Fizički odsjek

Prirodoslovno - matematičkog fakulteta

Sveučilišta u Zagrebu

Damir Pajić

Kvantna magnetska histereza kod Mn_{12}-acetata

Diplomski rad

Zagreb , siječanj 1999.

Ovaj rad je izrađen na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno - matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem voditelju doc. dr. Kreši Zadru koji je uložio mnogo truda u svim dijelovima izrade ovog diplomskog rada, od zanimljivog postavljanja problema, preko uvođenja u eksperimentalne postupke i mnogih pouka, pa do plodonosnih rasprava i oblikovanja izrečene građe.

Zahvalan sam i prof. dr. Emilu Babiću, voditelju projekta u sklopu kojeg je rad izrađen, na korisnim raspravama o nekim pojmovima, poukama i prijedlozima glede teksta. Prof. dr. Aleksi Bjelišu također zahvaljujem na komentarima i prijedlozima. Mr. sc. Ivica Kušević često me je upućivao kako se nositi s problemima koje eksperimentalni fizičar susreće nakon provedenih mjerenja, a profesor fizike Marko Šušak uveo me je u postrojenja za niske temperature, za što im ovom prigodom zahvaljujem.

Uzorke su sintetizirali i karakterizirali Tomislav Friščić, dipl. inž. Nenad Judaš i dr. sc. Ernest Meštrović sa Kemijskog odsjeka Prirodoslovno - matematičkog fakulteta, na čemu im ovom prilikom zahvaljujem.

Svojim roditeljima zahvaljujem na stalnoj nesebičnoj potpori tijekom studija. Hvala i svim prijateljima bez kojih ovaj rad ne bi tako izgledao.

Ako postavimo pitanje u čemu se stvarno sastojao veliki podvig Columba kada je otkrio Ameriku, odgovor mora glasiti: to nije bila zamisao da se loptasti oblik Zemlje iskoristi za putovanje u Indiju zapadnim pravcem; tu zamisao razmatrali su i drugi ljudi. Pa ni brižljivo pripremanje ekspedicije, ni stručna oprema brodova, što bi i drugi mogli uraditi. Najteže u tom otkrivačkom putu bila je upravo odluka da se napusti sva dotad poznata zemlja i otplovi na zapad tako daleko da sa postojećim zalihama vraćanje više nije bilo moguće.

Werner Heisenberg
Der Teil und das Ganze

Sadržaj

1 Uvod

Mezoskopsku fiziku kao područje dodira makroskopske i mikroskopske znanstvenici su počeli proučavati tek nedavno. Magnetska istraživanja nanočestica otvorila su mogućnost promatranja kvantnih pojava na makroskopskoj razini.

Kad su čestice usitnjene do nanometarskih dimenzija pokazale mali nedostatak (odsustvo koherentnosti zbog nejednakih veličina i oblika), krenulo se s proučavanjem malih čestica načinjenih polazeći od atoma, to jest velikih molekula. Tako se pogodnim pokazao Mn_{12}-acetat (Mn_{12}-ac), spoj čija su neobična magnetska svojstva uočena tek nedavno, iako je prvi put sintetiziran 1980. Velike molekule koje se pojavljuju kao identične čestice spina 10, pogodne su za uočavanje kvantizacije čak na petlji histereze, koja je posljedica magnetskog uređenja na makroskopskoj razini. Magnetske molekule slažu se u kristal sve u istom smjeru te se promjene projekcije spina događaju istovremeno i pri istim poljima. Kvantno tuneliranje između dvaju stanja projekcije spina događa se na velikom broju molekula koherentno. Posljedica je pojava makroskopskog kvantnog tuneliranja mjerljivog preko ukupnog magnetskog dipolnog momenta uzorka.

Nakon pregleda osnovnih vrsta magnetskih uređenja, i podrijetla magnetizma prije toga, te opisa novog kristala i mjernog uređaja, u radu su dani rezultati mjerenja na Mn_{12}-ac. U raspravu tih rezultata pored spoznaja o strukturi i svojstvima molekule u kristalu, uključena su i nedavna otkrića makroskopskog kvantnog tuneliranja magnetizacije. Radi potpunijeg objašnjenja procesa makroskopskog kvantnog tuneliranja u magnetskim materijalima treba poduzeti još mnoga istraživanja. Prijelaz između mikrosvijeta i makrosvijeta može se spoznavati istraživanjem kvantnomehaničkih pojava na makroskopskoj razini, za što nam priliku pruža i Mn_{12}-ac.

1.1 Novi pogled na prirodu

Krajem prošlog stoljeća činilo se da je fizika dovela do kraja objašnjenja prirodnih pojava oblikovanjem izričaja prirodnih zakona. Čovjek je bio promatrač koji pokušava opaženo objasniti. Uspostavljanjem kvantitativnih relacija među definiranim pojmovima prirodni zakon je postao razotkriven svakom čovjeku koji je htio i mogao zaviriti u izrečene i zapisane spoznaje. Neki su se upuštali u slaganje teorija. Katkada je bilo potrebno ispisati tone papira, a ponekad je razvezana mašta dovela do rješenja i bez kapi prolivena znoja.

Da bi zadržala svoj visoki ugled koji je izgrađivala od Aristotela, preko Newtona, Laplacea, Maxwella i ostalih poznatih i manje poznatih mislioca, fizika je morala objasniti još *'dva mala oblačka koja su se krajem stoljeća pojavila na horizontu'* [1] . Riječ je o relativnosti i Planckovu zakonu zračenja. Pokušavajući objasniti eksperimentalno dobivenu raspodjelu zračenja, Planck je došao do zaključka da su energije zračenja kvantizirane. Osmišljeni su novi eksperimenti i postavljene nove teorijske hipoteze vodeći novoj slici svijeta. Četvrtinom ovog stoljeća sastali su se u Kopenhagenu vrsni fizičari i definirali polazišta moderne kvantne teorije.

Znanstvenici su sada poduzimali ozbiljnije zahvate u mikrosvjetske pojave. Ubrzo su riješene nedoumice oko stabilnog postojanja atoma, u principu svih, a u praksi onog najjednostavnijeg. Izračunavši valnu funkciju definitivno smo mogli znati sve što nas o konkretnom atomu zanima. On se može nalaziti u raznim stanjima, s raznim iznosima različitih fizikalnih veličina. Valna funkcija nam daje gustoću vjerojatnosti i ostavlja mikrosustavu bezbroj mogućnosti: raspodjelu, a ne točne vrijednosti fizikalne veličine. Još k tome, ona ne opisuje ni prijelaze iz stanja u stanje. Netko bi mogao smatrati takvu teoriju beskorisnom i uporno zahtijevati mogućnost potpunog proricanja događaja, pa čak i ponašanja čovjeka. Pokazuje se da je princip takav da to nije moguće. Na pitanje o uzroku te nemogućnosti možemo samo odgovoriti: 'Jednostavno, priroda je takva, ne želi nam se drugačije otkriti.'

Postoje parovi veličina kod kojih znanje jedne potiskuje znanje druge, primjerice položaj i brzina, valnost i čestičnost, jasnoća i istinitost, prema Bohru. Valna svojstva elektrona dolaze do izražaja pri interferenciji snopa koji prolazi kroz dvije rupice. Ako smo na bilo koji način samo i u mogućnosti saznati kroz koju rupicu je elektron prošao, interferencija se gubi (za interferenciju elektron prolazi kroz obje rupe istovremeno). Možemo konstruirati kvantni brisač koji nakon dodjeljivanja elektronu oznake rupe kroz koju je prošao, tu oznaku briše. Interferencija se tada ponovno pojavljuje [2]. Kvanton (kvantni objekt) je istovremeno i val i čestica i moguće je odrediti udio valnosti i čestičnosti. Dade se uspostaviti analogija između postavljanja oznaka pri prolasku kroz rupice i polarizacije svjetlosti. Ako su valovi polarizirani međusobno okomito, između njih nema interferencije. Dodavanjem drugog polarizatora moguće ju je povratiti.

Kvantna mehanika ne opisuje objekte kakvi oni jesu sami za sebe, već opisuje naše međudjelovanje s njima. I promatrač je uključen u proces.

Pojave na makroskopskoj razini dadu se dobro opisati unutar klasične fizike. Prema principu korespondencije kvantna teorija također opisuje te pojave točno. Može se izračunati vrijednost makroskopske veličine polazeći od mikroskopskih stanja. Postupak je vrlo složen, pa se obično i ne koristi jer i klasična fizika daje zadovoljavajuće rješenje. Međutim, postoje pojave, kao primjerice Josephsonov efekt u supervodičima i tuneliranje magnetizacije u makroskopskim uzorcima, kojima se ne može naći objašnjenje unutar zakona klasične fizike, nego je potrebno uvesti pojmove karakteristične za kvantnu fiziku. Tako pojavni svijet klasičnih zakona biva proširen kvantnim procesima dajući šire područje makroskopskih zbivanja.

2 Magnetska svojstva tvari

2.1 Čestica sa spinom u magnetskom polju

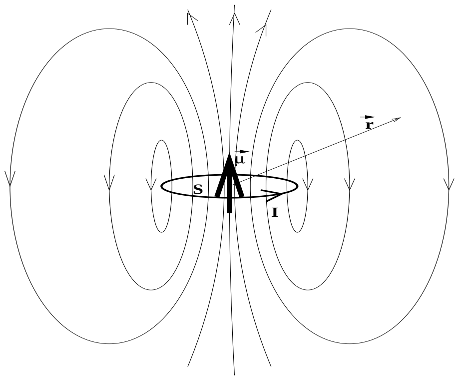
Između dviju čestica može se pojaviti sila očitujući se privlačenjem ili odbijanjem ili kakvim drugim efektom. Ako nas ne zanima posebno baš ta sila, već ponašanje jednog objekta pri različitim odnosima s ostalima iz njegove okoline, umjesto pojma sile među tijelima možemo uvesti polje. U klasičnom poimanju možemo reći da je polje svojstvo prostora koje pokazuje kako objekti prisutni u okolini stvaraju nove uvjete za boravak nekog drugog objekta u njemu. Pretpostavlja se da polje, čije djelovanje na probni objekt promatramo, ne ovisi o tom objektu eksplicitno. Time nije isključena mogućnost da taj objekt promijeni svojstva prostora mijenjajući konfiguraciju koja proizvodi samo polje neovisno o unešenom tijelu. Bitno je da polje postoji i prije, a unošenjem probnog objekta (recimo naboja u električno polje ili mase u gravitacijsko) mi to polje možemo proučavati. No, proučavati nekakav sustav možemo i tako da mu nametnemo polje i promatramo njegov odziv. U modernoj teoriji polja ono je tvorevina ravnopravna česticama: čak se i čestice uvode preko predodžbe polja.

Električne pojave proučene su još u prošlom stoljeću i formulirani su mnogi zakoni. Uočena je i povezanost magnetskih pojava sa električnima. Maxwell je 1864. godine ujedinio poznate činjenice i obuhvatio ih četirima jednadžbama. Uz poznavanje rubnih uvjeta teorijski je moguće izračunati sva električna i magnetska polja iz poznatih konfiguracija naboja i njihova gibanja. Polja je moguće i mjeriti. Unošenjem probnog naboja u električno ili magnetskog dipola u magnetsko polje moguće je preko sile na taj probni naboj odrediti jakost i smjer polja u svakoj dostupnoj točki prostora.

U prirodi se kao osnovni magnetski elementi pojavljuju magnetski dipoli. Monopoli, odnosno magnetski naboji, nisu pronađeni. Dipol se sastoji od dva pola, tradicionalno nazvana južni i sjeverni. Magnetske silnice, linije koje pokazuju smjer polja i čija je gustoća povezana s jakošću tog polja, izlaze iz sjevernog pola te prolazeći kroz okolni prostor ulaze u južni pol tvoreći tako zatvorene krivulje. Ako vanjsko polje smatramo uzrokovanim također drugim magnetskim dipolima, tada do usmjeravanja probnog dipola dolazi zbog privlačenja vanjskih sjevernih i probnog južnog pola i obrnuto. Tako se dipol usmjeri u smjeru vanjskog polja, to jest u smjeru silnice u toj točki prostora. Da bi se dipol okrenuo u magnetskom polju, potrebno je izvršiti rad. Jednostavna mehanička razmatranja daju za energiju E dipola magnetskog momenta $\vec{\mu}$ u magnetskom polju indukcije $\vec{B}$ izraz

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \tag{1}$$

Da bi sustav postigao konfiguraciju minimalne energije, dipol se okreće u smjeru polja kako bi $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ postiglo najmanju vrijednost.



Slika 1: *Podrijetlo magnetskog dipola. Električna struja jakosti I koja teče kroz petlju površine S proizvodi magnetski moment $\vec{\mu}$. U okolnom prostoru javlja se magnetsko polje.*

Podrijetlo dipolnog momenta dade se objasniti pomoću strujne petlje kao na slici 1. Kada kroz vodič teče električna struja jakosti I, oko njega se kružno stvara magnetsko polje, a ako je taj vodič savijen, recimo u kružnu petlju površine S, on proizvodi magnetsko polje čije silnice su prikazane na slici 1. Na velikoj udaljenosti polje takve petlje dano je izrazom

$$\vec{B} = -\frac{\vec{\mu}}{r^3} + 3\frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^5} \tag{2}$$

gdje je $\mu = IS$ sa smjerom određenim pravilom desne ruke (savijeni prsti slijede struju, a ispruženi palac pokazuje smjer magnetskog dipolnog momenta te istovremeno i smjer magnetske indukcije na osi petlje).

Tvar je građena od atoma i sve vidljive pojave su očitovanja zbivanja na atomskoj razini, ili nekoj dubljoj i sitnijoj. Elektroni se u atomu nalaze negdje oko jezgre, a budući da ne miruju, stvaraju i oni dipolni moment. Ako za struju uzmemo elektron naboja e i mase m koji kruži oko jezgre na udaljenosti r kutnom brzinom ω, magnetski dipolni moment je

$$\mu = IA = -e\omega r^2/2. \tag{3}$$

Kutna količina gibanja L istog elektrona je

$$L = m\omega r^2 \tag{4}$$

pa je

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}. \tag{5}$$

Prema Bohrovoj pretpostavci ([8]) kutna količina gibanja elektrona oko jezgre je kvantizirana u jedinicama reducirane Planckove konstante $\hbar = h/2\pi$, gdje je $h = 6.626 \cdot 10^{-34} Js$. Kao osnovna jedinica magnetskog dipolnog momenta elektrona u atomu pojavljuje se $\mu_B = e\hbar/2m = 0.927 \cdot 10^{-23} Am^2$, nazvana Bohrov magneton.

Elektron u atomu može zauzeti samo određena stanja, što proizlazi iz rubnih uvjeta na Schrödingerovu jednadžbu. Stanje takvog elektrona ne uzimajući u obzir njegove unutrašnje stupnjeve slobode, određeno je trima kvantnim brojevima: radijalnim n, orbitalnim l, magnetskim m, gdje su svi cjelobrojni ($l = 0, 1, ..., n-1, m = -l, ..., l$). Vrijednost zakretnog impulsa je kvantizirana prema jednadžbi

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1). \tag{6}$$

Time je i magnetski dipolni moment elektrona ([3]) u stanju l kvantiziran prema jednadžbi

$$\mu_l = g_l \mu_B \sqrt{l(l+1)} \tag{7}$$

gdje je $g_l = 1$ orbitalni g faktor uveden radi simetrije jednadžbi. Kvantnomehanička projekcija na os z je

$$\mu_{l_z} = -g_l \mu_B m. \tag{8}$$

Godine 1922. Stern i Gerlach konstruirali su uređaj koji razdvaja istovrsne atome različitih projekcija kutne količine gibanja. Nehomogeno magnetsko polje uzrokuje različit otklon atoma srebra različite projekcije magnetskog dipolnog momenta [3]. Klasično bi bile moguće sve vrijednosti između $-\mu_l$ i μ_l pa bi se na zaslonu dobila kontinuirana raspodjela. Ovdje to nije bio slučaj, nego su na zaslonu dobili koncentraciju oko dvije točke. Bila je to potvrda prostorne kvantiziranosti. Budući da se m_l mijenja od $-l$ do l, a l je cjelobrojan, trebalo bi se uvijek pojaviti neparan broj $2l + 1$ točaka. U provedenom eksperimentu dobivene su dvije. Kvantitativno neslaganje govorilo je da tadašnja Schrödingerova teorija atoma nije bila potpuna. Phipps i Taylor su 1927. isti pokus izvršili razdvajajući vodikove atome. Problem je riješen uviđanjem da se elektron ponaša kao da ima intrinsični magnetski dipolni moment $\vec{\mu_s}$ koji dolazi zbog elektronu svojstvenog spina S. Spin možemo protumačiti kao vlastitu kutnu količinu gibanja koja daje točnu vrijednost magnetskog dipolnog momenta ako uzmemo $g_s = 2$ zanemarujući korekcije zbog međudjelovanja s jezgrom. Spin S elektrona jednak je $S = 1/2$, a projekcija mu može biti $m_s = \pm 1/2$.

