

Ю.В. Гудима, Є.М. Даскал

Глауберівська динаміка ізінгоподібної моделі спін-кросовер сполук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58012, Україна, yugudyma@gmail.com

Розглянуто глауберівську динаміку ізінгоподібної моделі спін-кросовер сполук та досліджено бістабільність спін-кросовер сполук у контакті з зовнішнім середовищем. Побудовано теорію розрахунку перших моментів функції розподілу молекулярних станів, проведено їх аналіз за допомогою числових методів для випадку однорідної ґратки.

Ключові слова: спін-кросовер процес, глауберівська динаміка, ізінгоподібна модель, псевдоспін, бістабільність

Стаття постуила до редакції 10.01.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Спін-кросовер (СК) сполуки – це октаедральні комплекси перехідних металів, що мають електронну конфігурацію $d4-d7$ і можуть перебувати у двох стабільних станах з різною спіновою мультиплетністю: низькоспіновому (LS) і високоспіновому (HS) [1]. Переходи між ними називають спін-кросовер ефектом. Найбільш поширеними сполуками перехідних металів, для яких ці явища було досліджено, є сполуки на основі двох- і трьохвалентного заліза і двохвалентного кобальту.

I. Методика експерименту

На молекулярному рівні СК явища розглядаються як міжйонна електронна взаємодія між e_g і t_{2g} орбіталями. Внаслідок цього, HS \leftrightarrow LS зміна

спінового стану призводить до зміни заселеності e_g орбіталей, скерованих у напрямку ліганду (рис. 1). Протилежні зміни заселеності t_{2g} орбіталей відбуваються, здійснюючи вплив на зворотні електронні взаємодії між іонами металу та вакантними π орбіталями ліганду. Обидва ці фактори сприяють варіюванню довжини зв'язку ліганду металу. Зрозуміло, що в такому разі, СК ефекти завжди супроводжуються структурними змінами в молекулі.

Якщо система є бістабільною, тобто характеризується двійковою зміною стану, то це стає передумовою здійснення операції перемикання в ній. З цієї точки зору СК сполуки мають наступні переваги: висока швидкість перемикання, що визначається часом спінового переходу, надвисока щільність інформації – для запису одного біту даних в ідеалі використовується одна молекула розміром близько 4 нм^3 , тривалий час життя носія – спін-кросовер сполука з часом не втрачає своїх

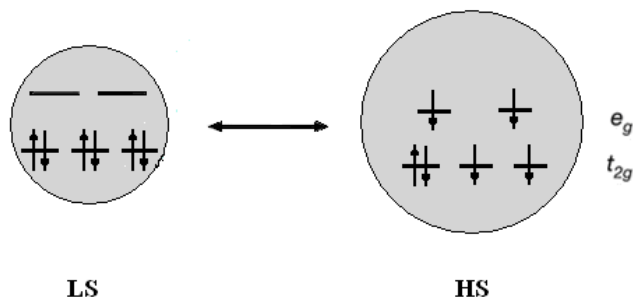


Рис. 1. Схематичне зображення спін-кросовер переходів.

властивостей. Усі ці фактори вказують на доцільність використання спін-кросовер матеріалів у запам'ятовуючих пристроях і молекулярних перемикачах. Розпад метастабільного високоспінового стану спін-кросовер сполук в наближенні середнього поля детально досліджено у [2, 3]. Іншою перевагою спін-кросовер сполук є їхня властивість змінювати колір від прозорого до фіолетового при опроміненні світлом різної частоти. Зміна стану сполуки супроводжується добре видимими змінами кольору, що дозволяє використовувати їх не лише як логічні елементи, а ще й як матеріали для дисплеїв різного типу. Крім того, спін-кросовер сполуки вже застосовуються в якості інтелектуальних агентів контрасту у магнітно-резонансній томографії. Надалі пропонується застосовувати їх як датчики температури при гіпертермії лікування пухлин.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Аналіз спін-кросовер сполук зручно проводити, застосовуючи для їх опису ізінгоподібну модель та інструменти глауберівської динаміки для стохастичних неврівноважених процесів зміни спінових станів у контакт з зовнішнім середовищем. Керуючим параметром спінових переходів виступає температура, а в ролі змінної стану системи використовуємо молярну частку одного з можливих молекулярних станів.

