

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOMAGNETOS MOLECULARES: $Mn_{12}Ac$ e
 Mn_6salao**

FERNANDA FARIAS

**ORIENTADOR:
MIGUEL A. NOVAK**

**CO-ORIENTADORA:
MONICA BAHIANA**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanomagnetos Moleculares:
 $Mn_{12}Ac$ e Mn_6salao

Fernanda Farias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Miguel A. Novak

Co-orientadora: Monica Bahiana

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2009

Com Licença Poética

*“Quando nasci um anjo esbelto,
desses que tocam trombeta, anunciou:
vai carregar bandeira.
Cargo muito pesado pra mulher,
esta espécie ainda envergonhada.
Aceito os subterfúgios que me cabem,
sem precisar mentir.
Não sou feia que não possa casar,
acho o Rio de Janeiro uma beleza e
ora sim, ora não, creio em parto sem dor.
Mas o que sinto escrevo. Cumpro a sina.
Inauguro linhagens, fundo reinos
- dor não é amargura.
Minha tristeza não tem pedigree,
já a minha vontade de alegria,
sua raiz vai ao meu mil avô.
Vai ser coxo na vida é maldição pra homem.
Mulher é desdobrável. Eu sou.”*

Adélia Prado.

A X, em memória aos tempos heróicos.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOMAGNETOS MOLECULARES Mn₁₂Ac e Mn₆salao

FERNANDA FIGUEREDO FARIAS

**MIGUEL ALEXANDRE NOVAK
MONICA PEREIRA BAHIANA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física,
Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte
dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

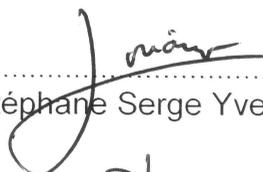
Aprovado por:



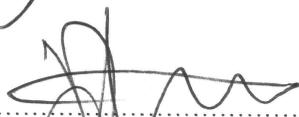
Prof. Miguel Alexandre Novak
(Presidente e Orientador)



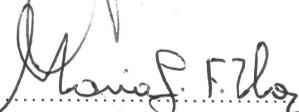
Profa. Monica Pereira Bahiana
(Co-Orientadora)



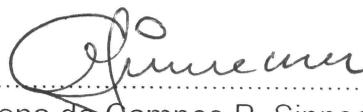
Prof. Stéphane Serge Yves Jérôme Soriano



Prof. João Paulo Sinnecker



Profa. Maria das Graças Fialho Vaz



Profa. Elis Helena de Campos P. Sinnecker

F224e Farias, Fernanda

Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanomagnetos Moleculares: $Mn_{12}Ac$ e Mn_6salao / Fernanda Farias. Rio de Janeiro: UFRJ / IF, 2009.

xvi, 105f.: il.: 29,7cm.

Orientador: Miguel A. Novak

Co-orientadora: Monica Bahiana

Dissertação (Mestrado) - UFRJ / Instituto de Física / Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.

Referências Bibliográficas: f. 94, 97.

1. Magnetismo Molecular. Magnetômetro SQUID. 3. Simulação Monte Carlo. I. Novak, Miguel A.. II. Bahiana, M. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós-graduação em Física. IV. Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanomagnetos Moleculares: $Mn_{12}Ac$ e Mn_6salao .

Agradecimentos

Aos professores Miguel Novak e Monica Bahiana pela orientação desde a graduação.

Aos professores do Laboratório de Baixas Temperaturas/UFRJ Raul Rapp, João Paulo Sinnecker, Elis Sinnecker, Luis Ghivelder, Francisco Artur Chaves. Em especial ao Ângelo Gomes pela grande ajuda e transferência de conhecimentos.

Aos técnicos Ricardo Soares, Djalma Soares, Luis Carlos e Luis Antônio, pelos serviços prestados.

Ao Wellington Wallace pelas inúmeras discussões.

A professora Maria Vaz do Instituto de Química da UFF e seus atuais alunos Guilherme Pereira e Rafael Allão.

A Pierre Gouzerh e Michel Verdaguer (Univ. Pierre et Marie Curie) pelo fornecimento de amostras.

Ao professor Mohammed El Massalami pelo auxílio nas medidas de análise térmica diferencial.

Ao Instituto de Física da UFRJ onde esta tese foi realizada.

Aos impecáveis Carolina Salles e João da Hora.

A FAPERJ e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanomagnetos Moleculares: $Mn_{12}Ac$ e Mn_6salao .

Fernanda Farias

Orientador: Miguel A. Novak

Co-orientadora: Monica Bahiana

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Este trabalho apresenta alguns aspectos das propriedades magnéticas dos nanomagnetos moleculares $Mn_{12}Ac$ e Mn_6salao . O primeiro, já bastante estudado desde a década de 90, é considerado como superparamagneto ideal em baixas temperaturas, apresentando curvas de histerese para temperaturas menores que a de bloqueamento ($T_b = 3K$), caracterizadas por saltos na magnetização, associados a tunelamento quântico termicamente ativado. Seu estudo focou na comparação das curvas de magnetização feitas no magnetômetro SQUID com as simulações realizadas através do método de simulação Monte Carlo. Os resultados das simulações mostram um bom acordo com os dados experimentais, para as diferentes direções em que o campo magnético foi aplicado em relação ao eixo de fácil magnetização acima de T_b , e indicam um caminho à reprodução dos saltos devidos ao tunelamento abaixo de T_b . O Mn_6 , por outro lado, tem ganhado atenção nos últimos dois anos por ser o nanomagneto molecular que possui a mais alta temperatura de bloqueio registrada ($T_b = 4.5K$). Em sua forma mais comum, apresenta estado fundamental de spin $S = 4$, e as medidas de suscetibilidade AC mostram que este nanomagneto pode ter seu estado de spin alterado de acordo com mudanças na quantidade de solvente contida na amostra, que está relacionada com alterações nos ângulos formados entre as direções das posições dos íons na molécula. A possibilidade de controle do estado de spin desse agregado, tem não só um interesse acadêmico mas também um forte apelo tecnológico, pois favorece a construção de dispositivos mais poderosos para armazenamento de informação.

Palavras-chave: Magnetismo Molecular, Magnetômetro de SQUID, Simulação Monte Carlo.

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2009

ABSTRACT**Study of the Magnetic Properties on Molecular Nanomagnets:
Mn₁₂Ac and Mn₆salao****Fernanda Farias****Advisor: Miguel A. Novak****Co-advisor: Monica Bahiana**

Abstract of Master thesis submitted to Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science – M.Sc. – (Physics).

This work presents some aspects of the magnetic properties on the molecular nanomagnets Mn₁₂Ac and Mn₆salao. The first one has been studied since the 90s, and is considered an ideal superparamagnet at low temperatures, presenting hysteresis at temperatures below the blocking temperature ($T_b = 3\text{K}$), characterized by steps in the magnetization, associated to thermally activated quantum tunneling. Its study is focused on comparisons between the magnetization curves acquired in the SQUID magnetometer and the ones simulated through the Monte Carlo method. The simulated results show a good agreement with the experimental data above T_b , for the different directions in which the magnetic field was applied in relation to the easy axis of magnetization, and also point out a path towards reproducing the steps related to quantum tunneling. The Mn₆ compounds, on the other hand, have been gaining attention in the last two years for being the molecular nanomagnet with the highest blocking temperature observed ($T_b = 4.5\text{K}$). In its more common form, it presents in the fundamental spin state $S = 4$, and AC susceptibilities measurements show that this nanomagnet can have its spin state altered according to the changes in the quantity of solvent in the sample, which is related to alterations in the angles formed between the directions of the ion's positions in the molecule. The possibility to control the spin state of this cluster has not only an academic interest but also a strong technological appeal, as it may contribute to the development of more powerful devices to store information.

Keywords: Molecular Magnetism, SQUID Magnetometer, Monte Carlo Simulation.

Rio de Janeiro

February 2009

Índice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 2 | Revisão Teórica | 4 |
| 2.1 | Nanomagnetos Moleculares | 4 |
| 2.1.1 | Mn ₁₂ Ac | 4 |
| 2.1.2 | Família Mn ₆ | 6 |
| 2.2 | Magnetização e suscetibilidade DC | 8 |
| 2.3 | Superparamagnetismo | 10 |
| 2.4 | Suscetibilidade AC e processos de relaxação | 15 |
| 2.5 | Tunelamento Quântico da Magnetização | 18 |
| 2.6 | Método Monte Carlo | 21 |
| 2.6.1 | Implementação do Método | 22 |
| 3 | Técnicas Experimentais de Magnetometria | 26 |
| 3.1 | Supercondutividade | 26 |
| 3.2 | Quantização do fluxo magnético | 28 |
| 3.3 | Efeito Josephson | 28 |
| 3.4 | SQUID dc | 30 |
| 3.5 | Transformador de fluxo e bobinas de detecção | 31 |
| 3.6 | SQUID como uma caixa preta | 33 |
| 3.7 | Magnetômetro e suscetômetro de SQUID | 33 |
| 3.8 | PPMS | 35 |
| 4 | Resultados e Discussões | 38 |
| 4.1 | Mn ₁₂ Ac | 38 |
| 4.2 | Mn ₆ salao | 51 |
| 4.2.1 | Mn ₆ PG195/2007 | 51 |
| 4.2.2 | Mn ₆ PG195 | 65 |
| 4.2.3 | Mn ₆ PG118 | 79 |
| 5 | Conclusões | 91 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Estrutura do Mn_{12}Ac . Círculos verdes correspondem a íons de Mn^{3+} , os círculos laranjas são os íons de Mn^{4+} , círculos pequenos vermelhos representam átomos de oxigênio. | 5 |
| 2.2 | Agregado molecular Mn_6 com os átomos de hidrogênio omitidos. Círculos verdes representam os íons Mn^{3+} , vermelhos átomos de oxigênio, azuis de nitrogênio e cinzas de carbono. | 6 |
| 2.3 | Agregado molecular Mn_6 com os átomos de hidrogênio e carbono omitidos e íons Mn^{3+} rotulados por números. Círculos verde representam os íons Mn^{3+} , vermelhos átomos de oxigênio e azuis de nitrogênio. | 7 |
| 2.4 | Cossenos diretores do vetor \vec{M} em coordenadas esféricas. | 11 |
| 2.5 | (a) Partícula com momento magnético $\vec{\mu}$ e anisotropia uniaxial com seu eixo fácil. (b) Forma da energia eq (2.13) para anisotropia uniaxial, os dois mínimos ocorrendo em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ e o máximo em $\theta = \pi/2$ | 12 |
| 2.6 | (a) Partícula com anisotropia uniaxial na presença de um campo H . (b) Diminuição da barreira de energia quando um campo magnético é aplicado, deixando um dos mínimos mais favorável que o outro. | 13 |
| 2.7 | Sistema de dois níveis, separados por um campo magnético H | 17 |
| 2.8 | Curvas de histerese para um monocristal de Fe_8 para diferentes temperaturas, evidenciando os efeitos do tunelamento quântico [28]. | 18 |
| 2.9 | Processos de reversão do momento magnético. Tunelamento quântico da magnetização (TQM), o spin tunela entre os níveis do estado fundamental $S_z = m$ para o $S_z = -m$ e vice-versa. No tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA), o spin é levado a níveis mais altos de energia por ativação térmica e para depois tunelar para o outro poço. Em AT, a barreira é vencida somente por ativação térmica. | 20 |
| 2.10 | Diagrama dos níveis de energia com um campo magnético aplicado. Nesta situação o tunelamento entre os níveis $m = S$ e $m = -S + 2$ é possível. | 21 |
| 2.11 | Esquema de aceitação (área cinza) e rejeição no algoritmo de Metrópolis. | 22 |
| 2.12 | (a) Campo aplicado em uma direção paralela ao eixo fácil. (b) Campo aplicado na direção perpendicular ao eixo fácil. | 23 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.13 | Modelo dos vetores de magnetização (\vec{M}), campo magnético (\vec{H}) e eixo fácil (\hat{e}) em uma amostra policristalina. | 24 |
| 2.14 | Fluxograma do algoritmo de Metrópolis. | 25 |
| 3.1 | Resistência do mercúrio em função da temperatura. | 27 |
| 3.2 | Efeito Meissner em um anel supercondutor esfriado com um campo magnético externo aplicado. | 27 |
| 3.3 | Acima, função de onda atenuada ao penetrar uma região normal. Abaixo, função de onda penetrando uma fina região normal separando dois supercondutores. . . . | 29 |
| 3.4 | Dependência da corrente em função da voltagem para uma junção Josephson. . . . | 29 |
| 3.5 | SQUID dc. | 30 |
| 3.6 | Dependência da voltagem com o fluxo externo para uma corrente constante. . . . | 30 |
| 3.7 | Transformador de fluxo. | 31 |
| 3.8 | (a) Magnetômetro, (b) Gradiômetro axial de primeira ordem, (c) Gradiômetro planar de primeira ordem, (d) Gradiômetro axial de segunda ordem. | 32 |
| 3.9 | Resposta dos gradiômetros de primeira e segunda ordem em função da distância da fonte. | 32 |
| 3.10 | Diagrama de um circuito típico usando o SQUID. | 33 |
| 3.11 | Diagrama de um típico magnetômetro de SQUID. A direita está a resposta das bobinas de detecção da amostra em função da altura. | 34 |
| 3.12 | Diagrama do magnetômetro de SQUID S600X da cryogenics. | 36 |
| 4.1 | Cristal de Mn_{12} de 1.0mg preso com graxa (apiezon n) no porta amostra. | 39 |
| 4.2 | Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 3.2K$ | 40 |
| 4.3 | Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 5.2K$ | 41 |
| 4.4 | Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 8.2K$ | 42 |
| 4.5 | Comparação da curva do pó simulada (linha contínua) com a eq. 4.1 calculada através dos dados experimentais. Campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a média do pó (\square) com $T = 8.2K$ | 44 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.6 | Dados experimentais que mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado em uma direção paralela ao eixo fácil para temperaturas abaixo da de bloqueio $T = 1.8, 2.1, 2.5, 2.7\text{K}$ | 46 |
| 4.7 | Curvas de histerese simuladas com diferentes coercividades para $T = 2.1\text{K}$ devido a variação de $d\theta$. A dependência da coercividade com o parâmetro $d\theta$ é destacada na tabela 4.1. | 47 |
| 4.8 | Comparação dos dados experimentais (pontos) com os da simulação Monte Carlo (linha) reproduzindo o caminho que seria seguido sem o efeito de tunelamento com $T = 2.1\text{K}$ | 48 |
| 4.9 | Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) de uma curva de magnetização a $T = 2.5\text{K}$ | 49 |
| 4.10 | Função degrau com mínimos nos valores de campo em que ocorre tunelamento quântico da magnetização. | 50 |
| 4.11 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para um campo aplicado de 1000Oe. χT tende a $\cong 17\text{emuK/mol}$ a temperatura ambiente. | 52 |
| 4.12 | Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). | 53 |
| 4.13 | Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). Dois processos de relaxação associados a diferentes valores de spin podem ser vistos. | 54 |
| 4.14 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.13 para primeiro processo de relaxação. Para este caso, $\Delta E/k_b = 23\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-8}\text{s}$ | 55 |
| 4.15 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.13 para segundo processo de relaxação. Para este caso, $\Delta E/k_b = 89\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$ | 56 |
| 4.16 | Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). | 58 |
| 4.17 | Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). Dois processos de relaxação associados a diferentes valores de spin podem ser vistos. | 59 |
| 4.18 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.17 para o segundo processo de relaxação. para este caso, $\Delta E/k_b = 87\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$ | 60 |
| 4.19 | Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG195 úmida com $f = 7000$ e 700Hz e $T = 4\text{K}$ | 62 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.20 | Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG195 úmida com $f = 7000$ e 700Hz e $T = 6\text{K}$ | 63 |
| 4.21 | Magnetização em função do campo magnético com $T = 2\text{K}$ para as amostras PG195/2007 úmida (círculos cheios) e seca (quadrados cheios). | 64 |
| 4.22 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para um campo aplicado de 90Oe . Com (quadrados cheios) e sem (círculos vazios) a correção diamagnética. | 66 |
| 4.23 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para um campo aplicado de 1KOe (círculos vermelhos) e 500Oe (quadrados pretos). χT tende a $\cong 10\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura. Neste caso as curvas ZFC e FC estão superpostas. | 68 |
| 4.24 | Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz , 3000 Hz , 1000 Hz , 300 Hz , 95 Hz , 25 Hz , 10 Hz). | 69 |
| 4.25 | Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz , 3000 Hz , 1000 Hz , 300 Hz , 95 Hz , 25 Hz , 10 Hz). | 70 |
| 4.26 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.25 para a amostra PG195 molhada $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$ | 71 |
| 4.27 | Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz , 3000 Hz , 1000 Hz , 300 Hz , 95 Hz , 25 Hz , 10 Hz). | 72 |
| 4.28 | Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz , 3000 Hz , 1000 Hz , 300 Hz , 95 Hz , 25 Hz , 10 Hz). Um outro processo de relaxação pode agora ser visto para temperaturas mais baixas. | 73 |
| 4.29 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.25 para a amostra PG195 seca $\Delta E/k_b = 66\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$ | 74 |
| 4.30 | Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 1.8K | 76 |
| 4.31 | Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 5.0K | 77 |
| 4.32 | Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) medidos no PPMS a 2.5K | 78 |
| 4.33 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para um campo aplicado de 95Oe (quadrados pretos). χT tende a $\cong 16.5\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura. | 79 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.34 | Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz) | 80 |
| 4.35 | Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz) | 81 |
| 4.36 | Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) para a amostra PG118 molhada feito através dos máximos da fig. 4.35 $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$ | 82 |
| 4.37 | Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG118 molhada com $T = 2.5\text{K}$ e $f = 3000\text{Hz}$ | 83 |
| 4.38 | Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG118 molhada com $T = 4\text{K}$ e $f = 3000\text{Hz}$. Mínimos na componente imaginária da suscetibilidade mostram a presença de tunelamento quântico termicamente ativado | 84 |
| 4.39 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 semi-seca, para um campo aplicado de 90Oe. χT tende a $\cong 19\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura. | 85 |
| 4.40 | Espectros da análise térmica diferencial e massa perdida para a amostra PG118. | 87 |
| 4.41 | Medida de análise térmica diferencial realizada na amostra PG118 semi seca. | 88 |
| 4.42 | Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 seca, para um campo aplicado de 90Oe. | 89 |
| 4.43 | Curvas de magnetização para as amostras PG118 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 1.8K. | 90 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Valores de $(4/g^2)\chi T$ em função do spin efetivo J | 10 |
| 4.1 | Dependência do campo coercitivo com a amplitude angular dada para o sorteio da nova orientação do momento magnético usada na simulação Monte Carlo (ver texto). | 48 |

Capítulo 1

Introdução

O crescente interesse pelos magnetos com alta temperatura crítica (temperatura acima da qual o ordenamento ferromagnético deixa de existir) marcou a transição da área antes denominada magnetoquímica para a atual magnetismo molecular. A magnetoquímica era baseada essencialmente no uso de técnicas de caracterização magnética para a obtenção de informações magneto-estruturais de íons metálicos em sistemas paramagnéticos [1]. O magnetismo molecular por outro lado, trata de materiais magnéticos em que a origem do momento magnético está baseada em moléculas, e não mais em átomos. Seu desenvolvimento, que já vem acontecendo desde meados da década de 80, atravessou diferentes etapas, sendo que a primeira foi a comprovação de que a construção de materiais magnéticos puramente orgânicos é realmente viável. Esse fato está relatado em diversos trabalhos e o pioneiro, realizado por Fujita et al., mostra a presença de um acoplamento ferromagnético em policarbonetos [2]. Kinoshita e colaboradores observaram em seguida um ordenamento ferromagnético em diferentes radicais orgânicos a uma temperatura de até 0.6K [3]. Outros radicais orgânicos de nitróxidos foram investigados, sendo a maior temperatura crítica reportada de 1.5K [4]. Mais tarde, compostos baseados em fulereno resultaram num aumento da temperatura crítica para 16K [5]. Magnetos moleculares com temperatura crítica da ordem da ambiente também foram sintetizados com o uso de derivados de cianeto [6].

Tendo-se estabelecido os pilares fundamentais do magnetismo molecular, a corrida para obtenção de magnetos com altas temperaturas críticas, foi em parte desviada pelas propriedades peculiares apresentadas por uma classe de nanomagnetos moleculares, os chamados magnetos de uma só molécula (SMM - Single-Molecule Magnets), que são com-

postos de íons magnéticos que interagem entre si, formando um centro magnético cercado por ligantes orgânicos que mantêm as moléculas distantes umas das outras de tal maneira que não haja interações magnéticas entre elas [7].

Os SMMs oferecem vantagens cruciais em relação a outros sistemas magnéticos nanoestruturados como as nanopartículas, já que moléculas são idênticas (de mesma estrutura e massa molecular) sendo perfeitamente monodispersas e com a mesma orientação, permitindo que uma molécula seja estudada a partir de um cristal molecular. Esse foi um dos aspectos responsáveis pela popularidade que os SMMs adquiriram, já que sua regularidade possibilitou medidas que antes só seriam possíveis sobre uma única partícula ou molécula.

Além disso, questões como a possibilidade de manifestação de efeitos provenientes da mecânica quântica (que descreve o comportamento da luz e da matéria na escala atômica e abaixo) em escala macroscópica [8], foi primeiro proposta no início do desenvolvimento da teoria quântica nos anos 20, mas só teve sua resposta (para a área de magnetismo) na década passada com o surgimento dos SMM, já que apesar de seu tamanho relativamente grande, o momento magnético dessas moléculas podem exibir tunelamento quântico. Até o presente momento, os SMMs provaram ser o sistema mais adequado para a observação desse e outros interessantes efeitos quânticos, tais como coerência quântica [9] e interferência quântica de fase [10], que são importantes para aplicações na spintrônica, por exemplo, pois além de possuírem uma estrutura bem definida, apresentam estado de spin característico a baixas temperaturas e forte anisotropia magnética.

O SMM mais popular é sem dúvida o Mn_{12}ac , que em 1993 mostrou um tempo de relaxação a baixas temperaturas bastante grande (alguns meses para $T = 2\text{K}$ e em medidas posteriores, 50 anos para $T = 1.5\text{K}$) [11]. A histerese de origem molecular apresentada por esse composto sugeriu a possibilidade de armazenar informação em uma única molécula. Essa possibilidade tem um forte estímulo tecnológico já que dispositivos para armazenar informação cada vez menores e com estabilidade magnética da ordem de algumas dezenas de anos são altamente desejados.

Ainda que o Mn_{12}ac tenha sido vastamente estudado desde 1993 ainda há espaço para questões em aberto. Nesta dissertação são apresentados os resultados de comparações entre as medidas experimentais e curvas obtidas através do método de simulação Monte Carlo, numa tentativa de unificar teoria e experimento; os resultados indicam um caminho

para a reprodução dos saltos da magnetização provocados pelo efeito de tunelamento quântico termicamente ativado.

O Mn_6 por outro lado é uma família de compostos com seis íons de Mn em que um de seus membros apresentou a maior temperatura de bloqueio registrada [12], devido ao alto valor de spin ($S = 12$) em que pode se apresentar. Embora seja mais comumente observado no estado $S = 4$, este pode ser alterado de diferentes maneiras, como por exemplo pela quantidade de solvente presente na amostra ou pelo campo magnético aplicado, como mostram os resultados de suscetibilidade AC e DC apresentados nesta tese.

Este texto está dividido em cinco capítulos. O seguinte descreve as estruturas das moléculas estudadas assim como uma revisão de superparamagnetismo (modelo que se mostrou mais adequado para descrever esses sistemas), e uma breve exposição sobre o método de simulação Monte Carlo também se encontra no fim deste capítulo. O terceiro focaliza os princípios de funcionamento dos aparatos experimentais utilizados para as medidas magnéticas realizadas. O quarto apresenta os resultados obtidos e breves conclusões parciais. Finalmente, as conclusões estão sintetizadas e propostas para esclarecimentos mais profundos dos resultados apresentados são discutidas no quinto capítulo.

Capítulo 2

Revisão Teórica

Este capítulo se destina a descrever as estruturas dos agregados estudados (Mn_{12}Ac e Mn_6salao), seguido de uma introdução ao fenômeno conhecido como superparamagnetismo, apropriado para descrever esses sistemas de forte anisotropia magnética e alto valor de spin. Como as medidas da dinâmica para o Mn_6 foram importantes para caracterização de seu estado de spin, este capítulo também aborda os aspectos teóricos sobre as medidas de suscetibilidade AC e DC e processos de relaxação magnética. O efeito de tunelamento quântico da magnetização também é apresentado, já que se faz presente para os dois compostos aqui estudados como mostram os resultados. Por fim, uma breve descrição do método de simulação Monte Carlo é realizada, já que este foi utilizado para compreender as curvas experimentais do Mn_{12}Ac também apresentadas junto aos resultados.

2.1 Nanomagnetos Moleculares

2.1.1 Mn_{12}Ac

Composto de quatro íons Mn^{4+} formando um tetraedro interno e 8 íons Mn^{3+} compondo um anel octogonal externo, o agregado molecular $\text{Mn}_{12}\text{Acetato}$ foi primeiro sintetizado por Lis com a fórmula molecular $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e massa molar de 2060g/mol [13]. Sua estrutura está mostrada na figura 2.1. Os íons Mn^{4+} estão ligados entre si por pontes oxo e conectados ao anel formado pelos Mn^{3+} por dezesseis duplas pontes oxo. Quatro moléculas de água e duas moléculas de ácido acético também estão presentes na estrutura do composto.

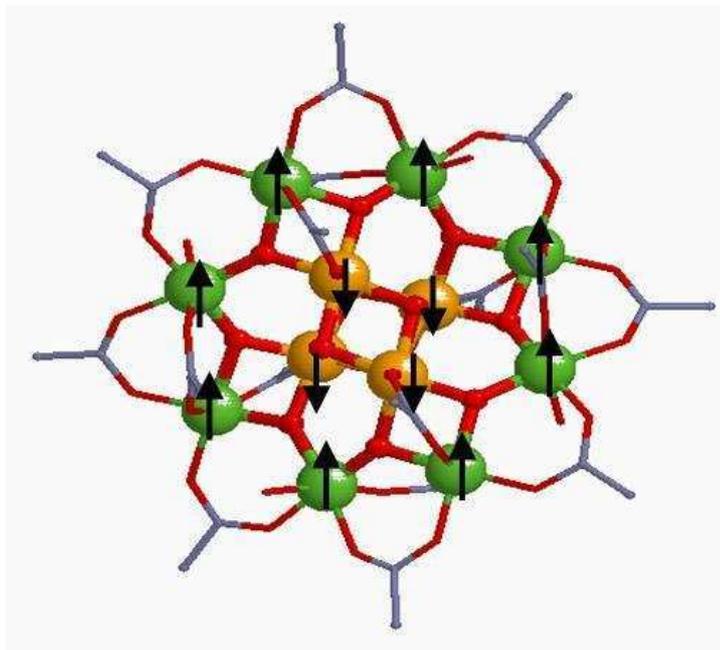


Figura 2.1: Estrutura do Mn_{12}Ac . Círculos verdes correspondem a íons de Mn^{3+} , os círculos laranjas são os íons de Mn^{4+} , círculos pequenos vermelhos representam átomos de oxigênio.

Elétrons desemparelhados na camada $3d$ dos íons de manganês, dão um alto valor de spin de acordo com as regras de Hund. O momento angular L fica totalmente inibido e três elétrons com seus spins alinhados, levam a um valor de spin $S = 3/2$ para os íons Mn^{4+} , enquanto quatro elétrons no íon Mn^{3+} dão um spin $S = 2$. As medidas de magnetização discutidas em [14], indicam uma alta anisotropia do tipo uniaxial (que será discutido posteriormente) e tem como magnetização de saturação $20.4\mu_b$, o que sugere um valor de spin $S = 10$ para a molécula que está numa configuração em que os spins dos íons Mn^{3+} apontam para cima enquanto os íons Mn^{4+} apontam para baixo ($S = 8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$), para temperaturas menores que 20K. Além disso, a menor distância entre átomos de moléculas diferentes é da ordem de 7Å , fazendo com que a interação entre eles seja desprezível.

A grande atenção dada a esse composto teve início em 1993, quando foi comprovado que o Mn_{12} tem um tempo de relaxação muito lento, da ordem de alguns meses a 2K e aproximadamente 50 anos a 1.5K [11]. Além de apresentar histerese magnética, para temperaturas menores que a temperatura de bloqueio $T_b = 3\text{K}$, com saltos da magnetização para determinados valores do campo magnético explicados por tunelamento quântico termicamente ativado. A histerese magnética de origem molecular sugeriu a possibilidade de armazenamento de informação em uma única molécula, implusionando as investigações

sobre os SMM. O Fe_8 , por exemplo, surgiu em seguida e também foi bastante estudado [15]. Hoje existem algumas centenas deles, sendo um dos tipos de Mn_6 o que apresenta a maior temperatura de bloqueio registrada [12].

2.1.2 Família Mn_6

Nos últimos dois anos, diferentes tipos de agregados da família do Mn_6 foram sintetizados por diferentes rotas, possuindo formulas moleculares similares e estão reportados em diversos trabalhos [12, 16, 17, 18, 19]. As duas amostras medidas durante a realização desta dissertação, foram sintetizadas por Pierre Gouzerh no Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires em Paris. A primeira foi rotulada como PG195 e apresenta a seguinte fórmula molecular $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{PhCO}_2)_2(\text{salao})_6(\text{EtOH})_6]\cdot 4\text{EtOH}$ onde *salao* é igual a salicylamidoxima, seu peso molecular é igual a 1965.37g/mol. A segunda amostra intitulada PG118 e possui a fórmula molecular $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{PhCOO})_2(\text{salao})_6(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{EtOH}$ com peso molecular de 2089.50g/mol.

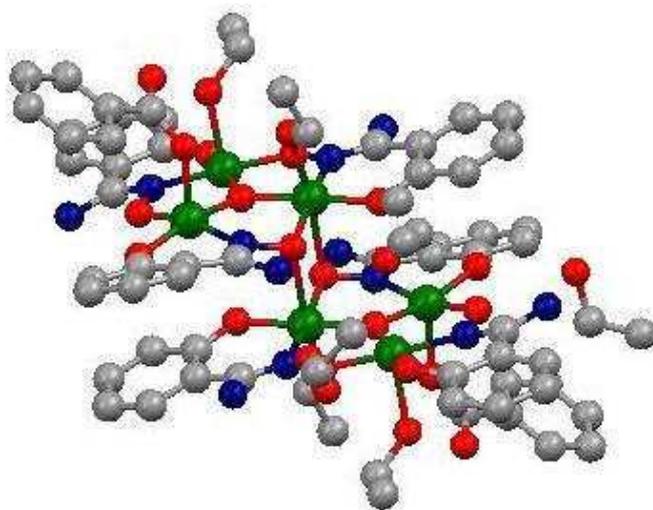


Figura 2.2: Agregado molecular Mn_6 com os átomos de hidrogênio omitidos. Círculos verdes representam os íons Mn^{3+} , vermelhos átomos de oxigênio, azuis de nitrogênio e cinzas de carbono.

A estrutura desta molécula pode ser vista na figura 2.2, e é composta por seis íons Mn^{3+} com spin $S = 2$ ligados por pontes oxo. Três desses íons são dispostos em um plano horizontal abaixo dos outros três, que estão ligados entre si em forma triangular em

cada plano. A figura 2.3 omite os átomos de carbono para que a parte magnética mais relevante da molécula possa ser vista com maior clareza.