Zbrajanjem oba doprinosa, orbitalnog i spinskog, dobijemo ukupnu kutnu količinu gibanja $\vec{J}$ elektrona

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{9}$$

To je točna vrijednost koja se uzima pri razmatranju magnetskih svojstava atoma.

2.2 Različita magnetska svojstva materijala

Čudno kamenje koje se međusobno privlači ili odbija, ovisno o relativnoj orijentaciji, poznato je još u starim civilizacijama od Egipta do Kine. Lucretius (99.-55. Pr. Kr.) je zapisao: *'Koji prirodni zakon upravlja ovim kamenom da on privlači željezne predmete... A taj kamen još začuđuje ljude.'* Magnetizam je prema van Leeuweninom teoremu izričito kvantna pojava. Detaljna proučavanja magnetskih svojstava materijala dovela su do objašnjenja mnogih pojava [4, 5, 10].

Magnetska svojstva tvari određena su stanjem elektrona koji grade elementarne magnete na razini atoma i njihovim međudjelovanjem. Ukupni inducirani magnetski dipolni moment po jedinici volumena tvari naziva se magnetizacija (M). Ona ovisi o vanjskom polju H i karakteristična je za dani materijal. Ukupno magnetsko polje dano je s $B = \mu_0(H + M)$, gdje je μ_0 magnetska permeabilnost praznog prostora koja iznosi $4\pi \cdot 10^{-7} Tm/A$. Često se koristi pojam volumne susceptibilnosti (χ) koja je u statičkom slučaju dana omjerom magnetizacije i ukupnog polja.

Dijamagnetizam je pojava induciranja magnetskog momenta kada se atom nalazi u vanjskom magnetskom polju. Klasična fizika, premda ne može objasniti ni postojanje atoma, ipak omogućuje dobivanje slike o ponašanju dijamagneta. Nametanjem vanjskog polja inducira se po petlji oko atoma električno polje koje ubrza elektron. Time se promijeni kutna količina gibanja elektrona oko jezgre, što daje doprinos magnetskom dipolnom momentu atoma. Inducirani dijamagnetski moment smjera je suprotnog od smjera vanjskog polja. Klasični izraz za dijamagnetsku volumnu susceptibilnost χ_d volumne koncentracije N atoma atomskog broja Z glasi

$$\chi_d = -\frac{\mu_0 e^2 N}{6m} \sum_{i=1}^{Z} \langle r^2 \rangle \tag{10}$$

gdje su e i m naboj, odnosno masa elektrona. Sumaciji doprinose svi elektroni. $\langle r^2 \rangle$ je srednja vrijednost kvadrata radijusa putanje elektrona u klasičnom poimanju. Uzimanjem kvantnomehaničke srednje vrijednosti

$$\langle r^2 \rangle = \int \Psi^* r^2 \Psi dV \tag{11}$$

dobije se točna Larmorova vrijednost dijamagnetske susceptibilnosti dana u [4].

Za razliku od dijamagnetskih materijala paramagnetski su građeni od atoma s nepopunjenim orbitalama koji imaju trajan magnetski dipolni moment. Molekule su najčešće dijamagnetske jer elektroni pri stvaranju kemijskih veza postižu obično konfiguracije popunjenih ljusaka. Kod paramagneta svi atomi ili molekule teže se postaviti u smjer vanjskog polja da bi smanjili ukupnu energiju svih dipola. Kako se čestice nalaze u sredstvu određene temperature, njihovom orijentacijom ravna kanonska raspodjela po energijama. Pri višoj temperaturi veća je naseljenost stanja više energije. Smjer dipolnog momenta takvih stanja jače odstupa od smjera polja pa srednja vrijednost magnetskog momenta, to jest paramagnetska susceptibilnost, opada s temperaturom. Paramagnetska susceptibilnost χ_p trajnih magnetskih dipola koncentracije N na temperaturi T dana je izrazom

$$\chi_p = N \frac{\mu_B^2}{kT}. \tag{12}$$

Što je veća temperatura, smjer dipola više fluktuira pa je manja usmjerenost.

Eksperimentalno dobivene vrijednosti paramagnetske i dijamagnetske susceptibilnosti metala nikako se nisu slagale s prijašnjim predviđanjima. Izlaz je pronađen razmatranjem slobodnog elektronskog plina u koji je uronjena ionska rešetka. Elektroni u metalu pri uobičajenim temperaturama (ispod $10^5 K$ [4], što je uvijek ispunjeno jer inače ne bismo imali metale u čvrstom stanju) čine degenerirani fermionski plin pa se mora u obzir uzeti Paulijev princip isključenja i stanja popunjavati redom do Fermijeve plohe. Stavljanjem polja energije dipola se mijenjaju i više je spinova orijentiranih u smjeru polja nego onih u suprotnom, što rezultira ukupnom magnetizacijom različitom od nule i pripadnom susceptibilnošću

$$\chi_p = \frac{3}{5}\mu_B^2 \frac{N}{E_F} \tag{13}$$

gdje je E_F Fermijeva energija. Izraz je izveo W. Pauli 1927. godine. Dijamagnetski doprinos je tri puta manji i suprotnog je smjera, što je dokazao L. D. Landau 1930.

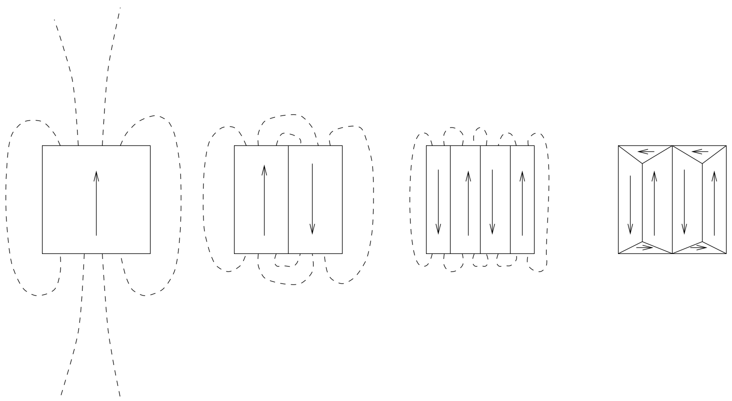
U dijamagneticima i paramagneticima elementarni magneti ne poznaju usmjerenje susjeda. Svi se ponašaju individualno bez međudjelovanja jednih s drugima. Između jednakih čestica javlja se međudjelovanje kao posljedica Paulijeva principa isključenja. Energija izmjene potječe od elektrostatske i iznosi

$$J = \int \psi_1(a)\psi_2(b)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_1(b)\psi_2(a)dV \tag{14}$$

gdje 1 i 2 označava elektron, a a i b mjesto. Isto međudjelovanje može se pojaviti među atomima ili molekulama, što može dovesti do orijentiranja susjednih magnetskih dipola u istome smjeru. Lokalna magnetska polja nisu dovoljno jaka za takvo usmjeravanje. Ako se međudjelovanje izmjene pojavljuje među svim parovima u odsustvu vanjskog magnetskog polja, govorimo o feromagnetizmu. Cijeli komad tvari spontano i trajno je magnetiziran. Iznad kritične Curieve temperature termičko gibanje razara usmjerenje i dobivamo paramagnet. Ispod kritične temperature međudjelovanje izmjene preko jakih lokalnih polja uzrokuje homogenu magnetizaciju. Komad postaje magnetiziran bez upotrebe vanjskog polja.

Međudjelovanje izmjene može biti i takvo da je povoljnije antiparalelno usmjerenje susjednih dipola. Tada imamo antiferomagnet. Moguće ga je promatrati kao dvije feromagnetske rešetke međusobno pomaknute i obrnutog smjera.

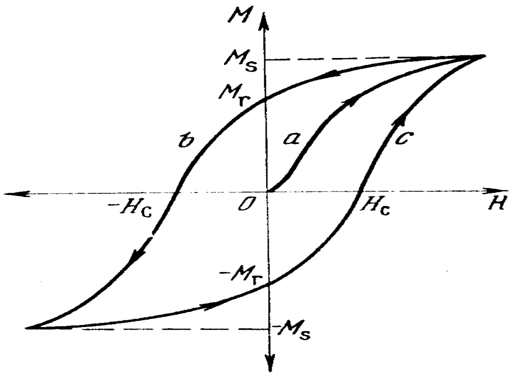
Na opisani način uredio bi se beskonačno velik feromagnet. No stvarnost je sasvim drugačija. Komad željeza, premda feromagnet, ne posjeduje ukupni magnetski moment. Gledajući unutrašnje uređenje spinova možemo vidjeti različito usmjerena područja homogene magnetizacije, zvana domene, razdvojena takozvanim domenskim zidovima. U slučaju homogenog usmjerenja spinova uzrokovanog međudjelovanjem izmjene ukupna energija sadržana u proizvedenom magnetskom polju u prostoru izvan komada tvari bila bi jako velika. Da bi smanjili tu energiju, nastaju različito usmjerena područja te se smanjuje magnetsko polje izvan materijala, a time i energija polja sadržana u prostoru (slika 2). Na granicama su spinovi u nepovoljnom položaju. Kroz domenski zid spinovi postupno mijenjaju smjer od smjera unutar jedne domene do smjera unutar druge. U tom području promjene smjera spinova manji je doprinos energije izmjene pa se ukupna energija povećava. Pri energijskim proračunima u obzir treba uzeti i anizotropiju te utjecaj lokalnih nečistoća. Domenski zidovi oblikuju se tako da se zadovolji načelo postizanja najniže ukupne energije [6].



Slika 2: *Nastajanje magnetskih domena radi smanjenja ukupne energije.*

Porast ukupne magnetizacije feromagnetskog uzorka u primijenjenom magnetskom polju događa se pomoću dva nezavisna procesa. Pri slabim poljima volumen povoljno usmjerenih domena povećava se na račun nepovoljno usmjerenih s obzirom na vanjsko magnetsko polje. U jakim poljima domene i njihova magnetizacija okreću se prema smjeru polja. U oba procesa domenski zidovi gibajući se nailaze na razne prepreke: unutrašnja naprezanja, nehomogenosti, nepravilnosti, nečistoće, dislokacije. Na tim centrima zapinjanja zid se zaustavlja i tek nakon daljnjeg povećanja polja zid se odapinje povećavajući naglo magnetizaciju uzorka sve do maksimalne moguće vrijednosti M_s prije koje već polako dolazi do zasićenja (krivulja a na slici 3).

Ovaj ireverzibilni proces prikazan na slici 3 pri povratku se događa na drugim



Slika 3: *Petlja magnetske histereze pri kružnom procesu (dijelovi b i c) i krivulja početnog magnetiziranja (a) kao ovisnost magnetizacije M uzorka o vanjskom polju H. Označene su za materijal karakteristične veličine: magnetizacija zasićenja M_s, remanentna magnetizacija uzorka M_r, koercitivno polje H_c.*

centrima. Uklanjanjem vanjskog polja uzorak ostaje magnetiziran jer su se domenski zidovi zaustavili u novim metastabilnim položajima. Ta magnetizacija (M_r) naziva se remanentnom. Za povratak zidova u prvobitni položaj potrebno je primijeniti određeno polje H_c u suprotnom smjeru, nazvano koercitivnim poljem. Tada je magnetizacija uzorka nula. Daljnjim povećanjem opet dolazi do zasićenja u drugome smjeru. Smanjenjem vanjskog polja na nulu uzorak ostaje magnetiziran, a povećanjem u pozitivnom smjeru pri H_c magnetizacija je nula. Povećanjem polja dolazi se u zasićenje, nakon čega se a dio krivulje na slici 3 više ne ponavlja, nego proces teče po b i c.

2.3 Od paramagnetizma prema superparamagnetizmu

Magnetski moment uzorka može se dobiti usrednjenjem preko svih stanja elementarnih dipola. Iznos je rezultat termodinamičke ravnoteže spinova u određenom magnetskom polju pri danoj temperaturi i ostalim uvjetima, primjerice naprezanju ili protoku struje. Usrednjenje se može vršiti i po volumenu ako poznajemo magnetski moment u svakom djeliću uzorka. Za homogene dijamagnete i paramagnete prva procedura daje valjane rezultate zbog pretpostavke da raspodjela spinova po kutovima ne ovisi o prostoru te se svi ravnaju po istom zakonu neovisno jedni o drugima. Kod realnih feromagneta i antiferomagneta pojavljuju se područja međusobno različito usmjerenih preferiranih osi pa nije moguće tako jednostavno odrediti magnetizaciju uzorka. Ona je ovdje određena sumacijom svih doprinosa u određenom smjeru i ne postoji statističko izračunavanje zbog redovite nepravilnosti domena. Ukupni magnetski moment makroskopska je veličina.

Kvantna mehanika ravna ponašanjem sićušnih čestica. Da bi se proučilo te zakone, obično treba istraživati sve manje uzorke. Doduše, uvjet malih dimenzija nije uvijek dovoljan, a kvantne pojave vidljive su katkad i na makroskopskoj razini. Poduzeta su istraživanja magnetizma sitnijih čestica gdje je došlo do novih pojava ilustriranih u slijedećoj tabeli.

Pregled magnetskih pojava smanjenjem dimenzija		
Magnetski materijal	Skala duljine	Dinamika
Makrokristal	$100\mu m$	Paramagnetski spinski val
Tanki sloj	$1\mu m - 1nm$ debljina	Nukleacija i gibanje domenskog zida
Litografski oblici	$20nm$	Vrtložno gibanje jednog domenskog zida
Talog tunelskog mikroskopa	$10nm$	Superparamagnetizam
Biomagnetske jedinice	$7nm$	Kvantno tuneliranje
Atomske izolirane nakupine	$1nm$	

Desetljeća iskustava pripremanja i karakterizacije magnetskih sustava omogućila su dobivanje magneta željene veličine - sve do nekoliko nanometara. Litografija pomoću elektronskog snopa omogućuje dobivanje čestica veličine $20nm$. Od slitine $Fe_{20}Ni_{80}$ dobivene su tako čestice jednostavne domenske strukture u kojima se može detaljno izučavati dinamika domenskih zidova. Važna tehnika dobivanja 10-nanometarskih zrnaca je taloženje čestica koje sadrže željezo iz metalo-organske pare potpomognuto poljem. Neke čestice nastaju i prirodno. Feritin služi za uskladištavanje željeza u tijelu životinja, gdje proteinska ovojnica okružuje $7.5nm$ velik kristalit feromagnetskog željezo-oksida. U istu svrhu moguće je proučavati i željezne čestice koje nastaju u tlu, ili ih proizvode i neke bakterije. Moguće je dobiti i feromagnetske čestice veličine $1nm$ nataložene na Au(111) površinu.

Kod sitnih čestica javlja se nova vrsta magnetskog uređenja: superparamagnetizam. Ako su dimenzije dovoljno male, a posebno kod mekih magneta niske anizotropije, magnetizacija unutar cijele čestice pokazuje u istome smjeru, to jest čestica je jednodomenska. Vektor magnetskog dipolnog momenta nestabilan je na toj skali duljina i fluktuira pomoću termičke aktivacije analogno Brownovoj čestici [8]. Energija magnetske anizotropije proporcionalna je volumenu čestice. Smanjenjem volumena ta energija postaje usporediva sa termičkom energijom pa vektor magnetizacije fluktuira kao kod klasičnog paramagnetskog plina svako malo mijenjajući smjer [17, 20]. Vremenski prosjek vektora magnetizacije bez nametnutog vanjskog polja je nula. Pri nametnutom polju superparamagnet se ponaša kao paramagnet beskonačnog spina. Svi doprinosi magnetizaciji u jednom su smjeru. Kad se temperatura dovoljno snizi, bedem postaje ozbiljna prepreka promjeni smjera pa magnetizacija ostaje ukočena u stanju u kojem se trenutno nalazi. Tako nastaje magnetsko uređenje.