У дослідженні нами розглядалися спін-кросовер сполуки заліза (II) з координаційним числом 6 тому, що вони можуть змінювати свій стан від діаманітного до парамагнітного під дією температури, а отже процес переведення сполуки з одного спінового стану до іншого значно спрощується, що й призводить до їх широкого застосування. Обидва стани є чисельно визначеними: $S_{LS} = 0$ для діаманетиків і $S_{HS} = 2$ для парамагнетиків. Отже, ми можемо вести мову про стабільний ($S_{LS} = 0$) і метастабільний стан ($S_{HS} = 2$).

Як уже зазначалося, іони досліджуваних матеріалів можуть перебувати в одному з двох станів, визначених різною спіноюю кратністю, у залежності від величини поля ліганду - Δ . Якщо величина Δ більша за середнє значення енергії спінових пар - P , то d-електрони намагаються зайняти нижні орбітальні рівні: сполука перебуватиме у низькоспіновому стані (LS). Якщо ж Δ є меншою за енергію P , то виконується правило Хунда, тобто іони знаходяться у високоспіновому стані (HS) (рис. 2). У випадку, коли Δ і P є величинами одного порядку, що трапляється для Δ в точці перетину - Δ_c , переходами спінів з одного стану в інший можна керувати за допомогою зовнішніх впливів, таких як температура, тиск, світлове опромінення.

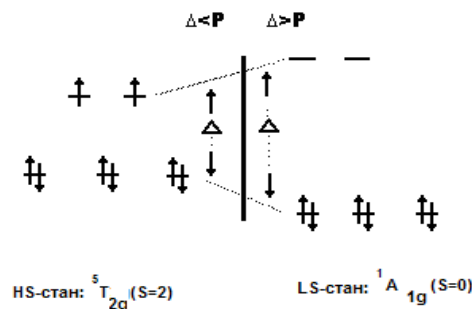


Рис. 2. Схематичне зображення електронних конфігурацій HS- та LS-станів.

Така система може бути представлена за допомогою ізінгоподібної моделі. Ізінгоподібна модель описує молекулярні стани спін-кросовер матеріалу для випадку дворівневої схеми за допомогою псевдоспінових операторів S_i зі значенням ± 1 , у залежності від виродження g_{HS} і g_{LS} . Виродження енергетичних значень $g_{HS} \neq g_{LS}$ зумовлюється різними електронними і вібраційними властивостями спінових станів. Зручно буде вважати, що псевдоспіни «+1» і «-1» описують високоспіновий і низькоспіновий стани відповідно. Вперше використовувати цю модель для трактування взаємодії між найближчими сусідами було запропоновано Bouseksou і співавторами [4].

Таким чином, спін-кросовер сполуку можна описати за допомогою класичного гамільтоніана:

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j - \left(\frac{k_B T}{2} \ln g - \Delta \right) \sum_i S_i, \quad (1)$$

де \sum_{ij} – сума по взаємодіючих сусідніх вузлах (вузли i та j є найближчими сусідами), феноменологічний параметр J характеризує взаємодію ближнього порядку, Δ – енергетична різниця між станами $E(HS) - E(LS)$, $g = \frac{g_{HS}}{g_{LS}}$ – коефіцієнт виродження між HS і LS станами, T – абсолютна температура. Розглянута нами система працює при взаємодії з термостатом у вузькому температурному інтервалі.

Для зручності при обчисленнях можемо ввести зв'язок результуючої (середньої) намагніченості речовини із молярною долею високоспінових станів в її об'ємі - n_H :

$$\langle S \rangle = 2n_H - 1 \quad (2)$$

Згідно зі статистичною динамікою Глаубера [5], спін-кросовер матеріал можна описати за допомогою динамічного рівняння середнього поля. Почавши з рівняння Чепмена-Колмогорова [6] (відомого також як кінетичне рівняння) в дискретному випадку, отримаємо наступне співвідношення:

$$\frac{d}{dt} P(\{S\}; t) = -\sum_j W(\dots, s_j, \dots) P(\{S\}; t) + \sum_j W(\dots, -s_j, \dots) P(\{S'\}; t) \quad (3)$$

що дає нам часову еволюцію повного розподілу мікростанів. Позначимо стани через $\{S\} = (s_1, s_2, \dots, s_j, \dots, s_N)$ і $\{S'\} = (s_1, s_2, \dots, -s_j, \dots, s_N)$, а ймовірності перебування системи у час t у цих станах $P(\{S\}; t)$ і $P(\{S'\}; t)$. У кожен момент часу випадковим чином вибираємо певний спін і вирішуємо, «перевертається» він чи ні. Доданки з правого боку рівняння описують залежність зменшення заселеності і заселеність даного стану від переворотів спіна S_j .