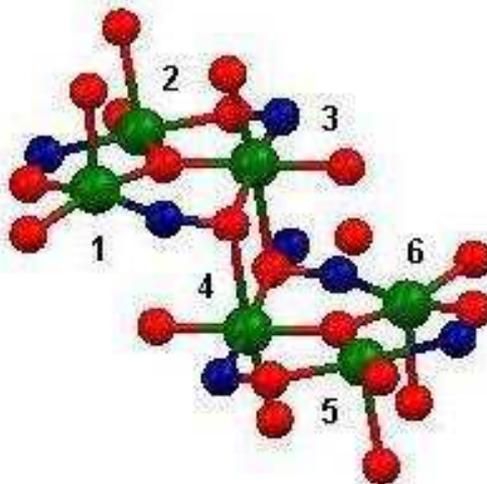


Figura 2.3: Agregado molecular Mn_6 com os átomos de hidrogênio e carbono omitidos e íons Mn^{3+} rotulados por números. Círculos verde representam os íons Mn^{3+} , vermelhos átomos de oxigênio e azuis de nitrogênio.

As interações entre esses íons são determinantes para o valor de spin S que o Mn_6 vai assumir. Medidas em diferentes complexos mostraram que o Mn_6 pode aparecer nos estados $S = 0, 4$ e 12 , sendo $S = 4$ o mais comumente observado [19]. Caso as interações sejam predominantemente antiferromagnéticas, o spin total será $S = 0$. No entanto, se a interação entre os íons 3 e 4 (figura 2.3), for ferromagnética, esses íons terão seus spins paralelos, enquanto os outros continuam com suas interações antiferro e portanto tem seus spins alinhados antiparalelamente entre si. Neste caso, a molécula terá um spin efetivo $S = 4$. Finalmente, se todas as interações forem ferromagnéticas, todos os spins estarão paralelos e a molécula terá spin total $S = 12$. Essas interações dependem essencialmente das distâncias entre os íons e dos ângulos entre as direções que os ligam, que podem ser alteradas removendo-se solvente da estrutura. Brechin e colaboradores afirmam que essas interações, para as variedades de Mn_6 por eles sintetizados com estrutura similar a da figura 2.2, é menor que $2K$ [16], supõe-se que as interações para as moléculas aqui estudadas sejam da mesma ordem.

2.2 Magnetização e suscetibilidade DC

O superparamagnetismo mostrou ser o modelo mais adequado para descrever esses agregados moleculares, e o tratamento estatístico de sistemas superparamagnéticos segue a mesma formulação dos sistemas paramagnéticos, devido a suas semelhanças, apenas considerando momentos magnéticos maiores. Por isso esta seção se dedica a passar pelos princípios da teoria utilizada para descrever materiais paramagnéticos.

Baseado no estudo do gás O_2 , Curie mostrou que certas substâncias apresentam uma suscetibilidade independente do campo e dependente da temperatura dada por

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.1)$$

onde C é a constante de Curie [20]. A eq (2.1) ficou conhecida como lei de Curie, e os materiais que a obedecem, mesmo que apenas em uma primeira aproximação, são classificados como paramagnéticos. Experimentos posteriores, mostraram que nem todos os materiais paramagnéticos seguem a lei de Curie, mas podem ter sua suscetibilidade ajustada pela chamada lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.2)$$

onde θ é uma constante chamada constante de Curie-Weiss que indica a interação dominante no sistema medido.

Uma vez que o diamagnetismo é uma propriedade geral da matéria, a suscetibilidade total χ_{total} deve levar em conta a contribuição diamagnética χ_{dia}

$$\chi_{total} = \chi_{para} + \chi_{dia}. \quad (2.3)$$

Embora esta seja uma contribuição menor que a paramagnética, χ_{para} , para baixas temperaturas (variando de -1 a -100×10^{-6} emu/mol), resultados experimentais acurados precisam levar em conta essa contribuição, que por ser independente da temperatura e do campo [21], se fazem mais presentes em altas temperaturas, por exemplo, onde a contribuição paramagnética é menor.

A lei de Curie pode ser deduzida considerando-se um gás composto por N íons magnéticos isolados por volume, com momento magnético μ . A uma temperatura diferente de zero, esses momentos estarão distribuídos aleatoriamente em todas as direções,

e o gás terá magnetização resultante nula. Aplicando um campo magnético, os momentos magnéticos dos íons tenderão a se alinhar com sua direção, contrariando o efeito de agitação térmica, resultando em um alinhamento cada vez maior na direção do campo a medida que a temperatura decresce. Considerando também que não há nenhuma outra interação entre os íons, a magnetização na direção do campo pode ser calculada usando os princípios fundamentais de mecânica estatística, levando a expressão

$$M = N \frac{\sum_{-J}^{+J} m_J g \mu_b e^{m_J g \mu_b H / k_b T}}{\sum_{-J}^{+J} e^{m_J g \mu_b H / k_b T}}, \quad (2.4)$$

onde g é o fator de Landé, μ_b o magneton de Bohr, J é o momento angular total $J = L + S$ e m_J o número quântico de spin [1]. Através de simples manipulações da equação acima [21] é possível verificar que M é proporcional a função de Brillouin $B_J(y)$:

$$M = N g \mu_b J B_J(y) \quad (2.5)$$

onde $y = J g \mu_b H / k_b T$ e $B_J(y)$ é igual a:

$$B_J(y) = \left[\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \right]. \quad (2.6)$$

Para temperaturas próximas da ambiente e campos magnéticos produzidos em laboratórios ($\approx 10^4$ Oe), tem-se $M_J g \mu_b H / k_b T \ll 1$, e a eq (2.5) torna-se

$$M = \frac{N g^2 J(J+1) \mu_b^2 H}{3 k_b T} \quad (2.7)$$

usando a definição mais geral da suscetibilidade:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.8)$$

no limite considerado tem-se que

$$\chi = \frac{N g^2 J(J+1) \mu_b^2}{3 k_b T} \quad (2.9)$$

A equação acima é utilizada diversas vezes no capítulo de resultados nas análises do valor de χT para um spin efetivo J , a tabela 2.1 mostra alguns valores de χT em função de J .

A equação (2.6) também pode ser analisada em outro limite interessante de altos campo e baixas temperaturas, neste caso, a magnetização passa a ser independente do

| J | $(4/g^2)\chi T$ (emuK/mol) |
|-----|----------------------------|
| 1/2 | 0.375 |
| 1 | 1.000 |
| 3/2 | 1.876 |
| 2 | 3.001 |
| 5/2 | 4.377 |
| 3 | 6.002 |
| 7/2 | 7.878 |

Tabela 2.1: Valores de $(4/g^2)\chi T$ em função do spin efetivo J .

campo e apresenta seu valor máximo ou de saturação M_s .

$$M_s = Ng\mu_b J \quad (2.10)$$

2.3 Superparamagnetismo

Abaixo de uma determinada temperatura de bloqueio, pequenas partículas ferro ou antiferromagnéticas se comportam como se tivessem um momento magnético gigante (ou macro-spin). Por essa razão, o termo superparamagnetismo foi introduzido para descrever o comportamento magnético desses sistemas.

A magnetização, que é definida como momento magnético por unidade de volume (eq. (2.11)), na maior parte das amostras cristalinas tende a ocupar direções bem definidas

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V}. \quad (2.11)$$

A preferência por determinada direção é chamada de anisotropia e pode ser explicada pela simetria do local onde estão os momentos magnéticos. O caso mais frequente de anisotropia em cristais é conhecido como anisotropia magneto-cristalina, e é devida ao acoplamento spin-órbita, que faz com que o spin mude sua direção seguindo o momento angular influenciando a orientação da magnetização no espaço [22]. Em verdade, outros tipos de anisotropia existem, tais como anisotropia de forma, de troca ou mesmo a aplicação de uma tensão sobre o material pode gerar uma direção privilegiada para a magnetização (anisotropia magnetoelástica), por exemplo. No entanto, para o caso dos magnetos moleculares, estas são mais fracas em geral.

O modelo usado para quantificar a anisotropia magneto-cristalina é fenomenológico, e consiste em considerar que a energia só depende da orientação do momento magnético. A energia livre de Helmholtz F , é então expressa em termos de uma expansão que envolve apenas potências pares (pois ela deve ser invariante se o momento magnético tiver seu sentido revertido numa mesma direção) dos cossenos diretores ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - figura 2.4) do momento magnético com relação às direções de maior simetria do cristal.

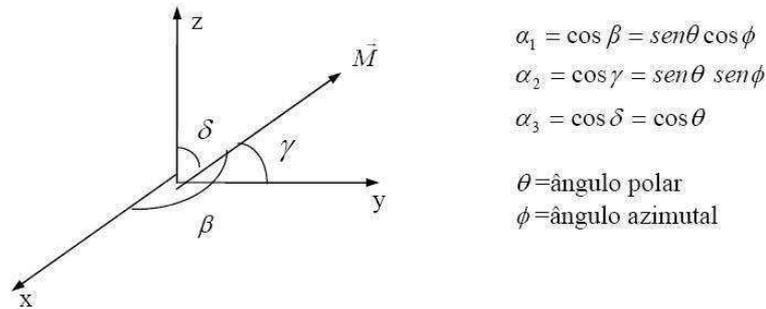


Figura 2.4: Cossenos diretores do vetor \vec{M} em coordenadas esféricas.

No caso de anisotropia uniaxial, há apenas um eixo privilegiado, denominado eixo de fácil magnetização (simplesmente eixo fácil ou ainda eixo c) e uma direção do plano perpendicular ao eixo fácil é chamada de eixo difícil. A energia de anisotropia deve ser invariante sob rotações em torno do eixo fácil, e depende apenas da orientação de $\vec{\mu}$ com o eixo fácil. Considerando sem perda de generalidade que o eixo fácil é o eixo z da fig. 2.4, a energia livre de Helmholtz por unidade de volume f , pode ser escrita como

$$\begin{aligned} f(\theta) &= K_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 + \dots \\ &= K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde as constantes de anisotropia K_1 e K_2 parametrizam a energia de acordo com a simetria cristalina. Experimentos mostraram que na maior parte dos casos, a ordem de grandeza desses termos decresce rapidamente a medida que suas potências crescem [22], por isso apenas o primeiro termo será levado em conta para o caso de anisotropia uniaxial tratado a seguir.

Considerando-se uma partícula de momento magnético $\vec{\mu}$ e anisotropia uniaxial, como ilustra a figura 2.5 (a), a energia magnética correspondente a anisotropia E_{ani} pode ser

escrita como

$$E_{ani} = KV\text{sen}^2\theta, \quad (2.13)$$

onde K é a constante de anisotropia, V o volume e θ o ângulo entre as direções do eixo fácil e $\vec{\mu}$. A energia tem dois mínimos claros igualmente estáveis, $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, e uma vez que o equilíbrio dado por um desses dois mínimos seja atingido, a direção do momento magnético não irá mais variar, a menos que alguma perturbação possa levar o momento magnético a passar de um dos mínimos de energia para o outro, superando a barreira de energia que os separa e é igual a KV . A agitação térmica pode provocar essa perturbação, que é favorecida se o volume da partícula é pequeno, diminuindo a barreira ou se a temperatura é alta, aumentando a agitação térmica (k_bT).

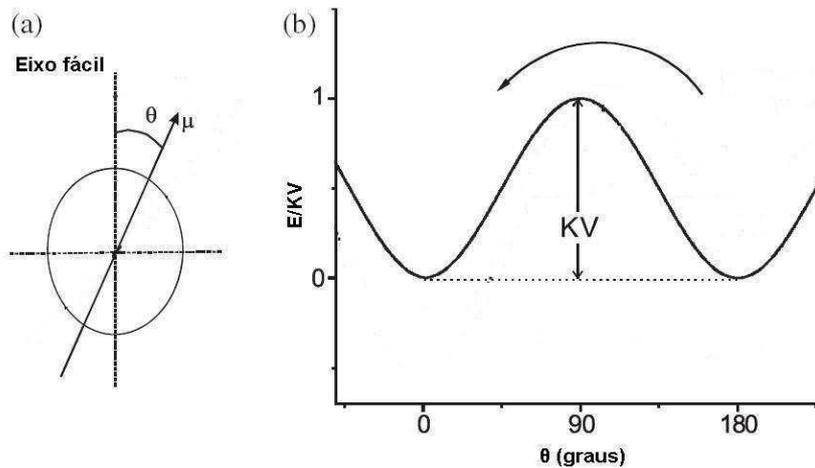


Figura 2.5: (a) Partícula com momento magnético $\vec{\mu}$ e anisotropia uniaxial com seu eixo fácil. (b) Forma da energia eq (2.13) para anisotropia uniaxial, os dois mínimos ocorrendo em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ e o máximo em $\theta = \pi/2$.

Com a aplicação de um campo magnético \vec{H} numa direção α em relação ao eixo de fácil magnetização, a energia total da barreira será menor que KV e a contribuição do termo Zeeman deverá ser levada em conta na expressão da energia:

$$E = KV\text{sen}^2\theta - M_s H \cos(\alpha - \theta). \quad (2.14)$$

Supondo que $\alpha = 0$, a aplicação de \vec{H} faz com que a barreira de energia deixe de ser simétrica, e um dos mínimos será mais favorável energeticamente que o outro, embora eles

ainda ocorram para os mesmos valores do ângulo θ na aproximação de campos pequenos, deixando um dos poços com energia mais baixa, no caso da figura 2.6, esse mínimo ocorre em $\theta = 0$ sendo $E_{\theta=0} = -M_s H$. Caso o campo seja suficientemente intenso para destruir a barreira todos os momentos magnéticos da amostra irão se alinhar completamente com o sentido do campo, a amostra terá atingido a magnetização de saturação de magnitude M_s .

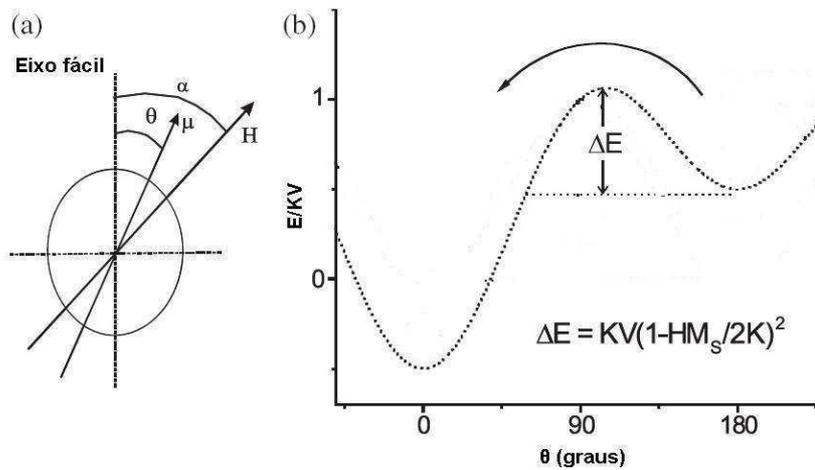


Figura 2.6: (a) Partícula com anisotropia uniaxial na presença de um campo H . (b) Diminuição da barreira de energia quando um campo magnético é aplicado, deixando um dos mínimos mais favorável que o outro.

Por outro lado a energia para o segundo poço passa a ser $E_{\theta=\pi} = M_s H$. Derivando a eq (2.14), é possível obter a energia do máximo E_{max} , que neste caso não ocorre mais em $\theta = \pi/2$.

$$E_{max} = KV + \frac{M_s^2 H^2}{4KV}. \quad (2.15)$$

A barreira de energia ΔE imposta a uma partícula para ter seu momento magnético revertido de um mínimo a outro será então a diferença entre E_{max} e $E_{\theta=\pi}$:

$$\Delta E = KV \left[1 - \frac{M_s H}{2KV} \right]^2. \quad (2.16)$$

Nas situações em que o campo magnético é aplicado em uma direção intermediária entre a paralela ao eixo fácil e a perpendicular, sua componente paralela ao eixo fácil realizará o papel de favorecimento de um dos mínimos de energia como descrito acima e

ilustrado na fig 2.6. Mas se a direção do campo aplicado for exatamente a perpendicular ao eixo fácil, nenhum dos mínimos será favorecido, e a minimização da eq. (2.14) com relação a θ , expõe como uma das situações de equilíbrio a direção na qual $\theta = \pi/2$, ou seja, o momento magnético está paralelo ao campo e a magnetização atinge a saturação. Essa direção corresponde a circunstância em que o campo é suficientemente alto para saturar a amostra.

Evidentemente, a saturação é alcançada mais facilmente quando o campo aplicado está paralelo ao eixo fácil. Em um sistema de forte anisotropia uniaxial, como o Mn_{12}ac , atingir a magnetização de saturação quando o campo é aplicado na direção perpendicular ao eixo fácil, exige um campo com magnitude consideravelmente maior do que no caso em que ele é aplicado na direção do eixo fácil. O campo requerido para saturar a amostra quando aplicado na direção perpendicular ao eixo fácil é identificado como campo de anisotropia.

Após alinhar todos os momentos magnéticos e considerar que o campo causador desse alinhamento seja desligado, Néel [23] mostrou que o processo de decaimento que a magnetização vai sofrer para retornar à antiga situação de equilíbrio, pode ser caracterizado por um tempo de relaxação τ e ocorrerá da seguinte forma:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau), \quad (2.17)$$

onde M_0 é a magnetização inicial. Para tempos de relaxação grandes $M \rightarrow 0$ e o sistema está em equilíbrio.

A dependência do tempo de relaxação τ com a temperatura segue uma lei fenomenológica, conhecida como lei de Arrhenius [24, 25]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T) = \tau_0 \exp(KV/k_B T), \quad (2.18)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e τ_0 o tempo característico de cada tentativa de reversão do momento magnético. Em geral, τ_0 pode ser determinado experimentalmente ou através de cálculos teóricos [23].

Para muitos sistemas, o comportamento magnético depende consideravelmente do tempo típico de realização de uma medida (τ_m). Da eq. (2.17), fica claro que caso $\tau_m \gg \tau$, a relaxação é bem mais rápida que o tempo de observação, permitindo que o sistema atinga o equilíbrio termodinâmico. Neste caso, diz-se que o sistema está no estado

superparamagnético. Por outro lado, se $\tau_m \ll \tau$, a relaxação é mais lenta e durante o tempo disponível para a medida, é inviável para o momento magnético ter sua orientação revertida passando para o outro mínimo de energia, neste caso o sistema está no chamado estado bloqueado. Neste estado, uma medida típica de magnetização em função do campo magnético para uma dada temperatura, apresentará uma histerese já que a magnetização não consegue alcançar o equilíbrio. A temperatura que separa esses dois regimes é denominada temperatura de bloqueio T_b e depende do tempo característico de medida de acordo com a eq. (2.18)

$$T_b = \frac{\Delta E}{k_b \text{Ln} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)}. \quad (2.19)$$

2.4 Susceptibilidade AC e processos de relaxação

Medidas de susceptibilidade AC são uma ferramenta importante para caracterização de partículas que apresentam comportamento superparamagnético pois permitem a determinação da barreira de energia ΔE , de acordo com o campo aplicado, e do tempo característico de cada tentativa de reversão do momento magnético τ_0 , relacionados pela eq. (2.18).

Diferentemente do caso estático, no qual o campo magnético H_0 é constante, agora ele será superposto com um campo AC da forma $h = h_0 \cos \omega t$. Para frequências suficientemente altas, o momento magnético não será capaz de acompanhar as mudanças do campo, ficando então defasado. A descrição matemática macroscópica deste caso deve ser tratada de maneira análoga ao caso de um campo estático, com o campo agora escrito da seguinte maneira:

$$H(t) = H_0 + h_0 \cos \omega t, \quad (2.20)$$

O atraso observado na magnetização, aqui representado por ϕ , precisa ser considerado levando a magnetização total

$$M(t) = M_0 + m_0 \cos(\omega t - \phi) = M_0 + m_0 (\cos \omega t \cos \phi + \sin \omega t \sin \phi), \quad (2.21)$$

sendo M_0 o valor de equilíbrio da magnetização apenas na presença do campo H_0 . As equações acima, foram escritas na forma escalar já que está sendo considerado que M está na mesma direção do campo aplicado H , o que é em geral verdadeiro. Para maior

conveniência, a partir de agora será usada a notação complexa.

$$\begin{aligned}
 h(t) &= h_0 e^{-i\omega t} \\
 M &= M_0 + m_0 e^{-i(\omega t - \phi)} \\
 &= M_0 + \frac{m_0}{h_0} e^{i\phi} h.
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Finalmente a suscetibilidade magnética diferencial é escrita como

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial m_0}{\partial h_0} e^{i\phi} = \chi' + i\chi''. \tag{2.23}$$

Usando a equação de Euler ($e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \text{sen } \omega t$) é possível escrever as componentes real e imaginária da suscetibilidade como:

$$\chi' = \frac{m_0 \cos \phi}{h_0} \quad \text{e} \quad \chi'' = \frac{m_0 \text{sen } \phi}{h_0}$$

A dependência de χ' com a frequência ω é chamada de dispersão paramagnética. A parte imaginária χ'' está relacionada ao aparecimento de processos de relaxação e é proporcional a energia absorvida pelo material. Isso pode ser visto facilmente através das eqs. (2.20) e (2.21). Sabendo-se que a energia absorvida em um ciclo de oscilação do campo AC é dada pela integral do trabalho realizado pela amostra $dW = -HdM$.

$$\begin{aligned}
 E &= - \int_{\text{ciclo}} H dM \\
 &= \int_{\text{ciclo}} -[H_0 + h_0 \cos(\omega t)][m_0 \omega \text{sen}(\omega t) \cos(\phi) - m_0 \omega \cos(\omega t) \text{sen}(\phi)] dt \\
 &= \frac{\omega h_0^2}{2} \chi''.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Para baixas frequências $\chi \cong \chi'$ e $\chi'' \cong 0$ significando que a magnetização está em fase com o campo. Em altas frequências χ' tende para valores pequenos em geral.

Os processos de relaxação que estão ligados ao aparecimento da parte imaginária da suscetibilidade podem ser entendidos visualizando-se um sistema de dois níveis de uma substância paramagnética com $S = 1/2$ em um banho térmico que, na presença de um campo magnético H , terá seus níveis separados por uma energia igual a $g\mu_b H$ (fig. 2.7). O tempo característico para que as populações de equilíbrio termodinâmico (N_1

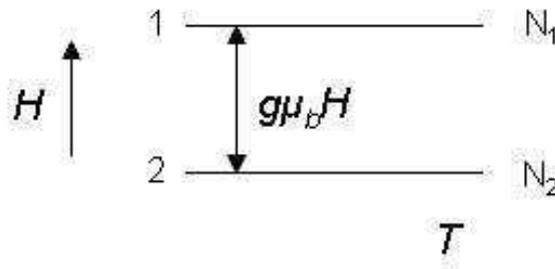


Figura 2.7: Sistema de dois níveis, separados por um campo magnético H .

e N_2) ocupem seus respectivos estados será o chamado tempo de relaxação τ . Waller foi o primeiro a notar que dois processos de relaxação diferentes podem ocorrer no caso paramagnético [26]. O primeiro está relacionado apenas com as interações entre os spins e é independente da temperatura do sistema. O tempo necessário para os spins atingirem o equilíbrio entre si após uma variação do campo magnético é conhecido como relaxação spin-spin. O segundo processo leva em conta as interações dos spins com as vibrações da rede do cristal, é dependente da temperatura, e é conhecido com relaxação spin-rede. Estes dois processos podem ser estudados independentemente já que a relaxação spin-spin é muito mais rápida que a relaxação spin-rede. É possível considerar que, para um campo oscilante com frequências menores que 10^5Hz , o sistema está em equilíbrio termodinâmico com a rede e a relaxação spin-spin é negligenciada. No caso de baixas frequências, a temperatura dos spins vai ser essencialmente igual a temperatura da rede, e a suscetibilidade será igual à suscetibilidade estática ou isotérmica χ_T . Caso contrário, em frequências altas, praticamente não haverá trocas de calor entre o sistema de spins e a rede, e a suscetibilidade terá o seu valor adiabático χ_S .

Tratando microscopicamente o sistema mostrado na fig. 2.7, as componentes da suscetibilidade podem ser obtidas através de relações termodinâmicas que podem ser aplicadas para qualquer frequência intermediária [27]. Temos

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.25)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.26)$$

onde τ é o tempo de relaxação spin-rede da eq. (2.18). As expressões permitem a determinação da barreira de energia ΔE e de τ_0 , já que o máximo da eq. (2.26) ocorre quando $\omega^2 \tau^2 = 1$. Logo, sabendo-se a localização do máximo da componente imaginária

da suscetibilidade em função da temperatura, pode-se obter a dependência do tempo de relaxação com a temperatura através da lei de Arrhenius (eq. (2.18)), como está feito em detalhes no capítulo de resultados.

2.5 Tunelamento Quântico da Magnetização

Um dos grandes marcos em magnetismo molecular foi a descoberta de que a magnetização de alguns agregados pode não só relaxar através de ativação térmica mas também tunelando quanticamente através da barreira de energia [14]. Como resultado, as curvas de histerese apresentam saltos na magnetização característicos desses efeitos quânticos como mostra a fig 2.8 para o caso particular do Fe_8 [28].

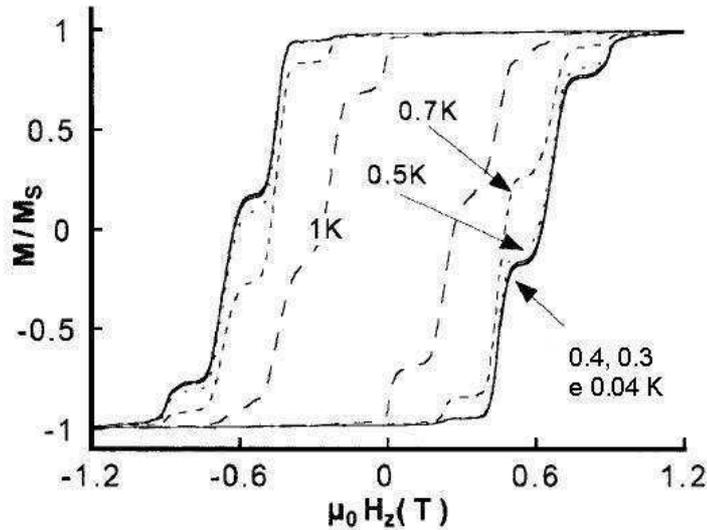


Figura 2.8: Curvas de histerese para um monocristal de Fe_8 para diferentes temperaturas, evidenciando os efeitos do tunelamento quântico [28].

Para entender o fenômeno de tunelamento quântico é fundamental utilizar o formalismo da mecânica quântica. Garanin utilizou em particular uma aproximação perturbativa para mostrar que o tunelamento ocorre em uma faixa de energia bastante estreita (Δ_s) quando um sistema de spin S é descrito pela Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + BS_y^2, \quad (2.27)$$

com $D \gg B$ [29]. Para a aproximação de Garanin, Δ_s para um nível quântico m é dado por:

$$\Delta_s(m) = \frac{8D}{[(m-1)]^2} \frac{(S+m)!}{(S-M)!} \left(\frac{B}{16D} \right)^m \quad (2.28)$$

Qualitativamente o tunelamento quântico da magnetização pode ser pensado da seguinte maneira. Sem campo magnético, a barreira de energia (agora com seus níveis de energia discretos bem definidos) é simétrica (fig 2.9), permitindo que a magnetização tunele de um nível $S_z = m$ ao $S_z = -m$. A uma temperatura abaixo de T_b , mas diferente de zero, a população nos diferentes estados de spins é dada pela distribuição de Boltzmann, que é proporcional a $\exp(-E_m/k_bT)$. O tunelamento pode ocorrer num dos níveis mais altos de energia, chegando até eles por ativação térmica e então tunelando. Esse é o chamado tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA). De fato, a taxa de tunelamento a medida que a temperatura se aproxima da temperatura de bloqueio T_b , aumenta já que $\Delta_s(m)$ é maior para níveis mais altos, facilitando o processo.

O campo remove a degenerescência entre os estados com valores simétricos de m ($\pm S$), o poço a esquerda da fig 2.10 se torna metaestável e o da direita é agora o estado de menor energia e momentos magnéticos tenderão a ocupá-lo alinhando-se com o campo aplicado. A medida que o campo for aumentando, diferentes níveis de energia se tornarão degenerados novamente, e toda a vez que essa situação for alcançada o momento magnético poderá tunelar novamente, exceto que agora não mais entre níveis que tenham valores simétrico de m . Verifica-se que os valores de campos em que ocorre cruzamento de níveis são

$$H = \frac{D}{g\mu_b} n \quad (2.29)$$

onde $n = 0, 1, \dots, 2S + 1$.

Embora os dados experimentais do Mn_{12} estivessem bem explicados através do tunelamento quântico da magnetização, a questão de uma Hamiltoniana real para esse sistema em que o tunelamento pudesse ocorrer ainda não estava concluída em 1994. Assim, além de considerar apenas as contribuições da energia de anisotropia e do efeito Zeeman, a Hamiltoniana deve ter pelo menos mais um termo \mathcal{H}' [30] que não comute com S_z e deve ser pequeno em relação as outras contribuições.

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_b HS_z + \mathcal{H}' \quad (2.30)$$

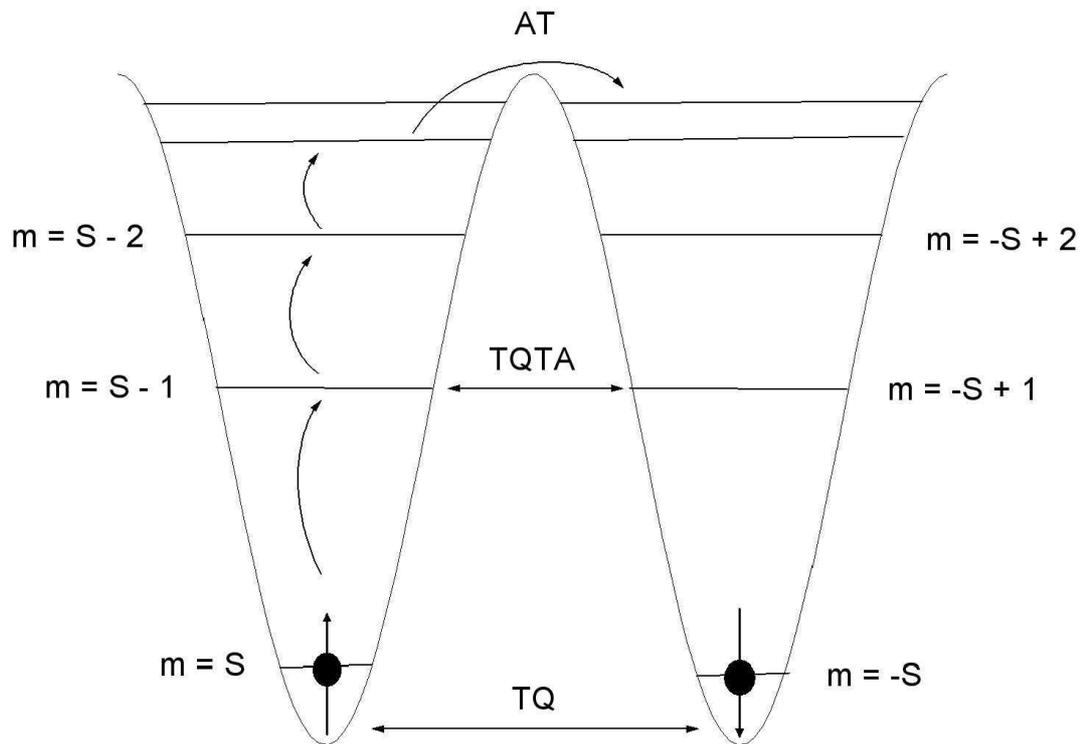


Figura 2.9: Processos de reversão do momento magnético. Tunelamento quântico da magnetização (TQM), o spin tunela entre os níveis do estado fundamental $S_z = m$ para o $S_z = -m$ e vice-versa. No tunelamento quântico termicamente ativado (TQTA), o spin é levado a níveis mais altos de energia por ativação térmica e para depois tunelar para o outro poço. Em AT, a barreira é vencida somente por ativação térmica.