2.4 Kompleksni spojevi i atomi u kristalu

Atomi uglavnom nemaju popunjene orbitale, a pogotovo ljuske. Popunjavanjem bi se postigla veća stabilnost. Atomi se udružuju i međusobno dijeleći nesparene elektrone, jer jednima nedostaje koliko drugi imaju viška, stvaraju nove zajedničke orbitale. Tako nastaje mnogo kemijskih spojeva, više ili manje stabilnih. Više raznih atoma povezuje se da bi zajedničkom kombinacijom elektrona postigli stabilnost novonastale čestice. Kemijsku koordinacijsku vezu kompleksnih spojeva u kojima se nalaze skupine atoma teorijski je objasnio još 1893. A. Werner. Kao centralni atomi u kompleksu uglavnom se pojavljuju atomi metala velike ionizacijske energije čiji kationi nemaju elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova. Najčešće su to atomi prijelaznih metala kao i metali desno u periodnom sustavu [9]. Ti metalni ioni s nepopunjenim s, p i d orbitalama nastoje popuniti navedene orbitale vezanjem drugih iona, atoma ili molekula koji imaju slobodne (usamljene) elektronske parove. Prema teoriji valentne veze L. Paulinga vezanjem tih liganada na centralne atome ili ione nastaju kompleksni ioni elektronske konfiguracije plemenitih plinova. Vezanje liganada omogućeno je postojanjem slobodnih s, p i d orbitala centralnog atoma ili iona i hibridizacijom tih orbitala.

Za određivanje i upoznavanje strukture kompleksnih spojeva koriste se difrakcijska strukturna analiza, apsorpcijski spektri, mjerenje dipolnog momenta. Određivanjem magnetskih svojstava može se steći uvid u raspored elektrona u kompleksu.

Struktura kompleksa, a time i svojstva, ovise o elektronskoj strukturi centralnog iona, ali i o prirodi liganda. Iz teorije kristalnog polja primjenom teorije molekulskih orbitala Bethe i suradnici protumačili su utjecaj elektronske strukture i liganada na sastav i strukturu kompleksa teorijom ligandnog polja. Ligandi različito utječu na različite orbitale što dovodi do razbijanja degeneracije. Time se postiže veća stabilnost kompleksa.

Neki atomi radi postizanja stabilnije konfiguracije tvore kristal, periodičnu slagalinu jedinične nakupine atoma. U kristalu se atomi, to jest njihovi elektroni, više ne nalaze u sfernosimetričnom potencijalu jer na njih djeluje i potencijal susjednih atoma. Zbog toga različite orbitale mijenjaju energiju i nastaje cijepanje kao posljedica kristalnog polja. Ako je kristalno polje jako, cijepanje je veliko pa je povoljnija konfiguracija u kojoj nastaju spareni spinovi elektrona. U slučaju malog cijepanja izazvanog slabijim kristalnim poljem povoljnije je slaganje elektrona u različite d orbitale. Dakle, i o tome ovise magnetska svojstva materijala. Slučaj malenog cijepanja dovodi do paramagnetizma.

Niža simetrija vodi do manje degeneracije osnovnih stanja. Kramerov teorem kaže da osnovno stanje iona s neparnim brojem elektrona ostaje degenerirano, bez obzira koliko je nesimetrično kristalno polje. Jahn i Teller u svojem teoremu tvrde [10] da ako se magnetski ion nađe u kristalu na mjestu visoke simetrije, a da degeneracija nije Kramerova, kristal će se izobličiti da bi snizio simetriju te time povećao stabilnost odlaskom u stanje niže energije.

Kompleksni spojevi se mogu slagati u kristalnu rešetku. Sada na centralne atome djeluju i ligandna polja i kristalno polje rezultirajući posebnim svojstvima kristala kao cjeline složene od ne baš jednostavnih jedinica.

3 Molekularni magneti i kvantno tuneliranje

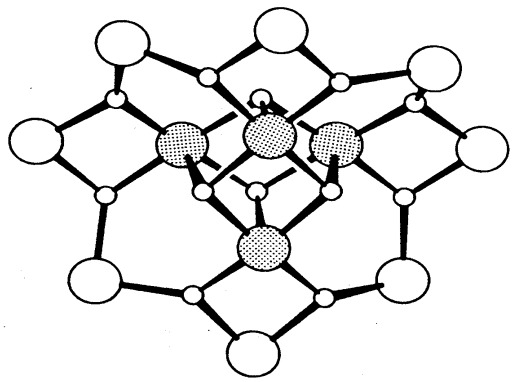
3.1 Novi molekularni magnet Mn_{12}-acetat

Zanimljivi magnetski efekti uočeni su zadnjih nekoliko godina na materijalu sintetiziranom još 1980. godine u Wroclavu. U kemijskom laboratoriju T. Lis [11] sintetizirana je tada molekula čije osnovno stanje ima spin 10 i slaže se u kristal. Fizičari su nedavno počeli iskorištavati njene pogodnosti za istraživanje kvantnih pojava na makroskopskoj razini.

Dobiveni su mnogi kristali trovalentnih Mn kompleksa, a zatim i miješanih valencija. 1980. su nastavili s Mn^{+3} /Mn^{+4} . U mediju acetatne kiseline kao liganda nastala je nova struktura dodekanuklearnog kompleksa prikazana na slici 4, a opisana je kemijskom formulom

$$[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]\cdot 2CH_3COOH\cdot 4H_2O$$

što kratko označavamo s Mn_{12}-ac. Postupak sinteze opisan je u [11]. 4g praha $Mn_{12}(CH_3COO)_2\cdot$ $4H_2O$ zagrijava se do otapanja u $40ml$ 60% CH_3COOH. U ohlađenu otopinu doda se 1g praha $KMnO_4$ i reakcijska smjesa lagano grije do 333K. Crveno - smeđa smjesa ostavljena je na zraku sobne temperature. Nakon dva dana crvenkasto - crni kristalići filtriraju su preko Büchnerovog lijevka te osuše u zračnoj struji.

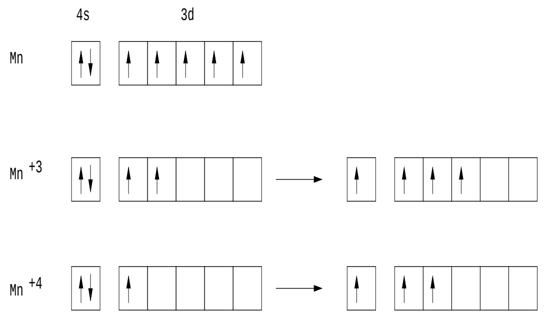


Slika 4: *Kompleksna molekula Mn_{12}-ac. Krupnije kuglice označavaju manganove ione, i to osjenčane Mn^{+4} , a bijele Mn^{+3} . Sitnije kuglice predstavljaju vezne kisikove atome. Ligandne acetatne molekule i molekule vode nisu ucrtane. Ukupni spin molekule je $S = 10$.*

Određivanje oksidacijskog stanja dalo je oksidacijski broj 3.34 po atomu mangana pa ih u molekuli osam mora biti u stanju +3, a četiri u +4. Strukturna analiza je pokazala da se u sredini molekule nalazi tetraedar građen od Mn^{+4} iona, a oko njega kruna od Mn^{+3} iona. Trovalentni manganovi ioni podvrgnuti su jakom Jahn-Teller izobličenju. Svaki Mn^{+4} ion povezan je s ostala tri simetrično ekvivalentna preko kisikova atoma, a svaki od tih kisikovih atoma povezan je s tri iona Mn^{+4} . Njih osam čine tako gotovo kocku u sredini molekule. Mn^{+3} ioni povezani su međusobno, kao i s Mn^{+4} , preko kisikovih atoma koji su jednom vezom vezani s Mn^{+4} , a dvjema s Mn^{+3} . To čini kostur koji je još popunjen ligandnim molekulama vode i acetat iona.Voda je vezana slabim vodikovim vezama. Pola Mn^{+3} iona ugrađuje se tetragonalno, a pola ortorompski Jahn-Teller izobličeno.

Opis molekule ne treba uzeti strogo doslovno jer atomi nisu kuglice i veze nisu štapići koji spajaju kuglice. Tu se zapravo stvaraju zajedničke orbitale i atomi dijele elektrone. Isto je i s ligandima, koji se nalaze negdje razmazani u molekuli. Konačna kombinacija određuje svojstva molekule, a i kristala koji se slaže od tih molekula.

Udaljenosti metal-metal u molekuli su velike da bi do izražaja došlo magnetsko međudjelovanje od njihovih elektrona, koje je po prirodi međudjelovanje izmjene. Kisikovi mostovi omogućuju međudjelovanje nepreklapajućih manganovih elektrona tako što se elektronski oblaci obaju manganovih iona preklapaju s elektronima istog nemagnetskog atoma kisika koji se nalazi između njih. To međudjelovanje superizmjene u ovom slučaju uzrokuje da su ioni Mn^{+3} i Mn^{+4} vezani međusobno antiferomagnetski, što znači da su im spinovi okrenuti u suprotnim smjerovima. Oni u tetraedru vezani su feromagnetski u istome smjeru, kao i vanjski posebno, sami za sebe. Zbog okruženja u kojem se nalaze manganovi ioni, njihovi elektroni postižu svaki za sebe konfiguraciju maksimalnog spina koja je povoljnija. Elektronska konfiguracija slobodnog Mn atoma je $4s^2 3d^5$. Mn^{+3} odlazi u stanje spina 2, a Mn^{+4} u 3/2 jer prvi ima četiri elektrona, a drugi tri u vanjskoj ljusci (slika 5). Zbog velikog međudjelovanja superizmjene visokospinski ioni vezani mostovima kisika oblikuju dodekanuklearnu jedinicu ukupnog spina $S = \mid 4 \cdot 3/2 - 8 \cdot 2 \mid = 10$. Zbog tako velikog spina osnovnog stanja neki molekulu smatraju bliskom makroskopskom objektu, a vrijednost ipak nije prevelika pa je kvantizacija projekcije spina dobro primjetljiva. Zato je molekula Mn_{12}-ac pogodna za istraživanje dodira kvantne i klasične fizike.



Slika 5: *Manganovi ioni poprimaju u molekuli maksimalnu vrijednost spina dopuštenu brojem elektrona u vanjskoj ljusci.*

Kompleks Mn_{12}-ac kristalizira u [11] tetragonski sustav s parametrima rešetke $a = 17.32Å$, $c = 12.39Å$. To je vjerojatno odraz Jahn-Teller izobličenja. Kristal je sastavljen od diskretnih dodekanuklearnih Mn_{12}-ac pahuljicama sličnih molekula, hidratne vode i razbacanih molekula acetatne kiseline. Osi simetrije svih molekula orijentirane su u istom pravcu. Istraživači tvrde [13] da interakcija među molekulama ne postoji ili da je zanemariva u usporedbi s onom koja bi uzrokovala uređenje molekula u visoko anizotropni kristal. U magnetskim svojstvima ne pojavljuje se zakretni impuls jer je on zamrznut u kristalu tako da je $\langle L \rangle = 0$. Za magnetizam je odgovoran samo spin molekule.

Usmjeravanje se ipak dogodi jer je molekulama uklonjena sferna simetrija i povoljnije im se je složiti u istome smjeru zbog njihove spljoštenosti. Glavnu ulogu pri usmjeravanju igra kvantna mehanika sa svojim energijama izmjene među susjedima zbog kojih je takav raspored energetski povoljniji.

3.2 Prolazak čestice kroz klasično zabranjeno područje

Klasična fizika može strogo odrediti gdje se neka čestica, ili općenitiji objekt, smije nalaziti, a gdje mu je boravak zabranjen. Kada bi se čestice tako ponašale, nekih procesa u prirodi uopće ne bi bilo.

Najčešće spominjani primjer je α raspad. Promatrajući kinetičku energiju izlliječuće čestice i potencijalnu energiju u polju jezgre izračunavanja pokazuju da α čestica ne posjeduje dovoljnu energiju za otrgnuće od jakog potencijala jezgre. Potencijal je vrlo kratkog dosega i α čestica proleti kroz to tanko zabranjeno područje te se nađe slobodna izvan jezgre. Objašnjenje možemo dobiti u kvantnoj fizici.

Rješavanjem valne Schrödingerove jednadžbe dobijemo valnu funkciju koja nam daje gustoću vjerojatnosti za nalaženje čestice na određenom mjestu. Ako je energija čestice veća od potencijalne, u tom području valna funkcija je superpozicija ravnih valova. Gdje je energija manja od potencijalne, valna funkcija trne eksponencijalno, ili raste, ovisno o rubnim uvjetima i smjeru. Tako valna funkcija čestice nailaskom na područje potencijala većeg od njene energije, takozvani potencijalni bedem, počinje opadati. Ako je bedem uzak, valna funkcija zadržava nezanemarivu vrijednost i iza njega. To znači da i tu postoji određena vjerojatnost P nalaženja čestice. Ta vjerojatnost za česticu energije E pri nailasku na energijski bedem visine V ugrubo je dana izrazom

$$P \propto e^{-\kappa a} \tag{15}$$

gdje je a debljina bedema, a $\kappa \propto \sqrt{V - E}$. Izraz vrijedi u granici $\kappa a \gg 1$, za debele i visoke bedeme uz malu energiju čestice. Inače, izraz ovisi o detaljima bedema i energiji čestice.

Primjerice, za elektron energije $5eV$ (ubrzan naponom od $5V$) koji nailazi na bedem visine $10eV$ i debljine 1.8Å koeficijent transmisije je oko 0.06, što znači da će u prosjeku svaki sedamnaesti pokušaj završiti prolaskom kroz bedem [3]. Uzmemo li lopticu za stolni tenis mase $2g$ i bacimo ju prema prozoru stakla debljine $5mm$ brzinom $5m/s$, dobijemo za koeficijent transmisije $T \sim 10^{-10^{18}}$ (visinu bedema procijenimo iz tališta stakla i broja atoma na koje loptica naleti). Svemir je star oko 10^{18}s. Ako bismo svake sekunde pokušali baciti lopticu kroz staklo, trebalo bi nam $10^{10^{17}}$ starosti svemira, a pitanje je bismo li i tada uspjeli. Vjerojatnost prolaska ista je pri svakom pokušaju pa se može dogoditi već u prvom. Ne znamo kada će se točno dogoditi, već možemo govoriti samo o srednjem vremenu čekanja između dva povoljna događaja.

Kako vidimo, ova kvantnomehanička pojava tuneliranja gotovo da se i ne pojavljuje u svijetu objekata kojima svakodnevno baratamo. Subatomska čestica opisana je jednočestičnom valnom funkcijom. Stavimo li do nje drugu česticu, njih dvije dadu se opisati jednom novom dvočestičnom valnom funkcijom. Dodajući čestice dobivamo sve složeniju valnu funkciju. Pri makroskopskoj nakupini vjerojatnost se prostorno tako gusto mijenja da naša osjetila ni uređaji nisu u mogućnosti registrirati promjenu. Ukupna valna funkcija je lokalizirana na uskom području da nam se čini da raspodjela ni ne postoji, već da se predmet nalazi na određenom mjestu. Superpozicija mnogih pojedinačnih slučajeva dovodi do usrednjavanja i poništenja interferencije koja je jedno od glavnih obilježja kvantne mehanike.

Postoje procesi u kojima se doprinosi pojedinih mikroskopskih građevnih jedinica zbrajaju tako da ne dolazi do uništenja nekih informacija usrednjavanjem jer se faze ne mijenjaju nepravilno. Oni se nazivaju koherentnim procesima. Možemo napraviti usporedbu s hrpom bljeskalica. Ako se nepravilno pale i gase, a ima ih puno, vidjet ćemo konstantno svjetlo unutar naših mogućnosti opažanja svjetla. Pale li se i gase istovremeno, vidjet ćemo naizmjenično svjetlo i tamu. Ovo drugo predstavlja koherentno ponašanje.

Pored toga što je koherencija teško vidljiva u makroskopskim sustavima, ona se može izgubiti i u disipativnim mikrosustavima.

3.3 Kvantno tuneliranje magnetizacije

U kvantnoj mehanici čestica se opisuje stanjima u kojima se nalazi. Tako se elektron, primjerice može nalaziti u stanju projekcije spina $+1/2$ i $-1/2$. Bez vanjskih utjecaja ta su stanja jednako vjerojatna, a prije mjerenja ne možemo znati u kojem je od njih. Raznim utjecajima vjerojatnosti različitih stanja mogu se mijenjati. U mnoštvu čestica tada dolazi do prijelaza iz manje vjerojatnog u više vjerojatno stanje. Ako nema nikakvih prepreka, ravnotežna raspodjela po odgovarajućim vjerojatnostima se može uspostaviti vrlo brzo. Primjerice, nametanjem magnetskog polja povoljnije stanje projekcije spina postaje ono u smjeru polja. Tako elektrone iz jednog smjera možemo magnetskim poljem prebacivati u drugi.

