. Implementamos esse novo modelo num programa de simulação que é capaz de simular curvas de histerese e curvas de relaxação magnética sem recorrer a resolução de hamiltonianas de spin. Além disso, este programa utiliza simulação estocástica, apresentando os resultados em poucos minutos. Os resultados obtidos concordam com os experimentos realizados de histerese e relaxação magnética. Apesar de ser um modelo de simulação simples, reproduz adequadamente a fenomenologia, pois introduz os dois ingredientes essenciais de um sistema com inversão da magnetização por efeito túnel termicamente ativado: a ativação térmica, descrita pela ocupação de níveis segundo a distribuição de Boltzmann e a possibilidade do efeito túnel descrita pelo modelo de Landau–Zenner. A consistência física do modelo é estudada através da variação de parâmetros do modelo de forma sistemática.

# Abstract

The main objective of this work consists of a new approach concerning the tunneling of the magnetization of the molecular magnet  $Mn_{12}$ , based on an extension of the Preisach model. We will introduce new operators that take into account the possibility of quantum effects. Thus, we have implemented this new model in a simulation software that is capable of simulating hysteresis curves and magnetic relaxation curves without utilizing resolution of spin Hamiltonians. Also, this program uses stochastic simulation, presenting the results in only a few minutes. The results obtained agree with the hysteresis and relaxation experiments. Despite being a simple simulation model, it adequately reproduces the phenomenology, because it introduces two key ingredients of a system with inversion of magnetization by thermally activated tunnel effect: the thermal activation, described by the occupation of levels according to the Boltzmann distribution and the possibility of tunnel effect described by the Landau-Zenner model. The physical consistency of the model is studied by systematically varying the model's parameters.

# Sumário

Resumovii
Abstract
Lista de ilustraçõesxv
Lista de tabelasxxi
Introdução1
Capítulo 14
Superparamagnetismo e Modelo de Preisach4
1.1 Superparamagnetismo
1.2 Modelo de Preisach9
Capítulo 2
Magneto molecular Mn <sub>12</sub> : Superparamagneto quântico13
2.1 Estrutura molecular do acetato de $Mn_{12}$ 13
2.2 Estrutura do cristal de acetato de Mn <sub>12</sub> 14
2.3 Anisotropia magneto-cristalina16
2.4 Tunelamento da magnetização17
Capítulo 3
Ampliação do modelo de Preisach21
3.1 Nova abordagem do modelo de Preisach. Operadores não convencionais: q-
histerons21
3.11 Os q-histerons "down-up" e "down-down"23
3.2 Simulação estocástica25

#### Pág.

Capítulo 4
Resultados e conclusões
4.1 Ciclo de histerese
4.2 Consistência do modelo: variação de $T_{\rm B}$
4.21 Variação da barreira de energia: spin S e constante de anisotropia D37
4.22 Variação da janela de tunelamento $\Delta E$
4.3 Relaxação magnética42
4.31 Medidas de relaxação e cálculo de τ43
4.32 Dependência de $\tau$ com a temperatura
4.33 Separação das contribuições quântica e clássica de τ48
Capítulo 5
Perspectivas
Apêndices
A1: Curvas ZFC- FC (Zero Field Cooled- Field Cooled)53
A2: Magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)54
A3: Magnetrômetro PPMS (Physical Properties Measurement System)56
A4: Susceptibilidade AC
Referências bibliográficas

À minha mãe e meu pai

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meu orientador Prof. Dr. Kleber R. Pirota por sua ajuda, paciência e apoio em todos os momentos desse trabalho.

A meu grupo de trabalho LMBT- Laboratório de materiais e baixas temperaturas. Em especial aos meus amigos: Marina pela ajuda com o MatLab. Karol e Luis Arzuza pelo carinho. Román pela ajuda com os ajustes das curvas, discussões, apoio, leitura da tese, atenção e carinho. Sem palavras para descrever o quanto me ajudou.

Aos funcionários Célia, Walter, Sergio por sua dedicação comigo.

Ao Prof. Dr.Flávio Gandra que emprestou o PPMS, em especial Adelino que me ajudou muito com as medidas realizadas nesse trabalho.

Aos meus amigos da pós- graduação, em especial: Débora, Thiago, Dalson, Vanessa e todos os outros.

A todos os funcionários da CPG, em especial: Armando, Luciene e Miguel.

A todos os funcionários da biblioteca, em especial: Célia, Sandra e Silvia.

A todos os funcionários da secretária do DFMC: Emília, Geraldo e Oswaldo.

Ao apoio financeiro da CNPq.

Aos meus amigos do coração: Francis, Carol, Paulo M., Maria Fernanda e todos os outros que me apoiaram.

A Babi.

A minha mãe Rosamar e meu pai Celso, por me apoiarem em todas as minhas decisões e me ajudarem muito desde o primeiro dia que entrei na UNICAMP.

Enfim, agradeço a Deus por me dar forças e me mandar seus anjos na hora certa.

A todos que me ajudaram e que fizeram parte desse trabalho, meu sincero agradecimento.

# Lista de ilustrações

Figura 1.3: Diagrama de comparação entre tempo de medida e tempo relaxação  $\tau$ . ......8

Figura 1.4: a) Representação de um histeron magnético. Os parâmetros  $H_c$  e  $H_u$  são, respectivamente, o campo de coercitivo e o campo bias. Vemos a forma quadrada e unitária do histeron. 10

Figura 2.2: Vista do arranjo cristalográfico da molécula desde o eixo *c*. O mínimo distanciamento centro-centro é de 12.4 Å. Observa-se quatro planos de simetria....... 15

Figura	3.4: Fluxo	grama da	simula	2ão	 	 	,
		0			 	 	

Figura 4.7: Representação d	a estrutura	molecular	do Mn <sub>10</sub>	e Mn <sub>4</sub>	com	valores	de spin
S=12 e S=9/2 respectivament	te						

Figura 4.10: Ciclo de histerese simulado com variação de  $\Delta E$  para T= 2K......40

Figura 4.14: Curva simulada de relaxação magnética para campos de tunelamento (n= 1) ou n= 2) e não tunelamento (n=1.5 ou n= 2.5)......44

Figura 4.17: Separação da curva de relaxação em suas contribuições quântica e térmica para n = 1.5. A curva vermelha nos mostra a contribuição térmica, a curva azul nos mostra a contribuição quântica, por fim a curva preta nos mostra a magnetização total.

Figura A.1: Curva teórica Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC)......53

## Lista de tabelas

Tabela 1: Campos de tunelamento teóricos calculados segundo a equação 2.4.....21

#### "O poder do conhecimento não está em saber muito e sim saber bem"

P.T.A.

# Introdução

Segundo R.L.Carlin<sup>1</sup> "O magnetismo molecular é considerado uma área de pesquisa interdisciplinar relativamente nova que pode ser considerada uma evolução da magnetoquímica". A magnetoquímica é o ramo da ciência que se dedica à síntese e ao estudo de propriedades magneto-estruturais de íons metálicos em sólidos moleculares a partir de técnicas de caracterização magnética; O magnetismo molecular por sua vez, surge da intersecção entre o magnetismo, a mecânica quântica e a química. Devido às dimensões reduzidas, suas propriedades magnéticas são reflexos de comportamentos quânticos. Assim, ele pode ser considerado uma evolução da magnetoquímica.

A busca de magnetos moleculares com alta temperatura de bloqueio impulsionou a pesquisa científica a partir da década de 80. Foi preciso um estudo avançado da química e da física desses compostos. Um dos trabalhos pioneiros foi o proposto por Fujita et al<sup>2</sup>, no qual comprovou-se a presença de um acoplamento ferromagnético em policarbonetos. Kinoshita et al<sup>3</sup> observaram pouco depois o ordenamento ferromagnético em radicais orgânicos com temperatura de bloqueio de 0.6 K. Mais tarde, desenvolveram-se compostos baseados em fulerenos com temperatura de bloqueio de 16 K. Os pilares principais do magnetismo molecular foram construídos nessas duas décadas de pesquisa visando altas temperaturas de bloqueio, porém outras propriedades físicas foram descobertas intensificando cada vez mais o interesse por novos magnetos moleculares.

Uma classe interessante de magnetos moleculares, o  $Mn_{12}$ , surgiu em 1993 através de um artigo publicado por R. Sessoli et al<sup>4</sup>. Tal classe é objeto de estudo deste trabalho. Os chamados magnetos moleculares são compostos de íons magnéticos que interagem entre si, formando um centro magnético multimetálico cercado por ligantes orgânicos<sup>5</sup>. Esses ligantes mantêm as moléculas distantes umas das outras de tal maneira que não haja interações magnéticas entre elas, em contraposição a um cristal. Num sólido molecular as propriedades de uma única molécula são inferidas via medidas macroscópicas. O surgimento dos SMMs (*Single-Molecule Magnets*) comprovou experimentalmente fenômenos como o tunelamento quântico macroscópico da magnetização<sup>6</sup>. Assim, o estudo de magnetos moleculares tem sido motivado pela compreensão dos princípios fundamentais que governam seu comportamento magnético. Além disso, são sistemas candidatos em aplicações como spintrônica<sup>7</sup>, computação quântica<sup>8</sup> ou armazenamento de informação<sup>9</sup>.

O principal objetivo desse trabalho consiste em um novo estudo do tunelamento da magnetização no magneto molecular de  $Mn_{12}$ , embasado em uma ampliação do modelo de Preisach e introduzindo novos operadores que levam em conta a possibilidade de tunelamento quântico incluindo a temperatura. Implementaremos esse novo modelo em um código de simulação que seja capaz de simular curvas de histerese e curvas de relaxação magnética sem utilizar cálculos demorados via solução de hamiltonianas de spin. Para finalizar, iremos comparar esses resultados simulados com os resultados experimentais obtidos no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas – LMBT e interpretaremos os resultados.

Dividimos essa tese em cinco capítulos:

- No primeiro capítulo estudamos a base teórica que utilizaremos: superparamagnetismo clássico e o modelo de Preisach.
- ✤ No segundo capítulo descrevemos o superparamagneto quântico: as propriedades do magneto molecular  $Mn_{12}$ , e o tunelamento da magnetização presente nesse composto.
- ↓ No terceiro capítulo discutimos uma nova abordagem na análise do comportamento magnético em compostos de  $Mn_{12}$ . Incorporamos histerons não convencionais ao modelo clássico de Preisach. Tendo em vista esses histerons não convencionais, apresentaremos um protocolo experimental que, através de um programa de simulação reproduz curvas de histerese e relaxação magnética incluindo a dependência com a temperatura e a separação das contribuições quânticas e térmicas da magnetização.

- Finalmente, no quarto capítulo, apresentamos os resultados comparandoos com as medidas experimentais. Faremos uma análise e interpretação dos resultados obtidos.
- ➡ No quinto capítulo vamos propor nossas perspectivas para o futuro.

No apêndice apresentamos maiores informações sobre os protocolos de medida e equipamentos experimentais usados neste trabalho.

#### "Buscas en Roma a Roma ¡oh, peregrino!, y en Roma misma a Roma no la hallas"

Francisco de Quevedo

# Capítulo 1

## Superparamagnetismo e Modelo de Preisach

Um monodomínio magnético pode ser representado por um momento magnético "gigante" sendo este a soma de todos os momentos magnéticos do material<sup>1</sup>. Esse momento magnético "gigante", no caso mais simples, pode ser direcionado devido a uma energia de anisotropia do material, que leva a uma barreira de energia e consequentemente a mínimos de energia que o momento magnético pode ocupar. Nesse sistema a temperatura pode atuar como uma perturbação sendo a energia térmica da ordem de  $k_{\rm B}T$ , em que  $k_{\rm B}$  é a constante de Boltzmann e *T* a temperatura. Se a ordem de  $k_{\rm B}T$  for muito pequena comparada com a barreira de energia devido a anisotropia, temos o regime chamado bloqueado em que há o aparecimento da histerese abaixo de uma temperatura característica chamada temperatura de bloqueio,  $T_{\rm B}$ . Acima de  $T_{\rm B}$  desaparece a histerese e dizemos que o material se encontra no regime superparamagnético. Nesse capítulo vou apresentar a teoria desse comportamento chamado de superparamagnetismo e o modelo de Preisach, que surgiu em 1935, para descrever o fenômeno da histerese.