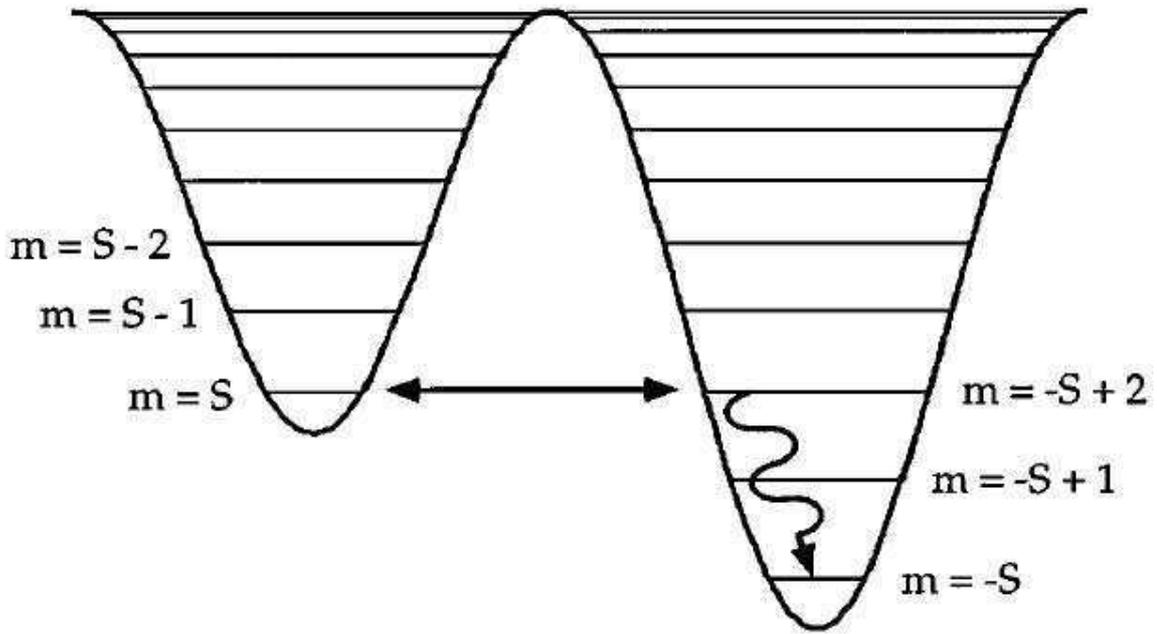


Figura 2.10: Diagrama dos níveis de energia com um campo magnético aplicado. Nesta situação o tunelamento entre os níveis $m = S$ e $m = -S + 2$ é possível.

2.6 Método Monte Carlo

O método Monte Carlo é usado para calcular valores médios de quantidades físicas de interesse para um sistema em equilíbrio. Nesse caso o processo de geração de configurações, necessária para o cálculo dos valores médios, em geral não corresponde a sequência da dinâmica do sistema. Nesse tipo de simulação não há tempo real. Geralmente o tempo é medido através de passos de Monte Carlo, ou seja, através da contagem do número de configurações tentativas geradas. Um algoritmo largamente usado nesse tipo de Monte Carlo é o de Metrópolis [31]. Esse algoritmo, que frequentemente é confundido com o método Monte Carlo em si, é um dos mais utilizados em aplicações do método Monte Carlo e está descrito a seguir.

Sendo um sistema físico representado pelas coordenadas \vec{q}_i do espaço de fase e uma hamiltoniana $\mathcal{H}(\vec{q}_i)$ que descreve a energia interna desse sistema com a configuração \vec{q}_i , o algoritmo proporciona uma pequena alteração aleatória em \vec{q}_i gerando

$$\vec{q}'_i = \vec{q}_i + \Delta\vec{q}_i. \quad (2.31)$$

Definindo a variação de energia como

$$\Delta E \equiv \mathcal{H}(\vec{q}'_i) - \mathcal{H}(\vec{q}_i), \quad (2.32)$$

tem-se que a transição $\vec{q}_i \rightarrow \vec{q}'_i$ é sempre aceita quando a energia diminui ($\Delta E \leq 0$), caso contrário é aceita com probabilidade $\exp[-\Delta E/k_B T]$, onde T é a temperatura e k_B a constante de Boltzmann (figura 2.11). Com a transição aceita, a configuração \vec{q}'_i torna-se a nova configuração na sequência do processo. Caso contrário, uma nova alteração é feita e novamente testada. Isso é realizado até o fim da simulação. Diferentes critérios podem ser usados para determinar o fim da simulação, o utilizado nesta tese está descrito no capítulo de resultados com detalhes.

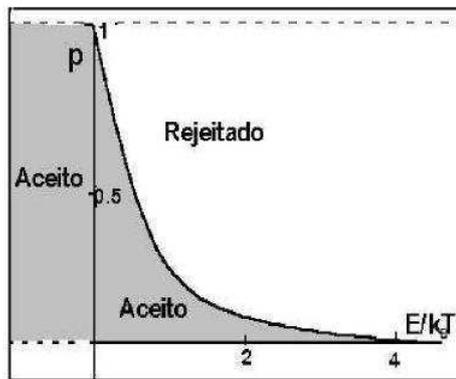


Figura 2.11: Esquema de aceitação (área cinza) e rejeição no algoritmo de Metrópolis.

No método Monte Carlo os detalhes microscópicos das interações entre as partículas são simplificados fazendo assim com que o método seja útil para a simulação da complexa dinâmica de um grande número de partículas.

2.6.1 Implementação do Método

Nesta tese, o programa feito para implementar o algoritmo de Metrópolis foi escrito utilizando a linguagem *C*. A escolha do gerador de número aleatórios deve ser feita com cuidado já que a qualidade da amostragem depende da geração desses números, como sua uniformidade, aleatoriedade, ausência de correlação sequencial em chamadas sucessivas e periódicas. Tendo esses aspectos em vista, o gerador escolhido para desempenhar esta função foi o *ran2* do Numerical Recipes [32].

A energia usada para o $Mn_{12}ac$ levou em conta a energia de anisotropia e a interação com o campo magnético externo eq. (2.14). Para o caso em que o campo era aplicado na

direção do eixo fácil (fig.2.12(a)):

$$E = KV\text{sen}^2\theta - M_S H \cos\theta \quad (2.33)$$

O ângulo θ entre o momento magnético e o campo aplicado, define a configuração do sistema (fig. 2.12 (a)), logo foi utilizado como parâmetro sorteado a partir do qual se pode obter o momento magnético na direção do campo aplicado que é medido experimentalmente.

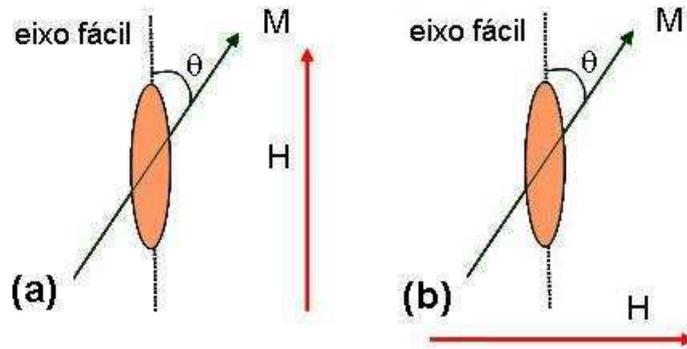


Figura 2.12: (a) Campo aplicado em uma direção paralela ao eixo fácil. (b) Campo aplicado na direção perpendicular ao eixo fácil.

No caso em que o campo era colocado no plano perpendicular a direção do eixo fácil fig.2.12(b), a energia é modificada para:

$$E = KV\text{sen}^2\theta - M_S H \text{sen}\theta \quad (2.34)$$

Finalmente, para realizar a simulação de uma amostra policristalina, todas as direções dentro de uma esfera (fig. 2.13) são possíveis para o eixo fácil e a cada iteração (teste de aceitação de cada nova energia) do programa, uma direção diferente para o eixo fácil era sorteada para calcular uma curva, o resultado era então a média de todas as curvas calculadas. A equação usada para calcular a energia nesse caso, foi:

$$E = KV\text{sen}^2\alpha - M_S H \cos\theta \quad (2.35)$$

Onde α é o ângulo entre as direções do eixo fácil e da magnetização como ilustra a figura 2.13.

Obviamente as expressões anteriores para as energias nos diferentes casos, representam o limite clássico de uma Hamiltoniana, já que o Mn_{12} é um sistema quântico. Como

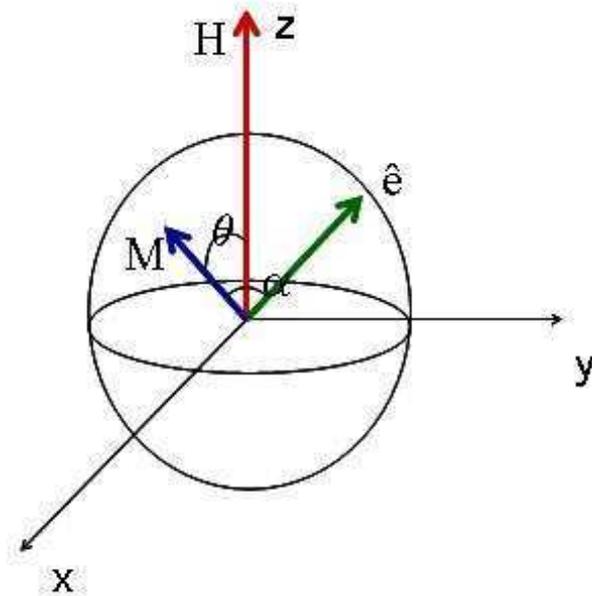


Figura 2.13: Modelo dos vetores de magnetização (\vec{M}), campo magnético (\vec{H}) e eixo fácil (\hat{e}) em uma amostra policristalina.

mostra os resultados apresentados no capítulo 3, essas energias reproduzem curvas com bom acordo com os dados experimentais, mas para estudar os saltos da magnetização nas curvas de histerese, a expressão para a energia dada pela eq. (2.33) foi substituída por:

$$\mathcal{H}_{MC} = -DS_z^2 - g\mu_b HS_z \quad (2.36)$$

Neste caso o parâmetro sorteado foi o valor de spin S_z e a magnetização calculada por $M = g\mu_b S_z$. Como o Mn_{12} possui spin total $S = 10$, S_z pôde assumir os valores inteiros entre -10 e 10 . E os novos valores de spin obedeceram as regras de seleção $\Delta m = \pm 1$.

O fluxograma apresentado na figura 2.14, resume o funcionamento do algoritmo de Metrópolis. Mais detalhes sobre todas as simulações podem ser encontrados no capítulo de resultados.

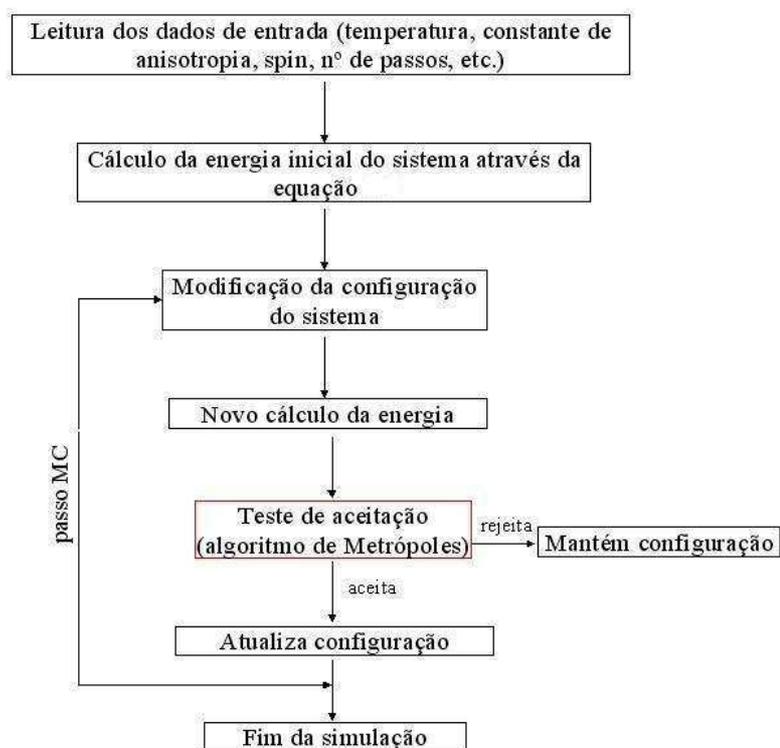


Figura 2.14: Fluxograma do algoritmo de Metrópolis.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais de Magnetometria

Para a caracterização magnética dos nanomagnetos moleculares estudados aqui, medidas de magnetização e suscetibilidade AC e DC, com boa precisão são fundamentais. Logo, dos magnetômetros presentes no laboratório de baixas temperaturas da UFRJ, o magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) S600X da cryogenics se apresenta como o mais adequado e foi de fato o mais utilizado, seguido pelo PPMS (Physical Property Measurement System) que permitiu a realização das medidas AC e com campos magnéticos DC mais intensos. Para entender porque o SQUID funciona como detector de fluxo magnético bastante sensível, é necessário recordar alguns aspectos fundamentais de materiais supercondutores. Os princípios de funcionamento do PPMS também são descritos no fim deste capítulo com menos detalhes.

3.1 Supercondutividade

Após a descoberta da supercondutividade em 1911 por Kamerling-Onnes, através da observação de uma abrupta queda a zero da resistividade elétrica medida no mercúrio a uma dada temperatura [33], chamada de temperatura crítica T_c (figura 3.1), outras investigações mostraram que diversos materiais experimentam tal transição [34].

Uma outra propriedade interessante dos supercondutores, conhecida como efeito Meissner [35], está ilustrada na figura 3.2. Quando um supercondutor é colocado em um campo magnético não muito intenso, e então resfriado até uma temperatura abaixo de sua temper-

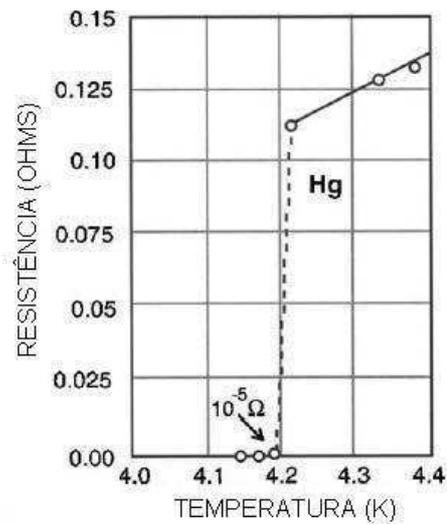


Figura 3.1: Resistência do mercúrio em função da temperatura.

atura crítica, este expulsa o campo magnético B de seu interior. Caso o campo magnético exceda um valor crítico B_c , que depende da temperatura da amostra, a supercondutividade desaparece.

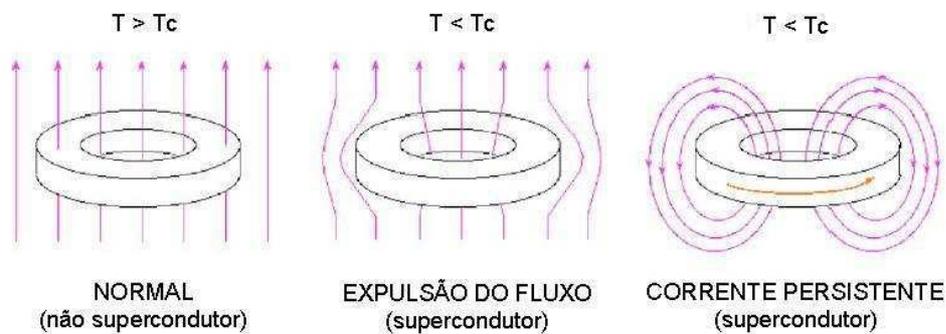


Figura 3.2: Efeito Meissner em um anel supercondutor esfriado com um campo magnético externo aplicado.

Acima de T_c , o supercondutor se comporta como um metal e está no estado normal, neste caso, as linhas de fluxo magnético penetram através do material, por outro lado, no estado supercondutor, as linhas de fluxo são expulsas do material supercondutor e não podem existir senão na sua superfície (efeito Meissner). De fato uma das características de um supercondutor é que o campo magnético no seu interior é nulo, como ilustrado na figura 3.2. Assim que o campo magnético é desligado, uma corrente começa a circular pelo anel para manter o fluxo total constante, essa corrente continuará a circular no anel enquanto ele for mantido abaixo de T_c .

3.2 Quantização do fluxo magnético

Contanto que o anel supercondutor seja mantido a uma temperatura abaixo de T_c , o fluxo magnético permanecerá confinado, e sua variação ocorre apenas através de valores discretos de fluxo, múltiplos do quanta de fluxo (fluxóide) [36] $\Phi_0 = h/2e = 2.068 \times 10^{-15} W$ onde h é a constante de Plank e e a carga do elétron.

A quantização do fluxo magnético e o efeito Josephson, apresentado na seção seguinte, são as propriedades fundamentais dos supercondutores que resultaram na construção do SQUID.

3.3 Efeito Josephson

Em 1962 Josephson analisou o comportamento de dois supercondutores separados por uma fina camada de um material isolante. Seria aparentemente intuitivo pensar que a função de onda dos elétrons deveria decair rapidamente ao cruzar essa barreira, no entanto Josephson considerou a possibilidade dos pares de Cooper (pares de elétrons responsáveis pela supercondutividade que podem viajar sem espalhamento) tunelarem de um supercondutor para o outro (figura 3.3).

Os pares de Cooper podem atravessar a barreira isolante, ou regiões normais pequenas, quando a corrente não ultrapassar um determinado valor crítico (corrente crítica da junção), a corrente supercondutora penetrará a camada sem perda de voltagem (figura 3.4), fora dos limites da corrente crítica, a voltagem na junção seguirá a lei de Ohm.

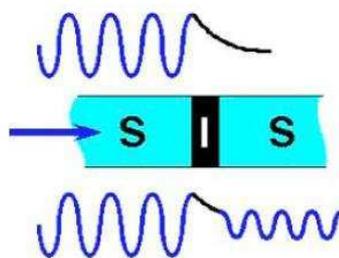


Figura 3.3: Acima, função de onda atenuada ao penetrar uma região normal. Abaixo, função de onda penetrando uma fina região normal separando dois supercondutores.

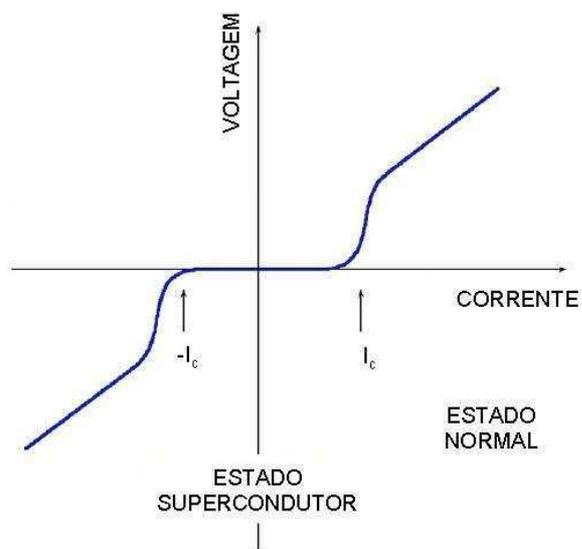


Figura 3.4: Dependência da corrente em função da voltagem para uma junção Josephson.

3.4 SQUID dc

O SQUID usa o efeito Josephson para medir variações muito pequenas do fluxo magnético. Normalmente é constituído de um material supercondutor interrompido por uma (SQUID rf) ou duas (SQUID dc) junções Josephson. A figura seguinte ilustra o SQUID dc e como é possível medir o fluxo magnético que o atravessa.

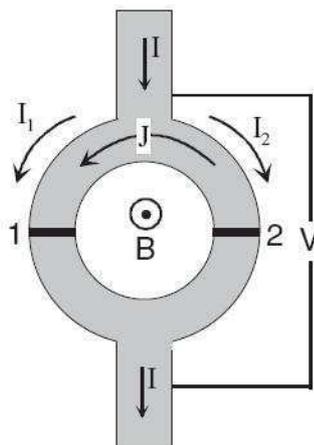


Figura 3.5: SQUID dc.

Ao passar uma corrente I através do anel supercondutor, a medida que o fluxo magnético externo aumentar ou diminuir, a voltagem na junção irá variar de maneira periódica com o fluxóide Φ_0 (fig 3.6). Portanto, a monitoração das mudanças na voltagem possibilita a determinação do fluxo magnético que passa através do SQUID. Na prática, um circuito de realimentação negativa é usado, proporcionando a voltagem requerida para zerar a variação de fluxo que se deseja medir.

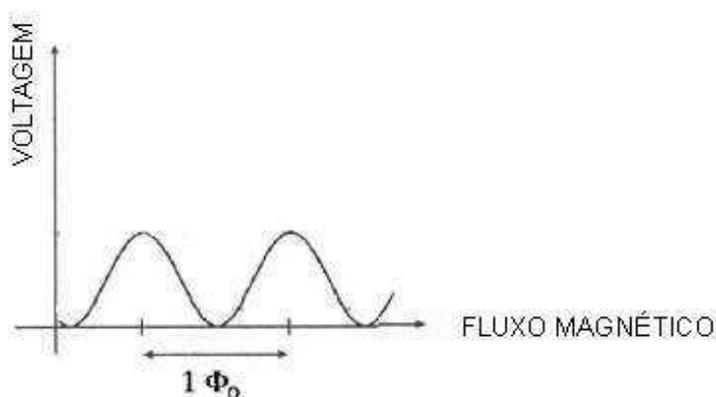


Figura 3.6: Dependência da voltagem com o fluxo externo para uma corrente constante.

As denominações rf e dc dizem respeito a corrente I que é aplicada na junção Josephson do SQUID, podendo ser alternada na faixa de radio-frequência (rf) ou contínua (dc). Descrições sobre estes dois tipos de SQUIDs podem ser encontradas com detalhes em [37, 38, 39, 40, 41]. No entanto, devido a baixa relação sinal-ruído e a eletrônica mais simples, a maior parte dos SQUIDs comercializados são dc, como o utilizado nas medidas desta tese. Mais detalhes a respeito desse tipo de SQUID estão descritos a seguir.

3.5 Transformador de fluxo e bobinas de detecção

Usar apenas a área do anel do SQUID para a detecção do fluxo, é problemático devido a pequena área disponível e a sua auto indutância ($\approx 10^{-10}\text{H}$). Aumentar a área do anel ou conectar um maior não iria aumentar a sensibilidade devido ao aumento da auto impedância. Assim, usa-se um transformador para conectar um detector de fluxo externo ao SQUID, a indutância de entrada desse transformador deve casar com a da sua bobina de detecção, e como a indutância de entrada do transformador de fluxo é muito maior que a do SQUID (de 0.1 a 2 μH), permite que a das bobinas de detecção também seja, e tenham conseqüentemente, uma área de detecção bem maior que o SQUID.

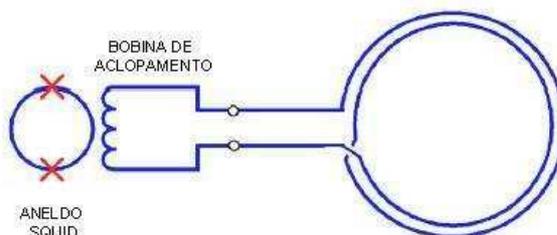


Figura 3.7: Transformador de fluxo.

Vários aspectos podem influenciar o design da(s) bobina(s) de detecção [42], como por exemplo a sensibilidade necessária para a medida e o casamento da indutância dessa(s) bobina(s) com a do SQUID. A figura 3.8, mostra algumas configurações possíveis para bobinas de detecção. A figura 3.8(a), constituída de apenas uma bobina responde diretamente a uma variação do fluxo magnético que a penetra. Configurações mais complexas, por outro lado, têm a vantagem de poder discriminar campos de fundo indesejáveis de fontes mais distantes mantendo a sensibilidade das fontes mais próximas.

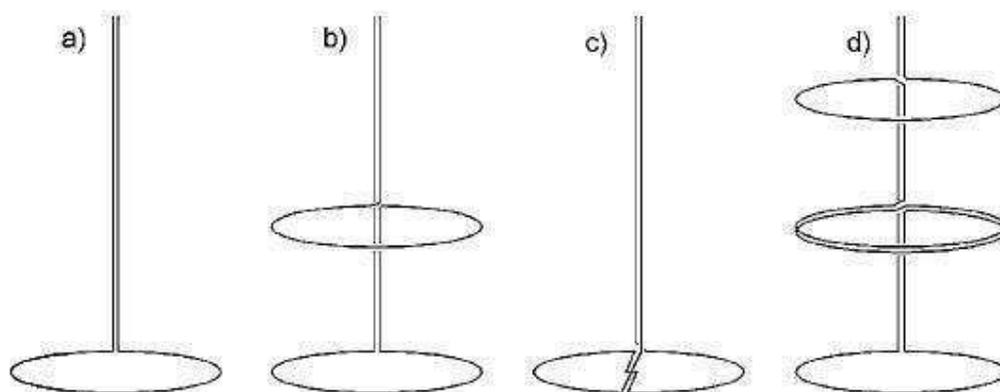


Figura 3.8: (a) Magnetômetro, (b) Gradiômetro axial de primeira ordem, (c) Gradiômetro planar de primeira ordem, (d) Gradiômetro axial de segunda ordem.

Como a resposta de uma única bobina com um dipolo magnético varia com $1/z^3$, algo que esteja muito mais próximo de uma bobina que de outra gera um sinal muito maior na bobina mais próxima do que na mais distante. Por outro lado, fontes relativamente distantes irão gerar um sinal similar em ambas as bobinas. Para fontes localizadas a uma distância menor que $0.3b$, sendo b a distância entre as bobinas do gradiômetro, ele age como um simples magnetômetro, mas rejeita mais de 99% da influência de objetos localizados a mais de $300b$ figura 3.9.

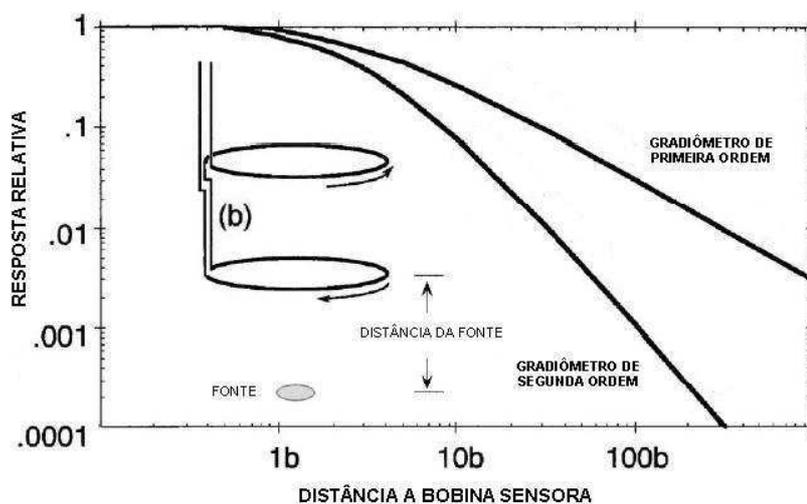


Figura 3.9: Resposta dos gradiômetros de primeira e segunda ordem em função da distância da fonte.

Também é possível usar dois gradiômetros conectados em série de oposição fig 3.8(d), para maior minimização da resposta a fontes magnéticas distantes, esse gradiômetro de

segunda ordem é o utilizado no magnetômetro de SQUID S600X da cryogenics. Obviamente mais gradiômetros podem ser conectados em série de oposição, no entanto isso reduz a sensibilidade da medida de interesse, e não melhora significativamente a relação sinal-ruído.

3.6 SQUID como uma caixa preta

Na prática, é possível considerar o SQUID como uma caixa preta que age como um amplificador paramétrico convertendo corrente em voltagem com um ganho muito grande. Um circuito simplificado do sistema está representado na figura 3.10. Como o fluxo total no circuito supercondutor é constante, qualquer mudança no fluxo que passa pela bobina de detecção vai induzir uma corrente no transformador de fluxo que deve satisfazer a seguinte equação

$$\Delta\Phi = NA\Delta B = (L_{bobina} + L_{SQUID})\Delta I \quad (3.1)$$

onde ΔB é a mudança no campo aplicado, ΔI é a variação da corrente no circuito supercondutor, N , A e L_{bobina} representam o número de voltas, área e auto indutância na bobina de detecção respectivamente, L_{SQUID} é a auto indutância do SQUID.

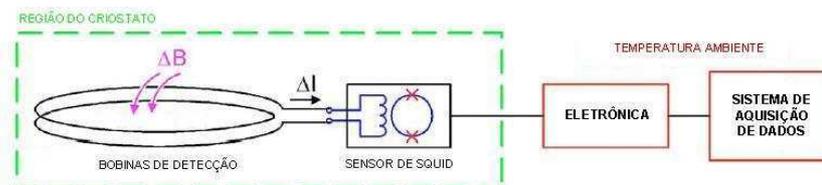


Figura 3.10: Diagrama de um circuito típico usando o SQUID.

3.7 Magnetômetro e suscetômetro de SQUID

A função designada a magnetômetros ou suscetômetros é essencialmente medir o momento magnético induzido ou remanente em uma amostra, geralmente em função do campo magnético aplicado ou da temperatura. No magnetômetro SQUID do laboratório de baixas temperaturas, para realizar uma medida, a amostra é colocada em um porta amostra que é inserido em um canudo cilíndrico, este canudo é preso a uma

haste que através de um motor de passo, vai mover a amostra no interior das espiras de um gradiômetro de segunda ordem (fig. 3.11) feito de NbTi ($T_c \cong 11\text{K}$), possibilitando medidas com sensibilidade de até 10^{-8}emu .

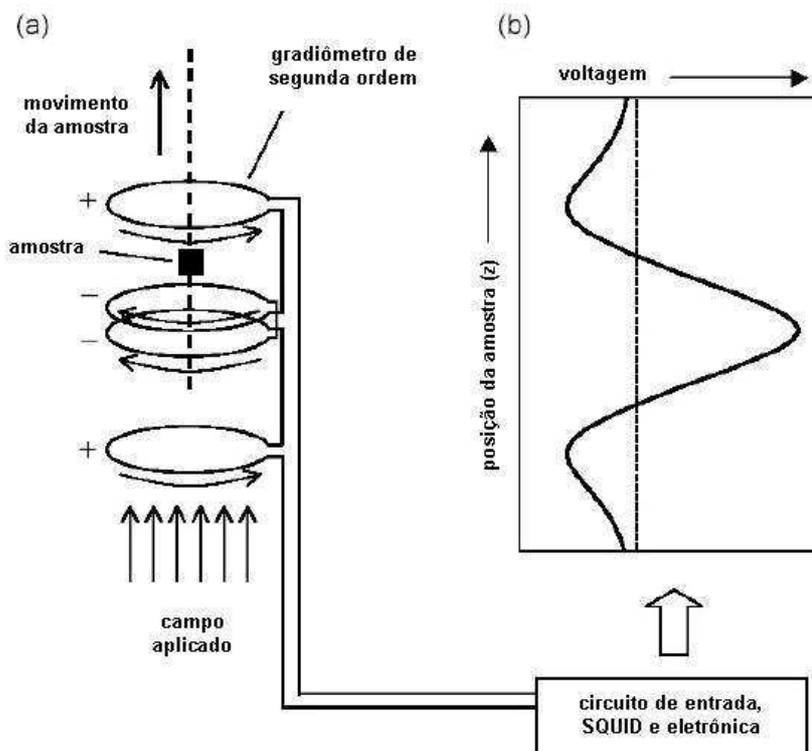


Figura 3.11: Diagrama de um típico magnetômetro de SQUID. A direita está a resposta das bobinas de detecção da amostra em função da altura.