Moguće je da se zbog okruženja u kojem se elektron nalazi prijelaz iz jednog smjera u drugi ne odvija lako. Treba primijeniti veliko magnetsko polje, to jest valja prevladati energijski bedem za prelazak na drugu stranu, ili povišenjem temperature povećati prosječnu kinetičku energiju fluktuacije spinske projekcije. No to nije sve. Kako je čestica mogla fizički prijeći kroz bedem, isto tako se i projekcija spina elektrona može promijeniti iako nedostaje energije. Premda je magnetsko polje malo za preorijentirati spin elektrona, to se može dogoditi procesom tuneliranja. Vrijeme relaksacije magnetizacije uzorka, kao procesa postizanja ravnoteže, raste smanjenjem temperature da bi ispod određene temperature zadržao stalnu vrijednost neovisnu o temperaturi, što se dade objasniti kvantnim tuneliranjem magnetizacije [12]. Po istom Arrheniusovom zakonu smanjenjem temperature opada i brzina kemijske reakcije

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{kT}} \tag{16}$$

gdje je E energija potrebna za reakciju. I ta brzina postiže zasićenje ispod određene temperature zbog kvantnog tuneliranja kroz bedem koji spriječava reakciju [21].

Stanje komada tvari opisuje se makroskopskom veličinom kao što je vektor magnetizacije uzorka određen doprinosima svih elementarnih dipola. Prijelazi pojedinih elemenata vode i do promjene ukupne magnetizacije koja je zbog velikog broja čestica ($10^{23}/cm^3$) gotovo neisprekidana. Sitne čestice mogu biti magnetski uređene zbog postojanja povoljnijeg smjera magnetizacije. Makroskopsko kvantno tuneliranje ovdje predstavlja prijelaze između dvaju stanja magnetizacije kod kojih svako ima svoje uređenje spinova širom rešetke. Mangetski sustavi povoljni su za istraživanje makroskopskog tuneliranja magnetizacije jer je vezanje lokaliziranih magnetskih momenata s okolinom i termičkim stupnjevima slobode mnogo manje nego kod vodljivih elektrona [17]. Makroskopsko tuneliranje magnetizacije primjetljivije je kod antiferomagneta nago kod feromagneta. Tomu je tako jer je antiferomagnetsko stanje energijski nepovoljnije [17]. Razlog je i veća čvrstoća antiferomagneta u disperzijskoj relaciji [17]. Izračunate su frekvencije prijelaza kvantnim tuneliranjem: $\omega_{FM} \approx \omega_0 e^{-N_{spin}\sqrt{K_x/K_z}}$ [18] i $\omega_{AFM} \approx \omega_0 e^{-N_{spin}\sqrt{K_z/J}}$ [19], gdje su $K_{x,z}$ gustoće energije usmjeravanja spinova u x, odnosno z smjeru, a J je gustoća energije izmjene. ω_0 predstavlja klasičnu frekvenciju pokušaja prijelaza i teško ju je točno odrediti. Zbog $J \gg K_{z,x}$ [17]je $\omega_{AFM} \gg \omega_{FM}$, to jest tuneliranje u antiferomagnetskoj čestici mnogo je češće nego u feromagnetskoj. Porastom broja spinova u magnetskoj čestici naglo opada mogućnost uočavanja tuneliranja. Zato je bitno raznim procesima i postupcima dobiti što sitnije čestice kod ovakvih vrsta magneta. Krupnije čestice ponašaju se klasično te je vrlo teško primijetiti tuneliranje.

Korištenje modernih tehnika proizvodnje sitnih čestica i pronalaženje sve preciznijih mjernih sklopova kao što su integrirane SQUID petlje u sitnim elektroničkim krugovima dovelo je do napretka u spoznajama o tuneliranju u realnih sustava.

3.4 Supervodljivi kvantni interferometar

Jedna od kvantnih pojava vidljivih na makroskopskoj razini događa se na Josephsonovu spoju koji je sastavljen od dva supervodiča razdvojena tankim izolatorskim slojem. Valna funkcija parova elektrona s jedne strane znatno prodire na drugu stranu i moguć je prolaz elektrona kroz bedem s jedne strane na drugu.

Neka su valne funkcije elektronskih parova dane s

$$\psi_s = \sqrt{\rho_s} e^{i\phi_s} \tag{17}$$

gdje su ρ_s i ϕ_s gustoća, odnosno faza valne funkcije elektronskih parova s jedne ($s = 1$) i druge ($s = 2$) strane [5, 7]. Schrödingerove jednadžbe su

$$i\hbar\dot{\psi}_1 = U_1\psi_1 + K\psi_2 \tag{18}$$

$$i\hbar\dot{\psi}_2 = U_2\psi_2 + K\psi_1 \tag{19}$$

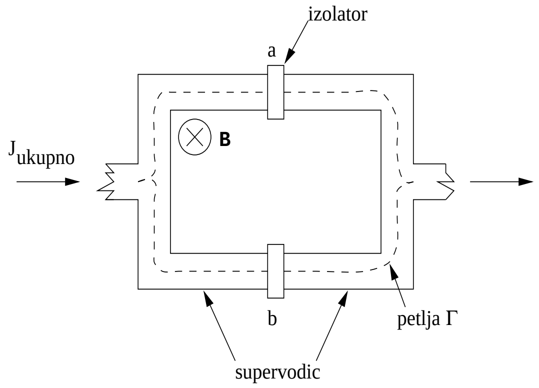
gdje je K matrični element prijelaza elektronskog para kroz bedem, a U_i je potencijal na odgovarajuój strani. Rješavanjem se dobije struja J

$$J = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta \tag{20}$$

gdje je δ razlika faza valnih funkcija. Ta struja će poteći bez dodatnih električnih sila zbog neravnoteže pozadinskog pozitivnog naboja. Prelazak naboja nadoknadit će se iz izvora i struja će i dalje teći. Za faznu razliku pri nametanju potencijalne razlike $V(t)$ dobije se

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}\int V(t)dt \tag{21}$$

gdje je δ_0 integracijska konstanta, a q naboj para elektrona. Stavljanjem napona kroz spoj će teći struja vrlo visoke frekvencije i usrednjiti se u nulu. Bez napona će teći struja između $-J_0$ i $J_0 = 2K\rho_0/\hbar$, zavisno o faznoj razlici δ. To je uočeno eksperimentalno [15] još 1963. Primjenom napona $V = V_0 \sin \omega t$ visoke frekvencije ωu slučaju $\omega = qV_0/\hbar$ dobije se struja različita od nule [16].



Slika 6: *Supervodljivi kvantni interferometar (Superconducting Quantum Interferometer Device, SQUID) paralelan je spoj dva Josephsonova spoja. Ukupna struja ovisi o magnetskom toku kroz petlju* Γ.

Zanimljiva pojava dobije se spajanjem dva Josephsonova spoja u paralelu kao na slici 6. Tada možemo promatrati interferenciju između njih. Kao izlaz dobije se struja koja ovisi o linijskom integralu vektorskog potencijala duž petlje obuhvaćene vodičima i Josephsonovim spojevima u paraleli. Razlika faza je

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2q_e}{\hbar}\oint_\Gamma \vec{A}\cdot d\vec{s} = \frac{2q_e}{\hbar}\Phi \tag{22}$$

gdje je q_e elementarni naboj elektrona, a Φ magnetski tok kroz petlju. Lako se pokaže da je

$$J_{ukupno} = J_0 \sin\delta_0 \cos\frac{q\Phi}{\hbar}. \tag{23}$$

Maksimalna vrijednost će se pojaviti za

$$\Phi = n\frac{\pi\hbar}{q} \tag{24}$$

gdje je n cijeli broj, a $\pi\hbar/e$ elementarni magnetski tok $2 \cdot 10^{-13} Tm^2$.

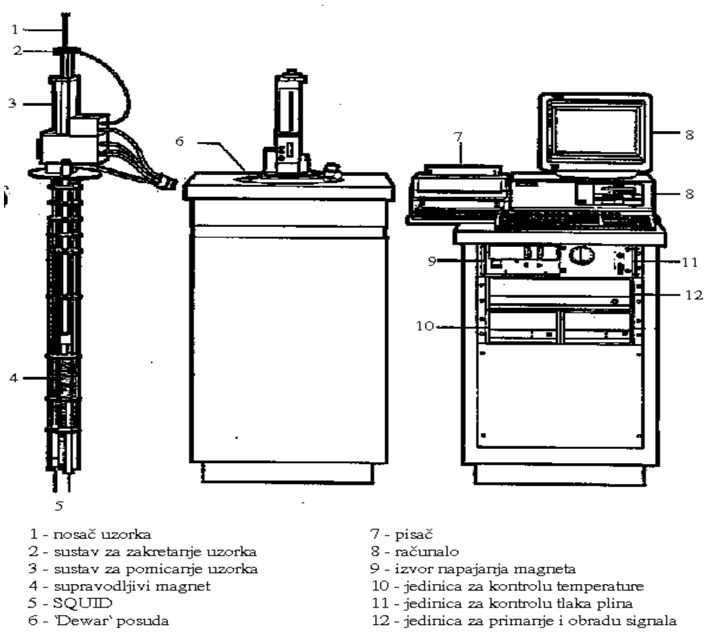
Interferencija dva spoja može se koristiti za precizno mjerenje magnetskog toka spuštajući se i do $10^{-11}T$ uz presjek $1mm^2$.

Tako kvantna mehanika nalazi mnoge konkretne primjene zbog svojih karakterističnih novica koje je unijela u razmišljanja o prirodi.

4 Mjerni postav i istraživani sustav

4.1 Mjerni uređaj

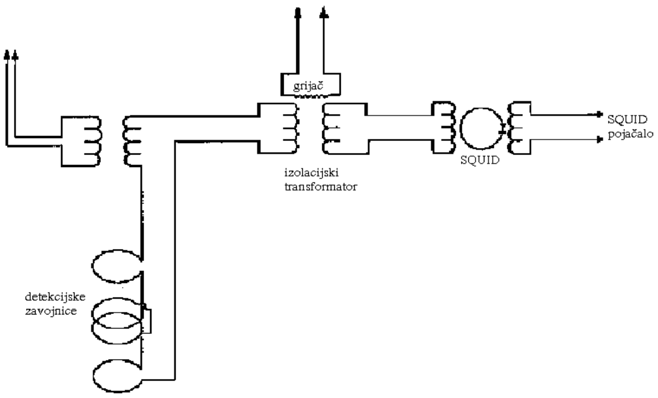
Supervodljivi kvantni interferometar (SQUID) našao je svoju primjenu kao sklop za vrlo precizno mjerenje promjene magnetskog toka. Uređaj kojim su mjereni magnetski dipolni momenti komercijalnog je imena MPMS-5, a proizvela ga je tvrtka Quantum Design.



Slika 7: *Dijelovi magnetometra MPMS-5*

MPMS-5 je visokointegrirani sustav namijenjen preciznim istraživanjima magnetizma u rasponu temperatura od $1.7K$ do $400K$ (s dodatkom i do $800K$) u primijenjenim magnetskim poljima do $5.5T$. Supervodljivom tehnologijom omogućeno je stvaranje velikih i stabilnih polja i precizno mjerenje promjena u polju. Glavni dijelovi MPMS-5 magnetometra prikazani su na slici 7.

Uzorak se giba kroz supervodljive detekcijske zavojnice smještene u sredini supervodljivog magneta. Magnetski dipolni moment u zavojnicama inducira električnu struju. Detekcijske zavojnice dio su zatvorenog supervodljivog kruga u kojem svaka promjena magnetskog toka uzrokuje promjenu struje u detekcijskom krugu prikazanom na slici 8. Promjene struje vode do promjena izlaznog napona SQUID-a, što zbog velike nelinearnosti omogućuje precizno mjerenje dipolnog momenta. Prije mjerenja sustav mora biti izbaždaren pomoću komada tvari poznate mase i susceptibilnosti.



Slika 8: *SQUID sustav za mjerenje magnetskog dipolnog momenta u smjeru vanjskog polja.*

Detekcijske zavojnice sastoje se od četiri zavoja, dva bliska srednja motana suprotno od gornjeg i donjeg (slika 8). Promjer im je $2.02cm$, a ukupna duljina $3.04cm$. Magnetsko polje djeluje na njih preko gibanja uzorka. Načinjena konfiguracija zavojnica umanjuje utjecaj šuma raznih nepredvidivih utjecaja. Relaksacija magnetskog polja inducira također struju u petlji, no ona se poništi za jednoliku relaksaciju. Zavojnice nisu idealno jednake površine, pa će relaksacija biti detektirana kao promjena struje. Radi spriječavanja ovakvog šuma dio kruga prikazan na slici 8 se kratko zagrije nakon svake promjene polja.

Na izlazu iz SQUID pojačala dobije se ovisnost napona o položaju iz kojeg se računalnom prilagodbom dobije magnetski dipolni moment kao izlazna veličina na zadanom polju i zadanoj temperaturi. Područje mjerenja je $\pm 2emu(\pm 2 \cdot 10^{-3} Am^2)$. Osjetljivost je $10^{-8}emu$.

MPMS-5 je moćno oruđe za mjerenje statičkih magnetskih svojstava radi stjecanja boljeg uvida u mikroskopske procese i svojstva novih materijala.

4.2 Uzorak Mn_{12}-ac na kojem su provedena mjerenja

Uzorak dostupan mjerenjima u obliku je praška zbog teškoće dobivanja monokristala većih dimenzija dovoljnih za izvršavanje potrebnih priprema i mjerenja. U prašku se nalaze kristaliti tipičnih dužina od $10\mu m$ oblika iglica s omjerom duljine i debljine 10. Iglice nastaju tijekom kristalizacije i u izravnoj su vezi s visokom anizotropijom, a osi simetrije molekula usmjerene su uzduž iglice. Tako nastaju kristaliti koji se lako magnetiziraju duž svoje najduže osi.

Postojanje osi lakog magnetiziranja uzrokovano je spin-orbit vezanjem. Elektronski oblak dobiva tako obično elipsoidni oblik. Dva bitna doprinosa pri tome smanjuju energiju usmjeravanja spinova: međudjelovanje izmjene susjeda zbog određene orijentacije koja povećava preklapanje valnih funkcija i dipolno međudjelovanje raspodjele naboja susjednih molekula. Zbog toga dolazi do magnetiziranja duž iglica jer je to stanje niže energije.

U eksperimentu želimo mjeriti dipolni moment duž osi lakog magnetiziranja pa je potrebno iglice u prašku usmjeriti sve u istome pravcu. U toluen, tekući na sobnoj temperaturi, koji se nalazi u valjkastoj plastičnoj posudici dužine $1cm$ i promjera $0.5cm$ usipa se prašak Mn_{12}-ac mase oko $20mg$ i promiješa. Nosač s uzorkom stavi se u magnetometar podešen na sobnu temperaturu. Uključivanjem jakog magnetskog polja od $5T$ kristaliti se magnetiziraju duž lakih osi i isto tako nakon toga usmjere u polju. Hlađenjem uzorka na temperature na kojima će se vršiti mjerenja toluen je skrutnut i učvršćuje iglice u poljem zadanom smjeru. Isključivanjem polja iglice ostaju usmjerene u prijašnjem smjeru jer su ugrađene u čvrsti toluen. Zbog svoje nepolarnosti toluen ne otapa polarni kristal, dok bi ga voda otopila. Dijamagnetski doprinos toluena ne ovisi o temperaturi, a za mjerenje je važno da je njegov doprinos dva reda veličine manji od ukupne mjerene magnetizacije paramagnetskog podrijetla i nije ga potrebno odračunavati. Odlaskom na temperature bliske sobnoj dolazi do dezorijentacije iglica zbog taljenja toluena i postupak usmjeravanja bi trebalo ponoviti.

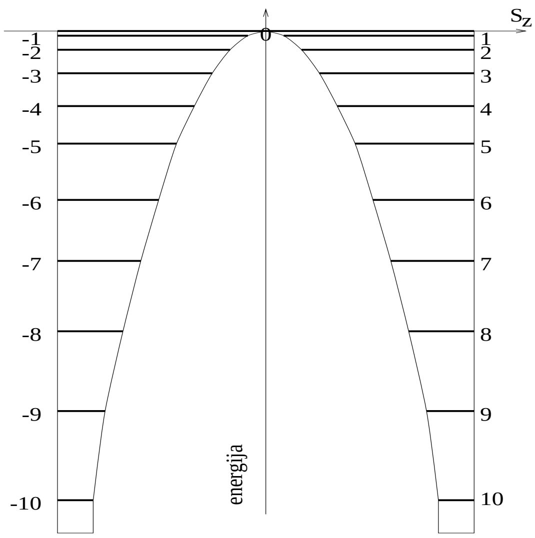
Na temperaturi 330K počinju se razarati molekule Mn_{12}-ac pa ne treba pretjerano zagrijavati uzorak.