## 1.1 Superparamagnetismo

Bean e Livingston, em 1952, baseados no formalismo clássico matemático dos materiais paramagnéticos foram os primeiros a descrever as principais características dos sistemas superparamagnéticos. A primeira suposição dessa teoria é que estamos tratando de partículas ou moléculas da ordem de poucos nanômetros e que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se orientam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude:

$$\mu = \mu_{at} N$$
, (1.1)

onde  $\mu_{at}$  é o momento magnético atômico e *N* é o número de átomos magnéticos na partícula, como podemos ver na figura 1.1.



Figura 1.1: Desenho de uma nanopartícula de 3 nm com seus momentos magnéticos atômicos representados por um momento magnético gigante  $\mu$ .

No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial. A anisotropia é uma característica importante para o estudo de materiais magnéticos. Neles a magnetização pode apresentar uma direção preferencial, chamada de direção fácil de magnetização ou eixo de anisotropia. Ela é descrita pela dependência da energia interna com a direção da magnetização espontânea, definindo direções de fácil e difícil de magnetização do material. Quando não existe campo magnético aplicado, a energia magneto-cristalina impõe uma restrição para a direção da magnetização de um cristal e é ela a que está presente. Sendo assim, se o material possui uma direção fácil (quando paralela) de magnetização, a direção da magnetização total do sistema é energeticamente favorável a esse eixo. Fora do eixo de anisotropia é preciso fornecer certa quantidade de energia para que o material seja magnetizado nessa direção. A diferença de energia entre os eixos fácil e difícil é devido a duas interações: acoplamento spin-orbita e dipolar.

Como havíamos comentado, nesse trabalho, consideramos um sistema monodomínio de moléculas de  $Mn_{12}$ , pois as moléculas estão muito distantes umas das outras não interagindo. Sendo assim, podemos escrever sua energia de anisotropia da seguinte forma:

$$E = U_{cl} sen^2 \theta,$$
 (1.2)

onde  $U_{cl} = KV$ , *K* é a constante de anisotropia, *V* é o volume da partícula e  $\theta$  é o ângulo entre magnetização e eixo de anisotropia uniaxial.

Da expressão 1.2 constatamos que a energia tem dois mínimos estáveis, em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  (figura 1.2). Uma vez atingido um desses valores de mínimo, a direção do momento magnético não irá variar a não ser que alguma perturbação supere a barreira de energia *KV* e o momento magnético passe de um mínimo para o outro. A agitação térmica é um exemplo de perturbação que pode fazer com que isso aconteça. Com a temperatura à agitação térmica  $k_{\rm B}T$  aumenta. Dessa forma, podemos considerar três regimes no superparamagnetismo representados com as setas da figura 1.2.



Figura 1.2: a) Momento magnético  $\mu$  com anisotropia uniaxial fazendo um ângulo  $\theta$  com seu eixo de fácil magnetização z. b) Barreira de energia com dois mínimos estáveis em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . As setas simbolizam a variação da energia térmica  $k_{\rm B}T$  em relação à barreira de energia.

Quando  $k_{\rm B}T >> KV$  o momento magnético pode ser considerado livre para flutuar, pois sua energia térmica é maior que a barreira de energia (seta vermelha). Se reduzirmos a temperatura, a anisotropia passa a ter influência na dinâmica até que  $k_{\rm B}T$  é da ordem de *KV*, no qual o momento magnético flutua entre dois estados de energia mínima com um tempo de relaxação característico (seta verde). Nesse regime aparece uma temperatura característica que recebe o nome de temperatura de bloqueio  $T_{\rm B}$ , que iremos definir no final dessa seção. Enfim, quando  $k_{\rm B}T << KV$ , a o momento magnético se encontra no estado bloqueado, ou seja, ele está "congelado" em um dos mínimos de energia (seta azul) sem energia suficiente para saltar a barreira. Toda analise que fizemos até agora foi sem campo aplicado. Quando aplicamos um campo magnético externo H devemos levar em conta a contribuição do termo Zeeman que leva a uma barreira de energia assimétrica. Assim, um dos mínimos será agora mais favorável energicamente que o outro, fazendo  $U_{cl}$  menor. A energia será:

$$E = U_{cl} sen^2 \theta - \mu H, \quad (1.3)$$

onde

$$U_{cl} = KV \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2, \quad (1.4)$$

sendo  $H_{\rm K}$  o campo de anisotropia que segundo o modelo Stoner-Wolfarth<sup>10</sup>é:

$$H_{K} = \frac{2KV}{\mu}.$$
 (1.5)

O tempo de relaxação  $\tau$  está relacionado com o tempo que o momento magnético leva para sair de um mínimo de energia e chegar a outro mínimo. Ele varia com o volume da amostra e temperatura de medida, de acordo com a lei de Arrhenius<sup>11</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (1.6)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo característico de cada tentativa de reversão do momento magnético. Ele pode ser determinado experimentalmente<sup>12</sup>.

Na prática, quando fazemos uma medida experimental de sistemas que podem apresentar comportamento magnético temos que levar em conta o tempo de realização dessa medida ( $t_m$ ). Se o tempo de relaxação  $\tau$  for menor que  $t_m$ , dizemos que o sistema tem tempo de alcançar o equilíbrio durante a medida e encontra-se no regime superparamagnético, consequentemente, não é observada histerese. Caso contrário, se  $\tau$  for maior que  $t_m$  o sistema não tem tempo para alcançar o estado de equilíbrio e encontra-se num regime bloqueado em que é observado o ciclo de histerese.



Figura 1.3: Diagrama de comparação entre tempo de medida e tempo relaxação τ.

Para um determinado tempo de medida  $t_m$ , a temperatura que separa esses dois regimes é denominada temperatura de bloqueio,  $T_B$ , que depende do tempo característico da medida de acordo com a equação 1.6. Reescrevendo essa equação:

$$T_{B} = \frac{U_{cl}}{k_{B} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{0}}\right)}, \quad (1.7)$$

se consideramos, como na literatura  $\tau$  igual ao tempo de medida do equipamento experimental t<sub>m</sub>=100 s e  $\tau_0 = 10^{-9}$  s, a temperatura de bloqueio  $T_{\rm B}$  é dada por:

$$T_B \approx \frac{U_{cl}}{25k_B}.$$
 (1.8)

Observa-se que a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional à altura da barreira.

Como consequência dessa dinâmica, quando um sistema magnético é retirado de seu estado de equilíbrio termodinâmico, deve-se aguardar um intervalo de tempo  $\Delta t$  característico de cada sistema até que um novo ponto de equilíbrio seja atingido<sup>13</sup>. Se o tempo da medida for da ordem de  $\Delta t$  é possível ver a evolução temporal da magnetização durante o experimento. Néel<sup>14</sup> mostrou que existe um processo de decaimento que a magnetização sofre para voltar na sua antiga situação de equilíbrio e que esse processo é caracterizado por um tempo  $\tau$ . Sem campo magnético aplicado a magnetização varia com o tempo de acordo com:

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \ (1.9)$$

onde  $M_0$  é a magnetização inicial. Observe que para tempos de relaxação grandes M(t) = 0, i. e., o sistema se encontra no equilíbrio.

Usualmente, para investigar a dinâmica da magnetização é interessante aplicar um campo magnético. Quando aplicamos um campo magnético à expressão 1.9 muda para:

$$M(t) = (M_s - M_{eq}) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + M_{eq}, \qquad (1.10)$$

onde  $M_{\rm S}$  é a magnetização de satuuração do sistema e  $M_{\rm eq}$  é a magnetização de equilíbrio.

Um experimento típico é aplicar um campo de saturação e garantir que todos os momentos estão alinhados com o campo, para depois aplicar outro campo, geralmente no sentido oposto, e observarmos a relaxação do sistema. Nesse trabalho aplicamos um campo de saturação de 4 T. Já para obter a magnetização de equilíbrio  $M_{eq}$  é preciso que o sistema relaxe por um determinado tempo de modo que ao final observamos uma reta de magnetização constante.

## 1.2 Modelo de Preisach

Com o intuito de descrever o ciclo de histerese, Preisach apresentou um modelo em 1935, em principio para materiais ferromagnéticos, usando princípios fenomenológicos com uma análise intrinsecamente não-linear e estatístico <sup>15,16,17</sup>. Nesse modelo a histerese magnética é descrita através de operadores biestáveis (ciclos de histerese elementares) que são chamados histerons. Eles são semelhantes a uma curva de histerese com uma forma sempre quadrada e unitária com  $M_s = \pm 1$ .

Os histerons não necessariamente têm significado físico. No entanto, para explicar fisicamente o fenômeno histeréstico, o histeron pode ser associado a cada processo de magnetização elementar de um sistema magnético. Por exemplo, num sistema de nanopartículas, o comportamento magnético de cada uma delas pode-se associar a um histeron com as mesmas características magnéticas. De maneira geral, o histeron, fisicamente, pode representar a unidade elementar de um sistema magnético,

que apresenta um processo local irreversível do fenômeno de histerese total. Na figura 1.4 podemos ver uma representação de um histeron clássico.



Figura 1.4: a) Representação de um histeron magnético. Os parâmetros  $H_c$  e  $H_u$  são, respectivamente, o campo de coercitivo e o campo bias. Vemos a forma quadrada e unitária do histeron.

Os parâmetros fenomenológicos  $H_c$ , largura do histeron, e  $H_u$ , deslocamento em relação a origem, podem ser associados as características de cada partícula, como volume, momento magnético de saturação, anisotropias, interações, etc. Dada uma curva de histerese típica podemos descrevê-la como soma de vários histerons irreversíveis locais. Concretamente, essa curva de histerese é representada como uma média ponderada de histerons (figura 1.5).



Figura 1.5: a) Curva típica de histerese. Se olharmos a curva de histerese ampliada vemos que ela é formada por operadores biestáveis (histerons) que representam um processo irreversível local.

Segundo o modelo, o comportamento magnético macroscópico do material é dado pela sua "história magnética" ponderada, i. e. por sua uma distribuição característica do sistema. Há métodos que utilizam essa distribuição para estudar características do sistema, um exemplo é o método (First-Order Reversal Curve) *FORC*<sup>18</sup>, que usa o algoritmo de Preisach-Krasnoselskii<sup>19</sup> da histerese:

$$M(H,t) = M_{s} \int_{-H_{max}}^{H_{max}} \int_{H_{c}}^{H_{u}} P(H_{c},H_{u}) \Gamma_{H_{c},H_{u}}^{\wedge} H(t) dH_{u} dH_{c}, \quad (1.11)$$

onde  $\Gamma_{H_c,H_u}^{\wedge} H(t) = \pm 1$  dependendo de como o campo H(t) ultrapassou os valores críticos  $H_c$  e  $H_u$ .

