

---

Numerische Simulationen zur Thermodynamik magnetischer  
Strukturen mittels deterministischer und stochastischer  
Wärmebadankopplung

---

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück  
vorgelegt

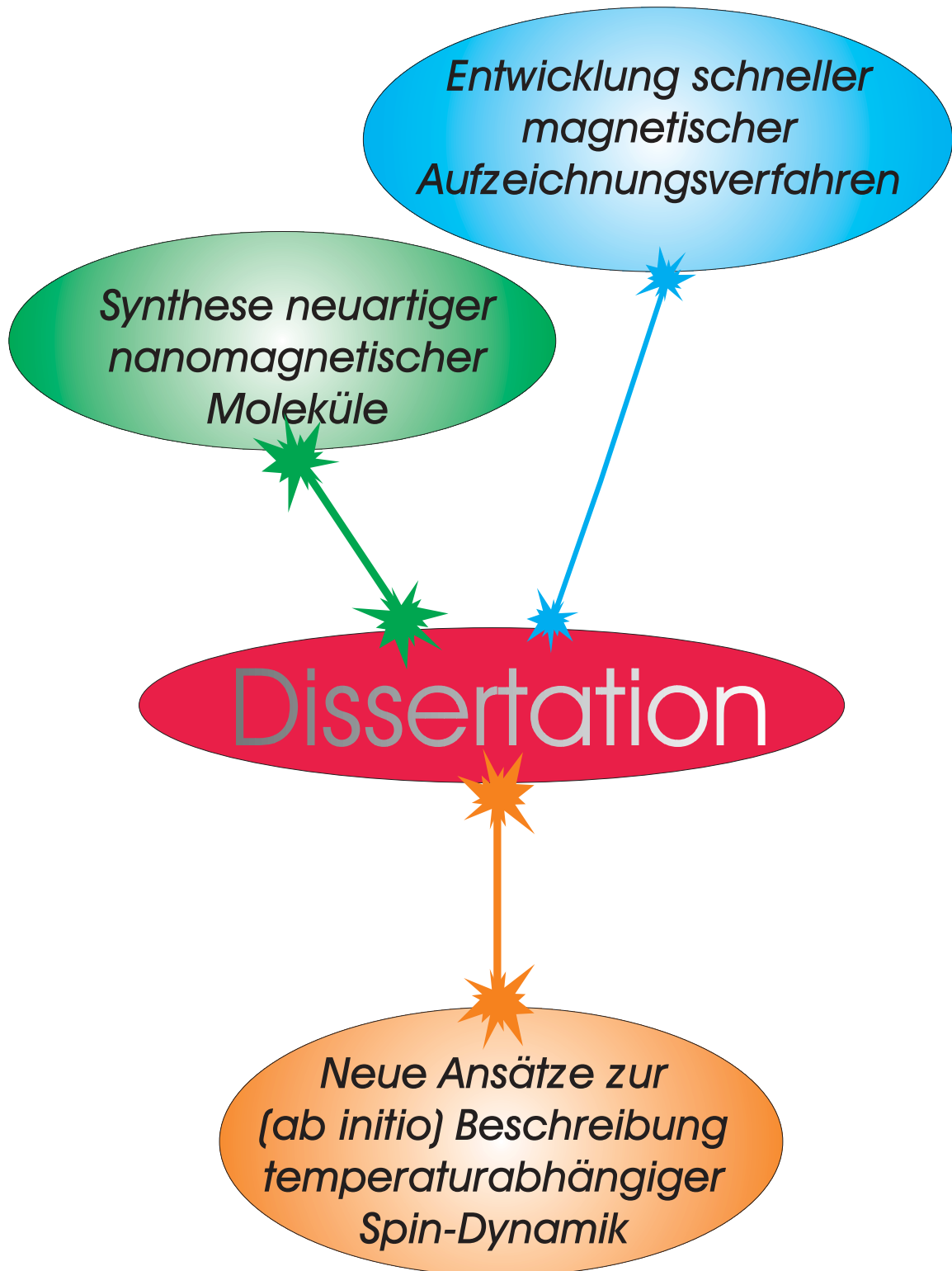
von

Dipl.-Phys. Christian Schröder

# Übersicht

- Motivation
- Modellbetrachtungen
- Stochastischer Ansatz
- Deterministischer Ansatz
- Optimierungstechniken
- Anwendungen
- Zusammenfassung und Ausblick

# Motivation



# Ab initio Spin-Dynamik

Idee (Antropov *et al.* 1995):

Approximative Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Pauli-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi = [H_L - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)] \Psi \quad (1)$$

via ...

1. **Adiabatische Näherung** entkoppelt *schnelle* und *langsame* Freiheitsgrade:

- Zeit**un**abhängige Gleichungen für die *schnellen* elektronischen Freiheitsgrade:

$$\left( H_L - \sum_i \hat{\sigma}_{z,i} B_{z,i} \right) \Psi = E \Psi \quad (2)$$

- Bewegungsgleichungen für die *Orientierung* der Magnetisierungsdichte (*langsame* Freiheitsgrade):