Uzorak na kojem su vršena mjerenja sintetiziran je na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

5 Rezultati mjerenja i rasprava

5.1 Superparamagnetizam u Mn_{12}-ac

Kristal Mn_{12}-ac izrazito je anizotropan. Pored igličastog praha kao vidljivog svojstva koje je vjerojatno posljedica anizotropije na nekoj dubljoj razini, kristal posjeduje vrlo visoku anizotropiju na atomskoj razini. Posljedica je to građe molekula od kojih se kristal sastoji. Elektronska paramagnetska rezonancija [14] pokazala je postojanje energijskog bedema između dva suprotna smjera, što je ustvari i potvrda anizotropije prisutne u molekuli. Rezultati također ukazuju na osnovno stanje



Slika 9: *Ovisnost energije stanja o projekciji spina molekule Mn_{12}-ac u kristalu.*

molekule spina 10, što je visoka vrijednost u usporedbi s uobičajenim veličinama spinova molekula na temelju čega možemo reći da molekula odgovara jednoj superparamagnetskoj čestici. Mnoštvo takvih čestica pokazuje svojstva makroskopskog magnetizma.

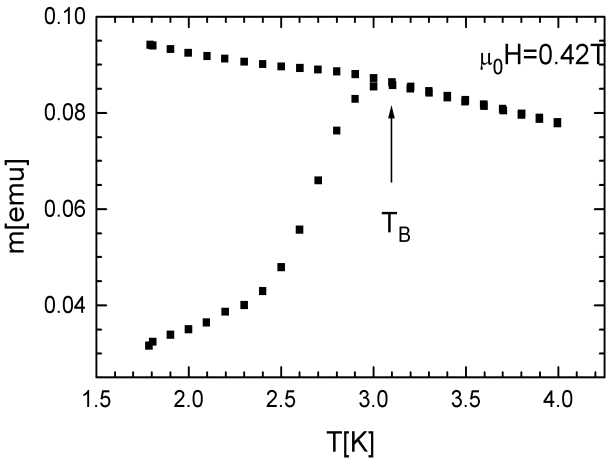
Slaganje molekula u kristal važno je za makroskopsko opažanje bedema. Magnetska anizotropija je Isingovog tipa, što znači da je laka os paralelna S_4 osi molekule, a određena je doprinosima svih Mn^{+3} iz niže-simetrijskog okruženja. Posljedica slaganja molekula u kristal svojim osima usmjerenim u smjeru osi tetragonskog kristala je nastajanje posebne ovisnosti energije složenog elektronskog stanja o projekciji spina. Od 21 mogućih projekcija čije se energije cijepaju i u odsustvu polja najniža su rubna stanja $S_z = +10$ i $S_z = -10$ (slika 9). Stanja između njih raspoređena su po energijama E prema

$$E(S_z) = -S_z^2 D_{epr} \tag{25}$$

gdje je D_{epr} parametar cijepanja [20] iznosa oko $0.5cm^{-1} \approx 0.7K$. Na vrlo niskim temperaturama popunjena su stanja najniže energije $S_z = +10$ i $S_z = -10$ s jednakom vjerojatnošću. Da bi pojedina molekula promijenila smjer magnetizacije, potrebno je svladati uspostavljeni bedem. Promjenom temperature može se utjecati na naseljenost viših razina, a magnetskim poljem u smjeru lake osi koja se podudara s z-osi kristala mijenja se energija pojedinih razina za $-H_z S_z$ tako da stanja projekcije u smjeru polja i što većeg iznosa postaju energijski povoljnija.

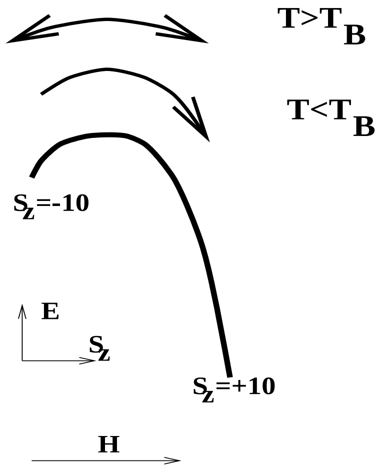
Mjereći ovisnost magnetskog dipolnog momenta uzorka o temperaturi može se primijetiti znatna razlika među dvjema krivuljama: onoj kod koje je uzorak ohlađen u određenom polju *(field cooled, FC)* i onoj za uzorak hlađen bez vanjskog polja *(zero field cooled, ZFC)* (slika 10).

Postupak mjerenja je nakon pripreme za mjerenje temperaturne ovisnosti isti za oba slučaja. Nametne se vanjsko polje i temperatura mijenja određenim korakom od najniže ($1.8K$) do najviše ($4K$) te na svakoj zadanoj temperaturi izmjeri dipolni moment. Priprema se sastoji u hlađenju na $1.8K$ bez polja ili u polju. Za uzorak hlađen u polju povećanjem temperature i zadržavanjem na istom polju dipolni moment uzorka se smanjuje u cijelom mjerenom intervalu. Nametanjem istog polja,



Slika 10: *Ovisnost magnetskog dipolnog momenta m uzorka o temperaturi T za uzorak ohlađen u polju (gornja krivulja) i ohlađen bez polja (donja krivulja). Označena je temperatura kočenja T_B.*

ali tek nakon što je uzorak ohlađen bez polja, povećanjem temperature dipolni moment prvo raste, da bi se na određenoj temperaturi krivulja spojila s prethodnom i točno se s njom padajući poklapala na višim temperaturama, što se jasno vidi na slici 10.

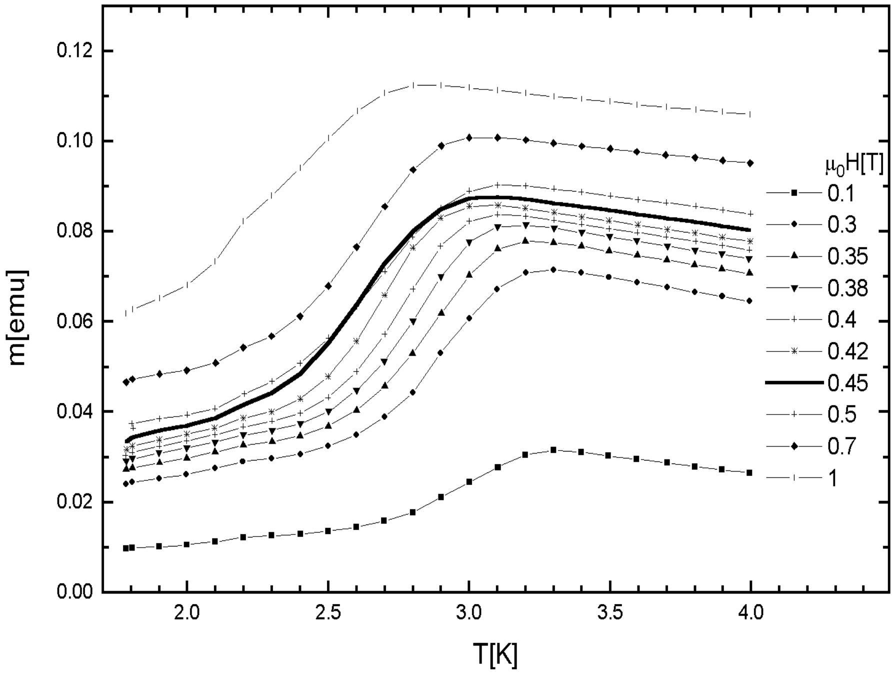


Slika 11: *Izobličeni bedem pod utjecajem polja. Ispod temperature kočenja magnetski dipolni moment se relaksira u povoljnije stanje, a iznad dolazi do brzih fluktuacija.*

Dobiveni rezultat može se protumačiti postojanjem dvaju minimuma u energiji ovisnoj o smjeru magnetizacije (o projekciji spina) razdvojenih bedemom, što je ilustrirano na slici 11. Ohladi li se uzorak bez nametnutog vanjskog polja, ne postoji preferirani smjer magnetizacije te molekule zauzimaju s jednakom vjerojatnošću stanja projekcije $S_z = +10$ i $S_z = -10$ jer je međudjelovanje susjednih molekula vrlo slabo. Budući da je temperatura niska, zauzimaju se najniža stanja i prijelaz preko bedema je toliko spor da je u eksperimentu neprimijećen unutar vremena mjerenja. Nametanjem vanjskog polja, koje nije previsoko da bi uništilo bedem, ne dolazi odmah do promjene magnetizacije jer su spinovi ukočeni u minimumima energije i ne dolazi do preusmjeravanja. Povećanjem temperature naseljavaju se i stanja više energije, čime se povećava vjerojatnost prijelaza preko bedema i promjenu magnetizacije moguće je uočiti unutar vremena mjerenja. Iz stanja $S_z = -10$ molekula prelazi u stanje $S_z = +10$ koje je za slučaj vanjskog polja u pozitivnom smjeru z-osi energijski povoljnije i tako ukupni magnetski dipolni moment uzorka poprima sve veću vrijednost u smjeru polja. To povećanje dipolnog momenta događa se sve dok termička energija ne postane dovoljno velika da spin nesmetano mijenja smjer preko bedema. Tada više nije ukočen i nema porasta magnetizacije termičkim otkočivanjem. Iznad te temperature kočenja T_B magnetizacija poprima tipičnu ovisnost za paramagnet: smanjuje se porastom temperature. U Mn_{12}-ac to je ponašanje superparamagnetsko budući da spin molekule fluktuira preskačući iz jame u jamu preko bedema. Polje ga nastoji zadržati u jednoj, ali velika termička energija uzrokuje sve veće odstupanje od poljem nametnutog smjera pa dipolni moment (i dinamička susceptibilnost također) opada s porastom temperature. U slučaju hlađenja u polju opet dolazi do ukočivanja, ali sada češće u položajima u smjeru polja. Povećanjem temperature u istom polju dolazi do blagog pada magnetizacije koji vjerojatno možemo pripisati sve većoj relativnoj naseljenosti viših stanja u nižoj jami nego što je to u višoj (u višoj ih ima i manje) što smanjuje ukupnu projekciju u smjeru polja. Iznad određene temperature taj pad postaje znatno brži jer se uspostavlja paramagnetsko stanje, preciznije rečeno superparamagetsko. Razdvajanje krivulja za uzorak hlađen u polju i bez polja karakteristično je za sustave u kojima se javlja magnetsko uređenje.

Pored člana koji definira bedem u spinskom hamiltonijanu molekule Mn_{12}-ac u kristalu postoji član koji pokazuje da nametnuto magnetsko polje mijenja ovisnost energije stanja o projekciji spina tako da projekcije u smjeru polja postaju povoljnije. Time bedem više nema isti oblik kao u odsustvu polja. To može utjecati na temperaturu kočenja preko smanjenja visine bedema.

Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o temperaturi pri hlađenju bez polja te potom grijanja u raznim poljima pored povećanja magnetizacije za veća polja primjećuje se i pomicanje krivulja prema nižim temperaturama (slika 12), što znači da se temperatura kočenja smanjuje.



Slika 12: *Ovisnosti magnetskog dipolnog momenta m uzorka o temperaturi T pri različitim nametnutim poljima $\mu_0 H$ za uzorak ohlađen bez polja. Za polje $0.45T$ primjećuje se nepravilnost u odnosu na ostale.*

Mjerenje je vršeno u intervalu polja od $0.1T$ do $1T$. Na slici 12 primjećujemo da krivulja pri polju $0.45T$ presijeca krivulje iz okoline.

Iznad temperature kočenja, koju možemo definirati kao temperaturu pri kojoj bez polja hlađen uzorak pokazuje maksimum dipolnog momenta, dvije ovisnosti se stapaju u jedinstvenu. Pri toj temperaturi toplinska energija je dovoljno velika da bedem ne čini prepreku stalnom fluktuiranju spina na vremenskoj skali eksperimenta. Tako dobijemo rezultat natjecanja usmjeravanja pomoću polja s dezorijentacijom termičkog gibanja sličan paramagnetskom ponašanju. Za klasičan paramagnetski plin n čestica magnetskog dipolnog momenta μ na temperaturi T

u polju H ukupni magnetski dipolni moment uzorka dan je ovisnošću

$$m = n\mu L(x) \tag{26}$$

gdje je

$$x = \frac{\mu H}{kT}, \tag{27}$$

a L je Langevinova funkcija

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \tag{28}$$

Pretpostavljeno je da se kut mijenja kontinuirano. Uzimajući raspodjelu po diskretnim energijskim razinama dobije se

$$m = n\mu_B gjB_j(x) \tag{29}$$

gdje je sada $\mu_B gj$ magnetski dipolni moment čestice (j je ukupna kutna količina gibanja čestice). x je dan sličnim izrazom kao prije:

$$x = \frac{\mu_B gjH}{kT}, \tag{30}$$

a Brillouinova funkcija je definirana s

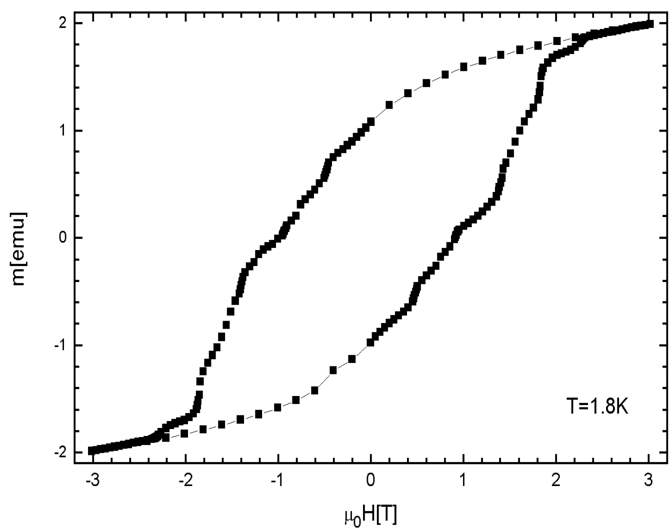
$$B_j(x) = \frac{1}{2j}[(2j+1)\coth(x + \frac{x}{2j}) - \coth\frac{x}{2j}]. \tag{31}$$

Obje funkcije za velike argumente pokazuju zasićenje, a za male linearnu ovisnost o argumentu. Kod uobičajenih paramagneta teško je postići veliki argument zbog maloga spina. Mn_{12}-ac zbog velikog spina pokazuje ovisnost koja se savija za veća polja prema zasićenju to više što je niža temperatura. Savijanje je dobro primjetljivo na slici 14 Čak se funkcionalna ovisnost približava Langevinovoj funkciji jer je spin velik.

Zbog zauzimanja položaja u određenoj jami ispod temperature kočenja pojavljuje se uređenje u kristalu čije stabilno stanje može biti narušeno zagrijavanjem uvodeći preskakivanje preko bedema ili povećanjem polja do nestanka bedema. Za uređenje je odgovorno osnovno stanje visokog spina s cijepanjem takvim da su stanja maksimalnih projekcija stanja najnižih energija.

5.2 Magnetska histereza kod molekularnog magneta Mn_{12}-acetata

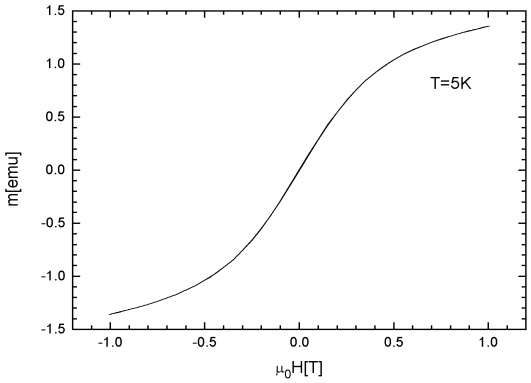
Kod superparamagneta ispod temperature kočenja T_B pojavljuje se petlja histereze. Uzrok je tome isti kao i razdvajanju krivulja ovisnosti magnetizacije o temperaturi pri hlađenju u polju i bez polja, to jest pojava kočenja spinova u određenom stanju zbog nedovoljne termičke energije. Vrijeme kočenja je to duže što je temperatura niža. Ovdje se histereza ne pojavljuje zbog ireverzibilnog gibanja domenskih zidova, već što magnetsko polje smanjuje bedem te tako povećava brzinu promjene magnetizacije kao odgovor sustava na vanjsko polje.