Dessa maneira o comportamento magnético macroscópico do material é dado por sua "historia magnética"  $\Gamma_{H_c,H_u}^{\wedge} H(t)$  ponderada por sua distribuição  $P(H_c,H_u)$ . Podemos demonstrar a partir de considerações feitas sobre a representação geométrica do modelo de Preisach que a distribuição  $P(H_c,H_u)$  é dada por:

$$P(H_c, H_u) = -\frac{1}{2} \frac{\partial M^2(H_u, H_c)}{\partial H_u \partial H_c}, \quad (1.12)$$

Essa distribuição nos permite recuperar o ciclo de histerese inicial a partir da sua representação. Um exemplo é o mapa *FORC* da figura 1.6 nele as cores representam diferentes distribuições estatísticas dos histerons no sistema.



Figura 1.6: Representação tridimensional de uma curva *FORC*. As cores representam as diferentes distribuições estatísticas dos histerons.

"Se as coisas são inatingíveis... ora! Não é motivo para não querê-las. Que tristes os caminhos se não fora a mágica presença das estrelas!"

Mário Quintana

# Capítulo 2 Magneto molecular Mn<sub>12</sub>: Superparamagneto quântico

O magnetismo é um fenômeno intrinsecamente quântico. Resulta bastante curioso que o conceito do efeito túnel não fosse levando em conta nem se quer de um ponto de vista teórico até a década de 80. Um possível motivo é que para descrever, por exemplo, um ciclo de histerese de um imã, i.e. a resposta de M a um campo magnético externo aplicado, podemos utilizar modelos clássicos. Nesse capítulo vamos descrever um magneto molecular que apresenta dentro de um panorama clássico um ciclo de histerese bastante particular devido a efeitos quânticos como a inversão da magnetização por efeito túnel.

## 2.1 Estrutura molecular do acetato de Mn<sub>12</sub>

Nesse trabalho estudamos o magneto molecular de acetato de  $Mn_{12}$  que foi sintetizado em 1980 por T. Lis<sup>20</sup>, cuja fórmula molecular é dada por: [ $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ ]'2CH<sub>3</sub>COOH'4H<sub>2</sub>O e sua massa molar é de 2060 g/mol.

A molécula é composta por 12 íons de manganês: 4 íons de  $Mn^{4+}$  desenhando um tetraedro interno em estrutura de cubano e 8 íons de  $Mn^{3+}$  formando um anel ao redor dos  $Mn^{4+}$ . Cada um dos  $Mn^{3+}$  está em um entorno de coordenação octaédrico (figura 2.1).



Figura 2.1: Estrutura molecular do  $Mn_{12}$ . Os círculos verdes e azuis correspondem, respectivamente, aos íons de  $Mn^{4+}$  dispostos em uma estrutura cubo e  $Mn^{3+}$  localizados em um estrutura octaédrica com os oxigênios nos vértices do octaedro. Os círculos vermelhos e cinzas correspondem, respectivamente, aos átomos de oxigênio e carbono. As setas simbolizam a orientação dos spins.

Segundo a distribuição eletrônica e as regras de Hund, três elétrons com seus spins alinhados levam a um valor de spin S=3/2 para íons de  $Mn^{4+}$ , e quatro elétrons para íons  $Mn^{3+}$  resultam num valor de S=2. Essa molécula se classifica como ferrimagnética devido a um acoplamento anti-ferromagnético de super-troca não compensado, que resulta em um spin total diferente de zero. Os spins dos íons de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  apontam em sentidos opostos e pode-se calcular o spin total de forma simples como  $S=8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$ .

## 2.2 Estrutura do cristal de acetato de Mn<sub>12.</sub>

O cristal de  $Mn_{12}$  apresenta uma orientação bem definida com moléculas idênticas em estrutura e massa molar. A menor distância centro-centro é de 12,39 Å como podemos ver na figura 2.2. O que dá lugar a um sólido molecular ordenado por interações fracas de tipo Van der Walls. Isto nos permite estudar a molécula de  $Mn_{12}$  a partir de medidas macroscópicas de um "cristal".



Figura 2.2: Vista do arranjo cristalográfico da molécula desde o eixo c. O mínimo distanciamento centrocentro é de 12.4 Å. Observa-se quatro planos de simetria.

O cristal apresenta 4 moléculas de água e 2 de ácido acético que ocupam sítios de cristalização. Cristaliza-se em um sistema tetragonal  $a=b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$  e apresenta simetria S<sub>4</sub>, ou seja, quatro planos de simetria. As faces do cristal desenham um paralelepípedo cujo eixo maior coincide com o eixo cristalográfico c. Sendo que seu eixo fácil magnético z está na mesma orientação do eixo cristalográfico c tetragonal. Isso faz que o cristal seja facilmente orientável. Na figura 2.3 podemos ver as faces do cristal. As dimensões da célula unitária do cristal de Mn<sub>12</sub> são: a=b=1.7319 nm e c=1.2388 nm.



Figura 2.3: Faces macroscópicas do cristal. O eixo fácil z corresponde com o eixo maior do paralelepípedo.
#### 2.3 Anisotropia magneto-cristalina.

A energia de anisotropia que se manifesta no  $Mn_{12}$  é do tipo magneto-cristalina. Surge da interação do momento angular com o campo cristalino. Devido à interação spin-órbita, os spins tendem a se alinhar ao longo de determinados eixos cristalográficos, sendo estas as direções no espaço que um material magnético é facilmente magnetizado. No caso do  $Mn_{12}$  a origem da anisotropia é a distorção de Jahn-Teller. Essa distorção é imposta pelo entorno cristalino octaédrico onde estão localizados os  $Mn^{3+}$ . Esse entorno cristalino leva a uma deformação geométrica na estrutura octaédrica dos  $Mn^{3+}$ . Os octaedros alargam-se de tal maneira que o eixo maior do octaedro esta alinhado com o eixo molecular e com o eixo *c* cristalográfico levando a uma anisotropia uniaxial.

A anisotropia implica a um duplo poço de potencial com uma barreira de energia da ordem de 70 K. Uma vez que temos uma barreira de energia e um sistema monodomínio, notamos que o  $Mn_{12}$  comporta-se como um superparamagneto clássico com uma temperatura de bloqueio específica como, por exemplo, uma nanopartícula de Co. Para encontrar essa temperatura de bloqueio realizamos uma medida experimental seguindo o protoloco de medida ZFC-FC(apêndice A1) no magnetrômetro SQUID (apêndice A2). Na figura 2.4 encontramos essa temperatura de bloqueio  $T_B$  =3.2 K.



Figura 2.4: Curva ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe. Vemos que as duas curvas encontram-se em T=3.2 K. Acima da temperatura de bloqueio não vemos histerese (lado direito da figura) estamos no regime superparamagnético. Porém, abaixo da temperatura de bloqueio vemos um ciclo de histerese particular com "steps" que representam saltos quânticos, como podemos ver no lado esquerdo.

A molécula de  $Mn_{12}$  impulsionou a pesquisa científica, pois sugeriu a possibilidade de armazenamento de informação em uma única molécula, exatamente por ser uma molécula que apresenta um spin "gigante" e estar no regime superparamagnético com uma temperatura de bloqueio de aproximadamente 3.2 K. Entretanto, observamos que na região bloqueada a curva de histerese é particular. Temos "steps" que são atribuídos pela passagem do momento magnético do outro lado da barreira por efeito túnel. A seguir será explicado com mais detalhes está propriedade do  $Mn_{12}$ .

#### 2.4 Tunelamento da magnetização.

Em 1980, Leggett e Caldeira<sup>21</sup> apontaram que o fenômeno do tunelamento quântico da magnetização seria provavelmente a mais promissora indicação de efeitos quânticos macroscópicos<sup>22</sup>. O grande marco do magnetismo molecular foi à descoberta posterior de que a magnetização de alguns agregados pode não só relaxar através de ativação térmica, mas também tunelando quanticamente através da barreira de energia. Resultado disso é que as curvas de histerese apresentam saltos na magnetização característicos desses efeitos quânticos.

Para descrever este sistema magnético nos moldes da mecânica quântica precisamos primeiramente encontrar sua hamiltoniana de spin, que classicamente corresponderia à energia do sistema. Consideremos por simplicidade uma hamiltoniana que tenha dois termos:

$$H = H_1 + H_2$$
, (2.1)

onde

$$H_1 = -DS_z^2 - g\mu_B S_z h_z$$
, (2.2)

*D* é o parâmetro de anisotropia uniaxial e *g* é a razão giromagnética. Os parâmetros com as respectivas formulações clássica e quântica se relacionam entre si mediante as expressões  $U_{cl} = DS^2$  e  $\mu = g\mu_B S$  que descrevem o efeito da anisotropia e do campo aplicado  $h_z$  sobre a energia, respectivamente.

Um dos aspectos mais importantes que introduz a descrição quântica é o caráter discreto dos níveis de energia. No caso do um spin, esse caráter vem da quantização do

momento angular. A projeção  $S_z / \hbar$  do spin sobre o eixo de anisotropia admite autovalores de m = + S, +(S-1), ..., -S, -(S-1) como mostra a figura 2.5. O doblete fundamental  $m = \pm S$  esta separado do primeiro doblete excitado  $m = \pm(S-1)$  por uma energia finita  $\Omega_0 = (2S-1)D$ . Esta quantidade representa o grau de "discretização" do espectro do níveis<sup>23</sup>.



Figura 2.5: Esquerda: Discretização do spin em relação ao eixo z de anisotropia uniaxial de acordo com a hamiltoniana 2.2. Direita: Diagrama de energia em função do valor de *m* (valores discretos de energia representados pelos círculos).  $\Omega_0$  é o desdobramento máximo dos níveis próximos.

Os autoestados dessa hamiltoniana  $H_I$  a campo nulo são representados por  $|m\rangle$ , com *m* sendo o número quântico e autoestado simultâneo de  $H_I$  e da componente *z* do spin total *S*. Dito de outra forma,  $S_Z$  comuta com  $H_I$  dando como resultado dobletes  $|\pm m\rangle$  estacionários e exatamente degenerados. Os 2*S*+1 estados de *m* corresponde ao nível de energia que podemos ver esquematizado a direita<sup>24</sup> da figura 2.5. Os autovalores correspondentes a  $H_I$  são dados por  $E_m = -Dm^2 - g\mu_B H_z m$  que representam a energia dos níveis<sup>25,26</sup>.

Assim, para explicar o tunelamento quântico precisamos de uma parte na hamiltoniana (termo  $H_2$ ) que não comute com  $S_z$ . Esse termo, dependente de  $h_x$ , representa uma componente transversal do campo que é perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

$$H_2 = -g\mu_B S_x h_x.$$
 (2.3)

Outros autores acrescentam na hamiltoniana  $H_2$  termos de anisotropia de segunda ordem (devido à desordem na estrutura do  $Mn_{12}$  causada pela cristalização do ácido acético) ou

quarta ordem (devido à simetria tetragonal do cristal de  $Mn_{12}$ ) que ajudariam a explicar o tunelamento quântico da magnetização sem a presença do campo  $h_x$ , como ocorre experimentalmente<sup>27</sup>.

Uma vez que temos os níveis de energia, vemos que possibilidades tem o spin para cruzar a barreira de anisotropia (figura 2.6). Supomos uma coleção de momentos magnéticos no nível de mais baixa energia  $m=\pm S$ . Conforme aumentamos a temperatura temos uma população para os diferentes níveis de m dado pela distribuição de Boltzmann que é proporcional a  $\exp(-E_m/k_BT)$ . Assim, o tunelamento pode ocorrer em níveis altos de energia ( $m_{Th}$ ), chegando até eles por ativação térmica e então tunelando. Esse processo é conhecido como tunelamento quântico termicamente ativado. Há outras formas também para que o spin inverta seu sentido, uma delas seria o tunelamento puro, pelo estado fundamental, e a inversão clássica passando por acima da barreira.