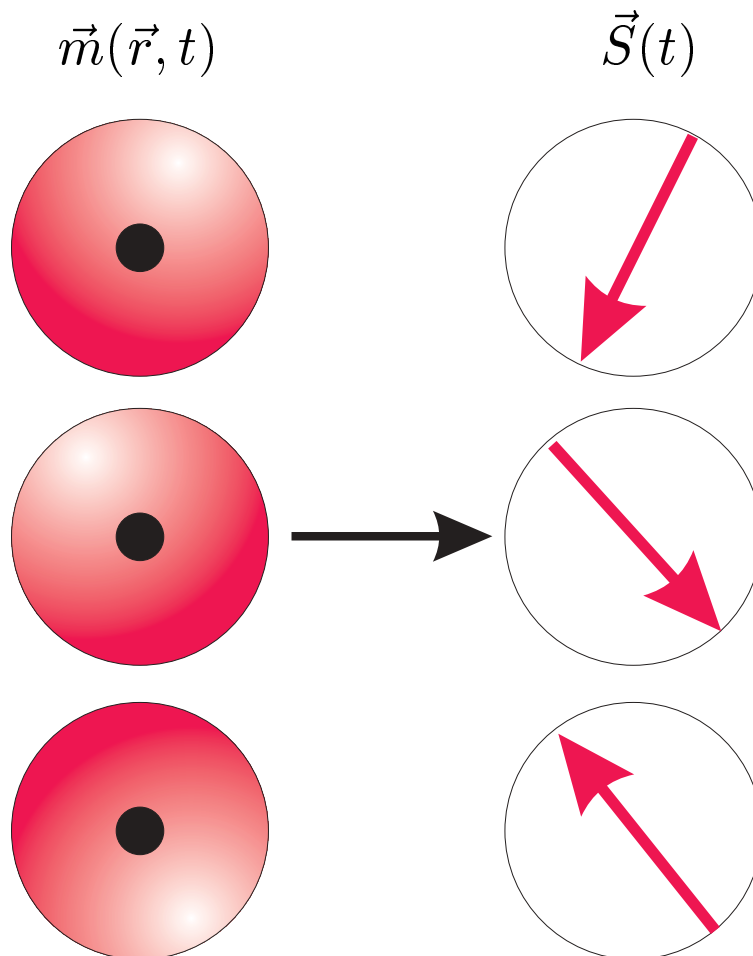
$$\frac{d}{dt} \vec{m}(\vec{r}, t) \approx \gamma \vec{B} \times \vec{m} \quad (3)$$

2. **Rigid spin approximation ...**

# Rigid Spin Approximation

- Einheitliche Orientierung der Magnetisierungsdichte  $\vec{m}(\vec{r})$  in der unmittelbaren Umgebung des Atomortes.
- Die *Zeitentwicklung* von  $\vec{m}(\vec{r}, t)$  erfolgt durch simultane, kollektive Rotation der Magnetisierungsdichte an jedem Punkt innerhalb dieser Umgebung um denselben Winkel.

Ersetze **Magnetisierungsdichte** durch einzelnen (starren) **Spin-Vektor**!



# Resultat

## Statt Lösung quantenmechanischer Bewegungsgleichungen

approximative Beschreibung (der Dynamik) durch  
**Klassische Bewegungsgleichungen!**

$$\frac{d}{dt} \vec{m}(\vec{r}, t) \approx \gamma \vec{B} \times \vec{m} \implies \frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i$$

Nächster Schritt: **Beschreibung  
thermodynamischer Eigenschaften!**

Mit anderen Worten:

**Wie erreicht man eine Ankopplung an die  
thermische Umgebung?**

# Modellierung der Wechselwirkung mit dem Wärmebad

*Konstruktion unter Beibehaltung der vollen Dynamik!*

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i + \text{Wärmebadwechselwirkung}$$

Damit ist man in der Lage sowohl ...

- **statische Eigenschaften**

als auch

- **dynamische Eigenschaften**

studieren zu können.

*⇒ Beschreibung des Systems innerhalb des kanonischen Ensembles!*

# Stochastischer Ansatz

## Makroskopische Beobachtungen:

- Thermische (*Brownsche*) Bewegung  $\iff$  Zufallskräfte
- Gleichgewichtseigenschaften hängen nicht von den Details des Wärmebades bzw. des Kontaktes ab.
- Wärmebad  $\iff$  unendliche viele Freiheitsgrade, unendlich große Wärmekapazität

## Rezept:

- Addiere **dissipative** und **fluktuierende** Terme

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i - \lambda \left( \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i \right) \times \vec{S}_i + \vec{f}_i \times \vec{S}_i$$

- und nimm an, daß die Fluktuationen  $\vec{f}_i$  durch *Weißes Rauschen* beschrieben werden können:

$$\langle f_k^\alpha(t) f_l^\beta(t') \rangle = \varepsilon^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kl} \delta(t - t')$$

- Bei einer Rauschamplitude von  $\varepsilon^2 = 2\lambda T$  wird die Temperatur **T** durch die Balance von thermischer Bewegung aufgrund der Zufallskräfte und Dissipation durch Reibung konstant gehalten!



# Deterministischer Ansatz

Rezept<sup>abc</sup>:

- Koppel zusätzliche Freiheitsgrade  $\omega_i$  (*Dämonen!*) an das Spin-System, so daß  $\Gamma(\vec{S}_i) \longrightarrow \Gamma(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$ .
- *Konstruiere* die fehlenden Bewegungsgleichungen für  $\omega_i$
- aus der **Forderung**, daß
$$\rho(\vec{S}_i, \omega_1, \dots) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{T} [H(\vec{S}_i) + g(\omega_1) + \dots] \right\}$$
- Damit erzeugt eine **mikrokanonische** Simulation in  $\Gamma(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$  eine **kanonische** Verteilung in  $\Gamma(\vec{S}_i)$ ,
- **wenn das System ergodisch ist!** Also,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau A(\vec{S}_i(\tau), \omega_1(\tau), \dots) = \frac{1}{Z} \int d\mu A(\vec{S}_i, \omega_1, \dots)$$

gilt.