Slika 13: *Ovisnost magnetskog dipolnog momenta m uzorka o vanjskom magnetskom polju $\mu_0 H$ pri temperaturi $T = 1.8K$.*

Promotrimo jedan ciklus magnetiziranja uzorka prikazan na slici 13. Povećanjem polja smanjuje se visina bedema pa relaksacija, kao proces gibanja prema ravnoteži, postaje brža. To se u ovisnosti magnetskog dipolnog momenta o polju primjećuje kao sve veći porast. Moment se ne može beskrajno povećavati. Najveća moguća vrijednost je kada su svi spinovi u smjeru polja. Tada dolazi do zasićenja. Smanjenjem polja ne nastaju odmah povoljni uvjeti za prijelaz spinova na drugu stranu bedema jer su još uvijek svi u pravom najnižem stabilnom stanju. Tek kad polje promijeni smjer, mogu se početi događati prijelazi i moment polako opada te mijenja smjer sve brže što je polje veće. Opet dolazi do zasićenja, ali u drugome smjeru. I tako se sve ponavlja.

Iznad temperature kočenja ne pojavljuje se petlja histereze, već magnetizacija slijedi Brillouinovu funkciju u oba smjera, kao što se vidi na slici 14. Projekcije spina fluktuiraju brzo preko bedema i nema uređenja u nekom od metastabilnih stanja.



Slika 14: *Ovisnost magnetskog dipolnog momenta m uzorka o vanjskom magnetskom polju $\mu_0 H$ pri temperaturi višoj od temperature kočenja. Histereza se ne pojavljuje.*

Magnetska histereza nije ono što začuđuje kod ovog kristala, eventualno to može biti visoki bedem koji pogoduje uočavanju histereze na višim temperaturama nego kod prijašnjih superparamagneta (do 100 mK). Otkriće J. Friedmana i suradnika objavljeno krajem 1995. [23] donijelo je novu temu istraživanja. U petlji histereze uočeni su skokovi na točno određenim poljima [22, 25, 26] (slike 13 i 16).

Skokovi pri cikličkim procesima magnetiziranja poznati su i kod amorfnih slitina u obliku tankih vrpci. Unutar njih nalazi se relativno mali broj pravilnih dugih domena koje pri kružnom procesu zapinju na dobro definiranim jakim centrima zapinjanja koji su rezultat proizvodnje uzorka. Otpuštanje domenskog zida naglo povećava magnetizaciju što se na histerezi primjećuje kao skok.

Kod Mn_{12}-ac objašnjenje pojavi možemo naći proučavanjem relaksacije dipolnog momenta. Ova je mnogo sporija nego u amorfnim feromagnetima i drugačijeg je podrijetla. Da bismo u histerezi uočili važne značajke za taj materijal, potrebno je duljinu vremena mjerenja prilagoditi karakterističnom vremenu relaksacijskih procesa čiji je red veličine $1000s$. Za izmjeriti jednu petlju potrebno je barem 1 do 2 sata. Skokovi pokazuju da na određenim poljima dolazi do povećanja brzine relaksacije.

5.3 Kvantna magnetska histereza

Relaksacija se može ubrzati na razne načine: povećanjem temperature, nametanjem polja i drugim postupcima koji povećavaju energiju ili snižavaju bedem te povećavaju vjerojatnost prijelaza. Dok ovi funkcioniraju pomoću prijelaza preko bedema, kvantna mehanika dopušta prolazak kroz njega. Prijelaz između dva stanja dopušten je i kroz klasično zabranjeno područje.

Hamiltonijan molekule u magnetskom polju H dan je s

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_B S_z H_z. \tag{32}$$

Ovdje je uključen samo spin molekule jer promatramo magnetizaciju koju proizvode spinovi. Naravno da postoje i mnogi drugi članovi koji se tiču energija pojedinih čestica i veza između njih, ali u jednostavnom modelu krute molekule spina 10 za magnetizam nisu potrebni. Izostavljeni su i članovi višeg reda u S_z kao i nedijagonalni članovi s obzirom na z-smjer radi jednostavnijeg i samo kvalitativnog obrazloženja primijećenih skokova. Zanemarena je interakcija među spinovima susjednih molekula [24] koja je vrlo mala.

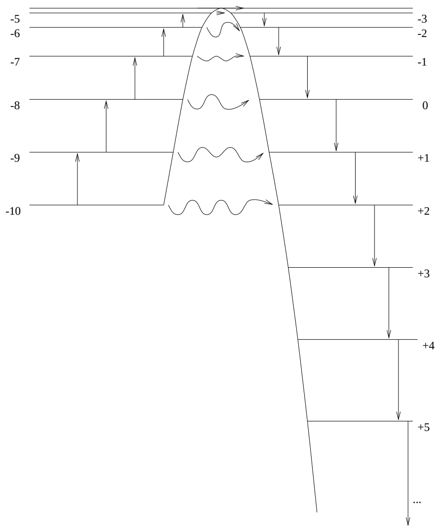
Vlastita stanja prethodnog hamiltonijana su $\mid S_z\rangle$ s energijom

$$E(S_z) = -DS_z^2 - g\mu_b S_z H. \tag{33}$$

Nametanjem polja u smjeru z-osi energija stanja pozitivne projekcije se smanjuje. Tako energijske razine sa jedne strane bedema možemo pomicati s obzirom na drugu stranu za proizvoljne iznose (slika 15). Kvantna teorija daje maksimalne vjerojatnosti prijelazima među stanjima istih energija. U našem slučaju govorimo tada o rezonantnom tuneliranju magnetizacije. Najjednostavnije je promotriti slučaj najnižih temperatura kod kojih se događaju samo prijelazi iz najnižeg stanja $\mid S\rangle$ u neko od stanja s druge strane bedema $\mid -S+n\rangle$. Izjednačavanje vlastitih energija daje kao i u [24] vrijednosti polja za koje imamo rezonantno tuneliranje

$$H_{S,-S+n} = -n \cdot \frac{D}{g\mu_B}. \tag{34}$$

Vidimo da se poklapanje razina događa za ekvidistantna polja, višekratnike od $D/g\mu_B$. Tuneliranje se događa i između viših stanja pa bi netko mogao reći da će se pri višim temperaturama skup polja na kojima se pojavljuje rezonancija pogustiti. Ali uzimanje proizvoljnih stanja $\mid m\rangle$ i $\mid -m+n\rangle$ daje izjednačenjem energija isti izraz, neovisan o m. Rezonantni prijelazi se događaju istovremeno na svim razinama (slika 15).

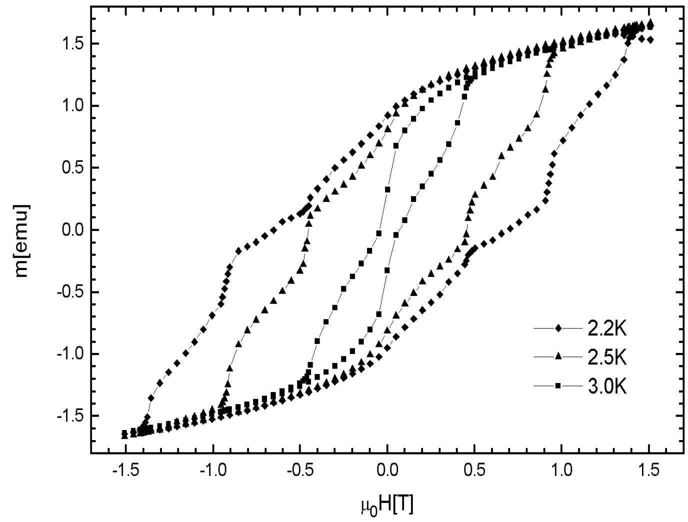


Slika 15: *Pri određenom magnetskom polju poklope se energijske razine s dviju strana bedema te pored termičkih prijelaza dolazi i do rezonantnog tuneliranja nakon kojeg se događa raspad u stanje +10 s najnižom energijom.*

Pored termičkih prijelaza koji se odvijaju bez obzira na vrijednost polja pojavljuje se dodatni doprinos tuneliranjem koji naglo ubrzava relaksaciju pa se na petlji histereze primjećuje skok. Taj će očigledno biti vidljiviji pri nižim temperaturama zbog manje naseljenosti pobuđenih stanja i time teže relaksacije preko bedema.

S petlje histereze na slikama 13 i 16 možemo očitati polja skokova u ovisnosti o rednom broju skoka i linearnom prilagodbom dobiti visinu bedema, odnosno konstantu anizotropije $D \approx 0.62K$ (visina bedema je $62K$) jer su polja razmaknuta za $0.46T$. Ovo je nešto niža vrijednost (kao i u [22, 24]) od one dobivene elektronskom paramagnetskom rezonancijom ($70K$) koja ne primjećuje spore prijelaze koji efektivno snižavaju bedem [14].

Petlje histereze snižavanjem temperature postaju sve šire uz istu brzinu prom-



Slika 16: *Ovisnost magnetskog dipolnog momenta m uzorka o vanjskom magnetskom polju $\mu_0 H$ na različitim temperaturama.*

jene polja, što se vidi na slici 16. Proširenje znači da je relaksacija sporija na nižoj temperaturi što je u skladu i s Arrheniusovim zakonom. Magnetizacija uzorka ne stigne slijediti promjenu polja koja je brza u odnosu na relaksaciju pa je potrebno veće polje da bi se znatnije promijenila. Pojava je uočena kod superparamagneta pri dovoljno niskim temperaturama, a uzrok joj je postojanje bedema koji pogoduje uređenju.

Nije moguće primijetiti svih 20 skokova na istoj petlji. Hlađenjem se pojavljuju novi jer su viša stanja manje popunjena pa treba više povećati polje da bi se omogućili prijelazi što otvara područje za novi redni broj preklopa [30]. Istovremeno neki od nižih postaju neprimjetni. Povratiti ih možemo sporijim promjenama polja, što nam govori da je njihovo vrijeme relaksacije presporo da bi se vidio nagli porast pri brzom mjerenju. Na niskoj temperaturi odziv uzorka na promjenu polja vrlo je spor. Uz termička pobuđenja i tuneliranje je također sporo jer su značajnije zauzeta samo duboka stanja, a tada je puno manja vjerojatnost tuneliranja zbog velike udaljenosti do vrha bedema, odnosno velike širine bedema pri dnu. Malim povećanjem temperature naseljavaju se i viša stanja povećavajući propusnost bedema za tuneliranje. No, tada je samo tuneliranje teško primijetiti jer ga nadvladava termičko preskakivanje.

Dobrovitski i Zvezdin izračunali su širinu i visinu skoka [27] na petlji histereze pretpostavljajući da se petlja histereze sastoji od više - manje glatkih dijelova povezanih skokovima. Na niskim temperaturama samo su najniža stanja popunjena pa su uzeli u obzir samo prva dva i u modelu sustava s dvije razine riješili Schrödingerovu jednadžbu. Za visinu (promjenu magnetskog dipolnog momenta) i širinu (duljinu intervala polja u kojem se magnetski moment naglo mijenja) skoka nakon dugog računa dobili su:

$$\Delta\mu = \frac{4(m_{max} - m_0)\tanh\kappa\pi}{(1 + \tanh\kappa\pi)^2} \tag{35}$$

$$\Delta H = \frac{\hbar h}{\nu}\sqrt{\frac{2}{\kappa}}\frac{1 - e^{-2\pi\kappa}}{\nu(\alpha + \beta)} \tag{36}$$

gdje je m_{max} magnetski moment saturacije, m_0 početni moment, h brzina promjene polja, κ adijabatski parametar $\kappa = \nu^2/2mg\hbar\mu_B h$, ν frekvencija prijelaza, α i β realni i imaginarni dijelovi od $\Gamma(1/2 + i\kappa)/\Gamma(1 + i\kappa)$, što potječe iz hipergeometrijske funkcije. Koristeći poznate eksperimentalne rezultate dobili su $\mu_0\Delta H \approx 10^{-8}T$. U eksperimentu širina skoka je $0.15T$. Ovo veliko neslaganje može se objasniti nejednolikim širenjem energijskih razina zbog slučajnog polja koje osjećaju pojedine molekule. Efekt nije značajan pri tuneliranju, ali zato je širenje znatno jer su pojedinačni skokovi vrlo uski. Fluktuirajuće polje možda je dipolno - dipolne prirode.

Da bi se razine s dviju strana poklopile, potrebno je podesiti polje, ali ne savršeno precizno kako je to pokazala jednadžba pojednostavljenog modela. Poznato je da svaka linija ima određenu širinu zbog međudjelovanja s okolinom, fluktuacija, načela neodređenosti. Ni teorija prijelaza ne daje delta - funkciju koja zahtijeva da razlika energija mora biti nula, ili prijelaza neće biti. Postoji raspodjela određene širine i prijelaz je moguće izazvati poljem iz okoline rezonantne vrijednosti. Mjerenja relaksacije pokazala su da ta širina doseže čak $0.1T$, o čemu će dalje biti riječi.

Skokovi na petlji histereze postoje zahvaljujući velikoj anizotropiji na atomskoj razini odgovornoj za usmjeravanje molekula. Prijelazi se na svima događaju istovremeno i pri istim poljima dajući mjerljivi signal. Kod zrnastih superparamagneta to se nije moglo uočiti zbog usrednjenosti po smjerovima i veličinama čestica. Makroskopsko kvantno tuneliranje u sustavu Mn_{12}-ac uočeno je pomoću konačne rezolucije, što je omogućeno nehomogenim širenjem energijskih razina zbog vezanja s okolinom. Da su širine razina nešto veće ili manje, bilo bi vrlo teško primijetiti skokove [26]. Kod Mn_{12}-ac sve se je povoljno poklopilo.

5.4 Mjerenje magnetske relaksacije

Petlje histereze sa skokovima daju naslutiti da se nešto mijenja kod relaksacije magnetskog dipolnog momenta. Zato ju treba proučiti neposredno. Budući da jakost polja utječe na brzinu relaksacije zbog promjene bedema, valja proučiti proces na raznim poljima.

Vrijeme relaksacije u Mn_{12}-ac određeno je unutar temperatura od 2K do 10K [28] Arrheniusovim zakonom

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{S^2 D}{T}} \tag{37}$$

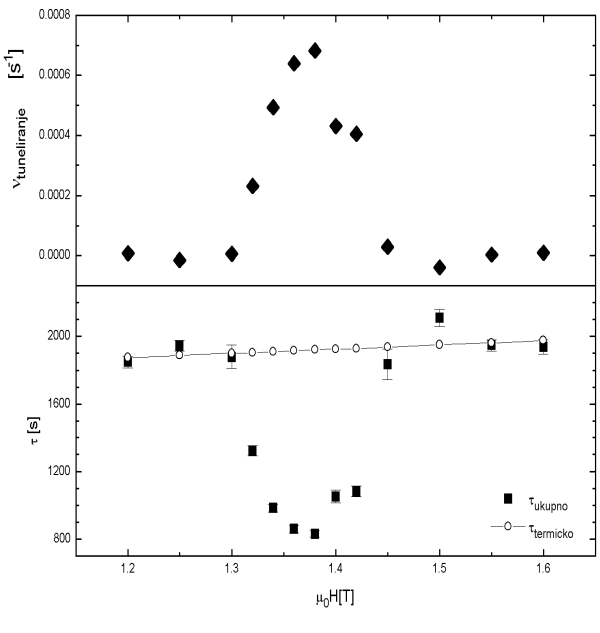
gdje je D jednako konstanti anizotropije $D \approx 0.62K$, a $S^2 D \approx 62K$ je visina bedema. $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-7} s$ je parametar koji je ovdje tri reda veličine viši nego kod običnih superparamagneta. Na temperaturi kočenja vrijeme relaksacije postaje reda veličine nekoliko minuta, a ispod naglo raste. Pri $2K$ već se mjeri danima [28]. Zbog sporosti procesa moguće je vrlo precizno pratiti relaksaciju na SQUID magnetometru MPMS-5 kojemu je vrijeme jednog mjerenja ograničeno na otprilike $20s$. Polje iz nule podignemo na željenu vrijednost i mjerimo dipolni moment koji vremenom teži u ravnotežno stanje, što pratimo unutar otprilike sat vremena u ekvidistantnim točkama. Iz te ovisnosti dipolnog momenta o vremenu doznajemo i brzinu relaksacije.

Detaljnija mjerenja vršena su oko predviđene rezonancije na $1.38T$ u intervalu od $1.2T$ do $1.6T$ s ciljem uočavanja kvantitativne promjene u makroskopskom procesu relaksacije. Ispod $1.3T$ i iznad $1.45T$ ovisnost magnetizacije o vremenu može se vrlo dobro prilagoditi na eksponencijalnu funkciju. Ona je inače karakteristična za procese u sustavima mnoštva čestica gdje je vjerojatnost prijelaza proporcionalna broju čestica, a međudjelovanje je zanemarivo.