Sendo a amostra magnética, ela provocará uma variação de fluxo magnético nas bobinas individuais do gradiômetro, que está acoplado ao SQUID, a medida que é movimentada. A tensão de saída que o SQUID fornece como consequência da variação do fluxo, é digitalizada por meio de uma placa com conversor A/D e armazenada em função da posição da amostra no computador. O valor do momento magnético da amostra é determinado através de um ajuste da curva de tensão em função da posição relativa ao gradiômetro, com a expressão teórica obtida para um dipolo pela lei de Biot-Savart.

Para aplicar um campo magnético na amostra, ela e as bobinas de detecção são montadas rigidamente na região de campo uniforme gerada por um ímã supercondutor. O sensor de SQUID deve ficar localizado numa região onde o campo magnético seja pequeno ($\ll 10\text{mT}$) e confinado numa caixa de Nb. Os magnetômetros de SQUID comerciais podem atingir até 7T , acima deste valor as medidas tornam-se ruidosas.

O controle da temperatura da amostra é feito passando-se um fluxo contínuo de gás

hélio pela amostra, que está presa a haste e isolada termicamente do gradiômetro e da bobina geradora do campo magnético que ficam a temperatura do hélio líquido: 4.2K. O hélio líquido contido no reservatório evapora, e após sua expansão por uma impedância, o gás passa por um trocador de calor que permite a variação da temperatura entre 1.8 e 300K, o controle do gás é feito através de uma válvula agulha. O esquema da figura 3.12 foi retirado do manual do SQUID S600X da cryogenics e ilustra o funcionamento do magnetômetro.

Dos dois termômetros existentes, a calibração do DT470 da Lakeshore é fornecida pelo fabricante. O segundo termômetro (RuO_2), que está mais próximo do gradiômetro, foi calibrado no laboratório de baixas temperaturas através de um outro termômetro de calibração conhecida que foi introduzido na região da amostra, ligeiramente abaixo do segundo termômetro.

3.8 PPMS

O magnetômetro PPMS da Quantum Desing [43] foi utilizado de acordo com as necessidades de atingir campos magnéticos mais intensos (podendo chegar a 9T) e frequências mais altas (de 10Hz até 10kHz) do campo alternado para as medidas de suscetibilidade AC. Este é um equipamento que funciona de modo diferente e mais simples que o SQUID, o PPMS terá uma descrição mais resumida nesta seção.

Para medidas de magnetização DC, o PPMS funciona através da técnica de extração, onde a amostra magnetizada é movida verticalmente através das bobinas de detecção (gradiômetro de primeira ordem - 3.8 (c)) induzindo uma voltagem, a amplitude do sinal induzido é proporcional ao momento magnético e a velocidade com que a amostra é movida durante a extração. O PPMS do laboratório de baixas temperaturas consegue medir magnetização com uma precisão de 10^{-4} emu. Esse conjunto é inserido no interior de uma bobina supercondutora responsável pelo campo magnético aplicado na amostra, todo esse sistema está no interior de um reservatório (dewar) de hélio líquido. A temperatura da amostra, que também se encontra em uma câmara isolada do hélio líquido, é controlada através de gás de troca, desta maneira consegue-se atingir até 2K e a temperatura máxima de acordo com o fabricante é de 350K.

Para as medidas de suscetibilidade AC existem duas bobinas denominadas primário e

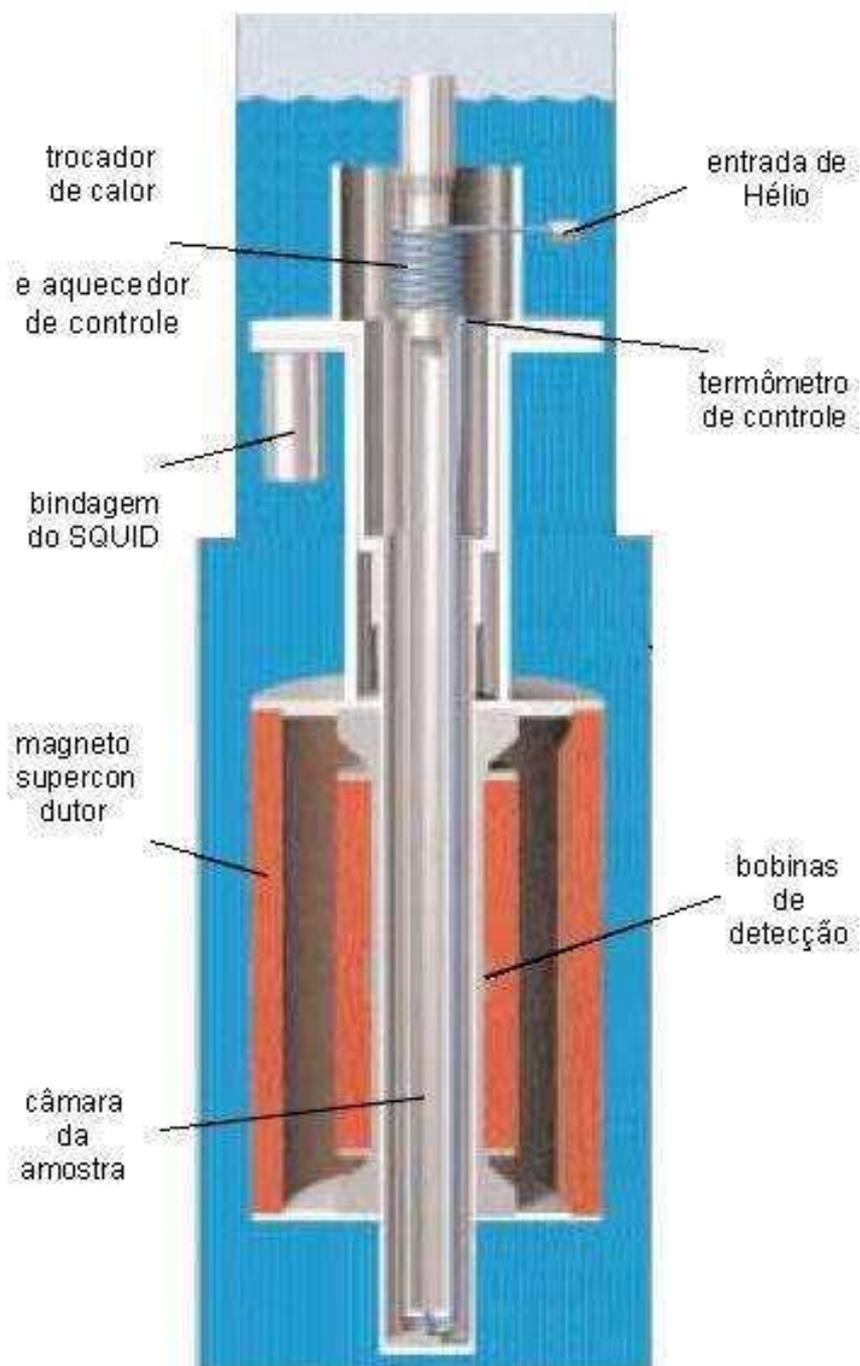


Figura 3.12: Diagrama do magnetômetro de SQUID S600X da cryogenics.

secundário. No primário uma corrente alternada passa com uma dada frequência gerando o campo magnético AC. O secundário é composto de duas bobinas enroladas em oposição. Primeiro a amostra é centrada em uma das bobinas do secundário e a medida é realizada detectando-se o fluxo magnético induzido no secundário, que é ligado a um medidor de voltagem AC sensível a fase - lock-in. Posteriormente a amostra é centrada no segundo conjunto de bobinas detectoras do secundário e a medida é repetida, os dois sinais medidos são subtraídos para eliminar efeitos de desbalanceamento das bobinas detectoras. Com isso é possível obter as componentes real e imaginária da suscetibilidade.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo contém duas seções principais onde estão expostos os resultados sobre o Mn_{12} e o Mn_6 , respectivamente. A seção do Mn_{12} focaliza tanto os resultados obtidos com a amostra policristalina e como eles podem ser influenciados pela forte anisotropia do composto, como a tentativa de reproduzir os saltos da magnetização consequentes do tunelamento quântico através da simulação Monte Carlo. A seção seguinte correspondente ao Mn_6 , está dividida em 3 subseções, que correspondem à ordem cronológica em que as amostras foram medidas, os detalhes das condições de cada amostra assim como as conclusões sobre a possibilidade de alterar o estado de spin de moléculas em cada amostra está discutido em cada subseção.

4.1 Mn_{12}Ac

Como mostra a seção 2.1.1, o Mn_{12} tem suas moléculas arrumadas na rede cristalina separadas por moléculas de água e ácido acético deixando-as livre de interações entre si. Sem grandes dificuldades os químicos podem sintetizar cristais de Mn_{12} pouco maiores que 1mm (fig. 4.1) e massa da ordem de alguns miligramas. Os cristais sintetizados tem a forma de um paralelepípedo alongado cujas faces coincidem com as direções dos eixos cristalográficos, o que facilita a manipulação dos cristais e permite que a amostra seja posicionada com a direção do eixo fácil paralela a direção do campo magnético, já que para o Mn_{12} a direção do eixo fácil é a direção mais longa do cristal, diferente do Fe_8 [15], por exemplo. Os cristais medidos aqui foram sintetizados no Instituto de Química da UFF com o auxílio da aluna Luiza Mercante seguindo a rota original da síntese descrita

em [13]. Aqui foram feitas comparações entre as curvas de magnetização medidas no magnetômetro SQUID e as obtidas através da simulação Monte Carlo.

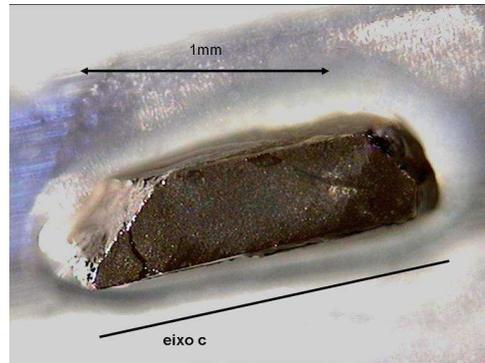


Figura 4.1: Cristal de Mn_{12} de 1.0mg preso com graxa (apiezon n) no porta amostra.

Na situação de equilíbrio termodinâmico ($T > T_b = 3K$) não há histerese e, devido à anisotropia magnética, a magnetização atinge seu valor de saturação (eq. (2.10)) para campos magnéticos mais ou menos intensos, de acordo com o posicionamento do eixo fácil com a direção do campo magnético (seção 2.2). Os gráficos mostrados nas três figuras seguintes, apresentam curvas de magnetização nas temperaturas $T = 3.2, 5.2$ e $8.2K$, respectivamente, para o cristal da fig. 4.1. Os pontos representam os dados experimentais medidos no magnetômetro SQUID, enquanto as linhas contínuas mostram os resultados da simulação Monte Carlo. Para todas as temperaturas, o símbolo \circ representa as medidas que atingem a saturação mais facilmente, já que neste caso o cristal teve seu eixo de fácil magnetização paralelo a direção do campo aplicado. O símbolo Δ corresponde ao caso em que o eixo fácil está perpendicular a direção do campo e o campo máximo atingido pelo SQUID não é suficiente para atingir a saturação nessa situação. De fato o campo de anisotropia (ver seção 2.2) do Mn_{12} é conhecido como sendo próximo de $120kOe$ [14]. As curvas designadas pelos símbolos \circ e Δ , foram feitas com o monocristal apresentado na figura 4.1 cuja massa é igual a 1.0mg. Finalmente o símbolo \square corresponde a medida do pó, ou seja, vários pequenos cristais com seus eixos de fácil magnetização orientados aleatoriamente sem nenhuma direção privilegiada. A massa da amostra nesse último caso foi de $m = 3.9mg$.

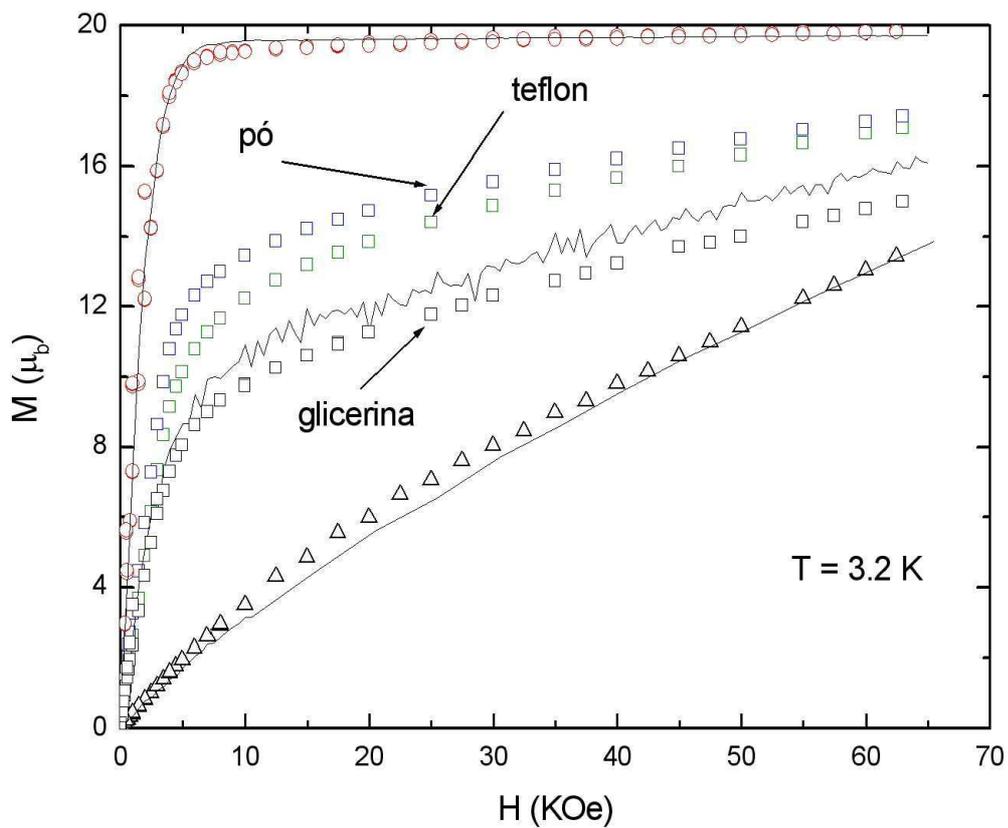


Figura 4.2: Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 3.2K$.

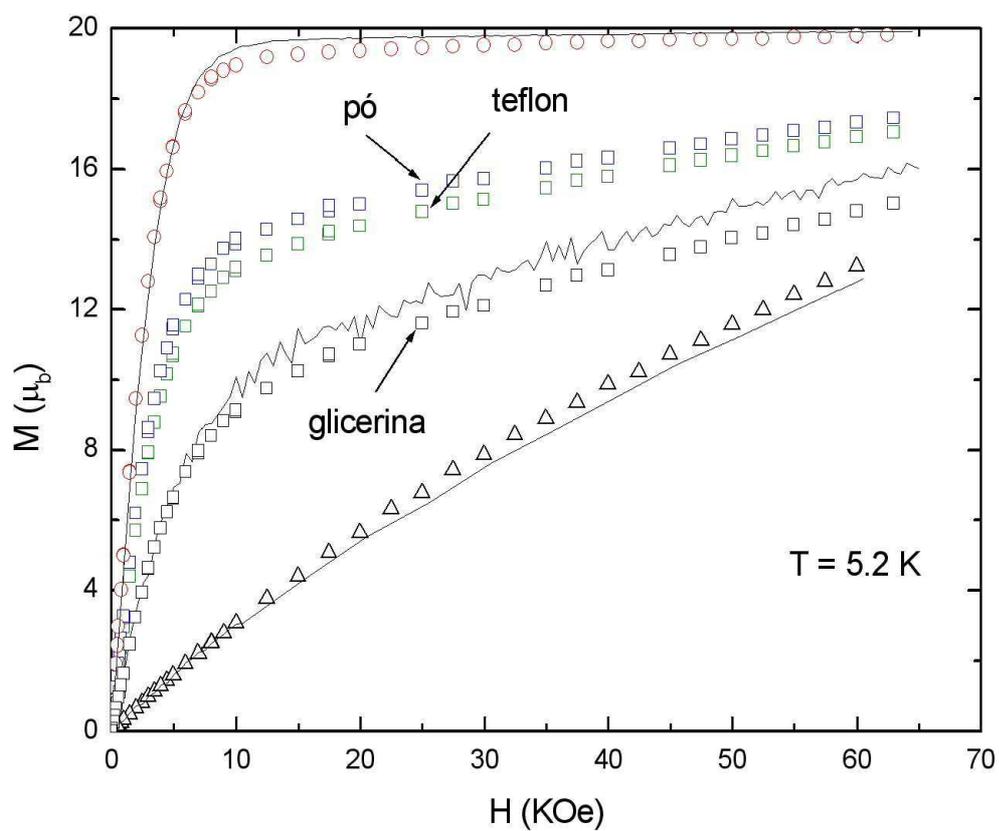


Figura 4.3: Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 5.2K$.

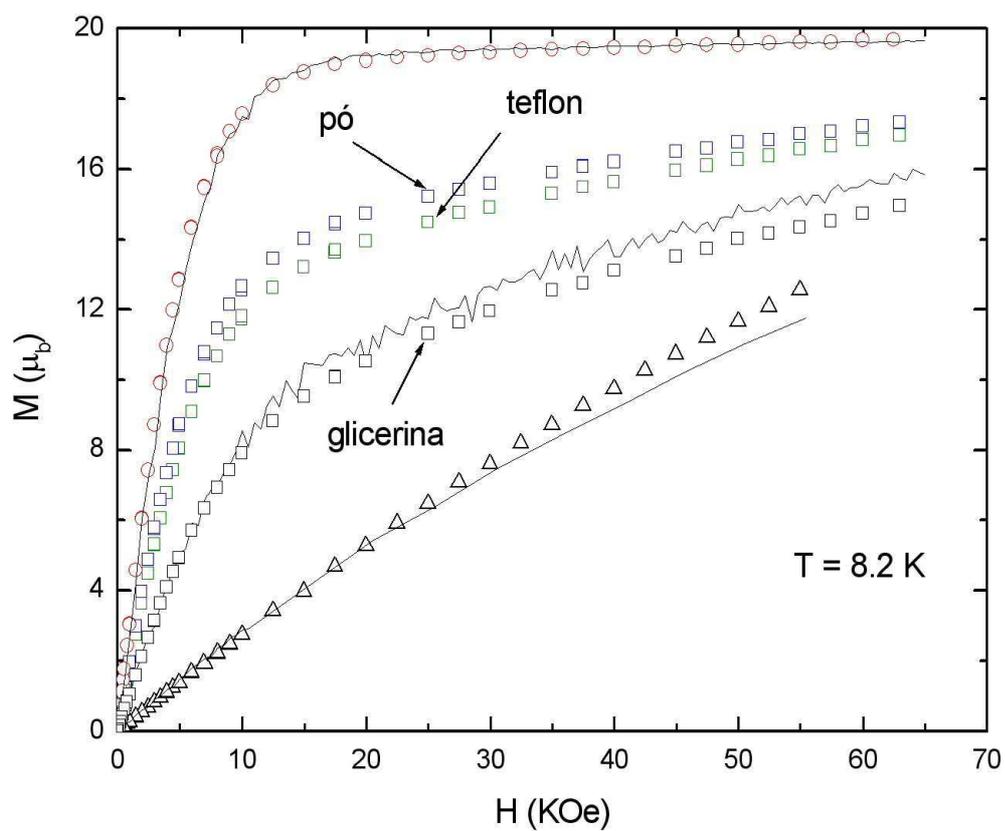


Figura 4.4: Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) mostram a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (Δ) e a medida sobre o pó (\square) em três situações diferentes (ver texto) para o composto Mn_{12} com $T = 8.2K$.

Essa última medida foi realizada em três situações distintas. Na primeira, o pó de Mn_{12} foi simplesmente colocado no porta amostra sem nenhuma preocupação adicional quanto a orientação dos cristais. A curva obtida está destacada nos gráficos das figuras 4.2, 4.3 e 4.4 e não está em bom acordo com o resultado esperado para o pó [1]. Em uma primeira aproximação, espera-se que a magnetização M_p da amostra policristalina deva ter um terço da contribuição da magnetização do eixo fácil M_f e dois terços da magnetização do plano difícil M_d , ou seja

$$M_p = \frac{1}{3}M_f + \frac{2}{3}M_d. \quad (4.1)$$

A curva medida, no entanto, está mais próxima que o esperado da curva de M_f . A hipótese levantada para explicar essa preferência ao eixo fácil está baseada na forte anisotropia do Mn_{12} , que faz com que os pequenos cristais rodem alinhando-se com a direção do campo magnético favorecendo, assim, a direção de fácil magnetização. Para verificar esta hipótese, a amostra foi enrolada numa fita de teflon e então prensada, afim de evitar essa possível orientação. Esta curva também está destacada nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, e de fato está abaixo da medida anterior, mas ainda sem um bom acordo com a eq. (4.1) e com a simulação Monte Carlo. Em uma segunda tentativa, a amostra foi misturada com glicerina cujo ponto de fusão é $17.9^{\circ}C$, para que quando o sistema fosse resfriado com campo nulo, os cristais ficassem impedidos de se orientarem. Esses resultados são os que apresentam melhor acordo com a equação (4.1) e a simulação Monte Carlo.

Embora a eq. 4.1 seja vastamente utilizada, ela é apenas uma média das direções perpendiculares x , y e z , mas pode ser usada como uma aproximação para saber onde a curva de magnetização do pó deve estar. A curva do pó dada pela simulação Monte Carlo, apresenta um bom acordo com a curva do pó calculada pela eq. 4.1 através dos dados experimentais, em determinados valores do campo como mostra o gráfico da fig. 4.5 para o caso em que $T = 8.2K$.

Nas curvas simuladas pelo método Monte Carlo, para o campo aplicado na direção paralela ao eixo fácil e paralela ao eixo difícil, as energias empregadas foram as dadas pelas eqs (2.33) e (2.34), respectivamente. O parâmetro KV e o fator de Landé g , foram retirados de [14], sendo $KV/k_b = 64K$ e $g = 2$. A magnetização de saturação, de acordo com a eq (2.10) dever ser igual a $20\mu_b$. Os valores de campo utilizados para o cálculo das energias foram inseridos em intervalos de $500Oe$, e para cada valor de campo, a

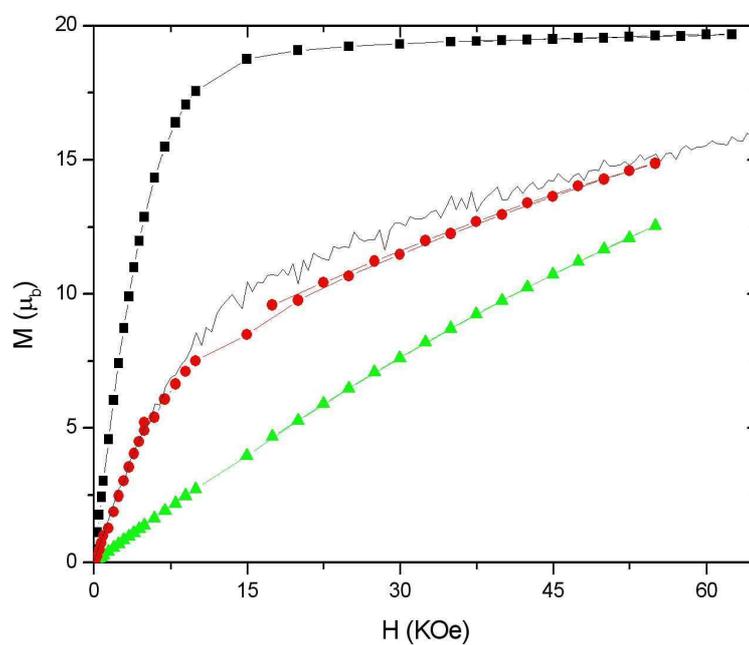


Figura 4.5: Comparação da curva do pó simulada (linha contínua) com a eq. 4.1 calculada através dos dados experimentais. Campo magnético aplicado na direção eixo fácil (\circ), difícil (\triangle) e a média do pó (\square) com $T = 8.2\text{K}$.

magnetização era calculada através do algoritmo descrito na seção 2.5 $N = 10^3$ (número de passos Monte Carlo) vezes e em seguida, uma média sobre 10^3 desses pontos era imposta para reduzir as flutuações. O critério usado para a escolha desses valores foi baseado especialmente no caso em que o campo é aplicado na direção do eixo fácil, e a saturação converge e está em bom acordo com os dados experimentais. Ou seja, se a magnetização atinge o valor de saturação para um número de passos menor que N , mais passos são irrelevantes, visto que o equilíbrio já foi atingido. A simulação era então encerrada e esses números foram então mantidos para os casos paralelo ao eixo difícil e da média do pó.

A amostra policristalina levou o problema a três dimensões e agora várias curvas são obtidas de maneira análoga à descrita acima, mas com N_p direções diferentes para o eixo fácil sorteadas dentro de uma esfera (fig 2.13). A média sobre todas as curvas corresponde a média do pó. A introdução dessa nova média torna a simulação consideravelmente mais custosa, embora curvas menos ruidosas possam ser obtidas com o aumento de N_p , que neste caso foi igual a 10^6 .

Medidas de magnetização sobre o mesmo monocristal da fig. 4.1 também foram realizadas abaixo da temperatura de bloqueio (fig 4.6) para diferentes temperaturas ($T = 1.8, 2.1, 2.5, 2.7\text{K}$). Neste caso os saltos da magnetização podem ser observados. Para todas as temperaturas os saltos ficam mais expressivos a medida que o campo magnético aumenta, o que sugere que a magnetização tunele mais facilmente em níveis mais altos de energia onde a faixa de energia em que os spins podem tunelar é mais larga (ver eq. (2.28)) e a barreira mais estreita. Também fica claro pela figura 4.6 que a largura da histerese está relacionada com a temperatura. Quanto mais alta a temperatura mais moléculas podem ter seu momento magnético revertido por ativação térmica fazendo com que o ciclo de histerese se feche mais rapidamente.

A simulação Monte Carlo pode ser igualmente usada para curvas de magnetização fora do equilíbrio desde que se tome cuidado de adotar uma dinâmica compatível com a do sistema a ser simulado. A princípio sem considerar os saltos devidos ao tunelamento quântico, que representam uma complicação extra. Nesta situação, o procedimento adotado para reproduzir a histerese que deveria ocorrer sem os saltos, foi restringir o sorteio do ângulo θ entre o momento magnético e o campo H (fig 2.12(a)), para que ele não fosse revertido antecipadamente e o resultado apresentasse uma coercividade próxima a dos

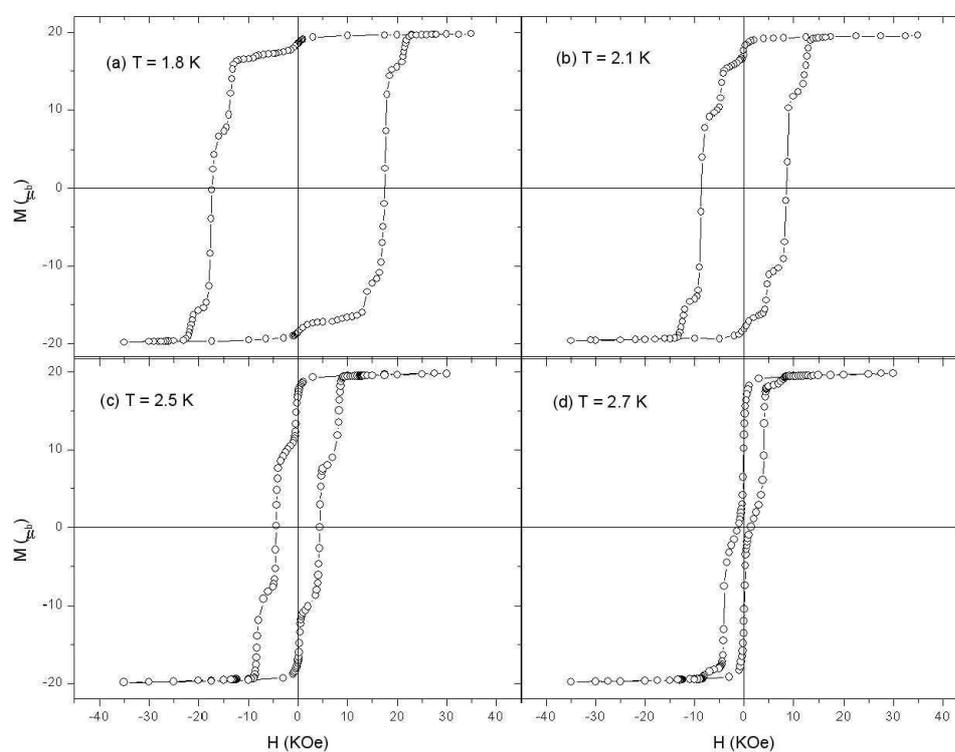


Figura 4.6: Dados experimentais que mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado em uma direção paralela ao eixo fácil para temperaturas abaixo da de bloqueio $T = 1.8, 2.1, 2.5, 2.7$ K.

dados experimentais. Na prática, a nova direção do momento magnético a ser sorteada ficou restrita entre a sua direção atual θ e a qualquer outra entre $\theta \pm d\theta$, onde $d\theta$ é escolhido a priori. Esta técnica tem sido usada em diversos trabalhos envolvendo esse tipo de simulação [44]. Em princípio a amplitude $d\theta$ pode ser relacionada com a temperatura [45] embora a relação exata ainda não tenha sido estabelecida. Fixando-se a temperatura, tem-se que quanto maior for $d\theta$, menor a coercividade, como esperado já que quanto maior a liberdade dada ao momento magnético menos tempo seria necessário para ele ser revertido. O gráfico da figura 4.7 ilustra essa dependência para $T = 2.1\text{K}$.

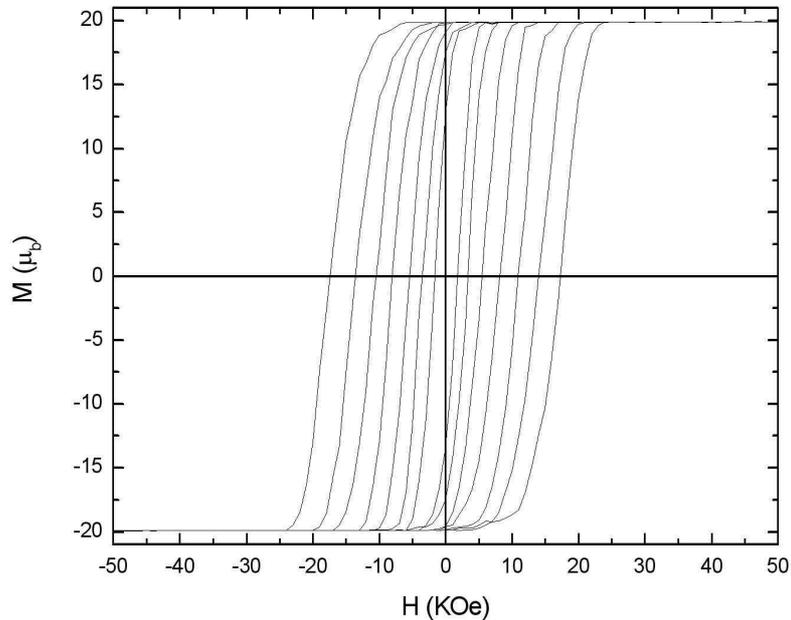


Figura 4.7: Curvas de histerese simuladas com diferentes coercividades para $T = 2.1\text{K}$ devido a variação de $d\theta$. A dependência da coercividade com o parâmetro $d\theta$ é destacada na tabela 4.1.