---

<sup>a</sup>S. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984) 511

<sup>b</sup>W.G. Hoover, Phys. Rev. **A31** (1985) 1685

<sup>c</sup>D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, Ann. of Phys. **204** (1990) 155

# Deterministische Methode

Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{S}_i} \times \vec{S}_i - \left\{ \kappa_1 \omega_1^3 \vec{A}_i(\vec{S}_i) + \kappa_2 \omega_2^3 \vec{B}_i(\vec{S}_i) + \dots \right\} \times \vec{S}_i$$

$$\frac{d}{dt} \omega_1 = \kappa_1 \sum_i \frac{1}{T} \left( \vec{\nabla}_i H - \vec{\nabla}_i \right) \cdot \left( \vec{A}_i \times \vec{S}_i \right)$$

$$\frac{d}{dt} \omega_2 = \kappa_2 \sum_i \frac{1}{T} \left( \vec{\nabla}_i H - \vec{\nabla}_i \right) \cdot \left( \vec{B}_i \times \vec{S}_i \right)$$

...

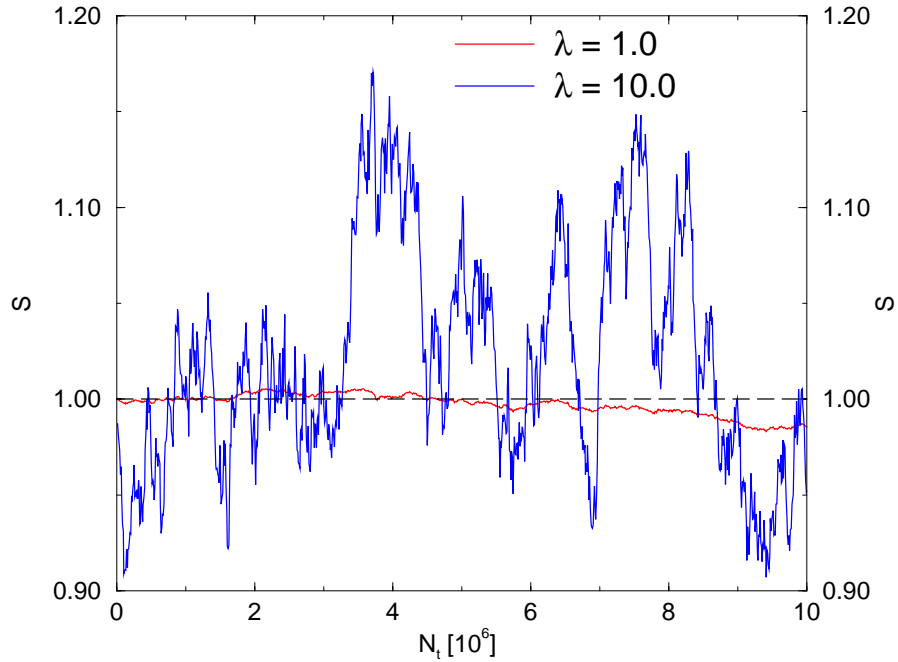
bezüglich der geforderten Phasenraumdichte:

$$\rho \left( \vec{S}_i, \omega_1, \omega_2, \dots \right) = \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[ H \left( \vec{S}_i \right) + \frac{\omega_1^4}{4} + \frac{\omega_2^4}{4} + \dots \right] \right\}$$

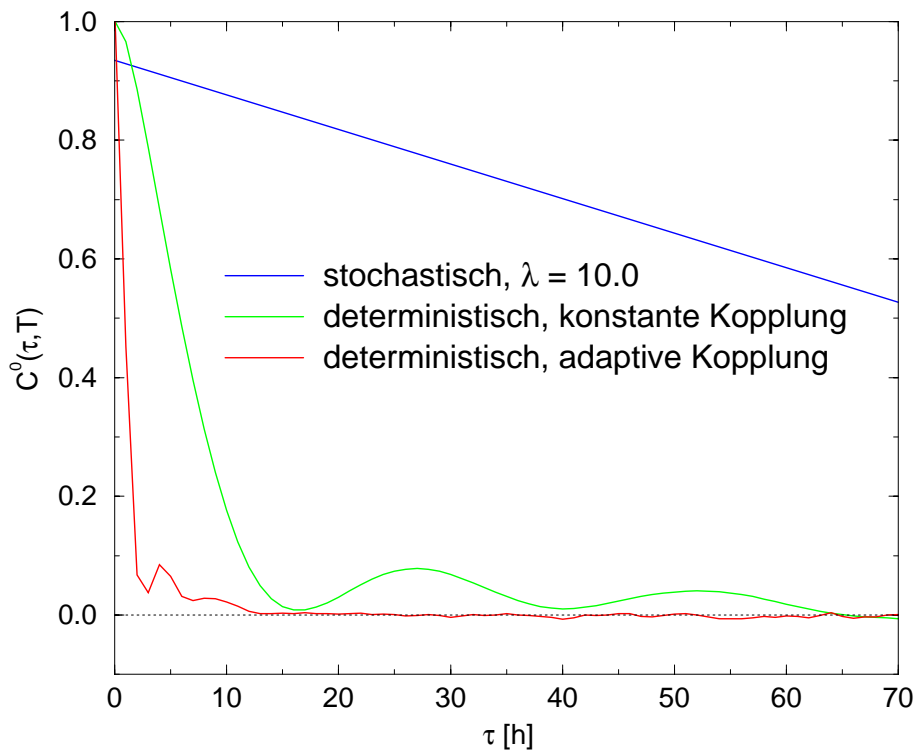
- Diese Gleichungen sind **zeitumkehrinvariant**.
- Es existieren **keine Fixpunkte** im erweiterten Phasenraum.
- Die Trajektorien sind **chaotisch und mischend**.
- Zeitmittelwerte sind **unabhängig** von den Anfangsbedingungen.