Figura 2.6: Processo de reversão do momento magnético sem campo magnético aplicado. No tunelamento quântico termicamente ativado o momento sai do nível fundamental 1, por ativação térmica é levado em níveis mais altos de energia ( $m_{Th}$ ). O momento pode tunelar em 2 para o outro nível 3 e em seguida cair para o nível fundamental 4. No caso em que a barreira é vencida somente por ativação térmica, o momento sai do nível fundamental 1 sobre por ativação térmica até níveis mais altos de energia 5 e salta para o outro lado da barreira 6, sendo  $\tau_0=10^{-8}$  s o tempo associado a caída do momento para o estado fundamental. A inversão do spin por tunelamento puro seria do estado 1 para 6.

Quando aplicamos um campo magnético quebramos a simetria da barreira de energia, ou seja, criamos um deslocamento nos níveis. Esse deslocamento da barreira de energia dessintoniza os estados e faz impossível que ocorra o tunelamento, mas para certos campos ocorre que os estados voltam a sintonizar e o efeito túnel se torna possível, i.e., E(m)=E(-m+n), onde *n* é o n-ésimo nível acima (ou abaixo) do nível -m. Podemos saber quais são os valores de campo  $H_{m,-m+n}$  em que ocorre cruzamento de níveis através da condição de ressonância<sup>28</sup>.

$$H_{m,-m+n} = -n \left(\frac{D}{g\mu_B}\right), \ (2.4)$$

onde n=0,1,2,..,2S+1, D/K<sub>B</sub>~0.6 K<sup>29</sup>. A tabela 1 mostra esses campos de tunelamento.

n	Campos de tunelamento (Oe)								
	H <sub>m,-m+n</sub>								
0	0								
1	4506								
2	9012								
3	13518								
4	18024								
5	22530								
6	27036								
7	31542								
8	36048								

Tabela 1: Campos de tunelamento teóricos calculados segundo a equação 2.4.

## "Un idolo è quella persona che porta sorrisi dove la società impone lacrime."

Gaia Ghidelli

### Capítulo 3

#### Ampliação do modelo de Preisach

Tendo em vista que o  $Mn_{12}$  apresenta um comportamento não previsto classicamente, i.e. uma curva de histerese com "escadas", seria possível utilizar o modelo de Preisach para descrever-la? Nesse capítulo e no seguinte pretendo responder a essa pergunta.

## 3.1 Nova abordagem do modelo de Preisach. Operadores não convencionais: q-histerons

Um dos objetivos desse trabalho é interpretar o tunelamento da magnetização no magneto molecular  $Mn_{12}$  via operadores histerons não-convencionais. Essa nova abordagem torna possível extrair informações difíceis de ser obtidas por métodos usuais baseados em diagonalização de matrizes, como a dependência de *T* ou a separação da contribuição térmica e quântica para a magnetização final do sistema. Para isso devemos ampliar os operadores histerons do modelo de Preisach, descrito na seção 2, com novos operadores chamados de quantum histerons (q-histerons) que representam o resultado do tunelamento do spin de um lado a outro da barreira de potencial, ou seja, a ocorrência de um salto quântico. Em breve, utilizaremos as ideias do modelo de Preisach para construir os q-histerons. Entretanto, existem diferenças fundamentais entre eles e os histerons clássicos e devemos fazer algumas considerações antes de apresenta-los<sup>30</sup>.

Como comentamos anteriormente, uma curva de histerese típica pode ser descrita como uma soma de vários histerons irreversíveis locais, e podemos considerá-la como uma média ponderada deles. Assim, temos um número total de histerons clássicos conservados numa curva de histerese. Nesse novo modelo, o número total de qhisterons não é conservado porque ele obedece a uma probabilidade de ser criado. Tudo depende se ocorre, ou não, tunelamento naquele estado que estamos considerando, um evento probabilístico. Para cada transição que o q-histeron pode existir, há uma primeira probabilidade, governada pela teoria da ativação térmica de Arrhenius, para a população dos níveis excitados. Depois teremos outra probabilidade de transição por tunelamento entre dois estados de energia próxima em ambos os lados da barreira, governada pela teoria de Landau-Zenner<sup>6</sup>. A probabilidade de tunelamento  $P_{Tu}$  entre os níveis *m* (de uma lado) e *m*'(do outro lado) da barreira é dada por:

$$P_{Tu} = 1 - \exp\left(\frac{-\pi\Delta^2}{2\hbar g \mu_B (m' - m) dh_z / dt}\right), \quad (3.1)$$

onde  $\Delta$  é o desdobramento da energia por efeito túnel e  $dh_z/dt$  é a taxa de campo aplicada no eixo z ao redor de um campo de tunelamento num experimento de Landau-Zenner.

Em princípio, o cálculo de  $\Delta$  obtem-se através do diagonalização do hamiltoniano da expressão 2.2. Na prática essa tarefa pode resultar bastante complicada quando S >> 1, por isso na década dos anos 80 foram desenvolvidos diversos métodos de pertubativos baseados em aproximações válidas no limite quase clássico como: integral de caminho<sup>31</sup>, regra da cadeia<sup>32</sup> e WKB<sup>33</sup>. O desdobramento de energia por efeito túnel  $\Delta$  pode ser calculado como:

$$\Delta = \frac{2D}{((m'-m-1)!)^2} \sqrt{\frac{(S+m')!(S-m)!}{(S-m')!(S+m)!}} \left(\frac{g\mu_B h_x}{2D}\right)^{|m'-m|}.$$
(3.2)

Em suma, para cada q-histeron que pode existir, teremos associado a ele dois processos probabilísticos de diferentes origens; um processo clássico de ativação térmica seguido de um processo de tunelamento quântico. Obviamente, não excluímos o salto quântico pelo estado fundamental. Diferentemente dos histerons clássicos que tem tamanho unitário, as transições de origem quântica levam os operadores q-histerons ter um tamanho vertical não fixo, pois depende do estado que ocorre o tunelamento. Como consequência, o q-histeron perde sua ciclicidade, pois pode não retornar a seu estado inicial pelo mesmo caminho.

#### 3.11 Os q-histerons "down-up" e "down-down".

Na figura 3.1 vemos um esquema do histeron clássico (a) seguido dos novos qhisterons "down-up" (b) e "down-down" (c).



Figura 3.1: Histerons: (a) clássico (b) q-histeron tipo "down-up" (c) q-histeron tipo "down-down".

O q-histeron "down-up" representa transições quânticas em direções opostas, por exemplo, saímos de um lado esquerdo da barreira de potencial, ocorre o tunelamento (representada pela queda na magnetização) chegamos ao lado direito da barreira, e em seguida, quando o campo magnético se inverte , ocorre outro tunelamento para o lado esquerdo, porém para um nível menor, por isso nesse caso o histeron não é cíclico. O outro tipo de q-histeron, chamado "down-down", consiste em dois saltos unidirecionais separados por um intervalo de campo aplicado varrendo a direção oposta. Isto é, a transição quântica pode não ser oposta e ser ao longo de uma mesma direção, por exemplo, após o tunelamento do lado esquerdo para o lado direito do duplo poço de potencial, um q-histeron pode ser criado por outro tunelamento adicional, outra vez, do lado esquerdo para o lado direito do poço ainda quando temos um campo magnético varrendo a direção oposta.

Vejamos com mais cuidado a que se deve a forma dos nossos novos histerons.

#### A) Histeron "down-up".

A figura 3.2 mostra um exemplo de q-histeron "down-up" em função do caminho que o spin segue durante o processo. O momento sai do estado fundamental 1, passa para um estado excitado por ativação térmica 2, há o tunelamento para 3 e cai para o estado fundamental 4. Quando o campo magnético se inverte, o momento está no estado fundamental 5, vai para o estado excitado por ativação térmica 6, tunela para o

estado 7 e cai para o estado fundamental 8. Seguindo esses passos podemos "desenhar" o q-histeron "down-up".



Figura 3.2: Níveis de energia e "caminho" que segue nosso momento durante o trajeto do q-histeron "down - up".

B) Histeron "down-down".

A figura 3.3 mostra um exemplo de q-histeron "down-down", agora para dois momentos. O momento sai do estado fundamental 1, passa para um estado excitado 2, há o tunelamento 3 e cai para o estado fundamental 4. Com a inversão do campo magnético, outro momento, do mesmo lado da barreira, tem a probabilidade de tunelar. Assim ele parte agora do estado fundamental 1 para o estado excitado 5, por exemplo, tunela para o estado 6 e segue para estado fundamental 7. Seguindo esses passos podemos "desenhar" o q-histeron "down-down".



Figura 3.3: Níveis de energia e "caminho" que segue nosso momento durante o trajeto do q-histeron "down - down".

Tendo em vista os histerons clássicos e os novos q-histerons, foi elaborado um programa de simulação estocástico para calcular a ocorrência de saltos térmicos e quânticos e assim realizar simulações para reproduzir ciclos de histerese e curvas de relaxação magnética do Mn<sub>12</sub>.

### 3.2 Simulação estocástica.

Nesse trabalho utilizamos um modelo probabilístico. Implementamos esse novo modelo em um protocolo de simulação escrito na linguagem de programação MatLab. Na figura 3.4 descreveremos seu núcleo e a seguir detalharemos suas características principais.



Figura 3.4: Fluxograma da simulação

Nessa simulação utilizamos os seguintes parâmetros retirados da literatura<sup>2,3</sup> para que nosso modelo seja o mais próximo da realidade: fator giromagnético g = 1.9, magnéton de Bohr  $\mu_B = 0.466 \ cm^{-1}/T$ , constante de Plank  $\hbar = 5.305 * 10^{-12} cm^{-1} s$ , campo de perturbação (da ordem dos campos dipolares)  $h_x = 0.01$  T, constante de anisotropia  $D = 0.399 \ cm^{-1}$  e taxa de campo de valor arbitrário  $dh_z/dt = 10^{-38} \ T/s$ . Um valor pequeno para a taxa de campo  $dh_z/dt$  garante que todos os níveis possam ter tunelamento.

Iniciamos a simulação com N moléculas idênticas e não interagentes de  $Mn_{12}$ . Tipicamente N=10000. Nosso sistema apresenta 2S+1 estados, ou seja, como S=10 temos 21 estados de energia possíveis. No início, a magnetização de cada molécula é forçada a estar no estado fundamental positivo, i.e., consideramos nosso sistema no menor nível de energia *m*=10. A magnetização total do sistema é calculada quaseestaticamente. Isso é, partimos de um campo de saturação 4 T e a cada passo de campo de 1 Oe calculamos a probabilidade de ativação térmica e de tunelamento para cada molécula.

A probabilidade de ativação térmica  $P_{Th}$  é dada pela probabilidade de cada molécula mudar de seu estado fundamental ( $m = \pm S$ ) para algum nível de energia excitado  $m_{Th}$ . A população de níveis excitados é dada por:

$$P_{Th}(m_{Th}) = \frac{\exp\left(\frac{E(S) - E(m_{Th})}{k_B T}\right)}{\sum_{m_{Th}=0.\pm S} \exp\left(\frac{E(S) - E(m_{Th})}{k_B T}\right)},$$
 (3.3)

Assim, para cada molécula, a ativação térmica ocorre se a probabilidade  $P_{\text{Th}}(m_{\text{Th}})$  é maior que um número aleatório entre 0 e 1 associado a essa molécula. Neste passo do programa, a molécula já poderia passar por acima da barreira termicamente, saltando para o estado fundamental oposto (sem que ocorra tunelamento) se o nível energia resultante é maior ou igual à zero, isto é,  $E(m_{\text{Th}}) \ge 0$ , é dizer se atinge o nível  $m_{Th} = 0$ . A figura 3.5 nos mostra uma representação de um possível salto térmico.