Sendo a coercividade facilmente ajustada através de $d\theta$, a comparação dos dados experimentais com os simulados, pode ser realizada para qualquer curva de histerese. O gráfico da fig 4.8 mostra em particular o caso em que a temperatura foi igual a 2.1K e $d\theta = 2.23\text{rad}$.

Uma vez que as curvas de histerese sem os saltos podem ser facilmente reproduzidas, o próximo passo seria naturalmente incorporar esses saltos que, por serem resultados de efeitos quânticos, obriga a não mais usar o limite clássico da equação da energia que estava sendo utilizado até aqui, sendo portanto indispensável o uso da Hamiltoniana dada

| $d\theta$ (rad) | H_c (kOe) |
|-----------------|-------------|
| 2.00 | 17.7 |
| 2.10 | 13.5 |
| 2.20 | 10.4 |
| 2.30 | 8.1 |
| 2.40 | 5.5 |
| 2.50 | 3.5 |
| 2.60 | 1.6 |

Tabela 4.1: Dependência do campo coercitivo com a amplitude angular dada para o sorteio da nova orientação do momento magnético usada na simulação Monte Carlo (ver texto).

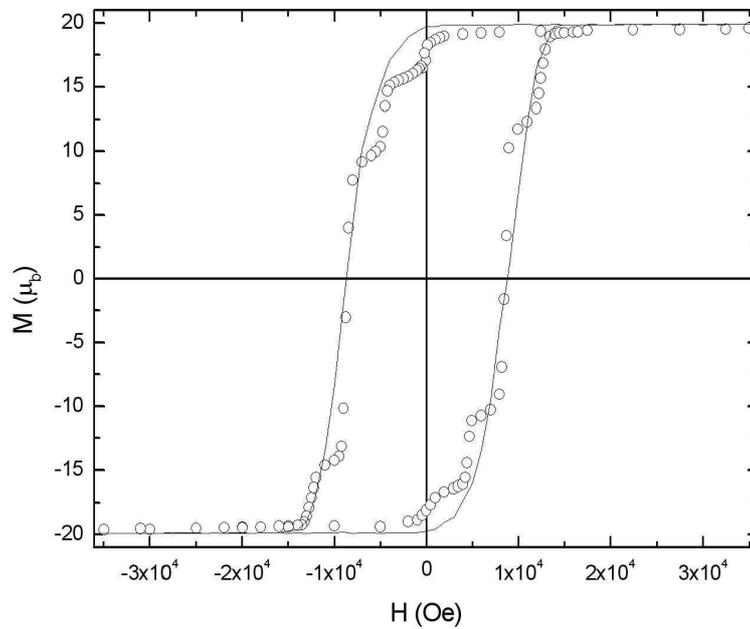


Figura 4.8: Comparação dos dados experimentais (pontos) com os da simulação Monte Carlo (linha) reproduzindo o caminho que seria seguido sem o efeito de tunelamento com $T = 2.1\text{K}$.

na eq. (2.36). O modelo fenomenológico proposto consistiu simplesmente em limitar a variação de energia calculada pelo programa para os conhecidos valores de campo em que o tunelamento deve ocorrer (eq. (2.29)), favorecendo mais moléculas a terem seu momento magnético revertido. A maneira mais simples de alterar a energia para valores de campo bem definidos, foi subtrair uma função periódica que tivesse mínimos para os valores de campo em que há tunelamento ($H = 4.25n\text{KOe}$, onde $n = 1, 2, \dots, 2S + 1$). Usando a função seno tem - se

$$\Delta E_{MC} = E_f - E_i - A \text{sen} \left(\frac{2\pi H}{4250} + \frac{3\pi}{2} \right). \quad (4.2)$$

O valor da amplitude A influencia a taxa de tunelamento para todos os valores de campo e foi escolhida de modo a ajustar os saltos da curva simulada da melhor forma possível com os dos dados experimentais. A melhor curva obtida com a eq. (4.2) está mostrada na fig. 4.9 e usou $A/k_b = 5\text{K}$, apenas o lado esquerdo da histerese foi simulado já que o direito é simétrico e sua realização apenas tornaria a simulação mais custosa.

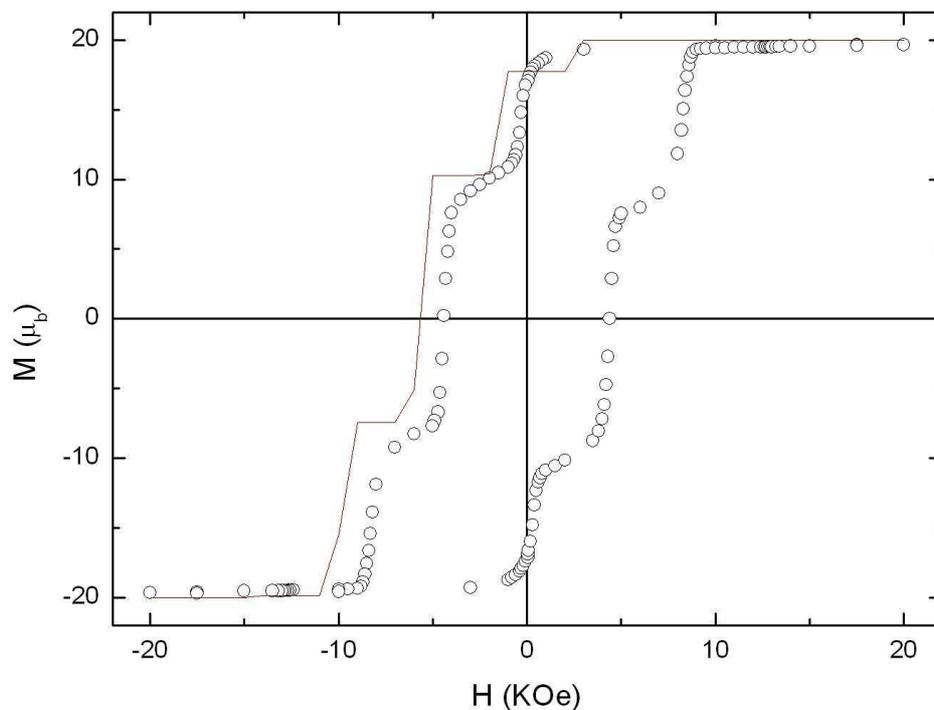


Figura 4.9: Dados experimentais (pontos) e simulação Monte Carlo (linha) de uma curva de magnetização a $T = 2.5\text{K}$.

Embora o modelo proposto para calcular a variação de energia ΔE_{MC} não reproduza exatamente os saltos da magnetização, ele indica que isso pode de fato ser realizado propondo uma função mais realista para subtrair em ΔE_{MC} , como por exemplo uma função degrau periódica (fig. 4.10) com os mínimos nos valores de campos em que há tunelamento e largura da ordem de algumas centenas de Oe - no exemplo da figura 4.10, a largura dos mínimos é de 100Oe [15]. Posteriormente, uma maneira de fazer com que a amplitude que multiplica uma dessas funções (A no caso da eq. (4.2)) dependa do campo e da temperatura ($A(H, T)$) também deve ser implementada para reproduzir os saltos mais precisamente. No entanto, todos esses fatores devem considerar que a introdução de funções cujos valores dependam de parâmetros que também estão sendo calculados (como valores de campo), causam um drástico aumento no tempo requerido para a execução do programa.

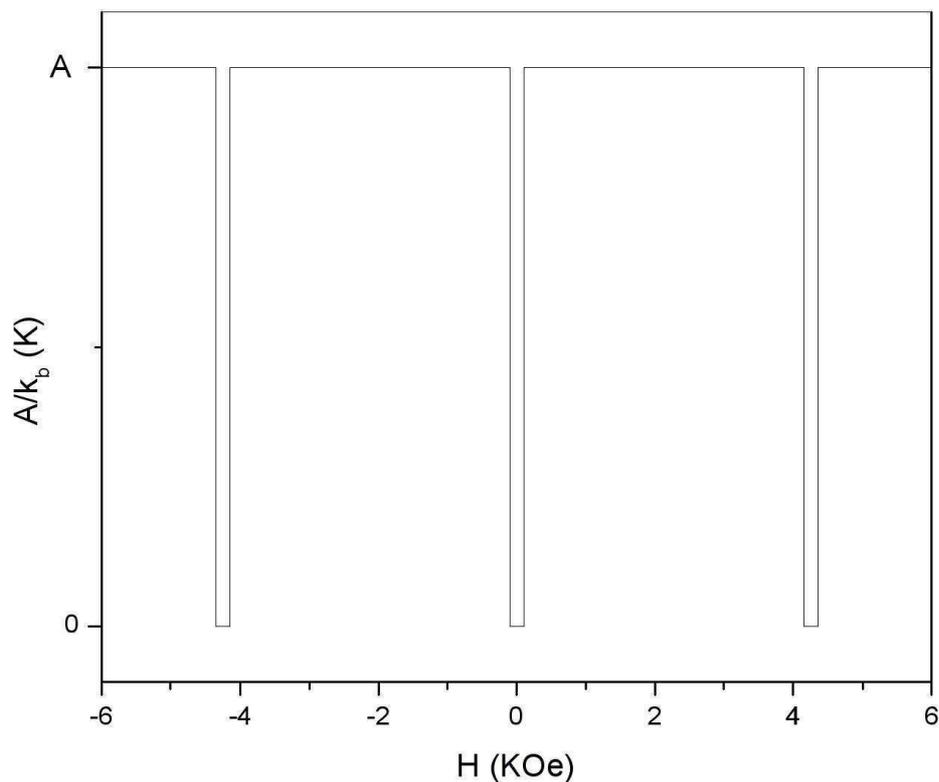


Figura 4.10: Função degrau com mínimos nos valores de campo em que ocorre tunelamento quântico da magnetização.

4.2 Mn₆salao

Os resultados do Mn₆ foram separados em três subseções embora apenas duas amostras seguiram rotas diferentes em suas preparações (PG118 e PG195). As descritas nas duas últimas seções foram trazidas ainda imersas no solvente de cristalização (solução mãe), e foram medidas ainda com um pouco dessa solução e também depois de passarem por tratamentos térmicos para remover parte do solvente das moléculas, e conseqüentemente alterar seu estado de spin. Embora os processos de secagem tenham como objetivo retirar parte do solvente preso às moléculas, a pequena perda de massa não afeta os resultados consideravelmente e foi desprezada. Todas as amostras não continham cristais grandes o suficiente para fazer medidas sobre um monocristal ou um conjunto de monocristais isoorientados, logo todas as medidas foram feitas sobre amostras policristalinas. A ordem dos resultados apresentados segue apenas a ordem cronológica em que foram analisados, e fazem uma comparação entre as condições da amostra (antes de depois do tratamento térmico).

Como pode ser visto na seção 2.1.2, os compostos de Mn₆ aqui estudados possuem uma estrutura particular, já observada em outros compostos de 3 íons Mn³⁺ em dois planos horizontais distintos (fig. 2.2). Alterar o estado de spin das moléculas de Mn₆ através da retirada de parte do solvente, ainda não foi reportado em nenhum trabalho. O que pode ser observado até aqui, são mudanças na síntese dessa molécula que acabam gerando novas variedades de Mn₆ [12, 18, 19].

4.2.1 Mn₆ PG195/2007

A primeira amostra de Mn₆ medida foi a PG195 no início de 2007, foi a única que não estava imersa na solução mãe, mas chegou a ser medida antes de passar por processos de secagem forçada, neste caso ela é chamada de *úmida*. Após ter sido medida úmida com uma massa de 24.6mg, a amostra foi submetida a aproximadamente 15 minutos de vácuo ($\cong 10^{-1}$ torr) a uma temperatura de 340 K no PPMS. Após esse tratamento a amostra ficou rotulada como *seca*.

A dependência do produto χT com a temperatura para a amostra úmida é apresentada na figura 4.11. Na ampliação para baixas temperaturas fica clara a separação das curvas ZFC e FC abaixo de 3.5K. A temperaturas mais altas, χT tende a $\cong 17$ emuK/mol o

que pode ser associado a 6 íons Mn^{3+} livres com seus spins $S = 2$, já que pela equação (2.9) cada íon com spin $S = 2$ produz um valor de χT igual a 3emuK/mol , assim o valor esperado de χT a altas temperaturas é de 18emuK/mol . Por outro lado, para $T = 2.5\text{K}$ o valor de χT (5emuK/mol) indica um valor de spin baixo ($S = 2.8$). Pela estrutura da molécula descrita na seção 2.1.2, este baixo valor de spin, indica que a amostra possui moléculas com diferentes valores de spin ($S = 0, 4$ ou 12 - ver seção 2.1.2), fazendo com que a medida macroscópica da suscetibilidade seja uma média ponderada entre esses valores de spin e suas populações de moléculas. Outra possibilidade é a quebra da aproximação de spin gigante, e conseqüente existência de multipletos de diferentes valores de spin total próximas ao estado fundamental. As medidas de suscetibilidade AC apresentadas a seguir sugerem a presença de moléculas com diferentes valores de spin.

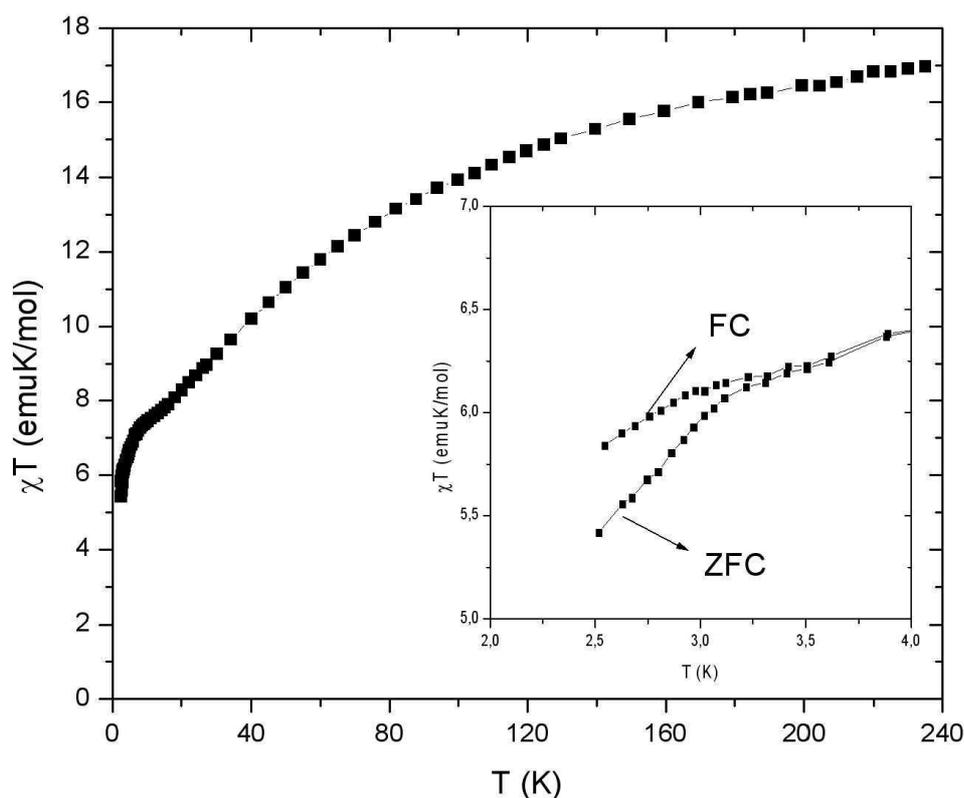


Figura 4.11: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para um campo aplicado de 100Oe . χT tende a $\cong 17\text{emuK/mol}$ a temperatura ambiente.

Medidas de suscetibilidade AC feitas no PPMS com campo DC nulo para diferentes frequências (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz) do campo AC que oscilava com amplitude de 12Oe, mostraram dois processos de relaxação que foram associados a moléculas com diferentes valores de spin, já que o tamanho da barreira é proporcional a S^2 ($\Delta E = |D|S^2$ para S inteiro [7]). Os gráficos das figuras 4.12 e 4.13, mostram a dependência das componentes real e imaginária da suscetibilidade com a temperatura, respectivamente.

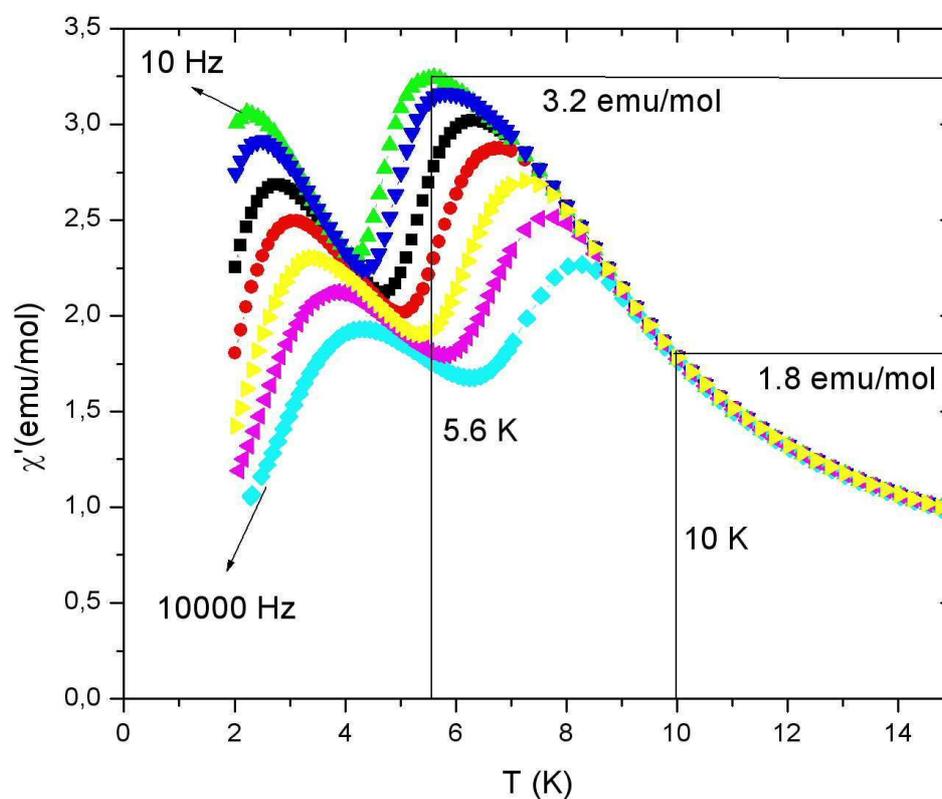


Figura 4.12: Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

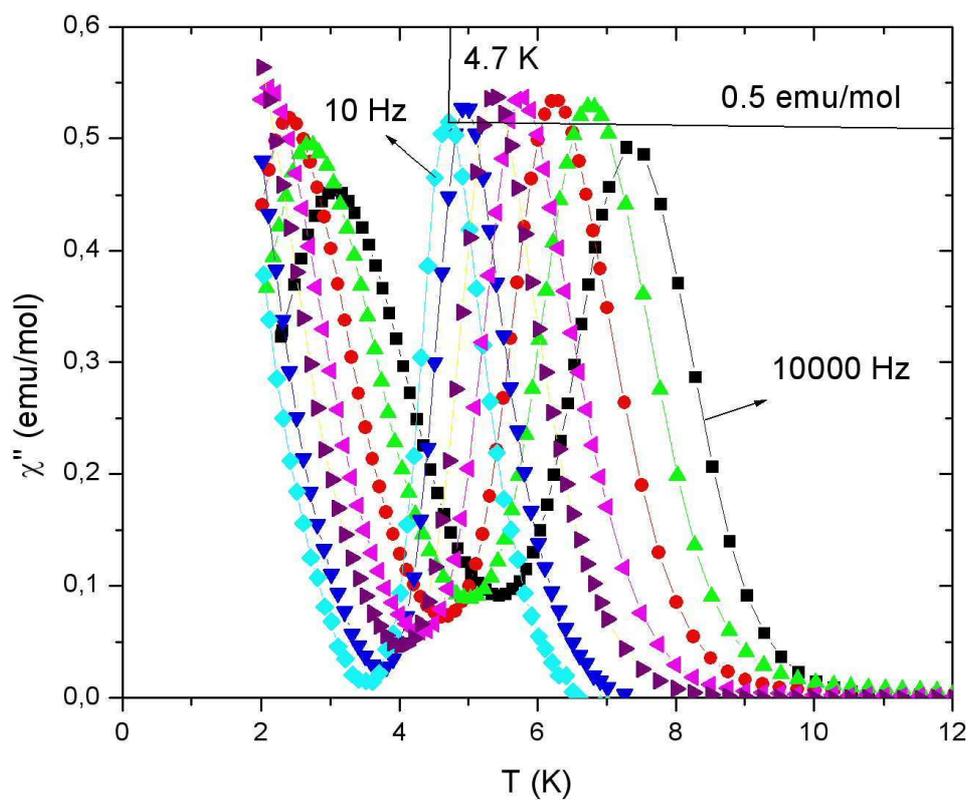


Figura 4.13: Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 úmida, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). Dois processos de relaxação associados a diferentes valores de spin podem ser vistos.

O ajuste de Arrhenius para os máximos da componente imaginária da suscetibilidade, indica que os valores da barreira de energia ΔE e τ_0 para o primeiro processo de relaxação (a mais baixas temperaturas) foram $\Delta E/k_b = 23\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-8}\text{s}$, enquanto para o segundo $\Delta E = 89\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$.

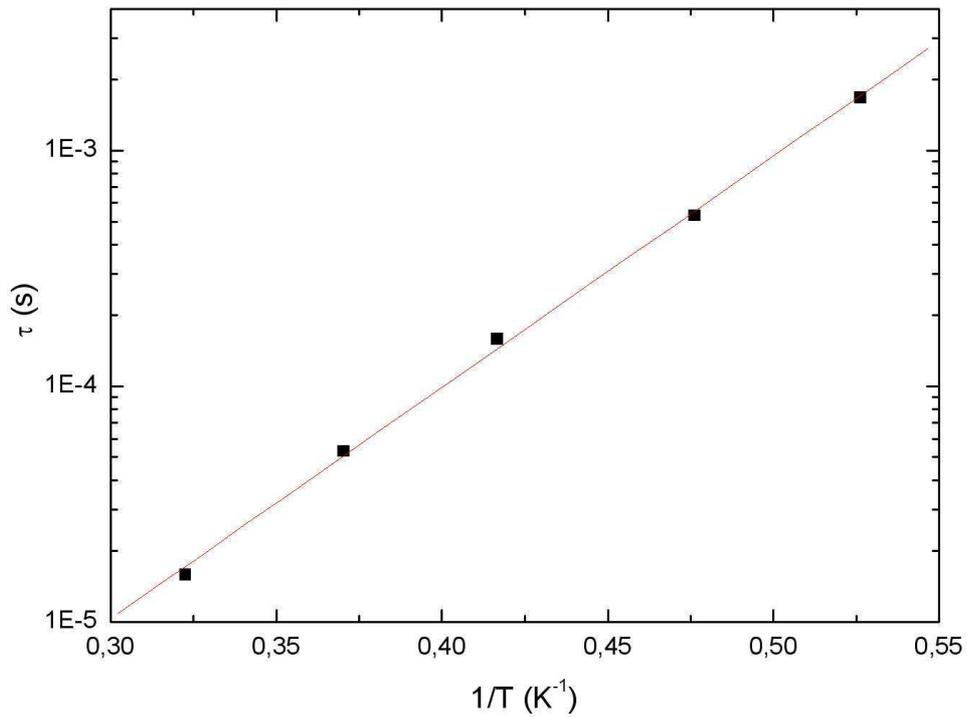


Figura 4.14: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.13 para primeiro processo de relaxação. Para este caso, $\Delta E/k_b = 23\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-8}\text{s}$.

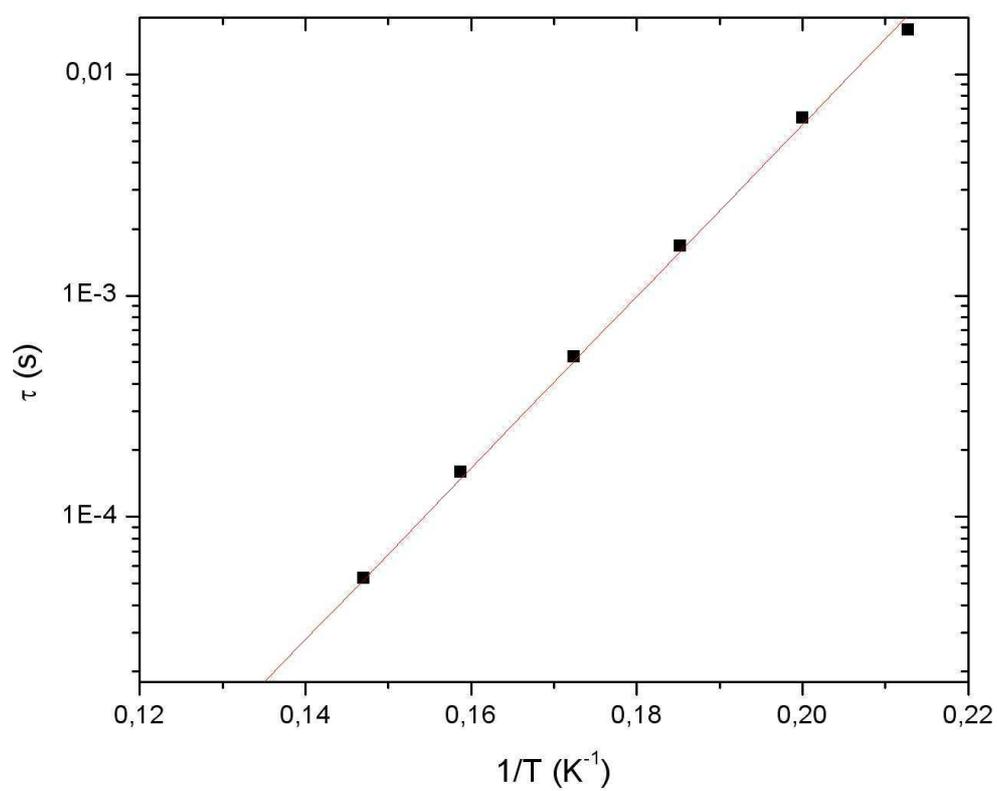


Figura 4.15: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.13 para segundo processo de relaxação. Para este caso, $\Delta E/k_b = 89\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$.

As medidas de suscetibilidade AC foram repetidas para a amostra seca, com as mesmas condições para os campos AC e DC. Pelos valores indicados nos gráficos, é possível verificar que enquanto para o primeiro processo de relaxação as componentes real e imaginária da suscetibilidade diminuíram, para o segundo elas sofreram um aumento. Pelo ajuste de Arrhenius os valores encontrados para ΔE e τ_0 foram: $\Delta E/k_b = 87\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$. Além de ter diminuído, o primeiro processo foi deslocado para esquerda, ou seja, os máximos ocorreram para temperaturas mais baixas em relação a amostra úmida, mostrando-se mais sensível ao tratamento térmico que o segundo. Devido a limitação da faixa de temperatura do PPMS, onde 2K é a temperatura mais baixa atingida, não foi possível visualizar as temperaturas dos máximos da parte imaginária da suscetibilidade para o primeiro processo, mas está claro que a barreira de energia diminuiu e ficou mais larga com a secagem, sugerindo uma distribuição de barreiras de anisotropia entre as moléculas. Embora a barreira de energia seja proporcional não apenas ao valor de spin mas também a constante de anisotropia D , o primeiro processo foi associado a moléculas com spin $S = 4$ e o segundo a moléculas com spin $S = 12$.

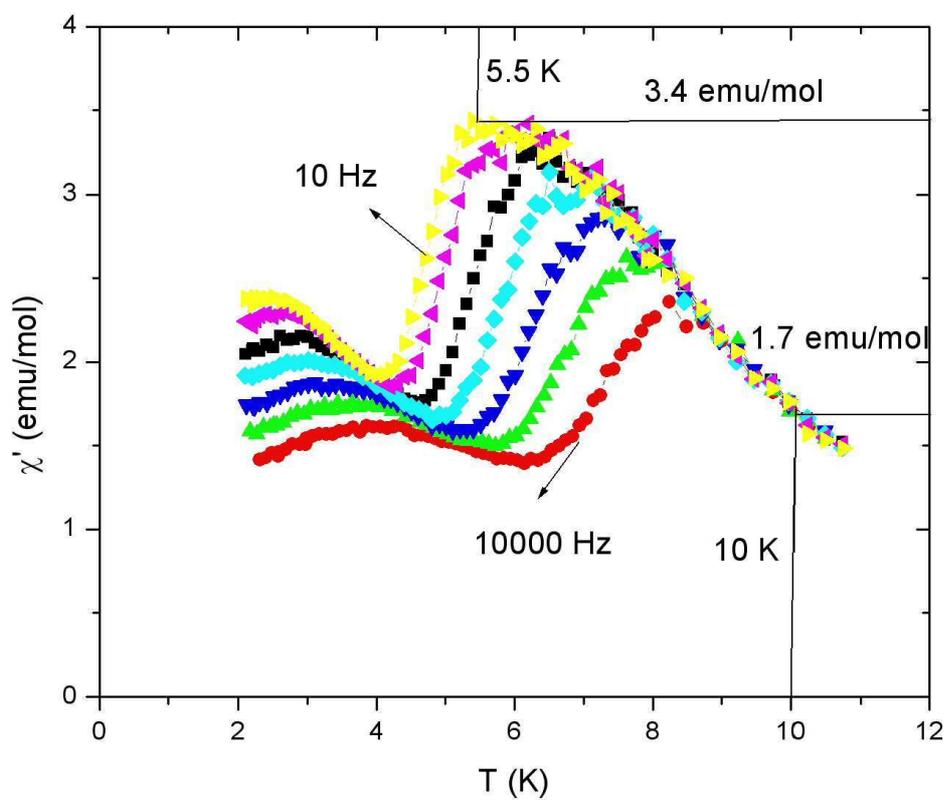


Figura 4.16: Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

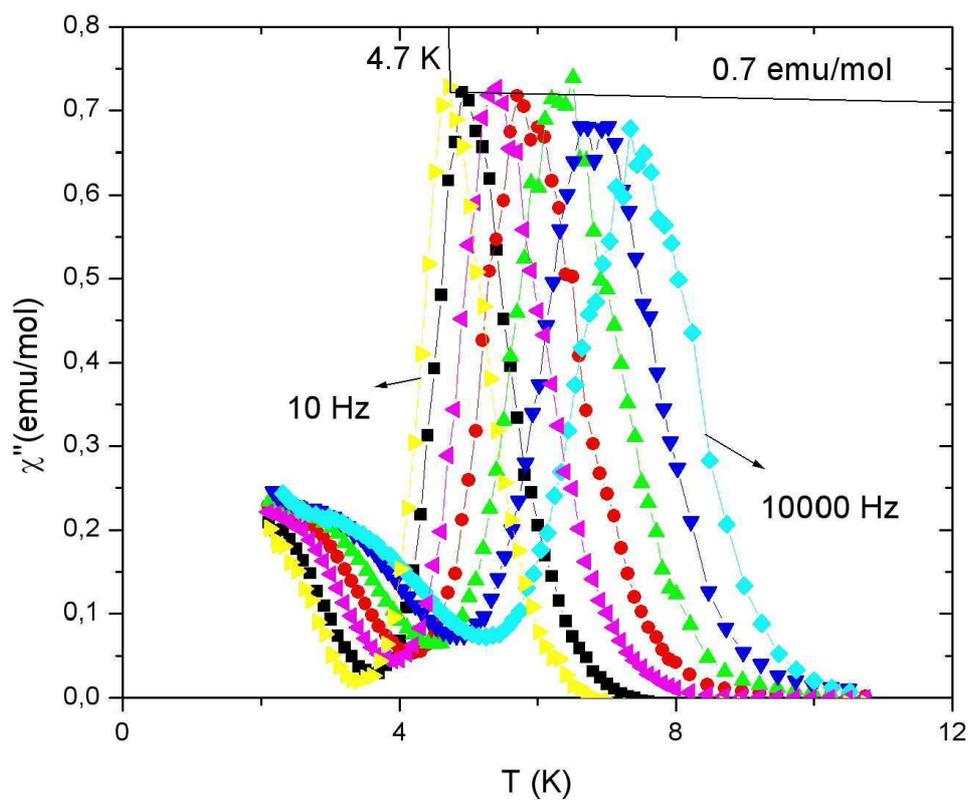


Figura 4.17: Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195/2007 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). Dois processos de relaxação associados a diferentes valores de spin podem ser vistos.