⇒ **Die Gleichungen führen zu ergodischem Verhalten!**

Fluktuationen des Spinbetrages  $S$  bei einer stochastischen Simulation in Abhängigkeit von der Rauschamplitude  $\epsilon^2 \propto \lambda$



Zerfall der zeitversetzten Autokorrelation  $C^0(\tau, T)$



# Optimierungstechniken

## Ziel:

- **Effektive Produktion** thermischer Mittelwerte  
(und nicht eine möglichst *realistische* Wärmebadbeschreibung!)

⇒ Zeitliche Korrelationen sollen möglichst schnell zerfallen!

## Stochastische Methode:

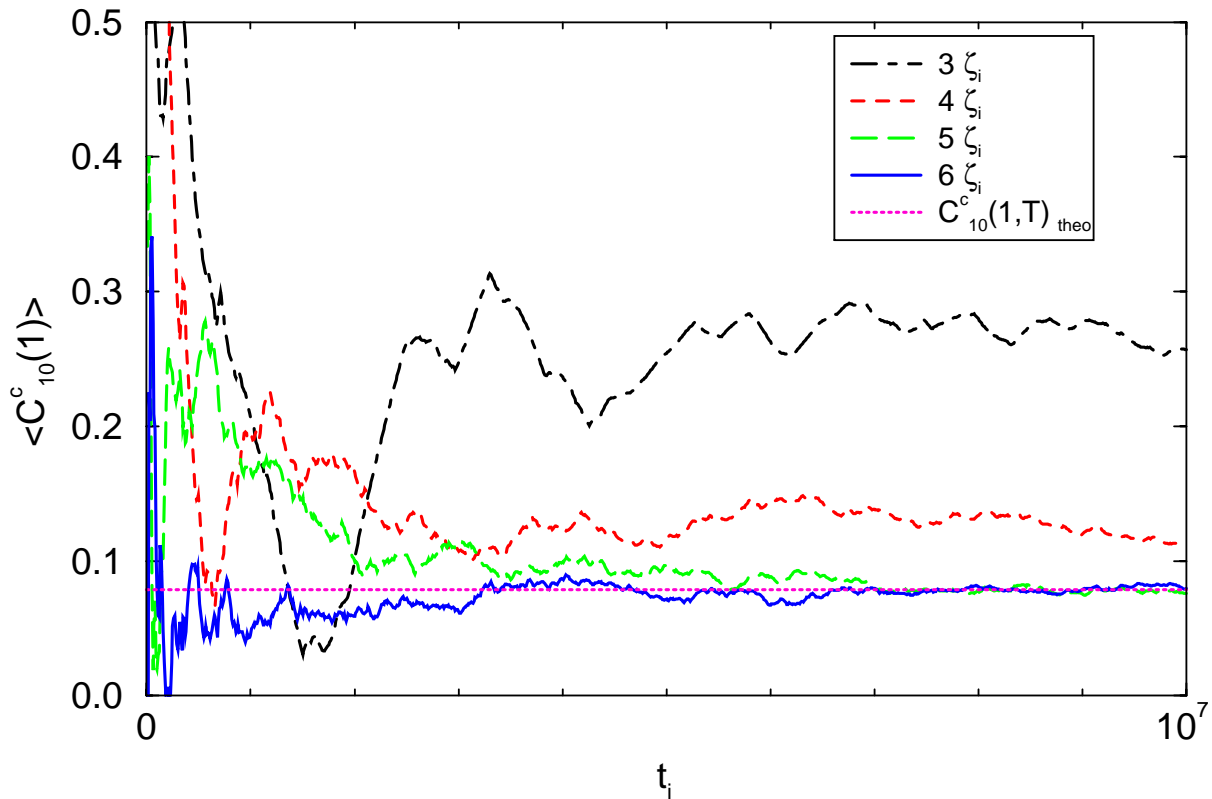
- Mathematisch kompliziert (Stochastische DGL)
- Einziger, manipulierbarer Parameter:  $\lambda$
- Aufwendige numerische Realisierung!
- Globaler Fehler  $\mathcal{O}(h^4 + \epsilon^2 h^2)$

## Deterministische Methode:

- Gewöhnliche DGL, numerisch unkompliziert
- Große Freiheit in Wahl und Variation der Parameter

# Optimierungstechniken

Erhöhe die Anzahl der *Dämonen* ... **kein Problem!**



Optimiere Wärmebadankopplung ... **bekannte Probleme** ...

- Ankopplung  $\kappa_i$  zu klein  $\rightarrow$  Dämonen entkoppeln vom Spin-System und werden zu isolierten Moden im Phasenraum  
 $\Rightarrow$  System verhält sich nicht mehr ergodisch!
- Ankopplung  $\kappa_i$  zu groß  $\rightarrow$  numerische Instabilitäten  
 $\Rightarrow$  System verhält sich zwar ergodisch, aber die Rechnungen werden zu teuer!