Za prilagodbu na podatke uzimamo funkciju

$$m = m_0(1 - e^{-\frac{t+t_0}{\tau}}). \tag{38}$$

t_0 je vrijeme proteklo do početka mjerenja, ali se ne može odrediti egzaktno jer se polje uspostavlja unutar određenog vremena na nepravilan način. m_0 je ravnotežni magnetski dipolni moment koji će uzorak postići nakon dovoljno dugo vremena. Vrijeme relaksacije τ želimo dobiti iz mjerenih podataka. m_0 i t_0 važni su kao kontrolni parametri pri prilagodbi. Idealno slaganje eksperimentalnih točaka još uvijek ne znači da je funkcijska ovisnost valjana na cijelom području definicije, ali smijemo reći da određuje karakteristično vrijeme relaksacije u mjerenom području. Unutar granica $1.32T$ do $1.42T$ između kojih se očekuje rezonancija nije moguće navedenu eksponencijalnu funkciju prilagoditi izmjerenim vrijednostima tako dobro kao izvan.



Slika 17: *Dolje: Ovisnost vremena relaksacije τ_{ukupno} o vanjskom polju $\mu_0 H$ oko rezonancije pri $\mu_0 H_3 = 1.38T$ (puni kvadratići označavaju vrijednost dobivenu prilagodbom na mjerene podatke, a prazni kružići interpolirane vrijednosti pomoću vrijednosti izvan rezonancije). Gore: Ovisnost frekvencije tuneliranja $\nu_{tuneliranja}$ o vanjskom polju $\mu_0 H$ dobivene oduzimanjem termičkog doprinosa od ukupne relaksacije.*

Oko $1.38T$ očekuje se rezonantno tuneliranje kao drugi proces koji doprinosi relaksaciji. To znači da ne postoji samo jedna relaksacijska konstanta kao što je slučaj kod čisto termičkih procesa. Ovisnost više nije jednostavna eksponencijalna. Ista procedura traženja karakterističnog vremena ipak se može koristiti radi stjecanja kvalitativnog uvida u promjenu brzine relaksacije. Prilagodba iste funkcije daje naglo opadanje parametra τ i minimum pri $1.38T$. Vrijeme relaksacije u području izvrsne prilagodbe je oko $1900s$, a unutar rezonancije pada na $830s$ (slika 17 dolje). Odstupanje prilagođene funkcije od eksperimentalnih točaka je primjetljivo, što nije ni čudo jer smo pošli od pretpostavke neispravne unutar područja rezonancije.

Izvan područja u kojem dolazi do ubrzanja procesa može se pretpostaviti da nema tuneliranja, već samo termičkih prijelaza. Iz tih rubnih točaka interpolacijom možemo dobiti termički doprinos unutar rezonantnog područja pretpostavljajući da on ne ovisi značajno o odnosu energijskih razina pri tako malom relativnom pomicanju. Za frekvenciju tuneliranja možemo uzeti

$$\nu_{tuneliranje} = \frac{1}{\tau_{ukupno}} - \frac{1}{\tau_{termicko}}. \tag{39}$$

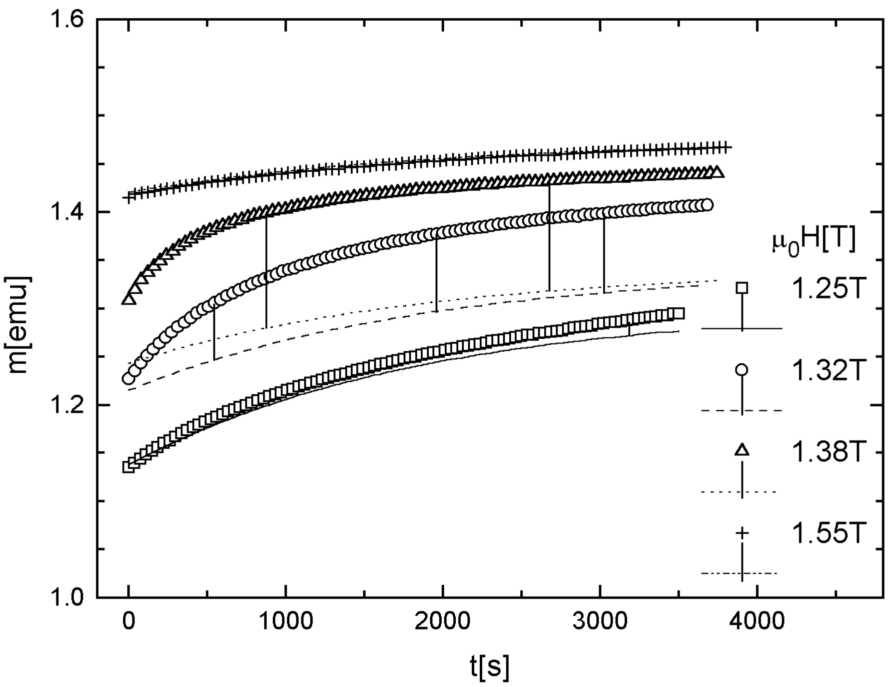
τ_{ukupno} je relaksacijsko vrijeme dobiveno prilagodbom na eksperimentalne podatke, a $\tau_{termicko}$ je interpolirani doprinos pomoću područja u kojima je moguća izvrsna prilagodba na jednostavnu eksponencijalnu funkciju. Rezultat je prikazan na slici 17. Proces relaksacije teče preko dva mehanizma, neovisna jedna o drugom, a jednadžba može dati isključivo kvalitativnu sliku jer τ_{ukupno} počiva na svjesno pogrešnoj pretpostavci.

Iz ovisnosti frekvencije tuneliranja o polju možemo očitati širinu rezonancije od $0.1T$ (slika 17). Vrijednost se vrlo dobro slaže sa širinom skoka kod petlje histereze koji iznosi $0.15T$. To povećanje se pojavljuje jer je mjerenje histereze dinamičan proces i sustav pamti prijašnje stanje te se naknadno prilagođava.

Pri numeričkoj prilagodbi parametara funkcije treba paziti i na m_0 i t_0. Porastom polja na kojem promatramo relaksaciju raste i ravnotežni dipolni moment. t_0 također raste, što možemo opravdati nabijanjem supervodljivih magneta za što treba više vremena čim želimo veće polje. Ostali razlozi za sada su nepoznati, a možda ih treba tražiti i na mikrorazini u međudjelovanju spinova i uređenju.

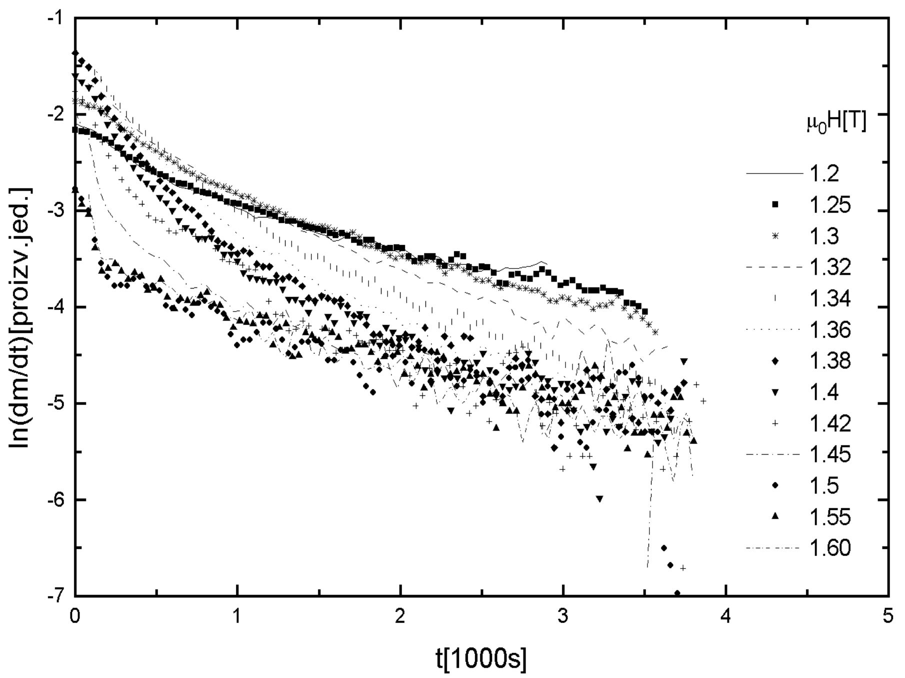
5.5 Razdvajanje dvaju doprinosa relaksaciji

Uvođenje eksponencijalne relaksacije opravdano je kod termičkog procesa. Unutar rezonancije pojavljuje se dodatni doprinos prijelazima i tada je moguće postojanje raspodjele relaksacijskih vremena. Termičkog prijelaza bi bilo na svim poljima nezavisno od tuneliranja pa ga možemo odračunati kako bismo proučili ostale procese. Interpoliranim parametrima izračunamo $m = m_0(1 - e^{-(t+t_0)/\tau})$ na cijelom području mjerenih polja kao funkciju vremena. To je promjena dipolnog momenta izazvana termičkim prijelazima koju oduzimamo od originalnih mjerenih podataka radi dobivanja ovisnosti magnetske relaksacije za koju je odgovorno tuneliranje (slika 18).



Slika 18: *Magnetski dipolni moment m uzorka u ovisnosti o vremenu t pri zadanom vanjskom polju $\mu_0 H$. Simboli prikazuju ukupnu relaksaciju, a linije interpoliranu termičku. Vertikalne linije spajaju te dvije ovisnosti pri istom polju.*

Hlađenjem u polju, čime je postignuto uređenje, te spuštanjem jakosti polja možemo pratiti relaksaciju oko niskog polja. Primijećeno je [29] da se brzina naglo smanjuje pri porastu polja od nule i postiže maksimum prije prve rezonancije. Oko jakosti polja određenih rezonantnim uvjetom izmjereni su padovi u vremenu relaksacije za red veličine [30]. Kod nas su provedena mjerenja relaksacije ukupnog dipolnog momenta uzorka oko rezonancije koja odgovara trećem skoku (brojeći i nulti) na histerezi. Unutar područja rezonancije čija je širina određena u prethodnom poglavlju vidimo da relaksacija koristi još neki mehanizam osim predviđenog termičkog koji dodatno doprinosi porastu magnetizacije prema ravnotežnoj. Taj možemo primijetiti na slici 18 kao razliku mjerene relaksacije označene simbolima i interpolirane označene linijom koju smatramo termičkom. Radi preciznije interpolacije potrebno je izvršiti detaljnija mjerenja čime bi se ovisnost ostatka relaksacije mogla kvantitativno opisati.



Slika 19: *Logaritam vremenske derivacije magnetskog dipolnog momenta m uzorka u ovisnosti o vremenu t.*

Izračunavanjem logaritma vremenske derivacije mjerenog magnetskog dipolnog momenta izvan područja rezonancije dobijemo približno linearne padajuće ovisnosti opisane s

$$\ln \dot{m} = A - \xi t \tag{40}$$

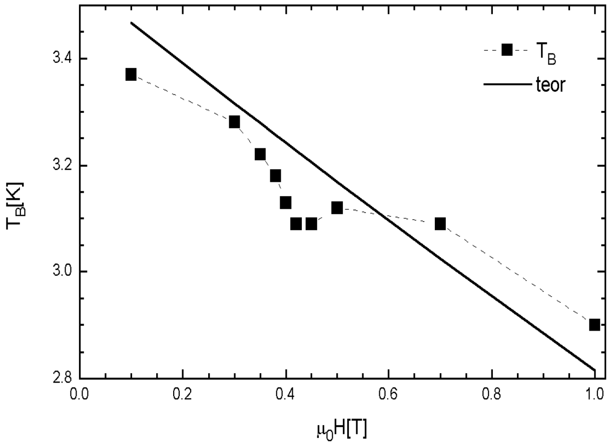
gdje je parametar ξ približno isti za sve pravce, a njegova recipročna vrijednost je karakteristično vrijeme termičke relaksacije iznosa oko $1900s$. Unutar rezonancije ne dobijemo za $\ln \dot{m}$ linearnu ovisnost (slika 19), što potvrđuje činjenicu da ne postoji jedno karakteristično vrijeme relaksacije. Ovdje parametar ξ možemo smatrati lokalnom brzinom u eksponentu $\Delta m \propto e^{-\xi t}$ u svakoj točki. Njegova vrijednost je unutar cijelog intervala mjerenja veća nego izvan rezonancije što znači da je relaksacija brža zbog dodatnog doprinosa. Usporedbom s $m = m_0(1 - e^{-(t+t_0)/\tau})$ dobijemo parametar $A = \ln(m_0/\tau) - t_0/\tau$. Iz složene međuovisnosti m_0 i t_0 možemo samo reći da je za smanjenje parametra A odgovoran brži rast t_0 u odnosu na $\ln m_0$. Za kvantitativan opis trebalo bi pronaći pravo značenje parametra t_0.

5.6 Ovisnost temperature kočenja o polju

Definiramo li temperaturu kočenja kao onu na kojoj magnetizacija pri zagrijavanju postaje maksimalna, lako ju je očitati iz krivulja sa slike 12 i prikazati njenu ovisnost o polju (slika 20). Promatrano globalno, temperatura kočenja opada s porastom polja što je objašnjivo smanjenjem bedema čime je na nižoj temperaturi omogućeno prelaženje s jedne na drugu stranu unutar kratkog vremena.

Za uočavanje pravilnosti važno je za svaku krivulju provoditi isti postupak mjerenja, postavljati iste temperature, da bi brzina prebrisavanja bila ista jer temperatura kočenja ovisi i o tome. Za sporiji proces ona bi bila niža jer bi se veći dio magnetizacije uspio relaksirati tijekom mjerenja pri istoj temperaturi. Oko vrijednosti $\mu_0 H = 0.45T$ temperatura kočenja poprima lokalni minimum. Otprije znamo da vrijeme relaksacije na $\mu_0 H = 0.46T$ poprima minimum i to zbog dodatnog procesa tuneliranja. Isti je uzrok i snižavanju temperature kočenja. Visina bedema se efektivno smanjuje jer se događaju brži procesi. Vrijeme prijelaza tuneliranjem smanjuje se što su energijske razine između kojih se odvija prijelaz više u energiji. Tako za razine blizu vrha bedema ono postaje vrlo brzo pa spin kao da ni ne primjećuje taj dio bedema i još dodatno doprinosi njegovom prividnom smanjenju. Na $T_B = 3.37K$ koja je izmjerena u polju od 0.1T vrijeme relaksacije je oko 20s. To je i karakteristično vrijeme eksperimenta koje ostaje jednako za sva mjerenja. Unutar istog vremena pri većem polju magnetizacija se više relaksira, ili drugim riječima temperatura blokiranja je niža.

Bez nametnutog polja izmjerena je visina bedema $S^2 D \approx 62K$ kao razlika



Slika 20: *Ovisnost temperature kočenja T_B o vanjskom polju $\mu_0 H$. Punom linijom prikazan je pad dobiven jednostavnim modelom sniženja bedema.*

energije najvišeg stanja $S_z = 0$ i najnižeg $S_z = -10$. Uzmemo li hamiltonijan $\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_B H S_z$, maksimum je sada na $S_z = -g\mu_B H/2D$ za polje u pozitivnom smjeru izuzimajući kvantizaciju. Prirodno je gledati relaksaciju iz višega u niži od dva lokalna minimuma. Viši je onaj na $S_z = -10$ uz pozitivno polje pa je visina bedema idući od te strane

$$S^2 D_H = \frac{1}{2D}(g\mu_B H - 20D)^2 = S^2 D \left(1 - \frac{H}{20H_1}\right)^2 \tag{41}$$

gdje je $H_1 = 0.46T$ vrijednost na kojoj se pojavljuje prva rezonancija. Invertiranjem Arrheniusova zakona dobijemo

$$T_{B-teor} = \frac{S^2 D}{\ln(\tau_E/\tau_0)} \left(1 - \frac{H}{20H_1}\right)^2 . \tag{42}$$

Uzimajući za karakteristično vrijeme jednog mjerenja $\tau_E = 20s$ dobije se ovisnost temperature kočenja o nametnutom polju (prikazana na slici 20) koja se dosta dobro slaže s eksperimentalno određenom ovisnošću. Što je jače polje, potrebno se je spustiti na nižu temperaturu da bi se uočilo petlju histereze, to jest pomiče se granica reverzibilnosti na vremenskoj skali eksperimenta prema nižim temperaturama.

Pri $9.2T$ bedem više ne postoji. Ona efektivno nestaje već i pri manjim poljima jer termička pobuđenja postaju značajna i prijelazi su brzi.