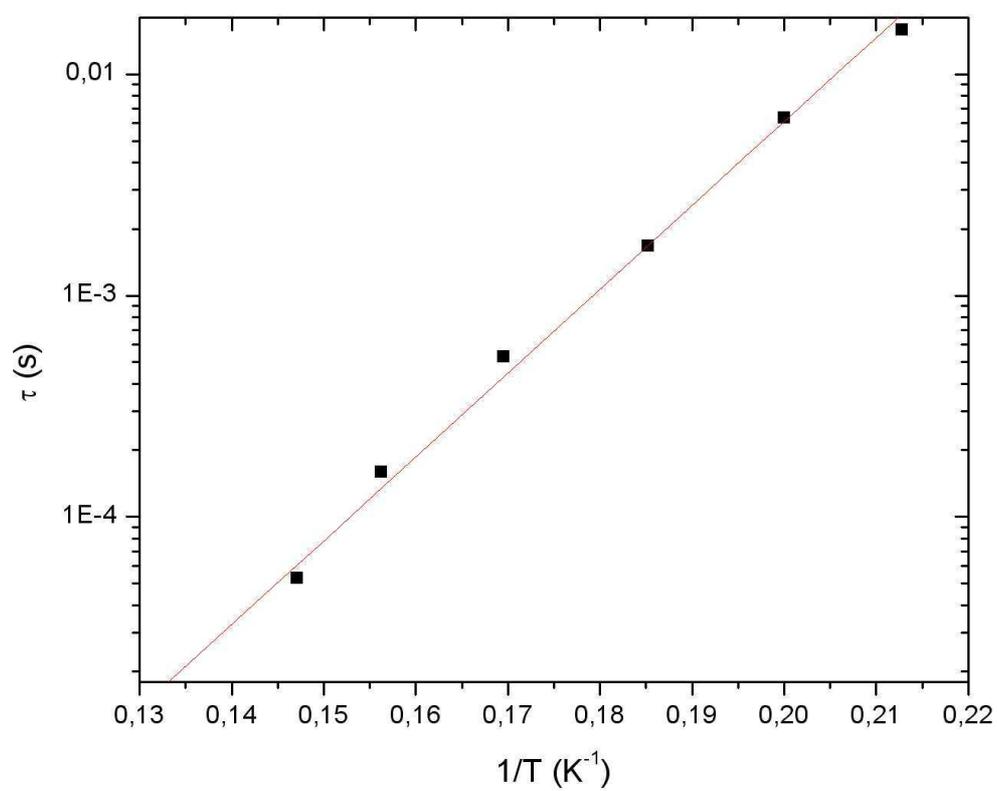


Figura 4.18: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.17 para o segundo processo de relaxação. para este caso, $\Delta E/k_b = 87K$ e $\tau_0 = 10^{-10}s$.

Uma medida prática que pode confirmar a presença de tunelamento quântico termicamente ativado da magnetização é a de suscetibilidade AC em função do campo magnético H [48]. De acordo com a temperatura para a qual a medida é realizada, a componente imaginária da suscetibilidade pode apresentar um máximo ou um mínimo para os valores de campo em que o tunelamento ocorre. Para entender como o aparecimento de máximos e mínimos está relacionado ao processo de tunelamento, é preciso lembrar que χ'' é proporcional a energia absorvida, de acordo com a eq. (2.24), e que na presença de um campo magnético a barreira de energia tem sua simetria quebrada e o tunelamento quântico termicamente ativado ocorrerá para determinados valores de campo que coloquem os níveis de energia em ressonância dos dois lados da barreira. Deste modo, abaixo da temperatura de bloqueio T_b , a relaxação é mais lenta que um período do campo AC e muito poucos momentos magnéticos tem energia térmica para chegar ao topo da barreira e atravessá-la liberando energia para decair até o estado fundamental. Quando o campo coloca os níveis de energia de ambos os lados em ressonância, vários momentos tunelam e liberam energia decaindo até o estado fundamental do novo poço. Neste caso, um máximo é esperado na componente imaginária da suscetibilidade. Caso a temperatura seja maior que T_b , o tempo de relaxação é menor que o período do campo AC, e os momentos podem subir até o topo da barreira por ativação térmica e decair por todos os níveis do novo poço até o estado fundamental liberando uma quantidade maior de energia, e quando os valores do campo de tunelamento são atingidos, o tunelamento faz com que os momentos passem a decair através de um número menor de níveis até chegar ao estado fundamental, resultando em um mínimo para χ'' .

Medidas de suscetibilidade AC em função do campo foram realizadas para a amostra úmida com $f = 7000$ e 700Hz para $T = 4$ e 6K , como mostram os gráficos das figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. Mínimos na componente imaginária da suscetibilidade para $H = 0$, comprovam a presença de tunelamento quântico termicamente ativado nesta amostra. Os mínimos para o mesmo campo na componente real, por outro lado, não eram esperados.

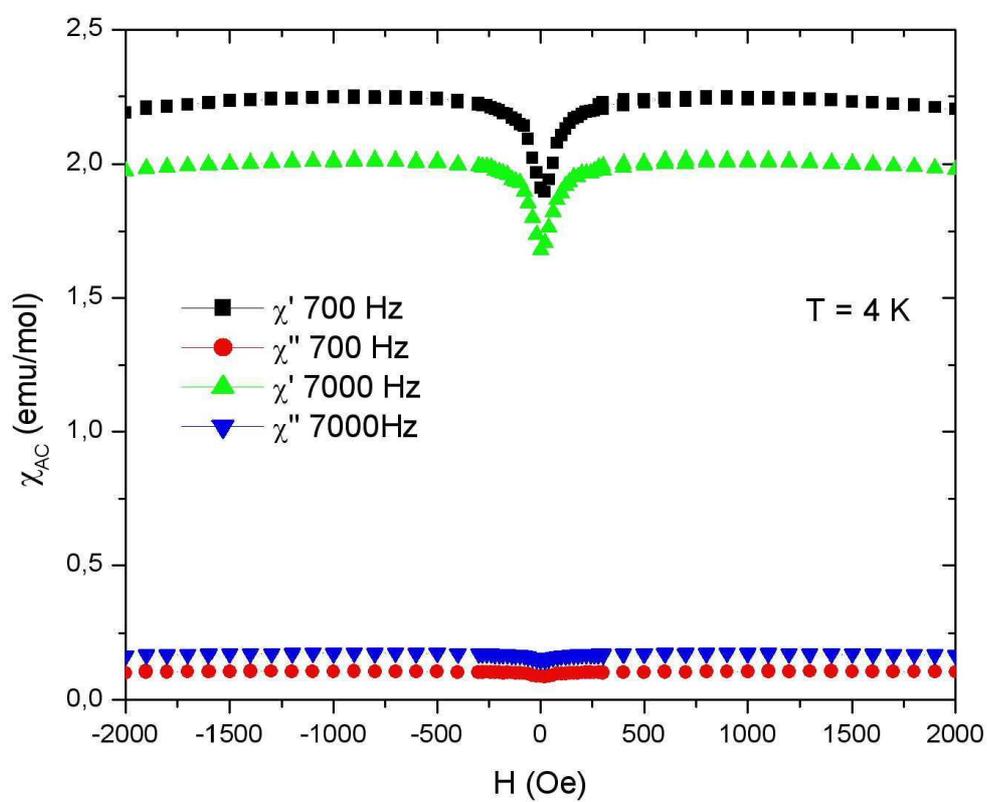


Figura 4.19: Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG195 úmida com $f = 7000$ e 700 Hz e $T = 4$ K.

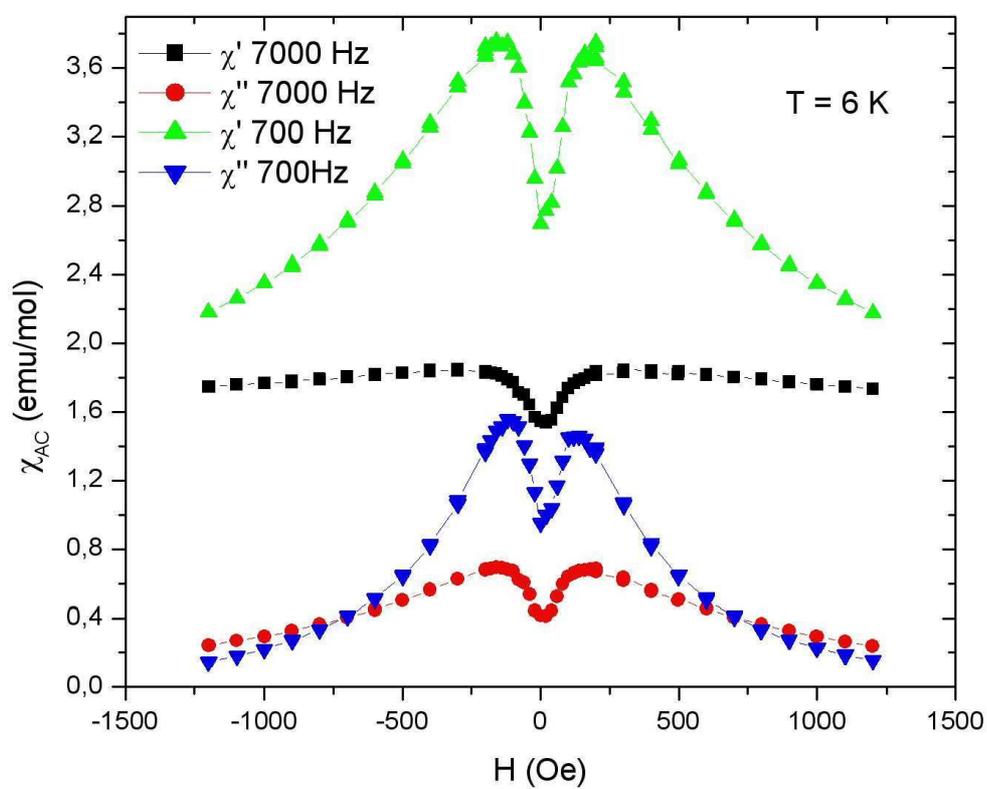


Figura 4.20: Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG195 úmida com $f = 7000$ e 700 Hz e $T = 6\text{ K}$.

No gráfico da figura 4.21 tem-se uma comparação entre as curvas de magnetização das amostras úmida e seca a $T = 2\text{K}$. Ambas apresentam uma pequena histerese do tipo borboleta que se fecha em $H = 0$, típica de sistemas que exibem tunelamento quântico [46], como esperado pela separação das curvas ZFC e FC na figura 4.11. A curva da amostra úmida (círculos), apresenta uma inclinação para baixos campos maior que no caso da amostra seca (quadrados), que pode estar relacionada as anisotropias das moléculas com diferentes valores de spin, como sugere a distribuição de barreiras observada nas medidas de suscetibilidade AC. Para entender perfeitamente o que ocorre nessas curvas, medidas com campos mais intensos para visualizar a saturação e sobre um único monocristal ajudariam a esclarecer o que ocorre.

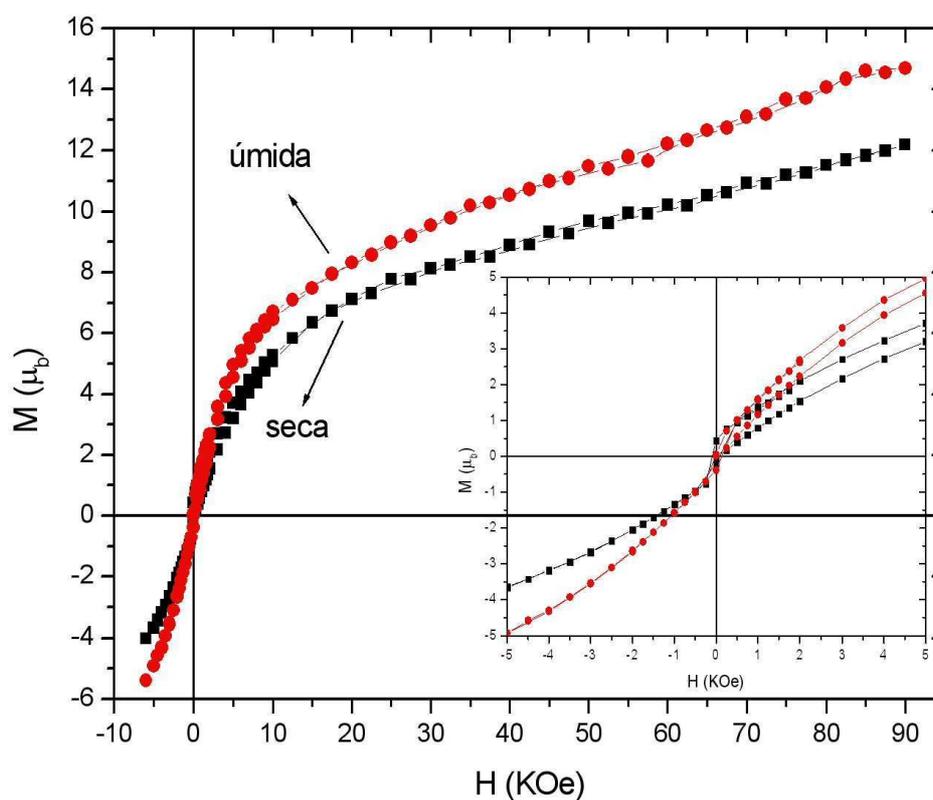


Figura 4.21: Magnetização em função do campo magnético com $T = 2\text{K}$ para as amostras PG195/2007 úmida (círculos cheios) e seca (quadrados cheios).

4.2.2 Mn₆ PG195

A amostra nomeada PG195 foi trazida em setembro de 2008 e seguiu a mesma rota de preparação que a anterior. Essa amostra também passou por processos de secagem que serão explicados a seguir. A massa da amostra *molhada* (ainda com um pouco da solução mãe) era igual a 56.0mg.

Para a amostra molhada, a variação de χT com a temperatura aparece na figura 4.22, os círculos vazios representam χT sem a correção diamagnética prevista pela equação (2.3). A correção diamagnética foi adicionada ao valor de χ e a curva medida corrigida é a formada por quadrados preenchidos. A curva corrigida tem um comportamento constante para mais altas temperaturas, como esperado já que para temperaturas mais altas todos os portadores de spins estão isolados e não há interação. Para $T = 2\text{K}$ o valor de χT (7.6emuK/mol) corresponde a um valor de spin $S = 3.4$. A temperatura ambiente $\chi T = 16.1\text{emuK/mol}$ que está aceitável para o valor esperado para o Mn₆ nessa faixa de temperatura 18emuK/mol.

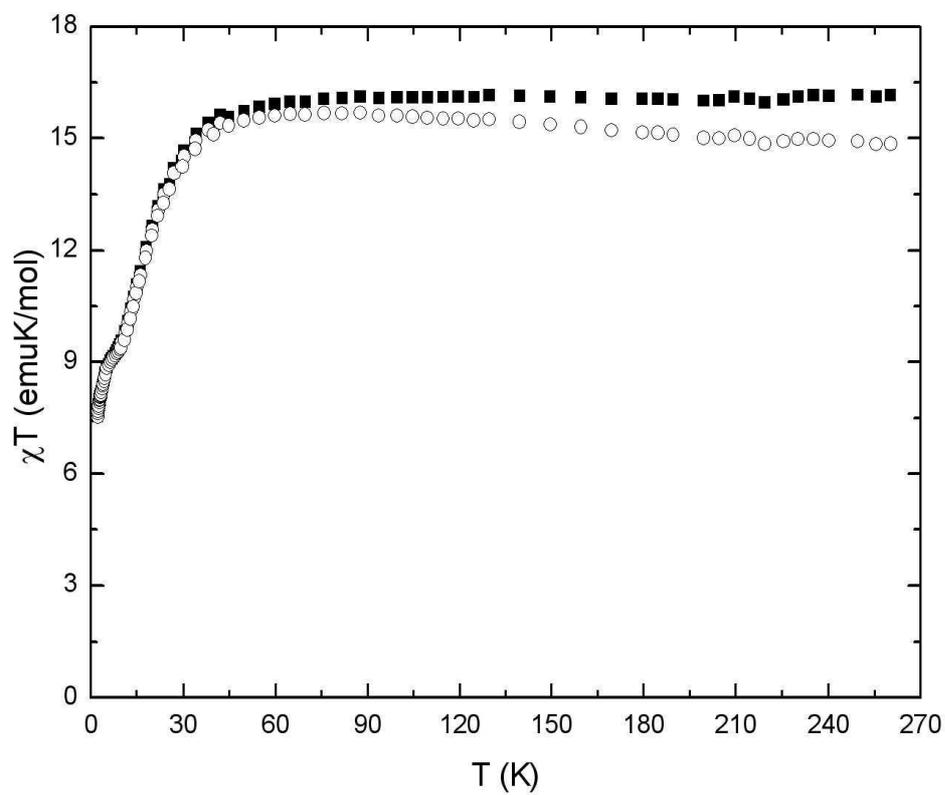


Figura 4.22: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para um campo aplicado de 90 Oe. Com (quadrados cheios) e sem (círculos vazios) a correção diamagnética.

Duas outras medidas análogas a anterior foram realizadas sobre a amostra molhada mas com campo magnético mais intenso. A dependência de χT com a temperatura pode ser vista no gráfico da fig. 4.23, para dois valores do campo magnético aplicado, 500Oe e 1KOe, como indicado na figura. Para o caso em que o campo é igual a 500Oe, pode-se observar uma pequena diferença entre as curvas ZFC e FC abaixo do máximo. Neste momento, fica claro que uma transição metamagnética ocorre já que χT tem um comportamento diferente do caso anterior em que o campo aplicado era baixo. Aqui a medida que a temperatura decresce, χT sobe indicando a presença de comportamento ferromagnético no composto [1]. Após o máximo, χT decresce indicando que ainda existem interações antiferromagnéticas no composto. As curvas de magnetização mostradas no final desta subseção confirmam essa transição dependente do campo. Além disso, agora os valores de χT a baixas temperaturas correspondem a $S = 7.6$ ($\chi T = 32.3\text{emuK/mol}$) e $S = 6.1$ ($\chi T = 21.7\text{emuK/mol}$) para 500Oe e 1KOe, respectivamente. Aparentemente o campo magnético fez com que algumas moléculas tivessem as interações entre seus íons de Mn^{3+} alteradas favorecendo as interações ferromagnéticas e desfavorecendo as antiferromagnéticas como explica a subseção 2.1.2., fazendo com que uma molécula como um todo passe de um estado de spin mais baixo para um mais alto. Esta mudança do estado de spin através do campo magnético, ainda não foi reportada em nenhum dos artigos publicados até agora e que estão citados nesta dissertação.

O valor de χT para temperaturas mais altas por outro lado, não era esperado. Pois com o aumento da temperatura as interações entre os íons deveriam ser vencidas e o valor esperado para seis íons livres com spin $S = 2$ é 18emuK/mol como mencionado anteriormente. No entanto, para campos mais intensos $\chi T = 10\text{emuK/mol}$ a temperaturas mais altas. Para confirmar o que realmente acontece nesta medida, primeiro deve-se investigar sua repetibilidade que, caso se confirme, pode ser uma indicação de que as moléculas estejam sofrendo uma drástica alteração cristalográfica.

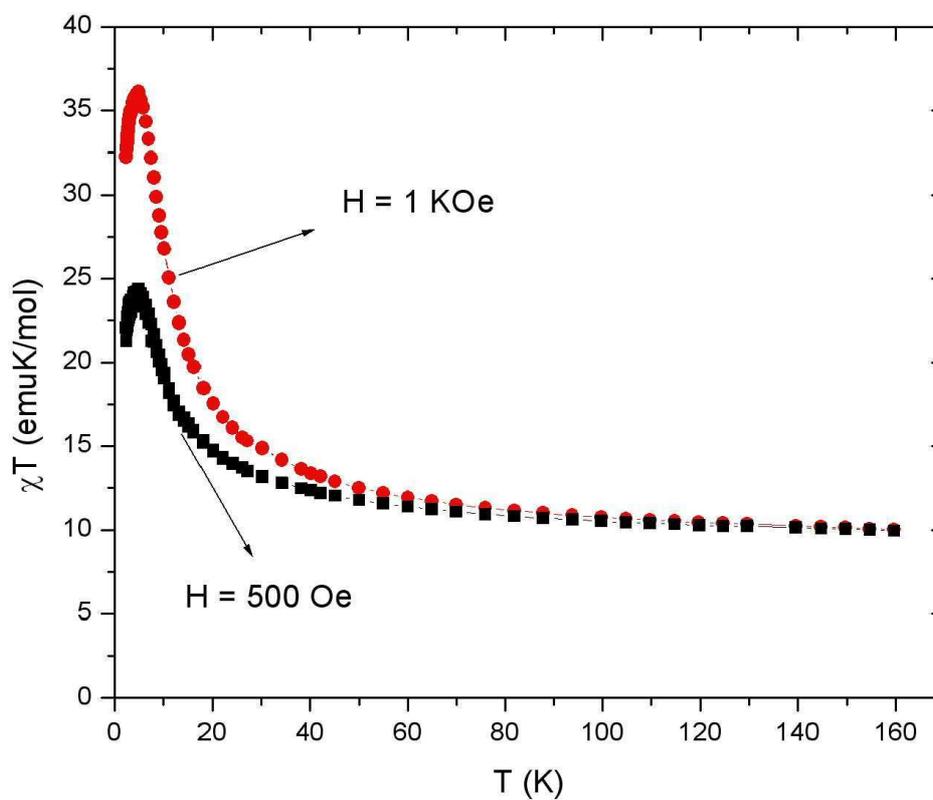


Figura 4.23: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para um campo aplicado de 1KOe (círculos vermelhos) e 500Oe (quadrados pretos). χT tende a $\cong 10\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura. Neste caso as curvas ZFC e FC estão superpostas.

Medidas de suscetibilidade AC também foram feitas no PPMS para as mesmas condições dos campos AC e DC e neste caso as medidas de suscetibilidade AC apresentam apenas um processo de relaxação que, pela lei de Arrhenius, foi caracterizado por $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$ (figs. 4.24 a 4.26). A baixas temperaturas a componente real da suscetibilidade não parece tender a zero ou a algum valor pequeno como esperado, mas parece ter se estabilizado num valor finito que pode ser um outro processo de relaxação a mais baixas temperaturas que χ' encontra antes de tender a zero.

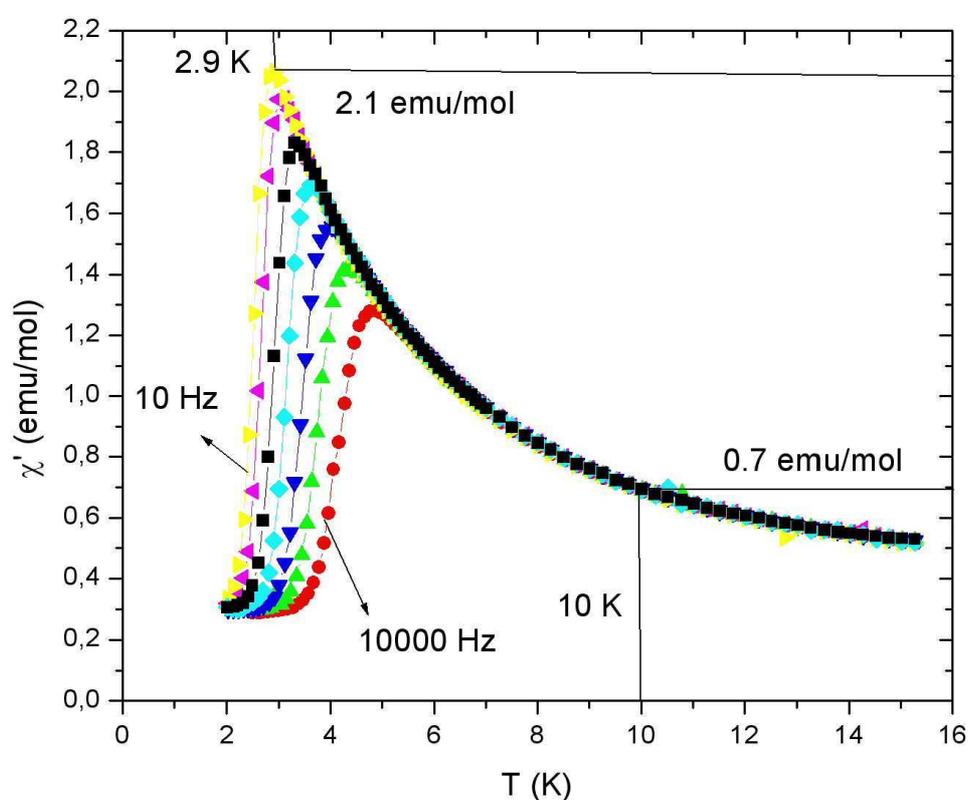


Figura 4.24: Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

Após as medidas na condição molhada, a amostra foi submetida a aproximadamente 15 min de vácuo a uma temperatura um pouco maior que a ambiente, de 340K. A partir de então a amostra foi chamada de *seca*.

As medidas de suscetibilidade AC (figuras 4.27 e 4.28) mostram que o estado de spin de algumas moléculas foi de fato alterado, já que agora dois processos de relaxação podem

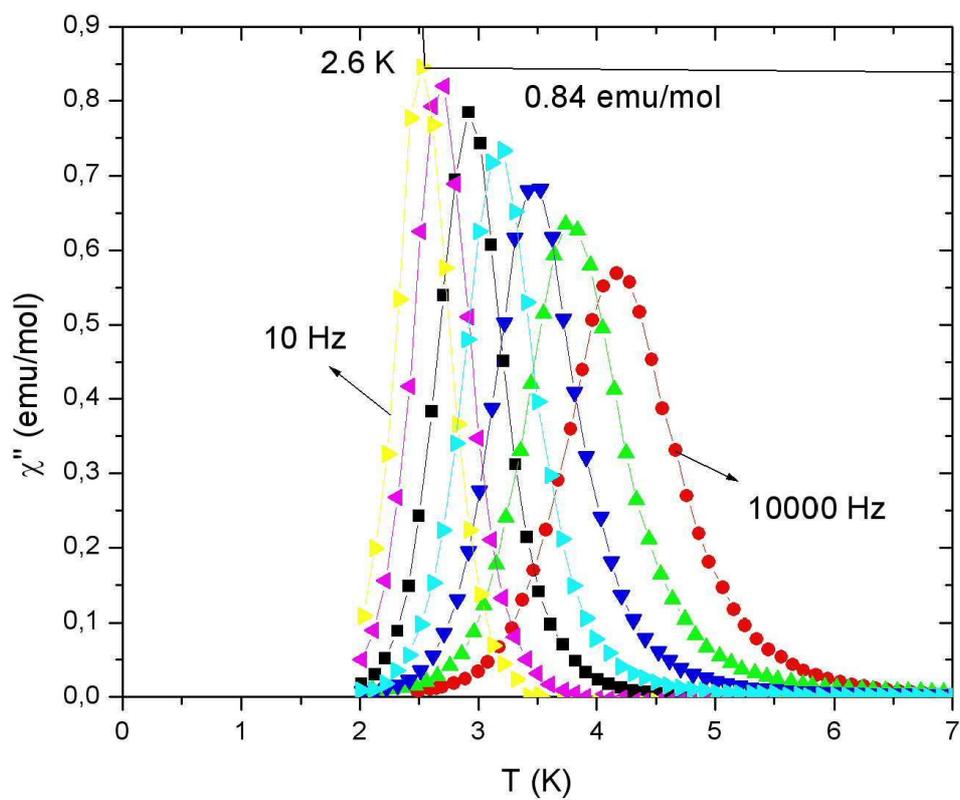


Figura 4.25: Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

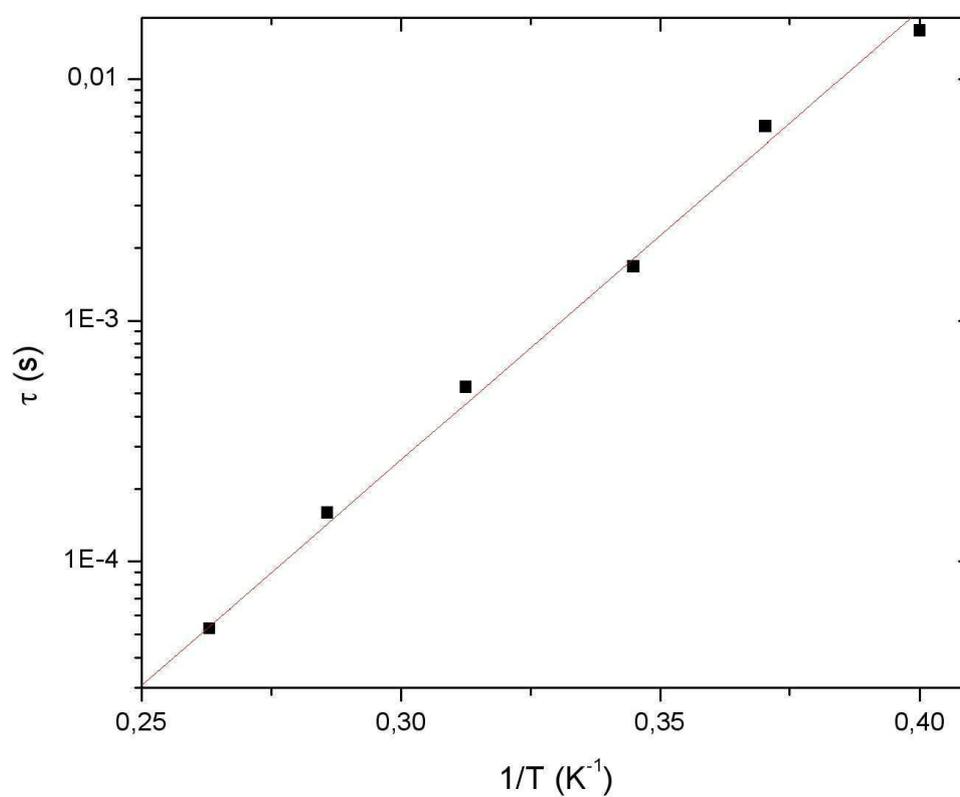


Figura 4.26: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.25 para a amostra PG195 molhada $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$.

ser observados. O ajuste de Arrhenius para o novo processo que ocorre a mais baixas temperaturas não pode ser feito pela limitação do PPMS. Para o segundo processo o ajuste pode ser visto na figura 4.29 e proporcionou $\Delta E/k_b = 66\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$.