# Optimierungstechniken

## Lösung: Adaptive dynamische Wärmebadkopplung

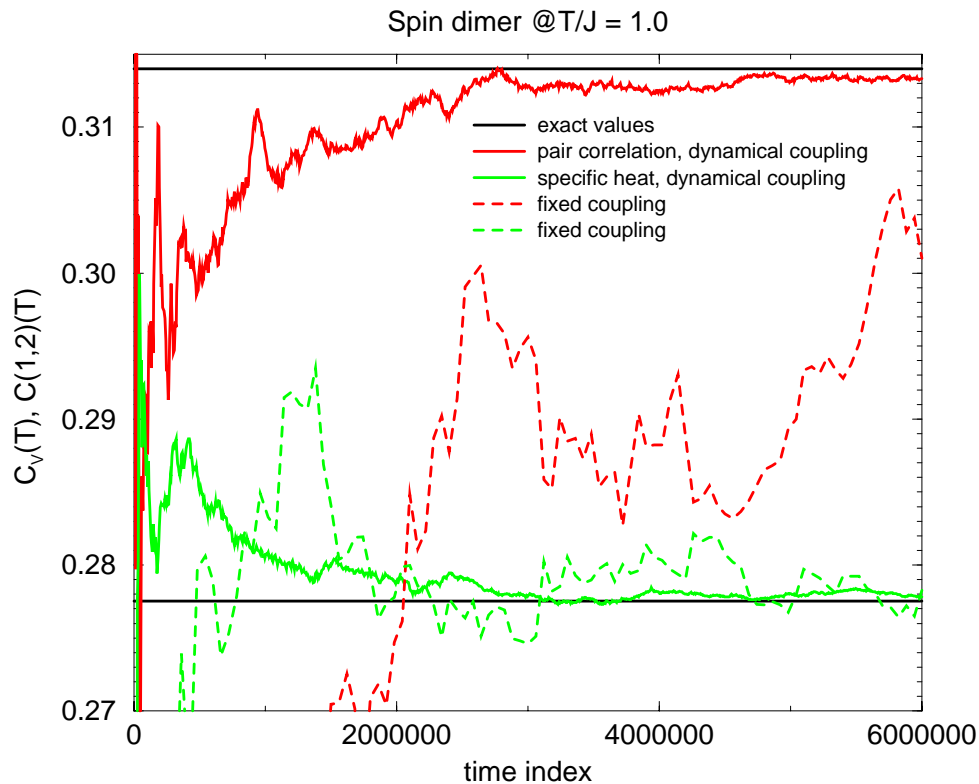
$$\kappa_i \equiv \kappa(t_{N+1}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \kappa(t_i) \exp \{n_{opt} - n_h(t_i)\},$$

$N$  =  $N$ . Zeitschritt

$n_{opt}$  = optimale gemittelte Anzahl der Integrationssschritte

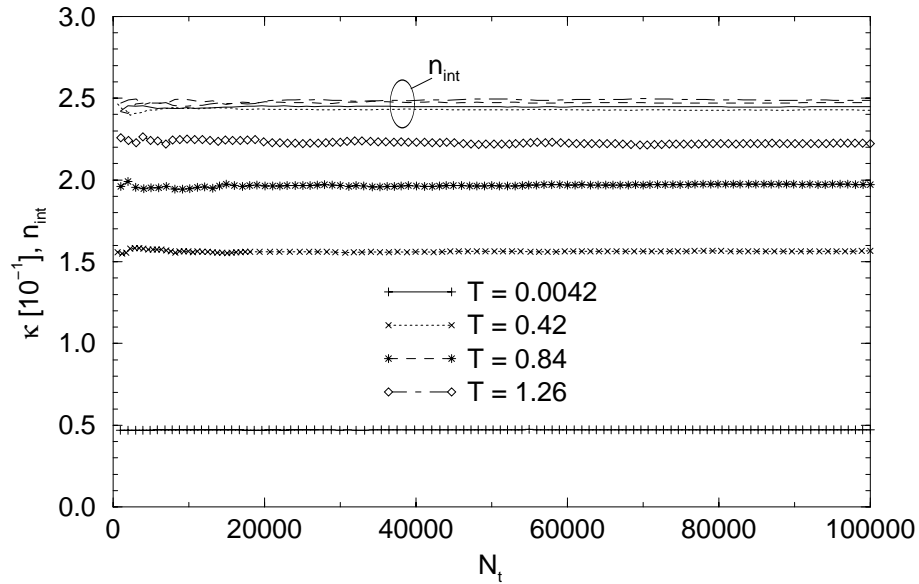
$n_h(t_i)$  = Anzahl der Integrationssschritte pro Zeitintervall  $t_i$