Якщо система має фіксований і стаціонарний розв'язок:

$$P_{st}(\{S\}) = a \exp(-bH), \quad (4)$$

то часткові умови рівноваги є аналогічними до співвідношення:

$$\frac{W(\dots, s_j, \dots)}{W(\dots, -s_j, \dots)} = \frac{\exp(-bE_j s_j)}{\exp(bE_j s_j)}, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} P(\{S\}; t) = -\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^N (1-s_j \tanh(bE_j)) P(\dots, s_j, \dots; t) + \frac{1}{2t} \sum_{j=1}^N (1+s_j \tanh(bE_j)) P(\dots, -s_j, \dots; t) \quad (8)$$

Як відомо:

$$\langle s_k \rangle = \sum_{\{S\}} \langle s_k \rangle P(\{S\}; t).$$

Домноживши обидві частини рівняння (8) на S_k і просумувавши по усім компонентам, отримаємо:

$$\frac{d}{dt} \langle s_k \rangle = -\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^N \sum_{\{S\}} s_k \left[1 - s_j \tanh(bE_j) \right] P(\{S\}; t) + \frac{1}{2t} \sum_{j=1}^N \sum_{\{S\}} s_k \left[1 + s_j \tanh(bE_j) \right] P(\{S'\}; t) \quad (9)$$

Пронормувавши суму ймовірностей до одиниці та помноживши обидві частини рівняння на S_k і взявши середнє, ми отримали:

$$t \frac{d \langle s_k \rangle}{dt} = -\langle s_k \rangle + \langle th(ba) \rangle,$$

де $a = J \sum_k s_k + H = J \langle s \rangle + H$, $H = \frac{1}{2b} \ln g - \Delta$.

У такому разі, можемо переписати:

$$t \frac{d \langle s_k \rangle}{dt} = -\langle s_k \rangle + th(b [J \langle s_k \rangle + H]) \quad (10)$$

Для опису статичного випадку, ми спрямовуємо t до безмежності і нехтуємо індексом k , оскільки усі молекули є ідентичними. Таким чином, ми отримаємо статичний процес у спін-кросовер матеріалах у наступній формі:

$$\langle s \rangle = th \left(J \langle s \rangle + \frac{1}{2} \ln g - D \right),$$

де безрозмірні значення $J = \frac{J}{k_B T}$, $D = \frac{\Delta}{k_B T}$.

Для зручності усі наші обчислення робитимемо у одиницях J . Також буде зручніше, використовувати n_H замість $\langle \sigma \rangle$, тому що так ми будемо оперувати реальною величиною молярної частки високоспінових станів, замість уявного псевдоспіна. Перепишемо рівняння:

$$n_{HS} = \frac{1}{2} th \left(2J n_{HS} - J + \frac{1}{2} \ln g - D \right) + \frac{1}{2} \quad (11)$$

На основі наведених рівнянь побудовано рис. 3. і рис. 4, які дозволяють проаналізувати залежність молярної частки високоспінових HS-молекул від температури. Теоретичні аспекти впливу

температурних шумів на спін-кросовер сполуки досліджено в [8].

Зовнішнє «магнітне» поле - H , яке впливає на поведінку сполуки, може набувати чотирьох значень:

- 1) «магнітне» поле дорівнює нулю, тобто його вплив виключений;
- 2) «магнітне» поле додатне;

3) «магнітне» поле від'ємне;

4) «магнітне» поле має знакозмінний характер.

У залежності від значення ефективного «магнітного» поля, зміна молярної частки високоспінових HS-молекул зі зміною температури для однорідної спін-кросовер сполуки, має різний

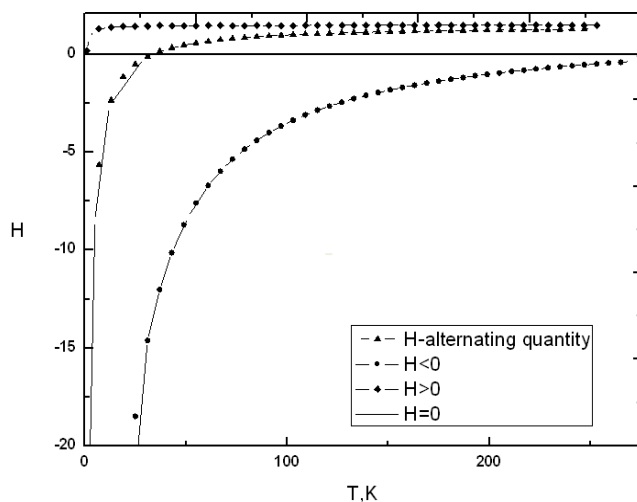


Рис. 3. Залежність ефективного «магнітного» поля H від температури.