Figura 3.5: Representação dos níveis de energia da molécula. Esquema de um salto termicamente ativado.

Em seguida, calculamos as probabilidades de tunelamento para todas as combinações de m de um lado da barreira e m' do outro lado, quando há cruzamento de níveis. Definimos o cruzamento de níveis como:

$$-\Delta E_{\rm m,m'} = E_{\rm m} - E_{\rm m'}.$$

Então, para que haja tunelamento consideraremos que a diferença entre os níveis de energia de *m* para *m*' deve ser menor ou igual que um valor fixo arbitrário que consideramos  $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Assim:

- Se 
$$\Delta E_{m,m'} > 2\Delta E = 0.2 \text{ cm}^{-1} \rightarrow P_{Tunel} = 0.$$
  
-Se  $\Delta E_{m,m'} < 2\Delta E = 0.2 \text{ cm}^{-1} \rightarrow P_{Tunel} = f(\Delta_{m,m'})$ .

Onde,  $E_m = -Dm^2 - g\mu_B H_z m$  é a energia do nível *m* (análogo para *m*') e  $P_{Tunel} = f(\Delta_{m,m'})$  vem da equação 3.1 da teoria de Landau-Zenner

Após todos esses movimentos, no final da simulação forçamos a magnetização a se encontrar em um dois níveis fundamentais +S ou -S. Vale ressaltar que os saltos quânticos e térmicos acontecem juntos no mesmo espaço de tempo e finalmente, somos capazes de obter a magnetização final de um sistema de *N* moléculas de Mn<sub>12</sub>. Uma possível visão do modelo seria imaginar que estamos desenhando q-histerons quando ocorrem saltos quânticos. Assim, a soma deles dos histerons clássicos (na ocorrência de saltos térmicos) e dos histerons quânticos, nos daria o ciclo de histerese total.

Fazendo algumas modificações no código MatLab que leva em conta o modelo (figura 3.4) conseguimos simular a curva de sua relaxação magnética do  $Mn_{12}$ . Para isso, modificamos o código iniciando com a aplicação campo de saturação de 4 T, em seguida, aplicamos um campo de interesse negativo que pode ser de tunelamento ou não, e observamos a curva de relaxação magnética conforme rodamos o código. Observamos que o tempo que demora para sair de um campo de saturação e chegar a um campo negativo é instantâneo (*t*=0) diferente do que ocorre no caso experimental. Na figura 3.6 podemos ver uma representação de como aplicamos o cámpo no código de simulação.



Figura 3.6: Representação da aplicação do campo magnético no código de simulação. Iniciamos com a aplicação de um campo de saturação de 4 T, em seguida, aplicamos um campo de interesse que pode ser de tunelamento ou não, e observamos a curva de relaxação magnética conforme rodamos o código. Observamos que o tempo em chegar a um campo negativo é instantâneo (t=0) diferente do que ocorre no caso experimental.

## "Temos o destino que merecemos. O nosso destino está de acordo com os nossos méritos."

Albert Einstein

## **Capítulo 4**

#### Resultados e conclusões

Nesse capítulo irei apresentar os resultados obtidos com o modelo estocástico descrito no capítulo anterior comparando-o com medidas experimentais feitas nos laboratórios da Unicamp. Iniciarei descrevendo como foram feitas as medidas experimentais. Em seguida, apresentarei o ciclo de histerese simulado e discutirei suas semelhanças e discrepâncias. Após isso, variamos os parâmetros livres do modelo como o spin *S*, constante de anisotropia D e  $\Delta E$  para analisar a consistência física e extensão do modelo. Finalmente, faremos um estudo da relaxação magnética calculando o valor de  $\tau$ , apresentaremos um possível método de inserção do tempo no modelo, a dependência de  $\tau$  com a temperatura e por fim a separação da magnetização e em suas contribuições quântica e térmica.

#### 4.1 Ciclo de histerese.

A amostra de  $Mn_{12}$  foi sintetizada segundo o procedimento descrito por Lis<sup>20</sup>, pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria G. F. Vaz e Guilherme P. Guedes, do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense em Niterói (RJ). Para realizar as medidas desenvolvemos um porta-amostra uniforme e sem descontinuidade feito de PVC com um canal fundo que serve para colocar a amostra bem direcionada (figura 4.1). Para que não haja sinal magnético interferente prendemos à mostra com uma fita comercial não magnética *KAPTON*.



Figura 4.1: Esquerda: Porta-amostra com 140x6 mm. Direita: Cristal de  $Mn_{12}$  de 2 mm colocado no canal preso por uma fita não magnética.

Utilizando um magnetômetro SQUID Superconducting Quantum Interference Device (apêndice A.2) medimos ciclos de histerese magnética dos cristais de  $Mn_{12}$  nas temperaturas de 2.0 K, 2.25 K, 2.5 K e 2.75 K. Comumente, o tempo de medida para magnetômetros comerciais como o utilizado é tomado como sendo de 100 s. Acima de 3.2 K à molécula de  $Mn_{12}$  está no seu estado superparamagnético e não mais apresenta histerese. Podemos ver os resultados na figura 4.2.



Figura 4.2: Ciclo de histerese do cristal de Mn<sub>12</sub> a várias temperaturas.

Utilizando nosso modelo simulamos ciclos de histerese para o  $Mn_{12}$  que podemos ver na figura 4.3.



Figura 4.3: Ciclo de histerese simulado do  $Mn_{12}$  para várias temperaturas.  $T_B$  é aproximadamente 7 K. Parâmetros:  $\Delta E=0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D=0.4 \text{ cm}^{-1}$  e S=10.

Esse modelo de simulação é simples, mas reproduz adequadamente a fenomenologia, pois introduz os dois ingredientes essenciais do sistema: que são a ativação térmica e a possibilidade do efeito túnel. Vemos que se simula o ciclo de histerese com dependência com a temperatura. Logicamente, existe uma diferença da temperatura de bloqueio devido à falta de dinâmica do código de simulação, isto é, o modelo não tem variação temporal. Além disso, podemos ver que o campo coercitivo desaparece (figura 4.3) a uma temperatura de aproximadamente 7 K. Essa é a  $T_{\rm B}$  para o ciclo simulado. Com esse valor de  $T_{\rm B}$ , exploramos a idéia que o "tempo de medida do programa" é equivalente a uma medida experimental de susceptibilidade AC realizada a uma freqüência de 90 Hz, i. e., com tempo de medida experimental de 1/90 s<sup>34</sup> (apêndice A4).

Para encontrar facilmente os saltos na magnetização fizemos a primeira derivada dos ciclos de histerese. Nos exemplos da figura 4.4 correspondem a duas temperaturas com a mesma razão  $T/T_{\rm B}$  para uma melhor comparação. Uma vez encontrados os saltos podemos construir a tabela 2 e 3 que representam a ocorrência dos saltos ou não para os campos de tunelamento.



Figura 4.4: Primeira diferencial para as curvas de histereses. Esquerda: experimental, T= 2.5 K. Direita: simulada, T= 5.5 K. As setas indicam os campos em que ocorrem saltos quânticos.

Analisando as tabelas 2 (a) e (b) vemos uma clara semelhança entre ambas. Para baixas temperaturas (parte esquerda das tabelas) temos um sistema "congelado", ou seja, sem energia suficiente para ocorrer saltos nos primeiros campos de tunelamento. Assim, só é possível ver saltos nos altos campos de tunelamento. Para campos baixos, a energia térmica não é suficiente para popular os primeiros níveis por onde existe efeito túnel. Porém para temperaturas próximas ao bloqueio (parte direita das tabelas, no caso experimental acima de 2.25 K e no caso simulado acima de 2.5 K) notamos que os saltos ocorrem nos primeiros campos de tunelamento, e para campos de tunelamento mais alto não ocorrem, devido à saturação do sistema. Este comportamento está de acordo com a fenomenologia própria de um sistema com efeito túnel termicamente ativado. Vale notar que na tabela 2 (a) temos pontos de interrogação que se devem a incerteza experimental que nos impede de analisar com segurança, se há ocorrência de saltos.

Saltos experimentais						
	Temp	eratura (I	K)			
n	2	2.75				
0	?	?				
1						
2						
3						
4						
Total =	3	4	3	2		

Tabela 2 (a): As células azuis representam quando há saltos no ciclo de histerese experimental, em cada temperatura para os campos de tunelamento. Os campos de tunelamento se representam por múltiplos de 4506 Oe, segundo a equação 2.4.



Tabela 2 (b): As células azuis representam quando há saltos no ciclo de histerese simulado, em cada temperatura para os campos de tunelamento. Os campos de tunelamento se representam por múltiplos de 4506 Oe, segundo a equação 2.4.

Para explicar mais claramente a dependência da temperatura do tunelamento termicamente ativado, estudaremos como ele ocorre utilizando a figura 4.5. O diagrama corresponde ao exemplo do caso experimental a 2 K longe da temperatura de bloqueio, mas também pode ser extrapolado ao caso teórico.



Figura 4.5: Representação do tunelamento termicamente ativado para um spin (*S*) longe da temperatura de bloqueio.

No estado 1, quando não há campo magnético aplicado, isso é, campo de tunelamento n=0, temos uma barreira de energia simétrica. Como nosso sistema está em um banho térmico, temos uma energia térmica da ordem K<sub>B</sub>T (seta vermelha). Acontece que após popular todos os níveis de energia, (dado pela probabilidade de Boltzmann) a probabilidade de tunelamento é maior nos níveis superiores de energia, pois para esses níveis o desdobramento por efeito túnel é maior ( $\Delta$ ) dado pela teoria de Landau-Zenner. Assim, há tunelamento quando o spin atingir esses níveis excitados (seta verde). Assim a energia térmica não é suficiente para levar o spin a popular o estado em que é possível tunelamento, ou seja o spin no pode atingir a altura H que representa a altura da barreira de energia efetiva e não é observado salto no ciclo. Sendo assim, é preciso aplicar um campo magnético externo para desnivelar os níveis de energia térmica. Nos estados 2 e 3 aplicamos um campo magnético que correspondem aos campos de tunelamento n=1 e n=2. Após desnivelar os níveis, vemos que apenas até chegar ao campo de tunelamento

n=2 o spin tem energia térmica suficiente para tunelar. Por essa razão é que vemos saltos via tunelamento apenas nos campo mais altos. Nessas condições de temperatura, a falta de saltos pelos primeiros campos indica um sistema "congelado".

No caso contrário, ilustrado na figura 4.6. Quando estamos próximos da temperatura de bloqueio, todos os spins tem energia térmica suficiente para alcançar os níveis superiores, incluso para n=0. Assim, todos os spins invertem pelos primeiros campos de tunelamento até que o sistema inverta todos os seus spins. Nessas condições de temperatura, não vemos saltos pelos campos de tunelamento maiores e a ausência de saltos pelos campos superiores o que indica um sistema "saturado".



Figura 4.6: Representação do tunelamento termicamente ativado para um spin (S) perto da temperatura de bloqueio.

#### 4.2 Consistência do modelo: variação de T<sub>B.</sub>

Nessa seção iremos variar os parâmetros do modelo de simulação: spin S, constante de anisotropia D e da janela de tunelamento  $\Delta E$ . Variamos esses parâmetros para ampliar nosso modelo estudando a variação da  $T_{\rm B}$  em diferentes casos. Assim, faremos uma análise de ciclos de histerese para discutir a consistência física do modelo para sua aplicação no estudo de outros magnetos moleculares<sup>5</sup> como, por exemplo, aqueles de manganês que apresentam diferentes valores de spin como o Mn<sub>10</sub> que apresenta *S*=12 ou Mn<sub>4</sub> com *S*=9/2, representada na figura 4.7.