### Convergence of thermal properties

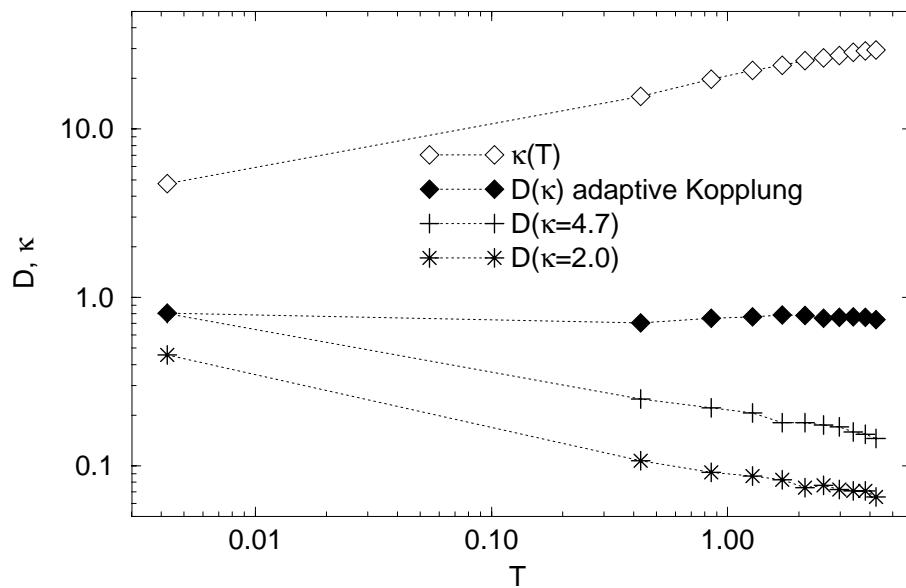


# Adaptive dynamische Wärmebadkopplung

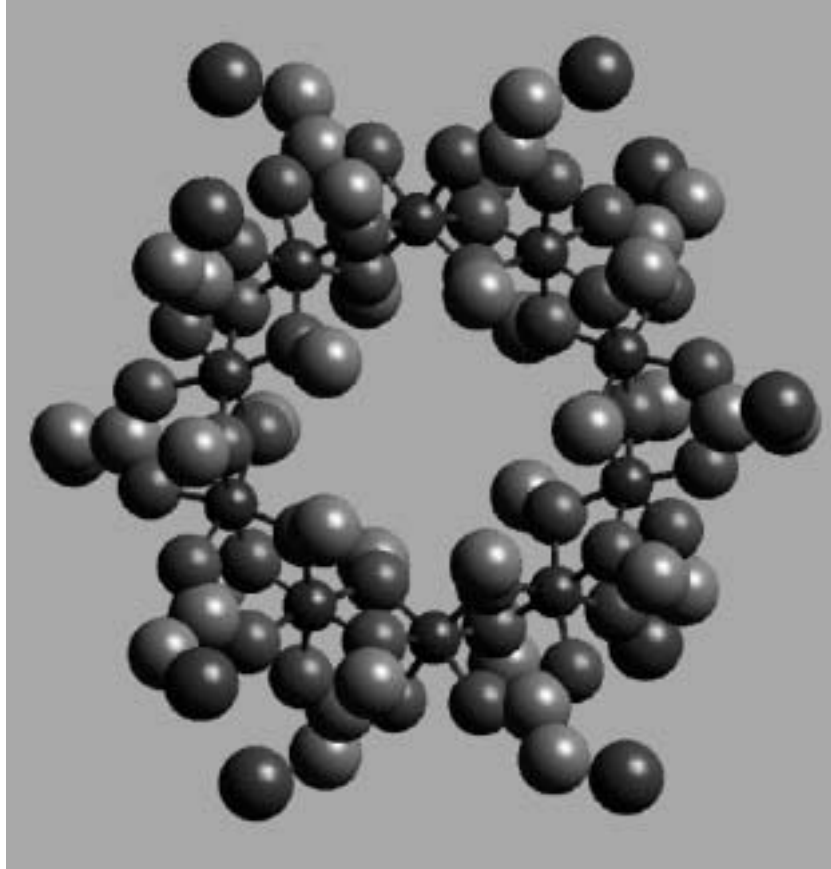
Stabilisierung zur optimalen und *konstanten*  
Wärmebadkopplung  $\kappa_i$