Kočenje se primjećuje i u ovisnosti specifične topline o temperaturi [31]. Za Mn_{12}-ac pri vanjskom polju ne možemo reći da je u ravnoteži, već u kvaziravnoteži gdje doprinos specifičnoj toplini daju samo stanja dostupna unutar vremena mjerenja. Dodatni doprinos koji dolazi od polja na temperaturi ispod $3K$ je potisnut. Ako se magnetizacija u prisustvu malog vanjskog polja ne relaksira unutar vremena mjerenja, specifična toplina ovisi samo o energijskim razinama s jedne strane bedema i iznos joj je isti kao u odsustvu polja. Porastom temperature stanja s druge strane bedema postaju dostupna i specifična toplina je veća u polju nego bez njega.

5.7 Suradnja kvantnih i termičkih procesa

Hamiltonijan $\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_B HS_z$ komutira sa S_z pa bi projekcija morala biti očuvana. Prijelazi ne bi bili dopušteni i linije bi bile bez širine.

Provedena mjerenja pokazuju da prijelazi definitivno postoje. I EPR mjerenja [14] pokazuju postojanje člana koji ne komutira sa S_z, a dopušten je tetragonalnom simetrijom

$$\mathcal{H}_1 = -C(S_+^4 + S_-^4). \tag{43}$$

Ti članovi izazivaju prijelaze u kojima se S_z mijenja za 4. To znači da bi prijelazi među neparnim stanjima bili zabranjeni, a na petlji histereze ne bi bilo skoka za $n = 1(0.46T)$.

Relaksacija može biti izazvana spin-spin međudjelovanjem ili međudjelovanjem spina sa pobuđenjima u kristalu. Dipolno međudjelovanje dviju molekula može izazvati prijelaze, ali tako da energija ostane očuvana. Dva su moguća procesa: 1) prijelaz iz $\mid m\rangle$ u $\mid m+1\rangle$ jedne molekule i $\mid m+1\rangle$ u $\mid m\rangle$ druge, što odgovara difuziji spinova; 2) prijelaz iz $\mid m\rangle$ u $\mid -m\rangle$ i $\mid -m-1\rangle$ u $\mid m+1\rangle$ čime se postiže relaksacija, ali prespora. Relaksacija se odvija preko spin-rešetka međudjelovanja, i to modulacijom dipolnog međudjelovanja spinova i modulacijom kristalnog polja [32]. Dipolna je za Mn_{12}-ac jako mala i ostaje modulacija kristalnog polja koja izaziva prijelaze spin-fonon međudjelovanjem. Spinovi se nalaze u okolini koja im služi za izmjenu energije i daje im temperaturu. S takvom toplinskom kupkom međudjelovanje se može posredovati fotonima i fononima [33], no zbog velike brzine svjetlosti fotonska gustoća stanja je zanemariva te ostaju fononi kao prijenosnici međudjelovanja sa modulacijom kristalnog polja. Hamiltonijan međudjelovanja može se zapisati

$$\mathcal{H}_{spin-fonon} = D\{S_z, S_x\}\omega_{zx} + D\{S_z, S_y\}\omega_{zy} \tag{44}$$

gdje je $\omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} - \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha}\right)$, u je pomak izazvan fononom, a $\{,\}$ je antikomutator.

Za prijelaz preko bedema odgovorna su barem dva procesa: postupni prijelazi u koraku od po jedno stanje prema vrhu pa zatim dolje do drugog dna te tuneliranje između parova stanja. Brzina relaksacije γ_m^q iz stanja $\mid m\rangle$ u $\mid q\rangle$ izračunata je u [32] pomoću zlatnog pravila i glasi

$$\gamma_m^q = \frac{3}{2\pi}\frac{\mid V_{mq}\mid^2}{\hbar^4\rho c_{ph}^5}(E_q - E_m)^3\frac{1}{e^{(E_q-E_m)/kT} - 1} \tag{45}$$

gdje je V_{mq} matrični element nepoznate spin-fonon interakcije, c_{ph} brzina zvuka, a ρ gustoća. Isključenjem tuneliranja lako je napisati jednadžbu relaksacije

$$\frac{dp_m(t)}{dt} = \gamma_{m+1}^m p_{m+1}(t) + \gamma_{m-1}^m p_{m-1}(t) - \gamma_m^{m+1}p_m(t) - \gamma_m^{m-1}p_m(t) \tag{46}$$

gdje je p_m koncentracija čestica u stanju m. Jednostavno [32] se dobije za vrijeme relaksacije

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3}{2\pi}\frac{\mid V_{10}\mid^2}{\hbar^4\rho c_{ph}^5}(E_0 - E_1)^3\frac{e^{-(E_0-E_S)/kT}}{1 - e^{-(E_0-E_S)/kT}} \tag{47}$$

što može poslužiti za procjenu matričnog elementa. Izraz za γ_m^q nam može objasniti pojavu širenja linija s porastom energije. Stanja pri vrhu međusobno su mnogo bliža ($0.6K$) nego ona pri dnu ($12K$) (slika 15) pa su im veće vjerojatnosti prijelaza koje približno eksponencijalno opadaju s razmakom. Veća širina linija upravo pokazuje da je prijelaz vjerojatniji. Tuneliranje je pri vrhu znatno brže, što dovodi do dodatnog proširenja.

Želimo li u jednadžbu relaksacije uključiti i tuneliranje, potrebno je dodati

$$(N_{-m} - N_m)\Gamma_m \tag{48}$$

za slučaj bez nametnutog vanjskog polja, gdje je Γ_m brzina tuneliranja između $\mid m\rangle$ i $\mid -m\rangle$ [29], a određena je izrazom

$$\Gamma_m = \frac{4(\omega_{Tm}^0)^2\tau_m}{1 + \tau_m^2(E_m - E_{-m})^2/\hbar^2}. \tag{49}$$

τ_m je vrijeme poluraspada, a ω^0_{Tm} frekvencija oscilacija između simetrične i antisimetrične valne funkcije. Γ_m, funkcija tipična za rezonanciju, ovisi o vanjskom polju preko $E_m - E_{-m}$ i zašiljeni maksimum funkcije je na $H = 0$. Maksimum postoji i oko $H = nH_1$, ali račun nije proveden zbog složenosti.

Brzina prijelaza mehanizmom pobuđenja na više stanje je $\gamma_{-m}^{-(m-1)}$, a tuneliranjem Γ_m. Prvi možemo predstaviti produktom Boltzmannovog faktora $e^{(E_{-m}-E_{-(m-1)})/kT}$ i veličinom ovisnom o spin-fonon interakciji za koju možemo uzeti $1/\tau_0$ iz Arrheniusova zakona. Tuneliranje nadmašuje termičku aktivaciju u slučaju

$$\Gamma_m \tau_0 e^{(E_{-(m-1)}-E_{-m})/kT} > 1. \tag{50}$$

Sigurno je da je Γ_m za velike m izrazito mali i vrlo uzak, a na malenim m širok i velike vrijednosti. Ostaje pitanje graničnog m kod kojeg tuneliranje prevladava nad termičkim prijelazima. U [29] kažu da se sa dna spin pobuđuje do $|-4\rangle$ i tada započinje tuneliranje prebacujući ga na drugu stranu (usporedi sa slikom 15).

Prijelaz može izazvati i transverzalno polje. Primjerice, mogu ga uzrokovati nuklearni spin ili fluktuacije spinova. Račun smetnje naveden u [33] daje za cijepanje energijskih razina

$$\Delta\epsilon_{mm'} = \frac{2D}{[(m'-m-1)!]^2}\sqrt{\frac{(S+m')!(S-m)!}{(S-m')!(S+m)!}}\left(\frac{H_x}{2D}\right)^{m'-m}. \tag{51}$$

Ako cijepanje postane usporedivo s razmakom energijskih razina, tuneliranje postaje vrlo snažno i bez rezonantnog karaktera tako da bedem kao da nestaje. Povećanjem transverzalnog polja bedem se skokovito smanjuje [34] i principijelno nije moguće razlikovati efekt smanjenja bedema od porasta doprinosa tuneliranja.

Tuneliranje bez termičke aktivacije gotovo da ne bi ni postojalo, a termički prijelazi nisu dovoljni za objasniti ponašanje Mn_{12}-ac. Za relaksaciju je bitna povoljna kombinacija tih dvaju procesa.

6 Perspektive u primjeni Mn_{12}-acetata

Molekula Mn_{12}-ac može dugo vremena ostati u stanju spina gore ili dolje. Moguće su i razne kombinacije stanja. Pod nametnutim poljem spinska stanja tuneliraju s više strane na nižu i spuštaju se na njeno dno. Ako nema polja, moguće je tuneliranje u koherentnoj superpoziciji gore-dolje među izrođenim stanjima. Odmah netko može naći primjenu, za sada barem špekulativno, u kvantnim računalima jer je baš to kod njih potrebno.

Bistabilnost molekule moguće je iskoristiti za pamćenje stanja. Uobičajeni magnetski mediji koriste se makroskopskim klasičnim magnetizmom iako su staze s podacima daleko tanje od ljudske kose. Ovdje bi jedan bit mogao biti zapamćen kuglicom manjom od 20Å. Samo prije toga treba konstruirati uređaj koji će moći prebacivati spin jedne jedine molekule preko bedema i očitati stanje. Nanomagnetski objekti važni su za razvoj magnetooptičkih struktura na malim dimenzijama. Kombinacija sitnih magneta i poluvodičke tehnologije te supervodiča može dovesti do novih klasa aktivnih mikroelektroničkih elemenata.

Za sada se Mn_{12}-ac ne koristi baš u tehničke svrhe, ali se zato istražuje u svrhu proučavanja kvantnih pojava u magnetizmu. Zbog specifične strukture moguće je pratiti kvantni proces tuneliranja mjereći makroskopsku veličinu koja je rezultat koherentnog ponašanja spinova. Pritom je važno smanjiti disipaciju. Ovakav magnetski sustav je povoljan jer se lokalizirani magnetski momenti slabo vežu za termičke stupnjeve slobode. Moguće je proučavanje kvantno - klasičnog sučeljavanja jer spin nije prevelik pa se primjećuje kvantizacija, a javljaju se svojstva makroskopskog magnetizma. Mn_{12}-ac je eliminirao nepovoljne raspodjele sitnih čestica po oblicima i veličinama koje su onemogućavale proučavanje procesa jedne čestice.

Predstoje još veliki napori da se shvati uočene pojave i pronađu načini primjene za što će biti nužna suradnja na različitim znanstvenim i tehničkim područjima.

7 Zaključak

Magnetska svojstva materijala ovise uglavnom o elektronskoj konfiguraciji građevnih jedinica i njihovom međudjelovanju. Obično se promatraju procesi magnetizacije makroskopskih komada tvari. Raznim metodama proizvodile su se sve sitnije magnetske čestice u nadi da će do izražaja doći kvantne pojave. Ali disperzija po veličinama i oblicima spriječava koherentno ponašanje mnoštva čestica i usrednjavanje mnogih pojedinačnih slučajeva dovodi do nemogućnosti mjerenja individualnih osobina pojedine čestice.

Nakupina sitnih feromagnetskih ili antiferomagnetskih čestica pokazuje novu vrstu uređenja: superparamagnetsko. Svaka od čestica je jednodomenska i velikog spina. Iznad određene temperature, zvane temperaturom kočenja, magnetizacija se vrlo brzo prebacuje iz jednog smjera u drugi i tvar je slična paramagnetu. Ispod te temperature dolazi do dugotrajnog zadržavanja magnetizacije u jednome smjeru zbog postojanja energijskog bedema koji pri niskim temperaturama ne može biti nadvladan.

Molekula Mn_{12}-ac građena je od četiri tetraedarska iona Mn^{+4} i osam Mn^{+3} u obliku krune, što rezultira spinom 10 zbog kojeg ju možemo smatrati superparamagnetskom česticom. Pri slaganju u kristal osi svih molekula usmjerene su jednako, pa se javlja velika anizotropija te nastaje visoki bedem između stanja suprotnih projekcija spina.

Temperaturna ovisnost dipolnog momenta kristala Mn_{12}-ac u vanjskom magnetskom polju različita je za uzorak ohlađen u polju i uzorak ohlađen bez polja te potom stavljen u polje. Za prvi slučaj magnetski moment raste do temperature kočenja, a zatim pada kao kod svih superparamagneta. U drugom imamo opadanje s temperaturom i spajanje na temperaturi kočenja s prvom krivuljom. Te ovisnosti se pomiču s porastom primijenjenog polja prema nižim temperaturama. Na petlji histereze, koja je uobičajena za superparamagnete ispod temperature kočenja kada dolazi do uređenja, primijećeni su nagli skokovi na jednako razmaknutim poljima. Mjerenja relaksacije oko jednog od tih polja pokazala su smanjenje vremena relaksacije pri rezonantnom polju za otprilike faktor dva u odnosu na područje van rezonancije. I u temperaturi kočenja, osim stalnog pada s porastom polja, nastaje lokalni minimum oko polja pri kojem dolazi do skoka.

Navedene činjenice ukazuju na ubrzanje procesa relaksacije na određenim poljima. Jednostavan račun i usporedba s rezultatima elektronske paramagnetske rezonancije pokazuje da pri tim poljima dolazi do poklapanja energijskih razina s dviju strana bedema. Kvantna mehanika dopušta tuneliranje kroz bedem, a pojava ubrzane relaksacije na spomenutim poljima posljedica je rezonantnog tuneliranja. Tuneliranje je proces koji preostaje moguć i na vrlo niskoj temperaturi za razliku od termičkih prijelaza. No, tada je i ono vrlo sporo jer se odvija između najnižih stanja gdje je širina bedema velika. Već i pri malim temperaturama dolazi do naseljavanja viših energija te se tuneliranje odvija među pobuđenim stanjima i zovemo ga termički aktiviranim tuneliranjem.

Za sada se vide samo teorijske primjene novog materijala u tehničke svrhe. Valja iskoristiti bistabilnost molekule i visoku anizotropiju.

Velika je važnost Mn$_{12}$-ac u proučavanju procesa karakterističnih za kvantnu mehaniku. Poželjno bi bilo razdvajanje tuneliranja od ostalih procesa za što je potrebno izvršiti detaljnija mjerenja. Kristal može biti koristan u rješavanju zagonetke sučeljavanja kvantne i klasične fizike te utjecaja mjerenja na sustav. Valja koristiti nova dostignuća nanotehnologije, a suradnja raznih znanstvenika bi bila poželjna.

8 Literatura

[1] D. Bohm, Causality and Chance in Modern Physics, 1957

[2] H. Ch. von Baeyer, The Quantum Eraser, The Sciences, Jan/Feb 1997

[3] R. Eisberg and R. Resnick, Quantum Physics, John Willey and Sons, 1985

[4] I. Supek, Teorijska fizika II, Školska knjiga, Zagreb, 1990

[5] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Willey and Sons, 1986

[6] M. I. Kaganov, Electrons - Phonons - Magnons, Mir Publishers, Moscow, 1981

[7] R. P. Feynman, The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley, 1965

[8] J. Crangle, The Magnetic Properties of Solids, Edward Arnold Publishers, London, 1977

[9] J. Filipović i S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985

[10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1975

[11] T. Lis, Acta Cryst. **B36** (1980) 2042

[12] B. Barbara et al., J. Magn. Magn. Matter. **140-144** (1995) 1825

[13] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, Phys. Rev. B, **56** (1997) 11102

[14] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, Phys. Rev B, **56** (1997) 8192

[15] P. W. Anderson, J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 230

[16] S. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **11** (1963) 80

[17] D. D. Awschalom, D. P. diVincenzo, J. F. Smyth, Science **258** (1992) 414

[18] E. M. Chudnovsky and L. Gunther, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 661

[19] I. V. Krive and O. B. Zaslavskii, J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 9457

[20] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, Science **265** (1994) 1054

[21] V. A. Benderskii, D. E. Makarov, C. A. Wight, Chemical Dynamics at Low Temperatures, John wiley & Sons, New York, 1994

[22] E. M. Chudnovsky, Science **274** (1996) 938

[23] J. R. Friedman et al., priopćenje na konferenciji iz magnetizma u Philadelphiji u studenom 1995.

[24] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3830

[25] P. C. E. Stamp, Nature **383** (1996) 125

[26] B. Schwarzschield, Phys. Today (Jan 1997) 17

[27] V. V. Dobrovitski and A. K. Zvezdin, Europhys. Lett. **38** (1997) 377

[28] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Canneschi and M. Novak, Nature **365** (1993) 149

[29] A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi and R. Sessoli, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 612

[30] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, Nature **383** (1996) 145

[31] A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Canneschi and D. Gatteschi, Phys. Rev. B **57** (1998) 5021

[32] J. Villain, H. Hartman - Boutron, R. Sessoli and A. Rettori, Europhys. Lett. **27** (2) (1994) 159

[33] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Phys. Rev. B **56** (1997) 11102

[34] J. R. Friedman, Phys. Rev. B **57** (1998) 10291