Figura 4.7: Representação da estrutura molecular do  $Mn_{10}$  e  $Mn_4$  com valores de spin S=12 e S=9/2 respectivamente.

Quando variamos unicamente a constante de anisotropia D é como se variássemos os diferentes ligantes do magneto molecular. Experimentalmente se observa diferentes temperaturas de bloqueio para, por exemplo,  $Mn_{12}$  Acetato com  $T_B=3.2$  K e  $Mn_{12}$  Benzoato com  $T_B=1.5$  K. Por fim, analisaremos a variação de  $\Delta E$  em termos dos parâmetros num experimento de Landau-Zenner.

# 4.21 Variação da barreira de energia: *spin S e constante de anisotropia D*.

Começamos a analisar os resultados da simulação através da variação do spin S. Quando diminuímos o spin desse sistema a uma temperatura fixa de 2 K, com D=0.4 cm<sup>-1</sup> e  $\Delta E=0.1$  cm<sup>-1</sup>, o que estamos fazendo é variar a barreira de energia do sistema, pois  $U=DS^2$ . Na figura 4.8 observamos os efeitos dessa diminuição nos ciclos de histerese.



Figura 4.8: Ciclo de histerese simulado do  $Mn_{12}$  com variação de *S*. Parâmetros T = 2 K,  $\Delta E = 0.1$  cm<sup>-1</sup> e D = 0.4 cm<sup>-1</sup>. À direita vemos a variação do campo coercitivo quando variamos o spin *S*. Abaixo vemos a diminuição da barreira de energia e da temperatura de bloqueio conforme variamos *S*.

Vemos que quando diminuímos S o ciclo de histerese desse sistema diminui seu campo coercitivo. Isso acontece porque diminuir S significa tornar a barreira de energia menor. Quanto menor é barreira de energia, menor é temperatura de bloqueio. Ou seja, observamos o deslocamento da temperatura de bloqueio até que para S=4 a histerese desaparece porque, na temperatura de simulação, 2 K, já estamos acima da  $T_{\rm B}$ , no estado superparamagnético.

O segundo parâmetro que variamos foi a constante de anisotropia *D*. Analogamente, permanecemos na temperatura de 2 K,  $\Delta E=0.1$  cm<sup>-1</sup> e *S*=10. Como descrito anteriormente o que estamos fazendo ao variar *D* é variar a barreira de energia do sistema, pois  $U=DS^2$ . Na figura 4.9 observamos os resultados dos ciclos de histereses com a variação de *D*. Basicamente, o que vemos é o mesmo fenômeno anterior.



Figura 4.9: Ciclo de histerese simulado do  $Mn_{12}$  com variação de *D*. Parâmetros T = 2 K,  $\Delta E = 0.1$  cm<sup>-1</sup> e S = 10. Direita: Variação do campo coercitivo com a constante de anisotropia *D*.

Quando diminuímos D o ciclo de histerese também diminui seu campo coercitivo. Isso acontece porque diminuir D significa fazer a barreira de energia menor. Quanto menor é a barreira de energia menor é temperatura de bloqueio. Ou seja, observamos o deslocamento da temperatura de bloqueio até chegar a D = 0.1 cm<sup>-1</sup>, no momento em que a histerese desaparece porque, na temperatura de simulação, 2 K, já estamos acima da  $T_{\rm B}$ , no estado superparamagnético.

Notamos que esse modelo foi construído para estar sempre no regime quântico, i.e., por mais que abaixamos o valor D nunca chegará um momento em que passamos ao regime clássico, ou seja, um contínuo de energia, pois não levamos em conta perturbações do entorno do eixo z que causam um alargamento dos níveis discretos de energia. No capítulo de perspectivas discutiremos melhor esse efeito.

#### 4.22 Variação da janela de tunelamento $\Delta E$

Nessa seção descrevemos os resultados encontrados quando variamos o terceiro parâmetro desse modelo, a janela de tunelamento  $\Delta E$ . Representa uma janela de energia na qual determina os campos em que pode ocorrer, ou não, tunelamento. Em nosso modelo, como veremos, equivale a aumentar o número de varreduras no experimento tipo Landau-Zenner<sup>36</sup>. Esse experimento consiste em permanecer em um campo de tunelamento, por exemplo, n=1, e fazer varreduras em campo ao redor dele. A cada

varredura é calculado a probabilidade de um spin tunelar para o outro lado da barreira de energia. Se aumentarmos o número de varreduras para um mesmo campo de tunelamento essa probabilidade de tunelamento aumenta por igual em cada nível de enregia. A figura 4.10 temos um ciclo de histerese variando a janela  $\Delta E$  de 5 cm<sup>-1</sup> à 0.005 cm<sup>-1</sup>.



Figura 4.10: Ciclo de histerese simulado com variação de  $\Delta E$  para T = 2K.

Na figura 4.11 representa a variação da  $T_{\rm B}$  obtida por representação da histerese em função da *T*. Para um dado valor de  $\Delta E$  a uma dada temperatura, consideramos a temperatura de bloqueio  $T_{\rm B}$  como aquela em que desaparece o ciclo de histerese.



Figura 4.11: Variação da temperatura de bloqueio com energia  $\Delta E$ . A figura interior mostra o ciclo de histere para varias temperaturas com um  $\Delta E=0.7$  cm<sup>-1</sup>. Utilizamos esses ciclos para determinar a temperatura de bloqueio do sistema.

Sabemos que  $\Delta E$  está relacionado com o intervalo de campo em que é possível ocorrer túnel. A figura 4.12 nos mostra um esquema que vamos usar para explicar essa ideia.



Figura 4.12: Esquema do aumento da janela de tunelamento  $\Delta E$  a campo zero.

Como já mencionamos, a cada passo de 1 Oe calculamos o que ocorre com nosso sistema. Podemos distinguir duas situações: 1) Quando aumentamos  $\Delta E$  estamos aumentando o número de passos P em que pode haver tunelamento. Consequentemente, estamos aumentando a probabilidade de tunelamento P<sub>tu</sub> em todos os níveis degenerados em energia (tanto níveis inferiores como superiores). Como os níveis inferiores estão mais populados termicamente devido a P<sub>th</sub> favorecemos mais o tunelamento por esses níveis, já que eles aumentam seu peso na probabilidade global que leva em conta  $P_{th}$  e  $P_{thu}$ . Isso causa uma diminuição na barreira de energia efetiva, e como resposta a isso, observamos uma queda na temperatura de bloqueio e consequentemente no campo coercitivo. 2) O contrário ocorre quando diminuímos  $\Delta E$ . Nesse caso estamos diminuindo P e desfavorecendo a probabilidade de tunelamento por todos os níveis energia. Com isso aumentamos o peso da probabilidade de túnel nos níveis excitados em comparação com os outros. No global, é como se fizéssemos maior a barreira de energia efetiva e consequentemente a temperatura de bloqueio e o campo coercitivo. A idéia anterior também explica o fato de que para  $\Delta E$  alto e baixo vemos uma diminuição do número de "steps" no ciclo de histerese da figura 4.10. Em resumo esse resultado comprova mais uma vez o mecanismo de inversão por tunelamento é termicamente ativado.

Com o estudo dos resultados com a variação dos parâmetros podemos concluir que nosso modelo se adapta adequadamente a múltiplos SMMs com anisotropia uniaxial.

#### 4.3 Relaxação magnética.

Nessa seção apresentaremos medidas experimentais e simuladas de relaxação magnética, discutindo sobre o tempo de relaxação  $\tau$  obtido em ambas. Em seguida, tentaremos introduzir o tempo nesse modelo através de uma comparação entre medidas experimentais e teóricas. Por fim, faremos a análise da separação das contribuições quântica e térmica na relaxação do sistema que nos permite a simulação.

#### 4.31 Medidas de relaxação e cálculo de τ.

Iniciamos essa seção descrevendo as medidas experimentais de relaxação magnética feitas no PPMS, *Physical Property Measurement System* (Para mais informações do principio da medida veja o apêndice A3). No magnetrômetro SQUID a taxa com que o campo muda até chegar ao campo de interesse é muito baixa. Isso faz que não seja possível ver a curva de relaxação real do sistema, pois como demoramos muito para mudar o campo, o sistema já relaxou consideravelmente. No PPMS, a taxa de variação de campo é mais alta, aproximadamente 200 Oe/s, o que permite ver uma maior parte da curva relaxação e possibilita o ajuste e a obtenção do valor de  $\tau$ . Nosso experimento consiste em partir de um campo de saturação de 4 T até um campo negativo que pode ser de tunelamento ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) ou não ( $n = 1.5, 2.5, 3.5 \dots$ ). Nesse campo, a magnetização *M* relaxará com o tempo segundo a equação 1.10.

T = 2.75 K 1,5x10<sup>-9</sup> Campos de tunelamento  $(\mathbf{n}H_1)$ 1,0x10<sup>-9</sup> n = 1.0 n = 1.5 5,0x10<sup>-10</sup> M(emu/mol) H<sub>1</sub>=4506 Oe 0,0 31**S** -5,0x10<sup>-10</sup> -1,0x10<sup>-9</sup> ~10s τ· -1,5x10<sup>-9</sup> 0 2 4 6 8 10 Tempo (mim)

Medida experimental

Figura 4.13: Medidas de relaxação magnética para o campo de tunelamento n=1 e um campo de não tunelamento n=1.5.



Figura 4.14: Curva simulada de relaxação magnética para campos de tunelamento (n= 1 ou n= 2) e não tunelamento (n=1.5 ou n= 2.5).

Na figura 4.13 e 4.14 podemos observar curvas de relaxação, experimental e simulada, respectivamente, para distintos campos. Nota-se que o primeiro ponto da figura 4.13 é um ponto de magnetização extrapolado ao campo de interesse que usamos para facilitar o ajuste. Essa extrapolação é necessária, pois quando estamos realizando a medida experimental existe um tempo que o equipamento leva para sair do campo de saturação e chegar até o campo de interesse. Durante esse tempo ocorre relaxação do sistema, por isso é necessário fazer uma extrapolação para desconsiderar essa relaxação durante esse tempo. Notamos nas figuras que o valor de  $\tau$  é, logicamente, menor nos campos de tunelamento<sup>25</sup> tanto para os dados experimentais quanto para os simulados, reforçando a consistência física do modelo. Explica que os saltos no ciclo de histerese são consequência da mudança na dinâmica do sistema quando estamos próximos a um campo de tunelamento. Quando temos um campo de tunelamento é como se o momento encontra-se um "atalho", fazendo a barreira de energia menor, pois é possível cruzar a barreira antes de alcançar o máximo. Assim, o processo é mais rápido, de acordo com a lei de Arrhenius, e  $\tau$  é, logicamente, menor.

Devido as diferentes temperaturas de bloqueio, entre as medidas experimentais e a simulação, utilizaremos um fator de correção para poder comparar  $\tau$  para diferentes temperaturas. Essa temperatura corrigida é a razão  $T/T_B$ , pois para uma mesma  $T_{corrigida}$  o valor de  $\tau$  é o mesmo para os dois casos. Por exemplo, podemos estimar o valor do  $\tau$  do nosso modelo em segundos igualando com o tempo de relaxação de uma curva experimental a 2.75 K com a simulada a 6 K, ambas com a mesma razão  $T/T_B=0.86$ . Podemos ver os resultados experimentais (tabela 3 a) e simulados (tabela 3 b) depois de feita a conversão do número de rodadas (*N*) para tempo conforme o explicado anteriormente.