Temperaturabhängigkeit der optimalen Wärmebadkopplung



# Spin-Dynamik in molekularen Magneten



---

**Christian Schröder**

*Fachbereich Physik, Universität Osnabrück*

*in Zusammenarbeit mit*

**Marshall Luban und Ferdinando Borsa**

*Ames Laboratory, Dept. of Physics, ISU, Ames, IA, USA*

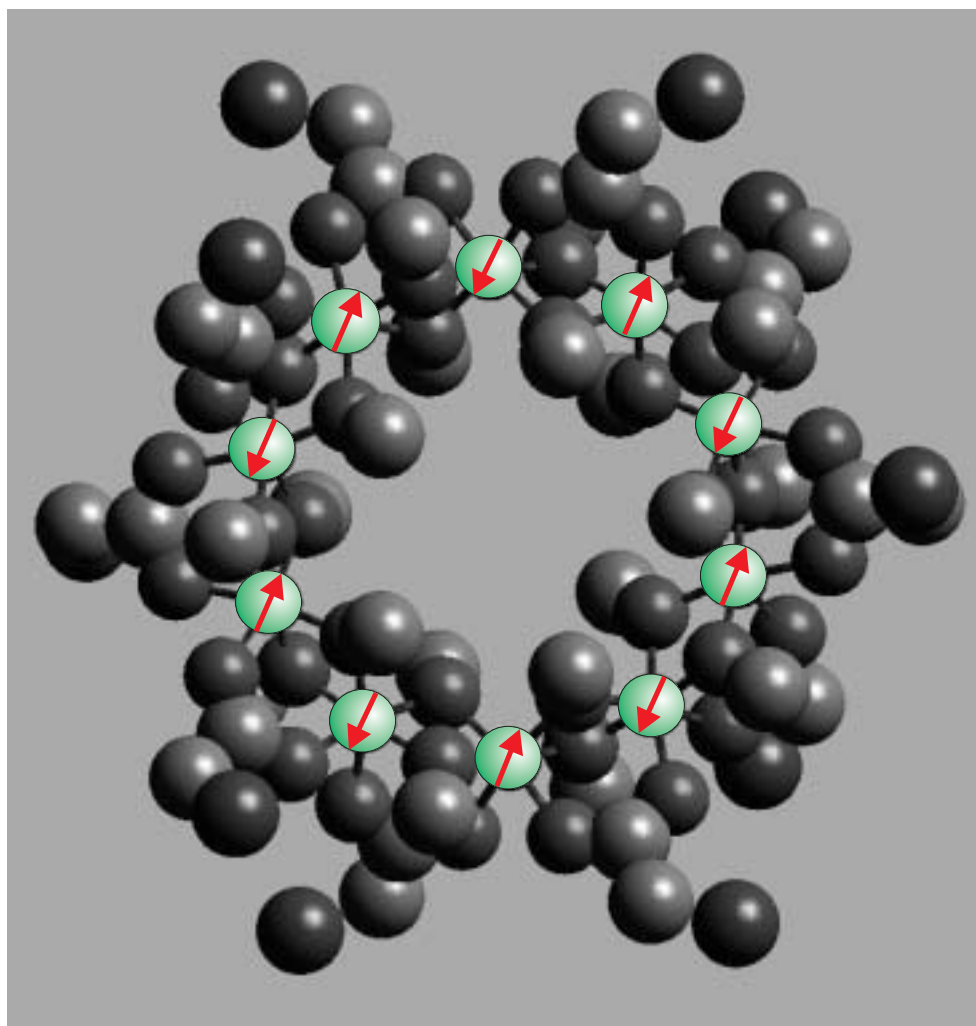


# Motivation

## Warum molekulare Magneten ???

- Sie existieren - künstliche und natürliche!
- Mesoskopische Ausmaße - Physik zwischen quantenmechanischer und klassischer Welt !?
- Sie stellen neuartige Anwendungen in Aussicht.

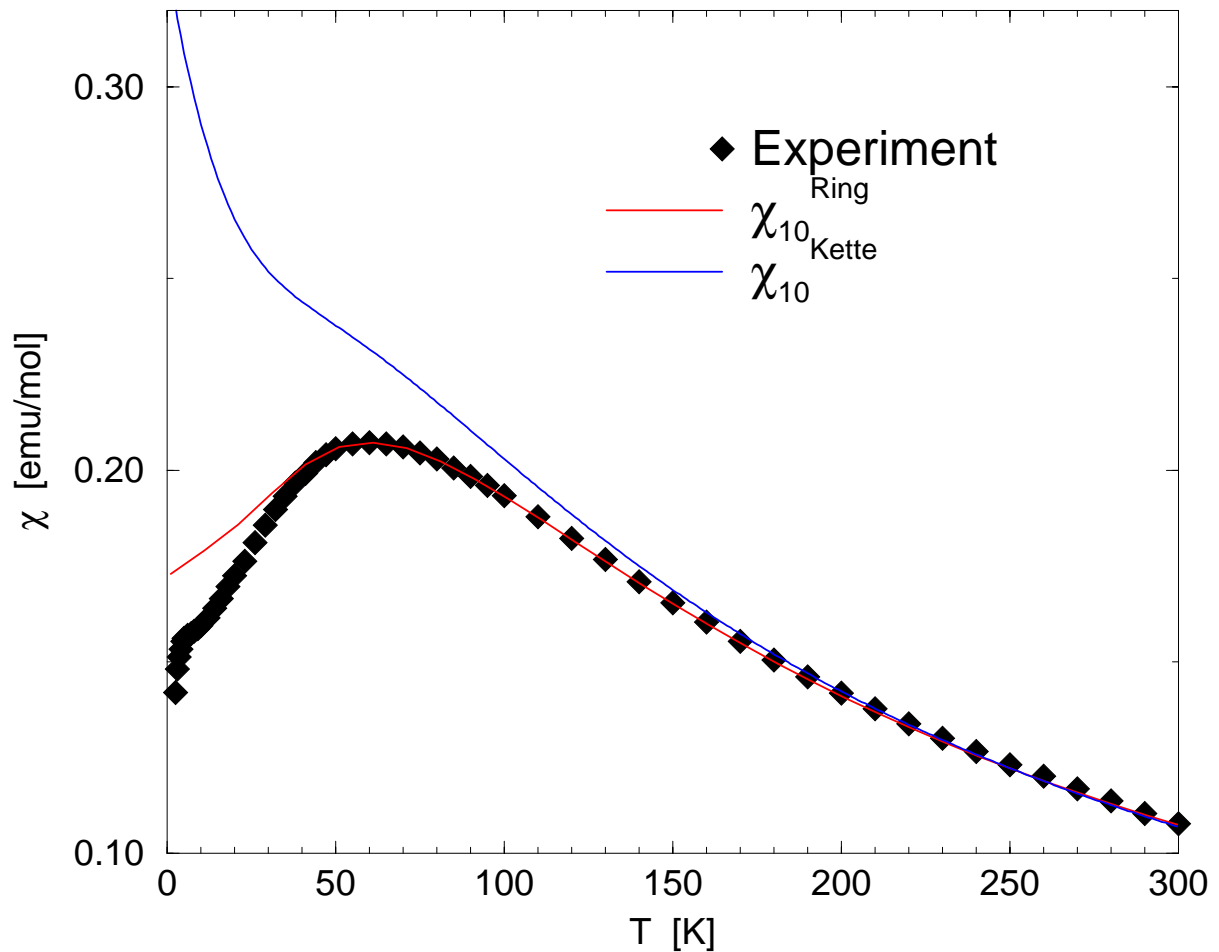
# Ferric wheel



- Stöchiometrie:  $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ .
- 10 Fe(III) Spins ( $S = \frac{5}{2}$ ) in nahezu koplanarer Ringkonfiguration!