Analogamente a amostra apresentada na seção anterior, os processos de relaxação encontrados na amostra PG195 seca foram associados a moléculas com spin $S = 4$ (processo a mais baixas temperaturas) e $S = 12$ (processo a mais altas temperaturas). E o aumento da barreira associada a moléculas de spin $S = 12$ pode ser explicado pela mudança de moléculas com estado de spin $S = 0$ (que obviamente não apresentam relaxação) para $S = 4$ e $S = 12$, resultando no visível aparecimento do primeiro processo de relaxação e no aumento do valor da barreira de energia do segundo. Comprovando que o estado de spin do Mn_6 pode ser alterado com o tratamento térmico.

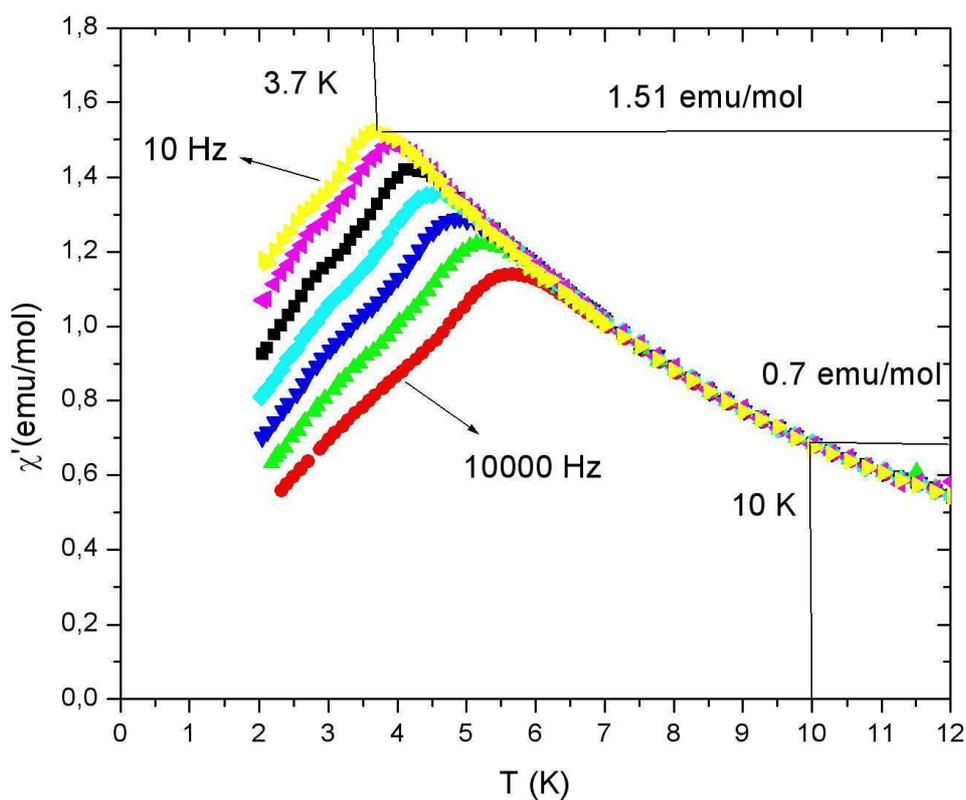


Figura 4.27: Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

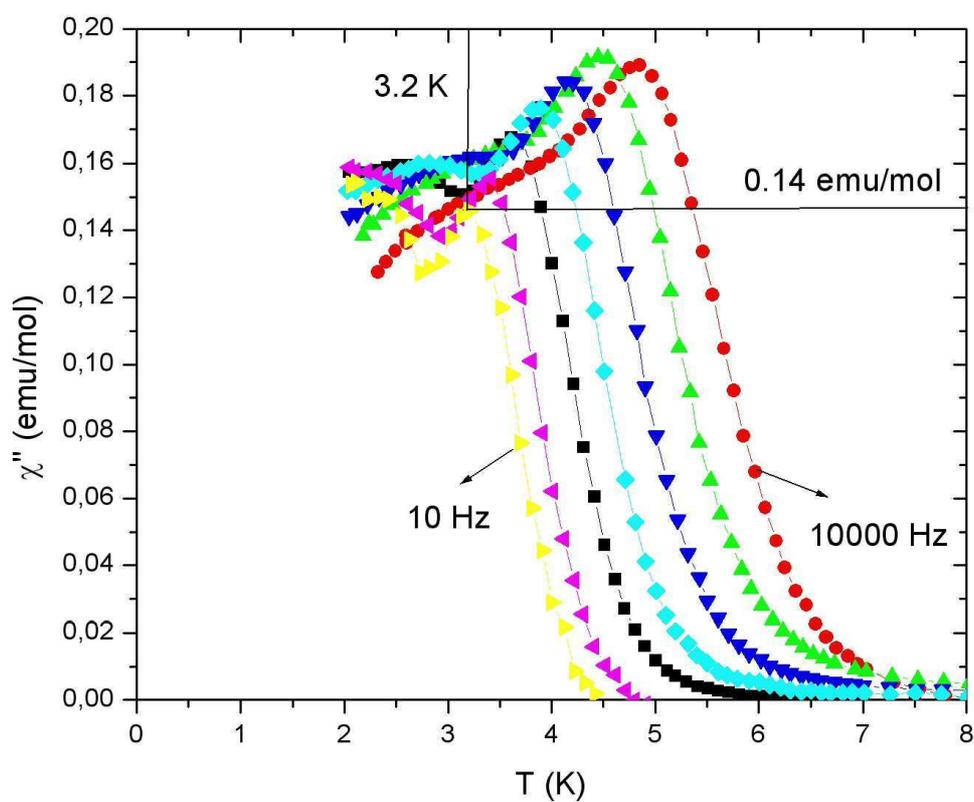


Figura 4.28: Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG195 seca, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz). Um outro processo de relaxação pode agora ser visto para temperaturas mais baixas.

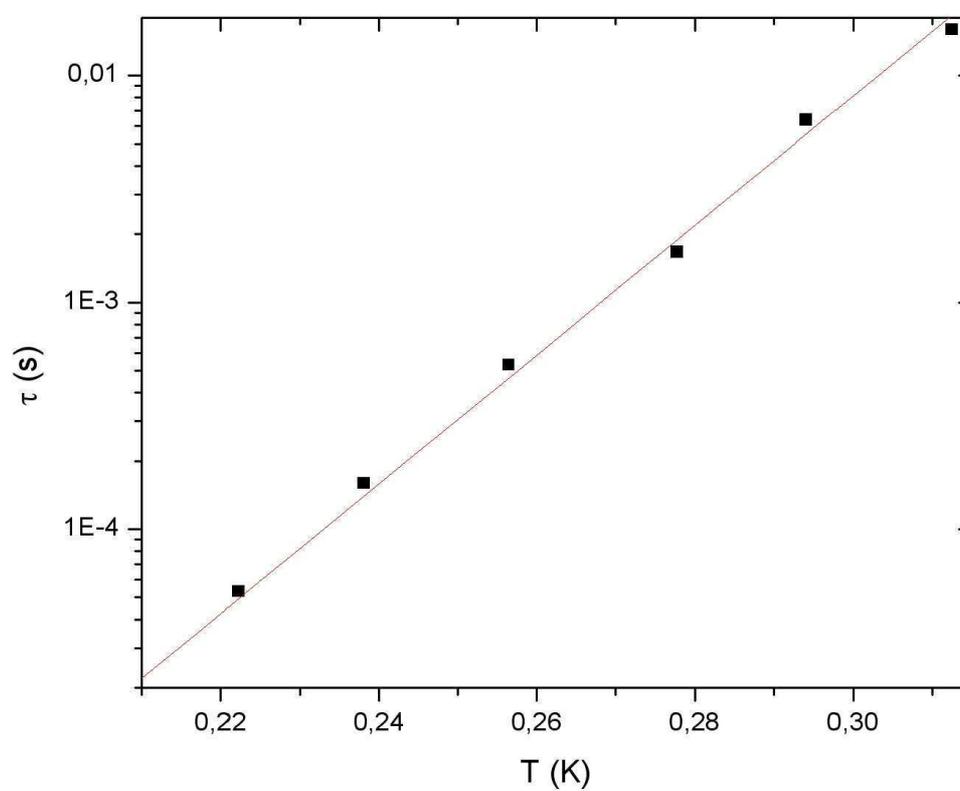


Figura 4.29: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) feito através dos máximos da fig. 4.25 para a amostra PG195 seca $\Delta E/k_b = 66\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$.

A seguir tem-se comparações das curvas de magnetização para as amostras molhada e seca. Primeiro em duas temperaturas diferentes, 1.8K e 5K. Para a temperatura mais baixa observa-se uma pequena histerese do tipo borboleta, e em ambos os casos, a magnetização não atinge a saturação, mas a amostra seca tem uma inclinação a baixos campos menor que para a amostra molhada. Analogamente ao caso da amostra PG195/2007, isso pode ser atribuído a anisotropia da amostra policristalina e também ao aparecimento de moléculas com diferentes valores de spin.

Essas medidas foram feitas no SQUID onde o campo máximo é de 6.5T, para as duas temperaturas, a magnetização da amostra molhada começa subir mais rapidamente a partir de 5T, o que é mais acentuado no caso em que a temperatura é mais baixa (1.8K). Para investigar o que acontece, para campos mais altos, a amostra foi levada ao PPMS, e o gráfico da figura 4.32 mostra os resultados obtidos para 2.5K. Essa aceleração na magnetização para campos mais intensos pode ser atribuída a uma transição metamagnética que explicaria essa aceleração na magnetização para campos altos, ou a passagem para estados com spin mais elevados.

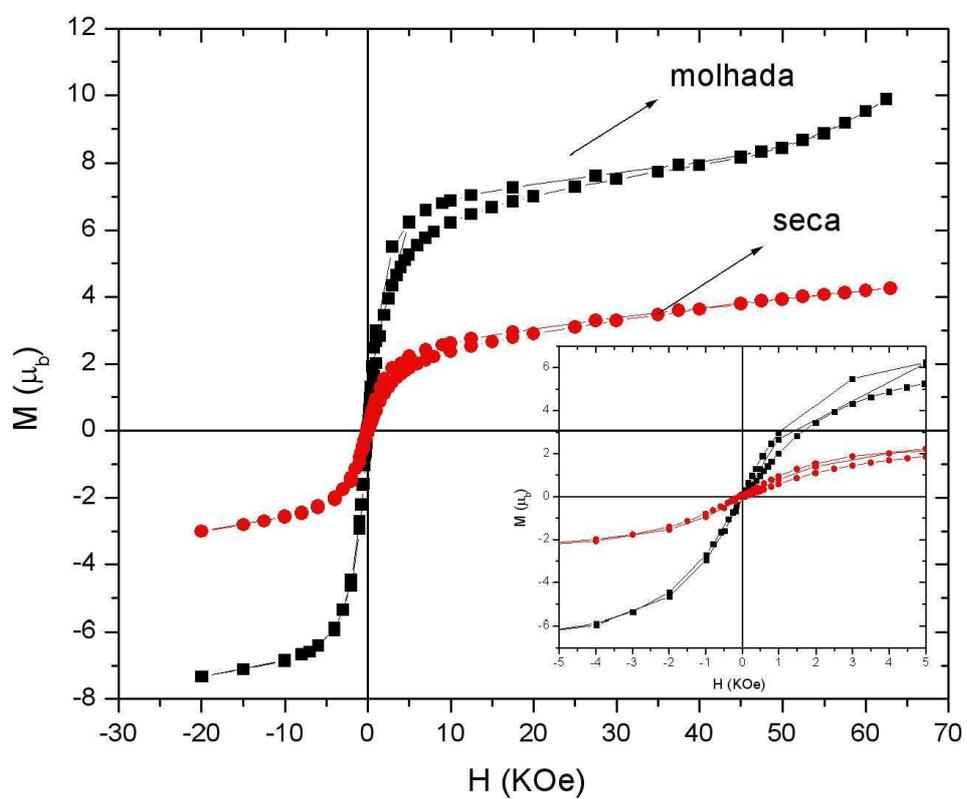


Figura 4.30: Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 1.8K.

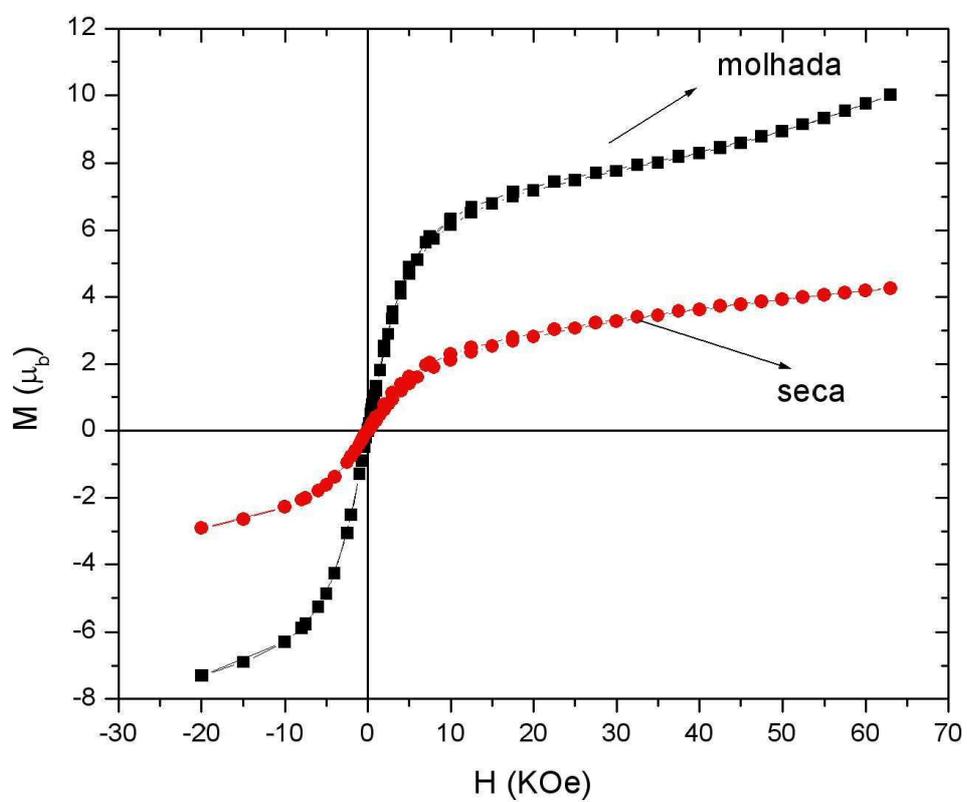


Figura 4.31: Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 5.0K.

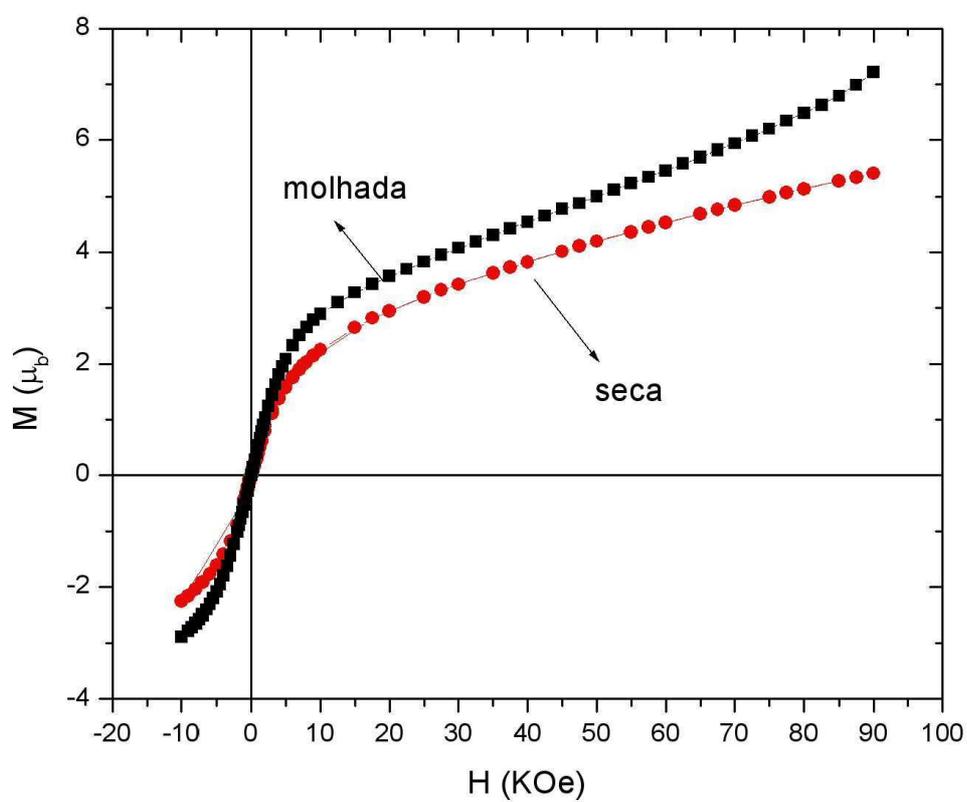


Figura 4.32: Curvas de magnetização para as amostras PG195 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) medidos no PPMS a 2.5K.

4.2.3 Mn₆ PG118

A amostra PG118 foi trazida em setembro de 2008 na solução mãe, essa amostra foi medida em três situações diferentes (*molhada*, *semi seca* e *seca*). Assim como para as amostras anteriores, a PG118 foi chamada de *molhada* quando medida ainda com resquícios da solução mãe. A dependência de χT com a temperatura para esse caso está no gráfico da figura 4.33, e o valor de χT a $T = 2\text{K}$ é de $\cong 7.6\text{emuK/mol}$, o que pela equação (2.7) corresponde a um valor de spin de $S = 3.4$. A temperatura ambiente $\chi T \cong 16.5\text{emuK/mol}$ que está aceitável para o valor esperado para o Mn₆ (18emuK/mol).

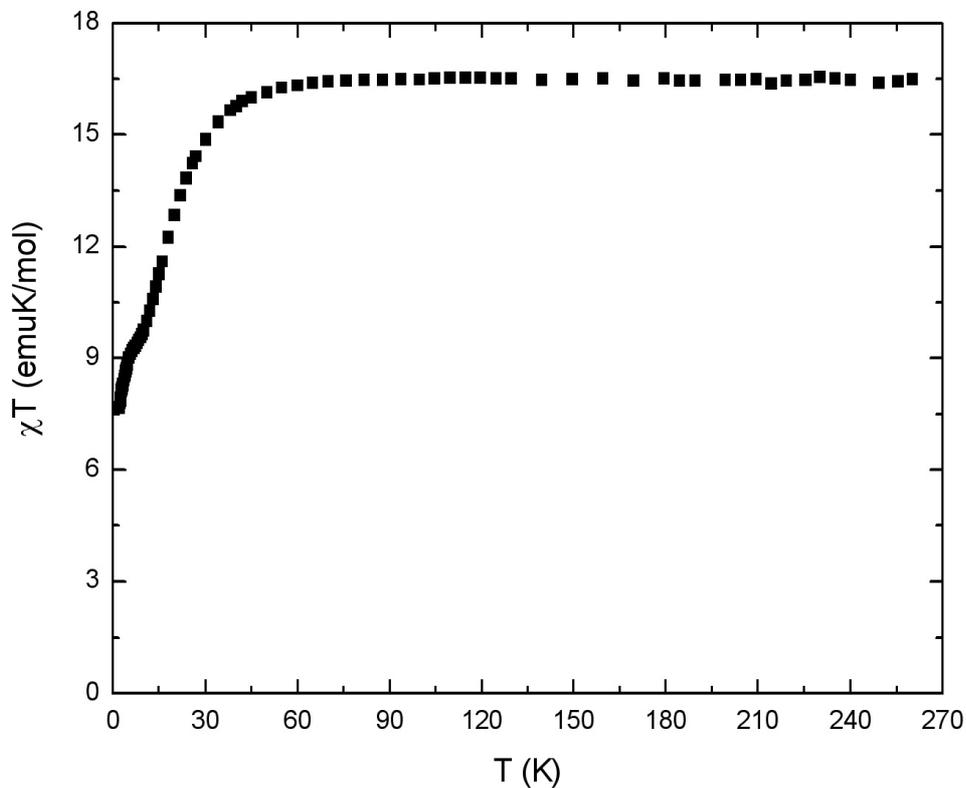


Figura 4.33: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para um campo aplicado de 95Oe (quadrados pretos). χT tende a $\cong 16.5\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura.

Medidas de suscetibilidade AC foram feitas no PPMS para essa amostra com as mesmas condições dos campos AC e DC das amostras anteriores. A dependência das componentes real (fig. 4.34) e imaginária (fig. 4.35) com a temperatura estão a seguir e o ajuste

de Arrhenius (fig. 4.36) pode ser feito com $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$. A componente real da suscetibilidade dessa amostra também não tende a zero ou a um valor pequeno, mas parece ter encontrado um degrau a baixas temperaturas que pode corresponder a um outro processo de relaxação antes de chegar a zero.

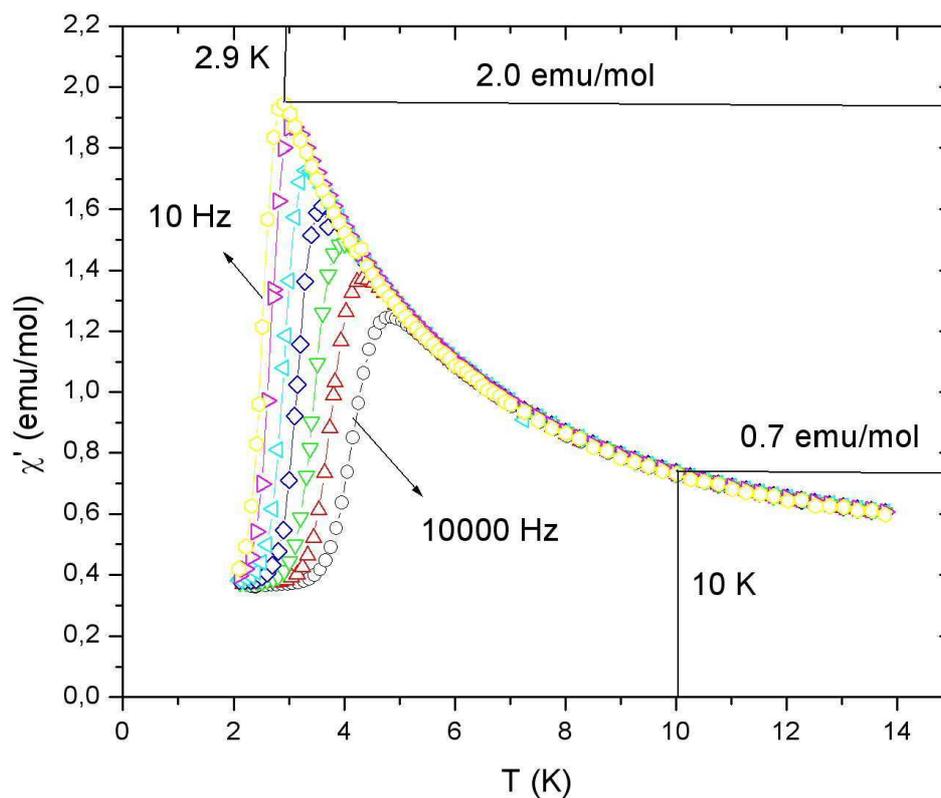


Figura 4.34: Dependência da componente real da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

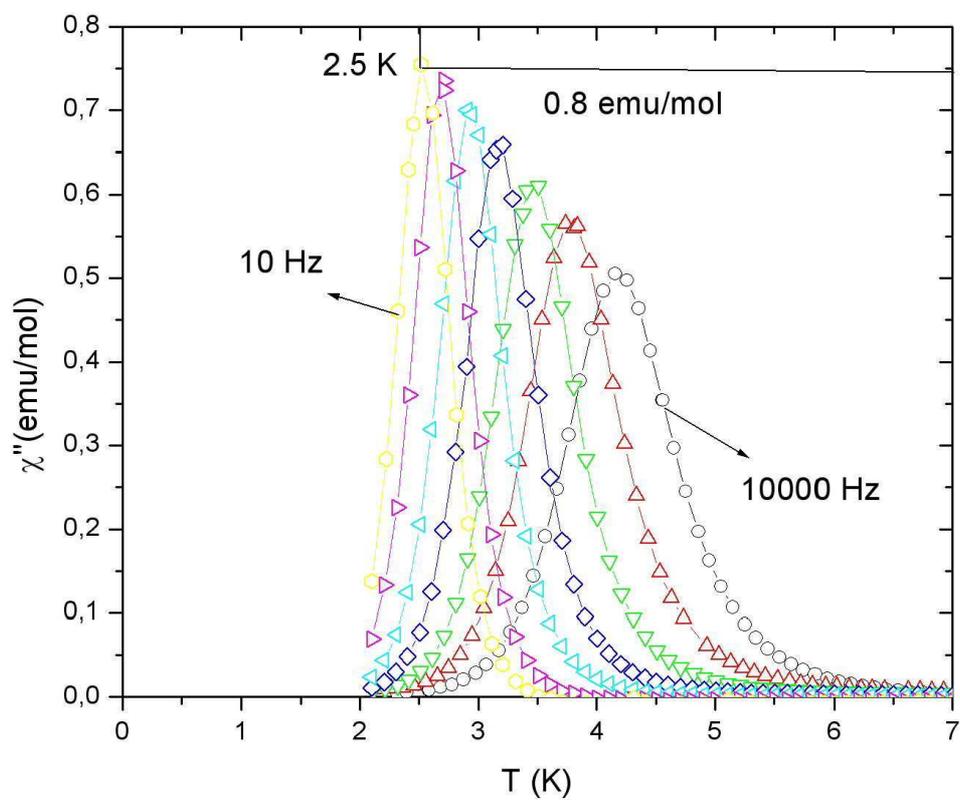


Figura 4.35: Dependência da componente imaginária da suscetibilidade com a temperatura para a amostra PG118 molhada, para diferentes frequências do campo AC (10000 Hz, 3000 Hz, 1000 Hz, 300 Hz, 95 Hz, 25 Hz, 10 Hz).

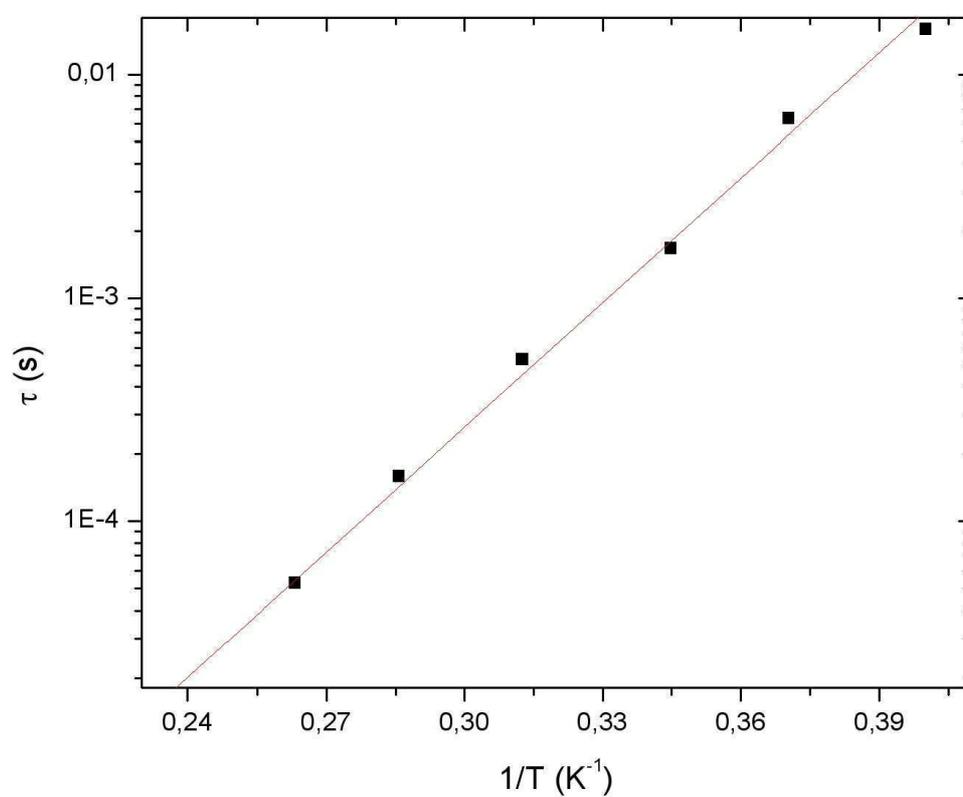


Figura 4.36: Ajuste da lei de Arrhenius (eq. (2.18)) para a amostra PG118 molhada feito através dos máximos da fig. 4.35 $\Delta E/k_b = 43\text{K}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{s}$.

Medidas de χ_{ac} em função do campo foram tomadas para a amostra PG118 molhada com $f = 3000Hz$ para $T = 2.5K$ e $T = 4K$. Para $T = 4K$ o mínimo da componente imaginária comprova a presença de tunelamento sugerida pelo alto valor de τ_0 das medidas de χ_{ac} em função da temperatura.

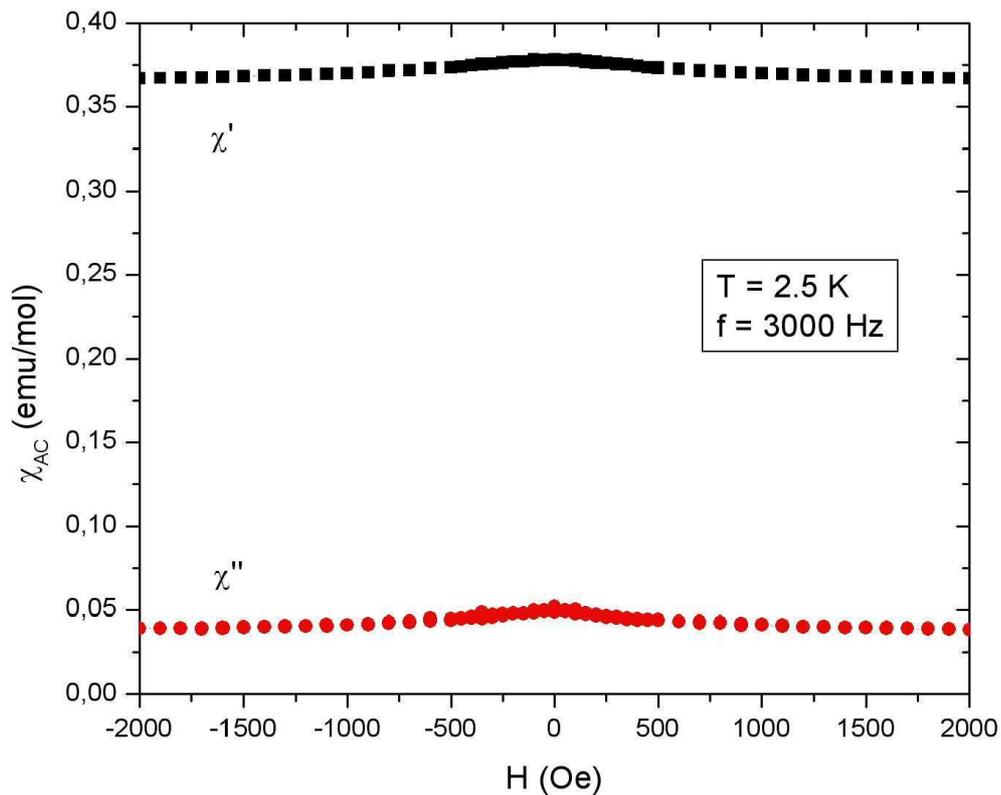


Figura 4.37: Componentes real e imaginária da suscetibilidade para a amostra PG118 molhada com $T = 2.5K$ e $f = 3000Hz$.