Campo	Temperatura corrigida T/T <sub>B</sub>						
nH <sub>1</sub> H <sub>1</sub> = 4506 Oe	0.63	0.70	0.78	0.86			
n =1.0	296	10	26	10			
n = 1.5	561	387	47	31			
n = 2.0	2	2	3.6	3.2			
n = 2.5	1.6	45	0.20	2.4			

Tabela 3 a): Valores de  $\tau$  experimental em segundos para as temperaturas corrigidas. Os campos em vermelho são campos de tunelamento e os campos em azul de não tunelamento.

Campo	Temperatura corrigida T/T <sub>B</sub>							
nH <sub>1</sub> H <sub>1</sub> = 4506 Oe	0.63	0.70	0.78	0.86				
n =1.0	219	78	18	10				
n = 1.5	5901	1586	231	113				
n = 2.0	123	48	12	7				
n = 2.5	1045	323	61	33				

Tabela 3 b): Valores de  $\tau$  teórico em segundos, para as temperaturas corrigidas. Os campos em vermelho são campos de tunelamento e os campos em azul de não tunelamento.

Como podemos ver, nas tabelas,  $\tau$  nos campos de tunelamento (n=1 e n=2) é menor do que nos campos de não tunelamento (n=1.5 e n=2.5) como se comprova experimentalmente para os primeiros campos de tunelamento. A partir do terceiro campo, a variação de  $\tau$  estritamente por salto térmico é mais notável e pode ocorrer que para campos de não tunelamento seja menor que para o campo de tunelamento anterior, devido ao campo que estamos considerando, como se pode ver na figura 4.15.



Figura 4.15: Variação de  $\tau$  com o campo magnético. A linha grossa representa uma medida real, as linhas verticais indicam os campos de tunelamento. A linha fina representa  $\tau$  no caso de saltos estritamente térmicos (extraída da referencia 34).

#### 4.32 Dependência de τ com a temperatura.

Podemos analisar também a dependência de  $\tau$  com a temperatura. Para melhor analisar nossos resultados fizemos um gráfico que relaciona o ln  $\tau$  versus  $T^1$  para os campos de tunelamento de n = 1, 2, 3 e 4. Nosso primeiro passo foi calcular o valor  $\tau$  (com unidade de passos N) de curvas de relaxação para várias temperaturas. Depois usarmos o fator de correlação para encontrar o valor de  $\tau$  em segundo e assim foi possível obter a figura 4.15 nos mostra essa dependência de  $\tau$  com a temperatura. Observamos que é possível fazer um bom ajuste com a lei de Arrhenius.



Figura 4.15: Dependência do tempo de relaxação com a temperatura. Os pontos pretos referem-se ao primeiro campo de tunelamento (n = 1), vermelhos (n = 2), azuis (n = 3) e verdes (n = 4). As linhas são ajustes a uma lei de Arrhenius: ln  $\tau = \ln \tau_0 + (U/k_B) 1/T$  (equação 1.6).

Analisando a figura 4.15 podemos notar que os ajustes se encontram, dentro do erro experimental do ajuste, no mesmo ponto, indicando o mesmo valor de  $\tau_0$ . Qualitativamente, mais uma vez, podemos ver a coerência desse modelo. Ainda observamos que as tangentes das retas são diferentes. Concretamente indicam uma diferença na barreira de energia, por exemplo, o valor U é de 36.5 K no caso do campo de tunelamento n= 1, U= 33,7 para n=2, U= 25,2 para n=3 e U=23.5 K no campo de tunelamento n= 4. Logicamente, esses valores são menores de que o valor a campo zero U = 64 K. Isso se deve, simplesmente, ao desdobramento Zeeman que reduz mais a energia de anisotropia para campos de tunelamentos mais altos. Tendo em vista tudo o que descrevemos até agora, na próxima seção veremos como a magnetização total nessas curvas de relaxação pode ser separada em suas contribuições quântica e térmica.

#### 4.33 Separação das contribuições quântica e clássica de τ.

A novidade mais importante que permite a aplicação do nosso modelo é a separação da curva de relaxação em suas contribuições quântica e térmica, sendo assim possível obter um valor de  $\tau_{tu}$  (para o processo estritamente quântico) e  $\tau_{th}$  (para o processo estritamente térmico). Um grande marco desse resultado, pois não é possível obtê-lo experimentalmente. Na figura 4.16 podemos ver a separação da curva de relaxação em suas contribuições quântica e térmica. Ambas as curvas obedecem a um decaimento exponencial e sua soma resulta na curva de magnetização total do sistema. Vemos que para o campo de tunelamento de n = 2 à temperatura de 6 K, a contribuição quântica é muito maior do que a contribuição térmica (apesar da contribuição térmica estar presente).



Figura 4.16: Separação da curva de relaxação em suas contribuições quântica e térmica: a curva vermelha pontilhada nos mostra a contribuição térmica, enquanto a curva continua azul nos mostra a contribuição quântica, por fim a curva grossa e negra nos mostra a magnetização total.

No caso dos campos de não tunelamento (n = 1.5, 2.5...) não vemos o decaimento quântico, pois ele está proibido para esses valores, já que não estamos dentro da janela de tunelamento imposta por  $\Delta E$ . Assim toda contribuição da

magnetização se deve a contribuição térmica, sendo  $\tau_{total} = \tau_{th} = 113$  s como podemos notar na figura 4.17 para o caso de n=1.5.



Figura 4.17: Separação da curva de relaxação em suas contribuições quântica e térmica para n = 1.5. A curva vermelha nos mostra a contribuição térmica, a curva azul nos mostra a contribuição quântica, por fim a curva preta nos mostra a magnetização total.

Para estender o estudo e analisar melhor a influencia das contribuições quântica e térmica na magnetização, temos calculado os valores de  $\tau_{total}$ ,  $\tau_{térmico}$  e  $\tau_{quântico}$  para diversos campos de tunelamento e temperaturas, como podemos observar na tabela 4.

	Temperatura (K)											
Campo												
$nH_1$ $H_1$ = 4506 Oe	4			4.5		5.5			6.0			
-	Ttotal	Tth	Ttu	Ttotal	Tth	Ttu	Ttotal	τth	Ttu	Ttotal	<b>T</b> th	Ttu
	(s)	<b>(s)</b>	<b>(</b> s <b>)</b>	(s)	<b>(s)</b>	<b>(s)</b>	(s)	<b>(s)</b>	<b>(s)</b>	(s)	<b>(s)</b>	<b>(s)</b>
<i>n</i> = 1	217	294	216	81	62	81	17	463	17	10	119	10
n = 2	125	117	125	46	56	47	12	705	11	7	10	7

Tabela 4: Valores de  $\tau_{total}$ ,  $\tau_{térmico} \in \tau_{quântico}$  para vários campos de tunelamento e temperaturas.

Notamos que conforme aumentamos a temperatura, a diferença entre o  $\tau_{th}$  e  $\tau_q$  se torna mais acentuada. Esse resultado é o oposto do que pensaríamos porque para uma temperatura alta deveríamos ter mais ativação térmica. O que acontece é que nosso modelo prediz tunelamento sendo termicamente ativado e esse resultado nada mais é do que uma comprovação de que ele se faz presente. Para altas temperaturas temos a população dos níveis de mais alta energia, mas em contrapartida temos saltos quânticos ocorrendo majoritariamente nesses níveis, por isso os dois valores de  $\tau_{th}$  e  $\tau_{tu}$  são mais diferentes. Conforme abaixamos a temperatura não povoamos os níveis mais altos de energia e assim não pode haver tunelamento nesses níveis. Dessa forma, há uma competição maior entre a relaxação quântica e térmica, i.e.,  $\tau_{th}$  e  $\tau_{tu}$  são da mesma ordem.

## "O maestro passa, mas a orquestra permanece."

Agenor Rodrigues Neto

## Capítulo 5

### Perspectivas

Tendo em vista os resultados obtidos e conclusões, nesse último capítulo apresentarei nossas perspectivas para o futuro.

4 Introdução do termo de anisotropia de quarta ordem A<sub>4.</sub>

Um fator importante que deveríamos levar em conta são outros termos de anisotropia que se devem a simetria tetragonal do cristal de  $Mn_{12}$ . Acrescentar os termos de anisotropia magnetocristalina, como  $A_4$ , faria que a barreira de energia aumenta-se aproximadamente 10 K, dando-nos uma barreira de energia mais próxima do valor real.

Possibilidade de campos de tunelamento "satélite".

Os campos de tunelamento, ao incluir o termos A<sub>4</sub>, tem uma dependência com *m* dada pela expressão<sup>35</sup>:

$$H_{n,m} = n \frac{D}{g\mu_{\rm B}} \left\{ 1 + \frac{A_4}{D} \left[ m^2 + (m+n)^2 \right] \right\}$$
(5.1)

Assim é possível aparecer campos de tunelamento "satélite". Esses campos de tunelamento "satélite" nada mais são do que picos próximos nos arredores de um mesmo campo de tunelamento. Isso ocorre porque agora há a dependência com *m*. Então em níveis de energia elevados os campos de tunelamento (cruzamentos dos níveis) são mais próximos do que os níveis de energia baixos, como se pode observar no diagrama de Zeeman da figura 5.1. Em nossos resultados experimentais, através da analise dos picos na primeira derivada, vemos esse possível efeito para a temperatura de 2.25 K (seta da figura 5.1). Assim, um passo futuro seria incrementar o modelo para levar em conta a possibilidade de apresentar esses picos.


Figura 5.1: Esquerda: Diagrama de Zeeman. Vemos o cruzamento dos níveis nos campos de tunelamento. Direita: Primeira derivada dM/dH à 2.25 K do cristal de Mn<sub>12</sub> com um possível salto satélite sinalizado pela seta vermelha.

#### $\blacksquare$ Introdução de termos perturbativos no eixo z.

Para que haja tunelamento quântico necessitamos de um termo não diagonal da hamiltoniana que não comute com  $S_z$ . No nosso modelo utilizamos apenas um termo perturbativo  $h_x$ , mas também existem perturbações em z. Para que houvesse uma maior proximidade com as medidas experimentais deveríamos introduzir também esses termos perturbativos, comumente denotados como  $\xi$ . Eles se originam de campos dipolares, hiperfinos, terrestre, etc e bloqueiam a capacidade de haver túnel quando  $\xi > \Delta$ . Isto é, quando a perturbação fosse maior do que o desdobramento por efeito túnel. Por exemplo, experimentalmente, a campo zero, o fato que a medida esta submetida ao campo terrestre já é suficiente para bloquear o tunelamento no estado fundamental. A pequena perturbação imposta pelo campo terrestre é suficiente para fazer com que não haja a sintonização do nível fundamental<sup>29</sup>. Essa é a razão experimental que não é observado efeito túnel "puro" em medidas de Mn<sub>12</sub>. Como em nosso modelo é possível efeito túnel "puro", no futuro esse efeito deverá ser implementado.

## Apêndices

#### A1: Curvas ZFC- FC (Zero Field Cooled- Field Cooled)

Para estudar o comportamento magnético de materiais magnéticos é comum realizar medidas de magnetização em função da temperatura segundo o protocolo *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC).

Para obter a curva ZFC inicialmente leva-se o sistema a uma temperatura muito mais alta que a temperatura de bloqueio (por exemplo, 300 K) onde todos os momentos estão aleatoriamente orientados. Em seguida, resfria-se o sistema sem campo aplicado até uma temperatura abaixo da temperatura de bloqueio onde os momentos encontramse bloqueados, ou seja, permanecem aleatoriamente orientados. Aplica-se um pequeno campo e mede-se a magnetização durante o aquecimento. Vemos que devido ao campo magnético aplicado, os momentos vão se alinhando na direção do campo até que atinge um máximo de alinhamento, na temperatura de bloqueio. Depois com o aumento da temperatura (agitação térmica) esses momentos se desordenam novamente, e a magnetização cai. A figura A.1 nos mostra curva teórica ZFC (curva descontínua).