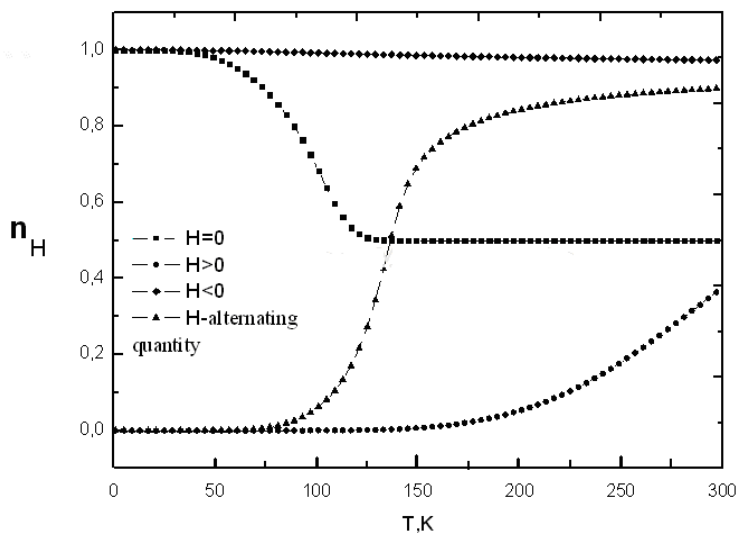


Рис. 4. Залежність молярної частки HS-молекул від температури.

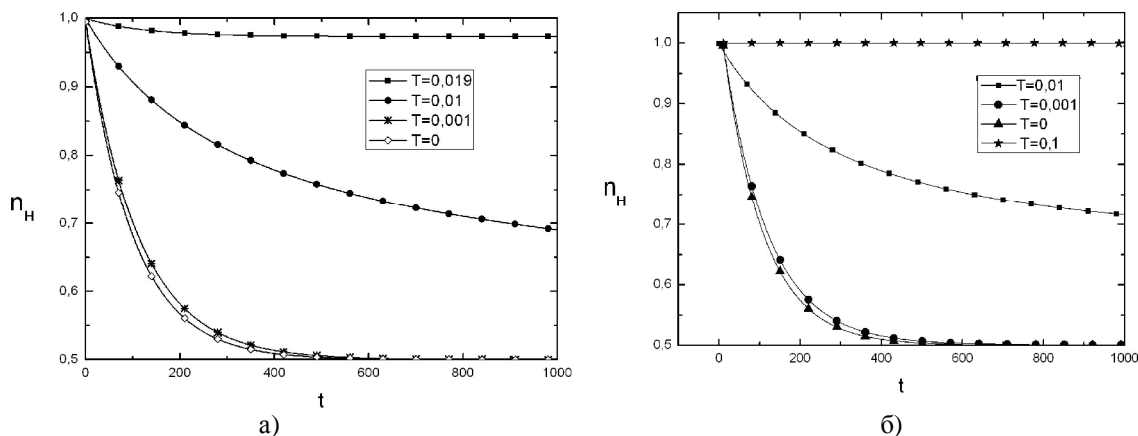


Рис. 5. Зміна молярної частки HS-молекул в часі при: а) нульовому ефективному «магнітному» полі; б) додатному ефективному «магнітному» полі.

характер:

- якщо система не перебуває під впливом прикладеного «магнітного» поля, то зі збільшенням температури вона переходить у неупорядкований стан, тобто молярні долі HS-молекул і LS-молекул вирівнюються і дорівнюють 0,5;

- якщо на систему впливає від'ємне прикладене «магнітне» поле, то вона майже на всьому температурному інтервалі перебуває у парамагнітному стані;

- якщо система знаходиться під впливом додатного прикладеного «магнітного» поля, то молярна частка високоспінових молекул з ростом температури зростає, і система переходить від упорядкованого діамагнітного стану до неупорядкованого;

- якщо поле, що впливає на досліджувану систему, є знакозмінним, то на обраному температурному інтервалі, система переходить із діамагнітного стану у парамагнітний з проміжним