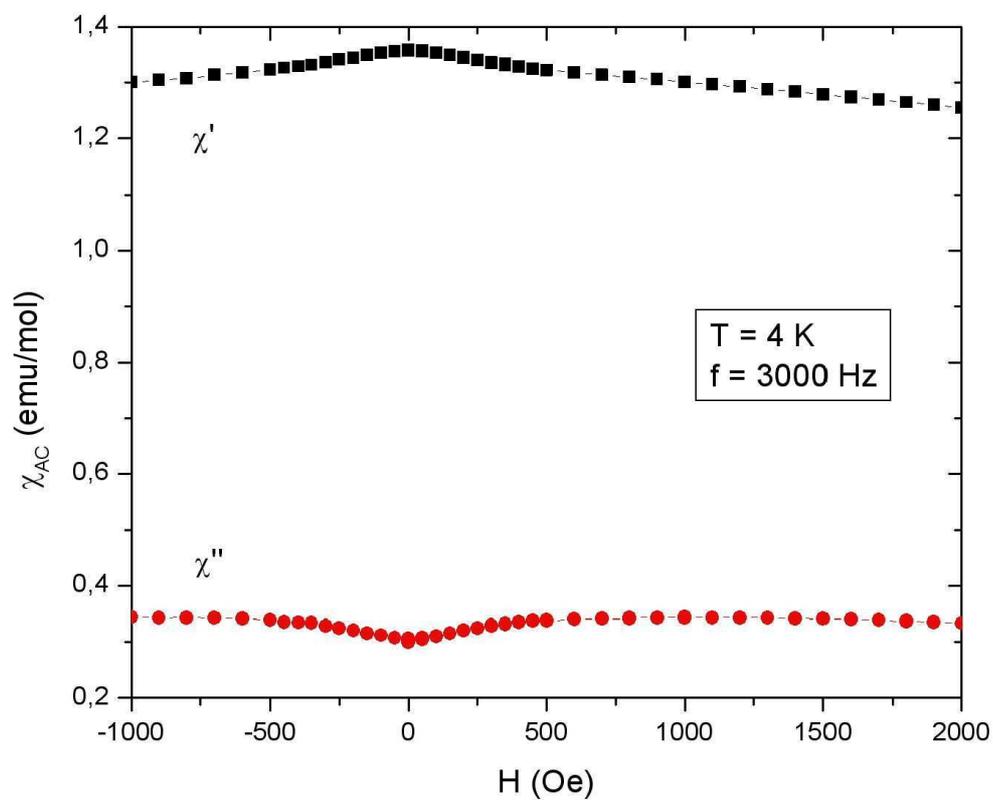


Figura 4.38: Componentes real e imaginária da susceptibilidade para a amostra PG118 molhada com $T = 4$ K e $f = 3000$ Hz. Mínimos na componente imaginária da susceptibilidade mostram a presença de tunelamento quântico termicamente ativado

A amostra PG118 foi classificada como *semi seca* após ser submetida a aproximadamente 15 min de vácuo, ainda antes de entrar bem abaixo na câmara de amostra do SQUID, que estava a temperatura ambiente e esquentada com uma lâmpada incandescente pelo mesmo tempo. A medida de χT em função da temperatura pode ser vista na fig. 4.39 e χT tem um aumento a medida que a temperatura decresce caracterizando um comportamento ferromagnético no composto [1]. Nesta medida a temperatura não foi levada até a ambiente, mas o valor de χT parece tender a $\cong 19\text{emuK/mol}$ a temperatura ambiente, enquanto a temperaturas mais baixas $\chi T = 27.6$ o que corresponde a um valor de spin $S = 6.9$, indicando mais uma vez que algumas moléculas tiveram seu estado de spin modificado após a secagem.

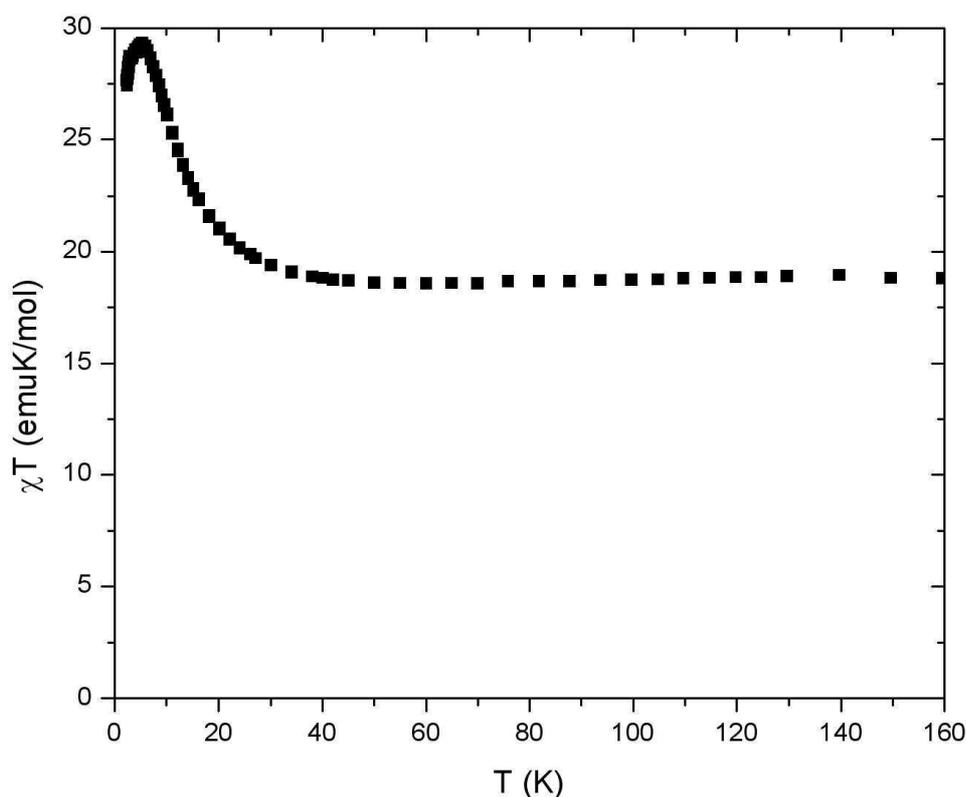


Figura 4.39: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 semi-seca, para um campo aplicado de 90Oe. χT tende a $\cong 19\text{emuK/mol}$ com o aumento da temperatura.

Em uma tentativa de remover parte do solvente controladamente da amostra e verificar como seu valor de spin era alterado, uma medida de análise térmica diferencial (ATD) [47] foi realizada. A ATD consiste em uma técnica simples que permite comparar

a temperatura de uma amostra e uma referência (material inerte - Al_2O_3 , no caso da experiência descrita) por meio de um aquecimento ou resfriamento linear em um forno elétrico. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é a função armazenada. Transições que envolvam trocas de calor podem então ser detectadas como uma mudança na linha de base (background) da curva ou como picos exotérmicos ou endotérmicos. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também a reações de decomposição ou dissociação. Por outro lado, picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina.

A medida de ATD da amostra PG118 era conhecido por medidas realizadas ainda na França, e pode ser visto na figura 4.40 assim como a perda de massa que a amostra sofre com o aumento da temperatura. Neste gráfico, pode-se notar que os 5 alcoois (EtOH) são os primeiros a serem liberados da molécula, e são provavelmente responsáveis pelas alterações entre os ângulos das direções que ligam os íons Mn^{3+} , provocando mudanças nas suas interações. Conhecendo a medida de ATD da amostra, a experiência foi repetida apenas até 400K para evitar que as moléculas tivessem sua estrutura danificada. Os resultados estão apresentados na figura 4.41.

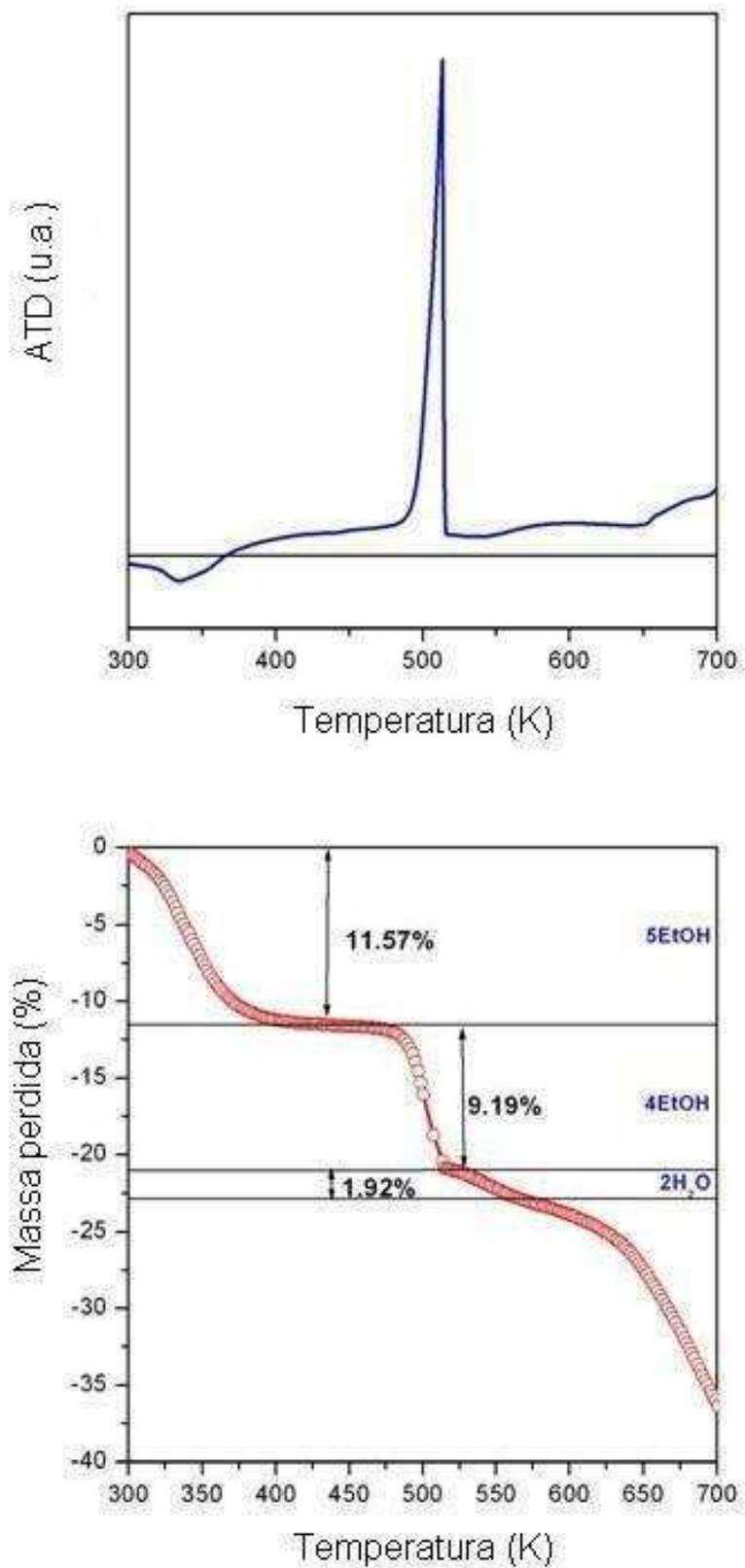


Figura 4.40: Espectros da análise térmica diferencial e massa perdida para a amostra PG118.

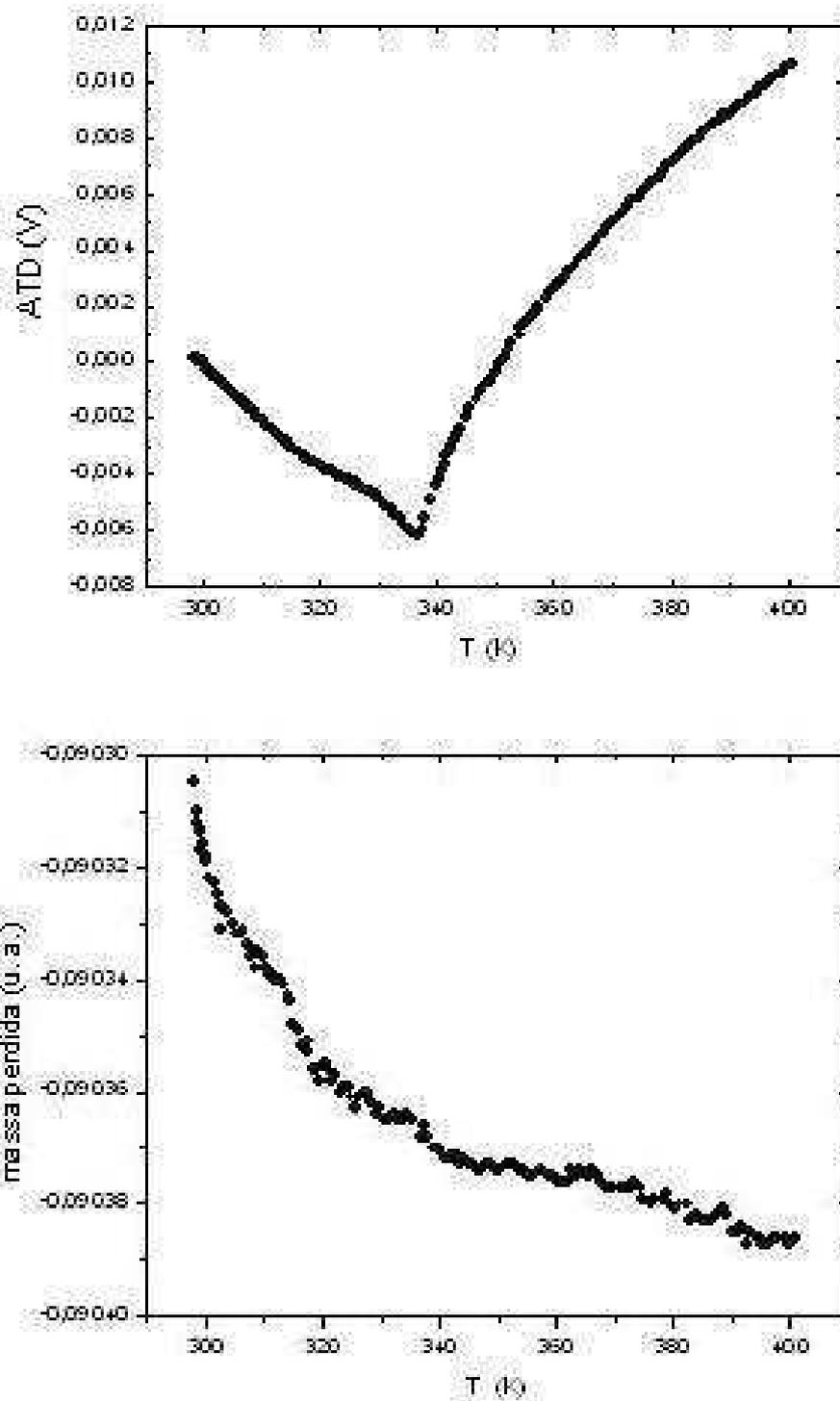


Figura 4.41: Medida de análise térmica diferencial realizada na amostra PG118 semi seca.

Após a ATD, a amostra passou a ser chamada de *seca* e os dados de χT em função da temperatura estão apresentados a seguir, assim como uma comparação das curvas de magnetização para as amostras molhada e seca. Devido a falta de acesso ao PPMS, para esta amostra, não foi possível repetir as medidas de suscetibilidade AC depois de tratamentos térmicos para compará-los com os seguintes.

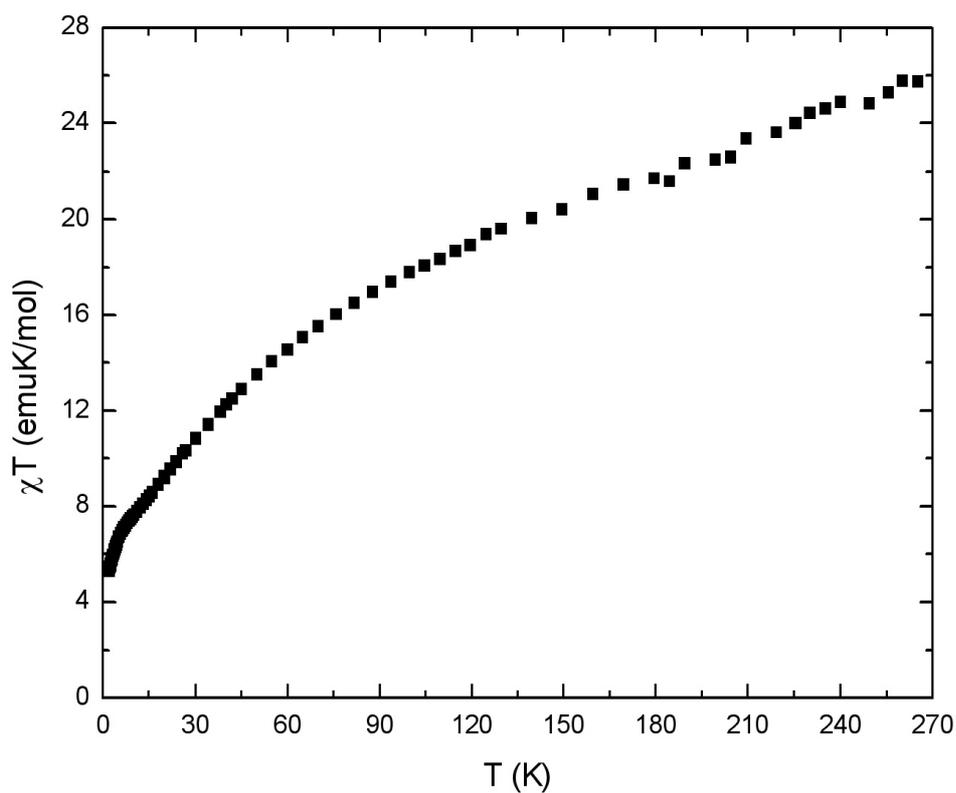


Figura 4.42: Dependência do produto χT com a temperatura para a amostra PG118 seca, para um campo aplicado de 90Oe.

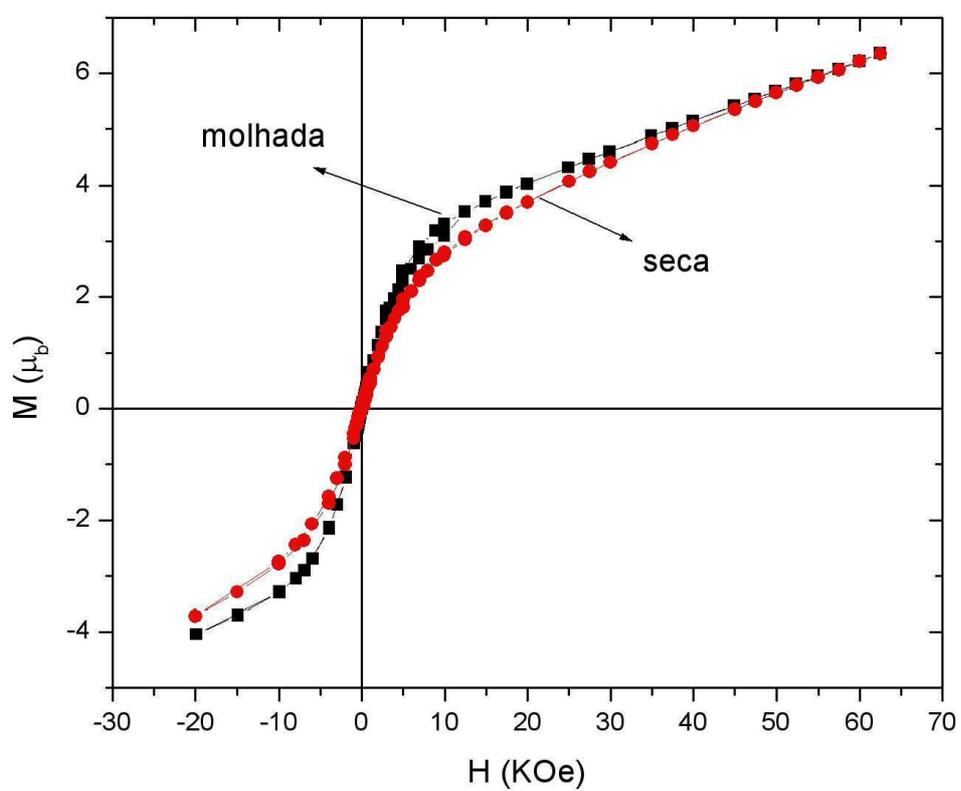


Figura 4.43: Curvas de magnetização para as amostras PG118 molhada (quadrados pretos) e seca (círculos vermelhos) a 1.8K.

Capítulo 5

Conclusões

A busca de modelos que reproduzam os efeitos de tunelamento quântico da magnetização nos magnetos moleculares já resultou em diversos trabalhos ([49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]), e contudo existem possibilidades ainda não abordadas mesmo para o nanomagnetismo molecular ideal Mn_{12} .

Nesta dissertação é mostrado que resultados com bom acordo com os dados experimentais podem ser obtidos através de simulações com o método Monte Carlo nas curvas de magnetização, utilizando a energia que leva em conta a anisotropia do sistema e a interação com o campo magnético no caso do Mn_{12} . Na situação fora do equilíbrio ($T < T_{\text{bloqueio}}$), o limite clássico da Hamiltoniana é utilizado para reproduzir as curvas de histerese sem os saltos da magnetização decorrentes do tunelamento quântico termicamente ativado, e como a coercividade pode ser ajustada de acordo com a temperatura para coincidir com os dados medidos. Posteriormente, a atenção é voltada para os saltos da curva de histerese, o limite clássico da energia é abandonado cedendo lugar para níveis discretos de energia dados pela Hamiltoniana de spin na aproximação de spin gigante. Um modelo que favorece a minimização da energia no método Monte Carlo para os valores de campo em que há tunelamento é proposto e embora prático do ponto de vista computacional, esse modelo deve ser ajustado para reproduzir exatamente as taxas de tunelamento nas devidas faixas de campo, mantendo-se viável computacionalmente como sugere a seção 4.1.

Ainda com o Mn_{12} , é demonstrado o cuidado que precisa-se ter ao medir amostras anisotrópicas. Pois agora para a situação de equilíbrio, foram realizadas medidas sobre um monocristal que foi orientado paralela e perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização,

e também sobre o pó. Nas duas primeiras situações, os resultados concordam com os obtidos pela simulação Monte Carlo. Por outro lado, para o pó, foi verificado que o resultado medido apresentou uma preferência a direção paralela ao eixo fácil, que foi atribuída a forte anisotropia dos pequenos cristais que sofriam uma reorientação durante a experiência. Esta hipótese foi testada prendendo os pequenos cristais (primeiro com uma fita teflon e em seguida em glicerina congelada) que compõem o pó para que não mais se reorientassem. A medida feita com o auxílio da glicerina, foi a que melhor concordou com os dados da simulação Monte Carlo e com o conhecido resultado para o pó, no qual esta curva deve ter um terço da curva em que o cristal é posicionado paralelamente ao eixo fácil e dois terços da curva em que é posicionado perpendicularmente a esse eixo.

Os compostos do tipo Mn_6 vem chamando atenção nos últimos dois anos, já que podem se apresentar em diferentes estados de spin, $S = 0, 4$ e 12 , sendo $S = 4$ o mais comum. Dos trabalhos publicados até o momento, moléculas com diferentes estados de spin, são sintetizadas através de diferentes rotas de preparação. Essas diferenças estão relacionadas as interações entre seus íons de Mn^{3+} , esta dissertação apresenta evidências de que essas interações também podem ser modificadas através do campo magnético aplicado e da quantidade de solvente presente na molécula. De fato os resultados apresentados mostraram que as interações são bastante sensíveis a quantidade de solvente presente na molécula.

Os membros da família Mn_6 aqui medidos não puderam ter suas características unificadas através das medidas macroscópicas realizadas, embora os estudos da dinâmica desses agregados mostrassem aspectos em comum, algumas anomalias só foram visualizadas em um deles como por exemplo um mínimo na componente real da suscetibilidade para campo nulo para o composto rotulado como PG195/2007.

Das medidas de suscetibilidade DC foi possível concluir que os tratamentos térmicos que as amostras foram submetidas para ter parte de seus solventes removida, resultaram em um comportamento ferromagnético no composto que antes do tratamento era antiferromagnético. Esses resultados junto com medidas de suscetibilidade AC sugerem que após o tratamento térmico, moléculas com spin mais baixo ($S = 0$ ou 4) tenham as interações ferromagnéticas entre seus íons favorecidas em detrimento das antiferromagnéticas, fazendo com que várias moléculas presentes na amostra passem para o estado $S = 12$. Junto com as medidas de suscetibilidade DC, as curvas de magnetização para a amostra PG195

apresentaram sinais de metamagnetismo que apoia a hipótese de que as interações ferromagnéticas são favorecidas também com a aplicação de campos magnéticos mais intensos.

Para as medidas de suscetibilidade DC, além da mudança de comportamento antiferromagnético para ferromagnético, foi constatado uma discrepância para o valor de χT a altas temperaturas, que não pode ser explicado pelo modelo de spin gigante utilizado para os nanomagnetos moleculares. De fato Brechin e colaboradores propõem a inadequação deste modelo para um dos membros da família Mn_6 através de medidas de EPR e espalhamento inelástico de nêutrons [56].

Para maiores esclarecimentos deve-se haver um esforço dos químicos no crescimento de cristais para a realização de medidas sobre um monocristal. Medidas de suscetibilidade AC a mais baixas temperaturas também devem ser realizadas para visualizar os possíveis processos de relaxação que suponhamos existir.

Referências

- [1] R. L. Carlin, Magneto-chemistry. Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [2] I. Fujita, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4074.
- [3] M. Kinoshita, et al., *Chem. Phys. Lett* **186** (1991) 401.
- [4] R. Chiarelli, et al., *Nature* **363** (1993) 147.
- [5] A. Lappas, et al., *Science* **267** (1995) 1799.
- [6] J.M. Manriquez, et al., *Science* **252** (1991) 1415.
- [7] Gatteschi, D., Sessoli, R. and Villain, J. *Molecular Nanomagnets* Oxford Univ. Press, New York, (2007).
- [8] E. Schroedinger, *Naturwissenschaften* **23**, 807 (1935).
- [9] Ardavan, A. et al. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057201 (2007).
- [10] Wernsdorfer, W. and Sessoli, *Science* **284**, 133-135 (1999).
- [11] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. and Novak, M.A. (1993a). *Nature (London)* **365**, 141.
- [12] C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2754.
- [13] T. Lis, *Acta Crystallogr. B* **36** 2042 (1980).
- [14] Novak, M.A. and Sessoli, R. (1995). 'AC Suseptibility Relaxation Studies on a Manganese Organic Cluster Compound: $Mn_{12}Ac$ ', in: Gunter, L. and Barbara, B., (eds.), *Quantum tunneling of magnetization - QTM'94*. Klumer, Dordrecht, pp. 171-188.

- [15] A. M. Gomes, Propriedades Magnéticas e Térmicas de Nanomagnetos Moleculares. Tese de doutorado, (2000).
- [16] Brechin E. K. et al, *Inorganic Chemistry* **45**, 6782-6793 (2006).
- [17] C.J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 12505.
- [18] C.J. Milios, A. Vinslava, P.A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S.P. Perlepes, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 8.
- [19] C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P.A. Wood, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 6547.
- [20] CURIE, P., *Ann. Chim. Phys.* V, (1895).
- [21] Allan H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, (1965).
- [22] Gignoux, D., Schlenker, M., *Magnetism Fundamentals*, (2005).
- [23] L. Néel, *C. R. Acad. Sci., Paris* 228, 664 (1949); L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [24] C. Kittel, *Phys. Rev.* **70**, 965 (1946).
- [25] B. D. Cullity (ed.), *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts (1972).
- [26] I. Waller, *Z. Physik* **79**, 370 (1932).
- [27] Casimir, H. B. G., Du Pré, F. K., *Physica* **5**, 507 (1938).
- [28] W. Wernsdorfer, *Molecular Nanomagnets*. Springer US, (2006).
- [29] D. A. Garanin, *J. Phys. A: Math. Gen.* **24**, L61 (1991).
- [30] P. Politi, A. Retori, F. Hartmann-Boutron and J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 537 (1995).
- [31] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) 1087 1092, 1953.

-
- [32] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky e W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, (2003).
- [33] H. Kamerlingh-Onnes, Akad. van Wetenschappen, *Amsterdam* **14**, 818 (1911).
- [34] The Physics of Superconductors, edited by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson Springer, Berlin, (2003), Vols. 1 and 2.
- [35] W. Meissner and R. Oschensfeld, *Naturwiss.***21**, 787 (1933).
- [36] Feynman R. P., R. B. Leighton and M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Vol III, Addison-Wesley, Reading, (1965).
- [37] P. Ripka, Magnetic Sensors and Magnetometers (Artech, Boston, 2001).
- [38] R. P. Giffard, R. A. Webb, and J. C. Wheatley, *J. Low Temp. Phys.* **6**, 533 1972.
- [39] T. Van Duzer and C. W. Turner, Principles of Superconductive Devices and Circuits Elsevier, New York, (1981).
- [40] T. P. Orlando and K. A. Delin, Foundations of Applied Superconductivity Addison-Wesley, Reading, MA, 1991.
- [41] J. Clarke and A. I. Braginski, Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems, The SQUID Handbook Vol. 1 Wiley, New York, 2004.
- [42] J. P. Wikswo, Jr., AIP Conf. Proc. **44**, 145 (1978).
- [43] Quantum Design modelo: PPMS.
- [44] J. P. Pereira Nunes, M. Bahiana and C. S. M. Bastos, *Phys. Rev. E* **69**, 056703 (2004).
- [45] U. Nowak, R. W. Chantrell and E. C. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 163 - 166 (2000).
- [46] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, and B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3454 - 3457 (2000).
- [47] W. J Smothers, Differential thermal analysis: Theory and practice (1958).
- [48] M. A. Novak, A. M. Gomes, and R. E. Rapp, *Journal of Applied Physics* **83**, 11 (1998).

-
- [49] J. R. Friedman, M. P. Sarachik and R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **58**, 14729 (1998).
- [50] J. F. Fernández, J. Bartolomé and F. Luis *J. Appl. Phys.* **83**, 6940 (1998).
- [51] D. Garcia-Pablos, N. Garcia and H. De Raedt *J. Appl. Phys.* **83**, 6937 (1998).
- [52] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. O. Hill, T. Hathaway and N. S. Dalal, *Physica B* 246-247, 294 (1998).
- [53] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **11**, 102 (1997).
- [54] D. A. Garanin, *Phys. Rev. E* **55**, 1 (1997).
- [55] L. Gunter, *Europhys. Lett.* **39**, 1 (1996).
- [56] E. K. Brechin et al, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 157203 (2008).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)