Figura A.1: Curva teórica Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC).

A curva FC (curva contínua) é similar a ZFC diferenciando-se apenas no modo de resfriamento que é feito com um campo aplicado, de forma que os momentos agora se encontram parcialmente orientados. As duas curvas são idênticas na faixa de temperatura em que o sistema se encontra no estado superparamagnético. A única diferença está na parte em que o sistema se encontra no estado bloqueado, já que na FC as partículas estão parcialmente orientadas, contribuindo assim para uma maior magnetização.

# A2: Magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Nesse trabalho utilizamos o magnetômetro *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) formado por um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético de uma amostra para um determinado campo aplicado, sendo sensível a pequenas variações do fluxo magnético da ordem de 10<sup>-9</sup> emu. Esse equipamento têm como principio de medida o efeito Josephson e a quantização de fluxo magnético num circuito fechado.

O *SQUID* não mede diretamente o campo magnético. A amostra começa a ser movida sobre um sistema de bobinas de detecção supercondutoras, gerando uma variação do fluxo magnético e consequentemente uma corrente induzida. Essa corrente induzida é levada para o sensor SQUID através de um indutor que transforma a corrente em um campo magnético (figura A.2). A voltagem de saída do SQUID é calibrada com padrões que através da eletrônica nós dá o valor da magnetização da amostra.



Figura A.2: Esquema representativo do magnetômetro SQUID.

Uma vez que o campo que chega ao indutor varia há um fluxo magnético que é detectado pelo sensor SQUID que o traduz em voltagem. O sensor SQUID consiste em um anel supercondutor com uma (*SQUID* rf, corrente *I* na faixa de radio frequência) ou duas (*SQUID* dc, corrente *I* contínua) junções Josephson. Em que uma união Josephson nada mais é do que dois materiais supercondutores separados por uma fina camada isolante.



Figura A.3: Sensor *SQUID* DC. Ao passar uma corrente *I* através do anel supercondutor, à medida que o fluxo magnético externo aumenta ou diminui, a voltagem na junção irá variar de maneira periódica.

O princípio de medida do SQUID, como já dissemos, é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, mesmo quando polarizada com uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID, sua corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo h/2e, onde h é a constante de Plank e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução.

# A3: Magnetrômetro PPMS (*Physical Properties Measurement System*)

O magnetrômetro PPMS (*Physical Properties Measurement System*) possibilita realizar medidas de magnetização DC e AC, calor específico ou resistividade elétrica em função da temperatura (2 a 330 K) e campo magnético (0 a 9 T). A técnica de medida de magnetização DC funciona baseada na lei de indução eletromagnética que diz que um campo elétrico induzido pode ser gerado por uma variação de campo magnético:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$
 (A.1)

Na figura A.4 podemos ver um desenho esquemático do interior do cilindro principal do PPMS, mostrando as principais partes do sistema de detecção do equipamento.



Figura A.4: Esquema do interior do magnetrômetro PPMS.

No esquema, vemos o interior da região onde fica situada a bobina supercondutora, responsável por gerar o campo magnético externo. A amostra é inserida dentro da região. No caso da amostra de  $Mn_{12}$  utilizamos seu próprio porta-amostra. Em medidas DC a amostra, magnetizada pelo campo gerado pela bobina supercondutora, é submetida a um movimento oscilatório, paralelo ao eixo do cilindro onde ela está contida. O movimento relativo entre a amostra e as bobinas de detecção (localizadas na parte inferior da sonda magnetométrica), gera uma variação no fluxo magnético das mesmas, produzindo uma força eletromotriz induzida. Esse sinal induzido é proporcional ao momento magnético associado à amostra e à velocidade da amostra durante esse movimento. Portanto, sabendo-se a velocidade de movimentação da amostra, juntamente com o sinal induzido, podemos obter a resposta magnética do sistema.

### A4: Susceptibilidade AC

O termo suscetibilidade foi introduzido por William Thomson (Lord Kelvin)<sup>36</sup>, em 1872.

"A suscetibilidade magnética de uma substância isotrópica é definida como a intensidade da magnetização adquirida por uma barra fina e infinita desta substância, quando colocada axialmente em um campo uniforme de força magnética unitária".

A medida da suscetibilidade é feita indutivamente, podendo ser realizada utilizando campos magnéticos alternados (AC). A montagem experimental mais utilizada para estas medidas é formada por um circuito primário com um solenóide que produz um campo alternado excitador sobre a amostra, e um circuito secundário formado pelas bobinas de medida e compensadora. Um magneto externo que forneça um campo DC superposto também pode ser utilizado. As bobinas de medida e compensadora são enroladas em oposição e montadas em série, concentricamente com a bobina excitadora. Desta forma, o sistema é calibrado para que, sem que tenhamos nenhuma amostra no sistema, o sinal induzido no secundário pelo campo alternado seja zero. Isto é feito para eliminar o sinal uniforme produzido pelo campo excitador e também parte do ruído gerado por fontes externas, restando-nos apenas o sinal da amostra. Ao medir-se a voltagem induzida no circuito secundário, seleciona-se apenas o

sinal cuja frequência seja igual ou um múltiplo inteiro da frequência do campo excitador. Assim, qualquer ruído que possua uma frequência diferente daquela utilizada para o campo excitador não interfere na medida do sinal da amostra. Esta seleção em frequência, juntamente com a cuidadosa calibração do circuito secundário, faz com que a suscetibilidade AC seja uma técnica de extrema sensibilidade. Depois de feita a compensação das bobinas, inserimos a amostra no interior da bobina de medida e aplicamos o campo excitador AC da forma:

$$H_{AC} = h_0 \cos(\omega t), \tag{A.2}$$

onde  $h_0$  é a amplitude e  $\omega$  a frequência.

Assim, a magnetização induzida da amostra será do tipo:

$$M = M_0 \cos(\omega t - \phi), \tag{A.3}$$

que podemos reescrever como:

$$M = M_0 \cos\phi \cos\omega t + M_0 \sin\phi \sin\omega t, \qquad (A.4)$$

ou ainda,

$$M = h_0 \chi' \cos \omega t + h_0 \chi'' \operatorname{sen} \omega t,$$
  

$$\chi' = \frac{M_0}{h_0} \cos \phi,$$
(A.5)  

$$\chi'' = \frac{M_0}{h_0} \operatorname{sen} \phi,$$

Se utilizarmos a notação complexa:

$$M = \chi h_0 e^{i\omega t}$$
, onde  $\chi = \chi' + i\chi'' = \chi_0 e^{i\phi}$ . (A.6)

A componente real da suscetibilidade descreve a parte indutiva da magnetização, enquanto que a componente imaginária está associada a processos dissipativos no material<sup>37</sup>. Assim  $\chi$  pode ser utilizado para explorar a dinâmica do sistema de forma análoga da curva ZFC com a vantagem de poder variar o tempo de medida através da frequência,  $\omega=1/t_m$ . Na figura A.5 vemos como varia  $T_B$  no Mn<sub>12</sub> à medida que variamos  $\omega$ . A curva  $\chi$ ' é análoga e escala com a ZFC. A região bloqueada acontece que  $\chi$ " é diferente de zero, pois a medida passa a ter uma componente fora de fase.



Figura A.5: Medida de suscetibilidade em função da temperatura. Parte real: símbolos sólidos. Parte imaginaria: símbolos ocos. Linha descontinua: Lei de Curie.

## **Referências bibliográficas**

<sup>3</sup> M. Kinoshita et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 401 (1991).

<sup>4</sup> R.Sessoli et al. *Nature (London)* **365** 141 (1993).

<sup>5</sup> D.Gatteschi, R.Sessoli e J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. Oxford Univ. Press, New York (2007).

- <sup>6</sup> J. M. Hernandez et al. *Europhys. Lett.* **35** 301 (1996).
- <sup>7</sup> W.Wernsdorfer et al. *Science* **284** 133 (1999).
- <sup>8</sup> Di Vicenzo, *Quantum Computation* 255 (2000).
- <sup>9</sup> M. Johnsson et al. *Phys. Rev. A* **70** 8 (2004).

<sup>10</sup> B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison – Wesley Publishing Co. Reading, Massachusetts (1972).

<sup>11</sup> C.Kittel, *Phys. Rev.* **70** 965 (1946).

<sup>12</sup> J. R. Friedman et al, *Phys Rev. Lett.* **76** 20 (1996).

<sup>13</sup> H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. John Willey & Sons, second edition (1990).

<sup>14</sup> L. Néel, C. R. Acad. Sci. **228** 664 (1949) e Ann. Geophys. **5** 99 (1949).

<sup>15</sup> E. D. Torre, *Physica B*, **343** 1 (2004).

<sup>16</sup> I. D. Mayergoyz, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-22** 603 (1986).

<sup>17</sup> I. D. Mayergoyz, *Mathematical Models of Hysteresis*. Springer-Verlag, Nova York, (1991).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. L. Carlin, *Magneto-chemistry*. Springer-Verlag, Berlin (1986).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> I. Fujita et al. J. Am. Chem. Soc. **112** 4074 (1990).

- <sup>18</sup> C.R.Pike, et al. J. Appl. Phys. 85 6660 (1999).
- <sup>19</sup> C.R.Pike et al. J. Appl. Phys. **93** 6620 (2003).
- <sup>20</sup> T. Lis, Acta Crystallogr. B 36 2042 (1980).
- <sup>21</sup> A. O. Caldeira et al. Ann. Phys. **149** 374 (1983).
- <sup>22</sup> A. J. Leggett, Prog. Theor. Phys. Suppl. 69 80 (1980).
- <sup>23</sup> J. R. Friedman et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 3830 (1996).
- <sup>24</sup> L. Bokacheva et al. *Phys Rev. Lett.* **85** 4803 (2000).
- <sup>25</sup> J. M. Hernandez et al. *Phys. Rev. B* **55** 5858 (1997).
- <sup>26</sup> L. Thomas et al. *Nature* **383** 145 (1996).
- <sup>27</sup> A. W<sup>.</sup>urger. J. Phys. Condens. Matter **10** 10075 (1998).
- <sup>28</sup> D. A. Garanin et al. *Phys. Rev. B* **56** 11102 (1997).
- <sup>29</sup> M. Reis e A. M. Santos, *Magnetismo Molecular*. Coleção CBPF 1º Ed, São Paulo (2011).
- <sup>30</sup> M. A.Novak et al. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 052407 (2013).
- <sup>31</sup> D. A. Garanin., J. Phys.A: Math. Gen. 24 61 (1991).
- <sup>32</sup> F. Luis et al *Phys. Rev. B* **57** 505 (1998).
- <sup>33</sup> J. L. Van Hemmen et al. *Europhys. Lett.* **95** 190401 (2005).
- <sup>34</sup> R. López-Ruiz et al. *Phys. Rev. B* **72** 224433 (2005).
- <sup>35</sup> F. Luis. Revista Real Academia de Ciências de Zaragoza, **65** 35 (2010).

<sup>36</sup> W. Thomson. *Reprint of papers on eletrostatics and magnetism*. Macmillan and Co. (1872).

<sup>37</sup> R.B.Goldfarb, M. Lelental, C.A. Thompson. *Alternating-field susceptometry and magnetic susceptibility of superconductors*. In R.A. Hein, T.L.Francavilla and D.H. Liebenberg, editors, Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems, pag. 49. Plenum Press, (1992).