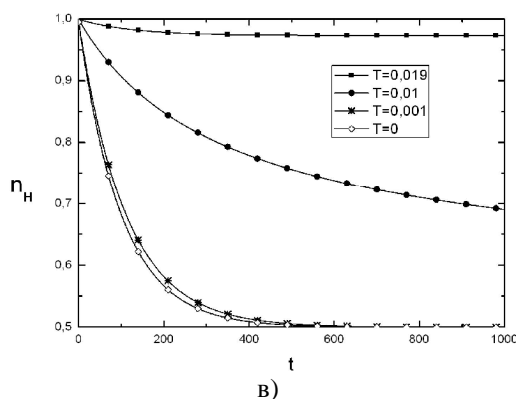


Рис. 5. Зміна молярної частки HS-молекул в часі при: в) від'ємному ефективному «магнітному» полі.

станом неупорядкованості.

Досліджуючи нелінійне рівняння (10) числовим методом Рунге-Кутта, можна зробити висновки про динамічну поведінку системи. Зафіксувавши температуру, отримаємо три випадки: нульове,

додатне і від'ємне поле. Як видно з рис. 5, якщо на систему чинить вплив додатне (рис. 5,а) чи нульове магнітне поле (рис. 5,б), то при температурах близьких до абсолютного нуля вона змінює свій стан від упорядкованого парамагнітного до неупорядкованого, при якому молярні долі парамагнітних і діамагнітних іонів вирівнюються. Якщо поле, що діє на систему, є від'ємним, то при температурі більшій за критичну, система змінює стан від парамагнітного до діамагнітного (рис. 5,в) і у ній відбувається фазовий перехід. Якщо ж температура не перевищує цей бар'єр, система зберігає парамагнітний стан на усьому часовому проміжку.

Висновки

У статті досліджено бістабільність спін-кросвер сполук в умовах взаємодії з зовнішнім середовищем на основі ізінгоподібної моделі, що дозволяє описати спінові стани з використанням дворівневої моделі в термінах псевдоспінового оператора $S_i = \pm 1$. Розглядався статичний і динамічний випадок перебігу спін-кросвер процесу. Побудована теорія глауберівської динаміки ізінгоподібної моделі спін-кросвер сполуки для двох конкуруючих нерівноважних процесів спін-кросвер переходу між станами.

Показано, що при низьких температурах сполуки можуть спонтанно переходити з високоспінового до низькоспінового стану. З наближенням до кімнатних температур під впливом додатного ефективного «магнітного» поля розглянута нами система на усьому часовому інтервалі спостереження залишається у парамагнітному стані, тоді як за наявності від'ємного ефективного «магнітного» поля, при температурі вищій за точку фазового переходу, система релаксує до діамагнітного стану.

Гудима Ю.В. – доктор фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри загальної фізики;
Даскал Є.М. – аспірант кафедри загальної фізики.

- [1] Spin Crossover in Transition Metal Compounds 1, 2, 3, edited by P. GJoutlich, H. Goodwin. (Springer, Berlin, 2004).
- [2] Yu. Gudyma, O. Semenko. Physica status solidi (b) 241(2), 370 (2004).
- [3] Iu. Gudyma, A. Maksymov, C. Enachescu. Eur. Phys. J.B 78(2), 166 (2010).
- [4] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret. J. Physique 1(2), 1381 (1992).
- [5] R.J. Glauber. Journal of Mathematical Physics 4(2), 294 (1963).
- [6] K.V. Gardiner. Stohasticheskie metody v estestvennyh naukah: per. s angl. (Mir, Moskva, 1986).
- [7] M. Suzuki. Journal of the Physical Society of Japan 1(24), 51 (1968).
- [8] Iu.V. Gudyma, A.Iu. Maksymov. Physica B 405(11), 2534 (2010).

Ю.В. Гудима, С.М. Даскал

Iu.V. Gudyma, Ye.M. Daskal

Glauber Dynamics of Ising-Like Model of Spin-Crossover Compounds

*Chernivtsi National University 2, Kotsyubynskyi Str., Chernivtsi 58012,
Ukraine, e-mail: yugudyma@gmail.com*

In the paper consider Glauber dynamic of Ising-like model of the spin-crossover compounds and investigate spin-crossover compounds bistability in contact with the external environment. Constructed the calculation theory of first moments of the molecular states distribution function, conducted their analysis using numerical methods for the case of a homogeneous lattice.

Key words: spin-crossover process, Glauber dynamic, Ising-like model, fictitious spin, bistability.