# Eigenschaften

## Suszeptibilität vs. Temperatur



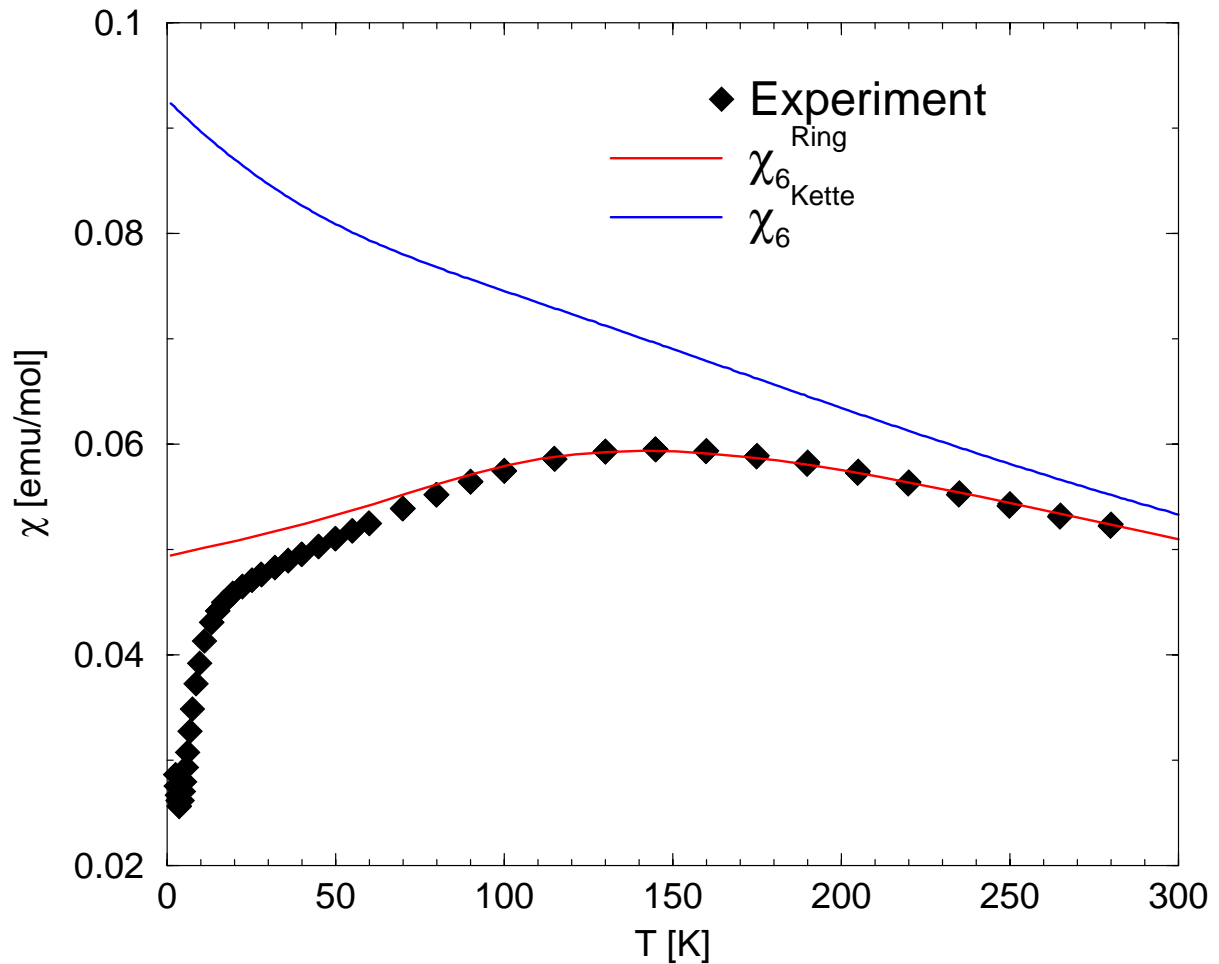
- Annahme: *Klassisches* Heisenberg Modell:

$$H_C(\mathbf{S}) = -J_c \sum_{\alpha=1}^{10} \mathbf{S}^{\alpha} \cdot \mathbf{S}^{\alpha+1} \quad (4)$$

mit  $\mathbf{S}^{11} \equiv \mathbf{S}^1$

- Anpassung an experimentelle Daten via  $J_c = -122.5$  K.

## Suszeptibilität vs. Temperatur



- Stöchiometrie:  
 $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{C}_{17}\text{O}_4\text{H}_{15})_6]^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ .
- **6 Fe(III) Spins** ( $S = \frac{5}{2}$ ) in nahezu koplanarer Ringkonfiguration.
- Anpassung an experimentelle Daten via  $J_c = -290$  K.

# Erste Schlußfolgerungen

- Die experimentellen Daten beider Moleküle lassen sich erstaunlich gut durch ein *klassisches* Heisenberg-Modell beschreiben<sup>a</sup>.
- Demnach gibt es nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen in diesen (Pulver-) Proben.
- Mikroskopische Eigenschaften lassen sich (im Ensemble) *direkt* beobachten!

---

<sup>a</sup>(Ein Glück! - Zum Vergleich: Die Lösung des korrespondierenden quantenmechanischen Modells entspricht einem Eigenwertproblem der Dimension  $(2S + 1)^N \approx 60$  Mio.!)

# Dynamische Eigenschaften

## Fundamentale Größe:

$$C_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau, T) \equiv \langle S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau) \rangle = \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} S_i^\alpha S_j^\gamma(\tau)}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad (5)$$

die **zeit**- und **raum**-versetzte Spin-Paar-Korrelationsfunktion.

- Spin-Gitter-Relaxationszeit via NMR:

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{l=0}^{N/2} [a_l^+ S^l(\omega_e) + a_l^z S^l(\omega_p)], \quad (6)$$

mit

$$S^l(\omega) = \sum_{j=x,y,z} \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle S_j^\alpha S_j^{\alpha+l}(\tau) \rangle. \quad (7)$$

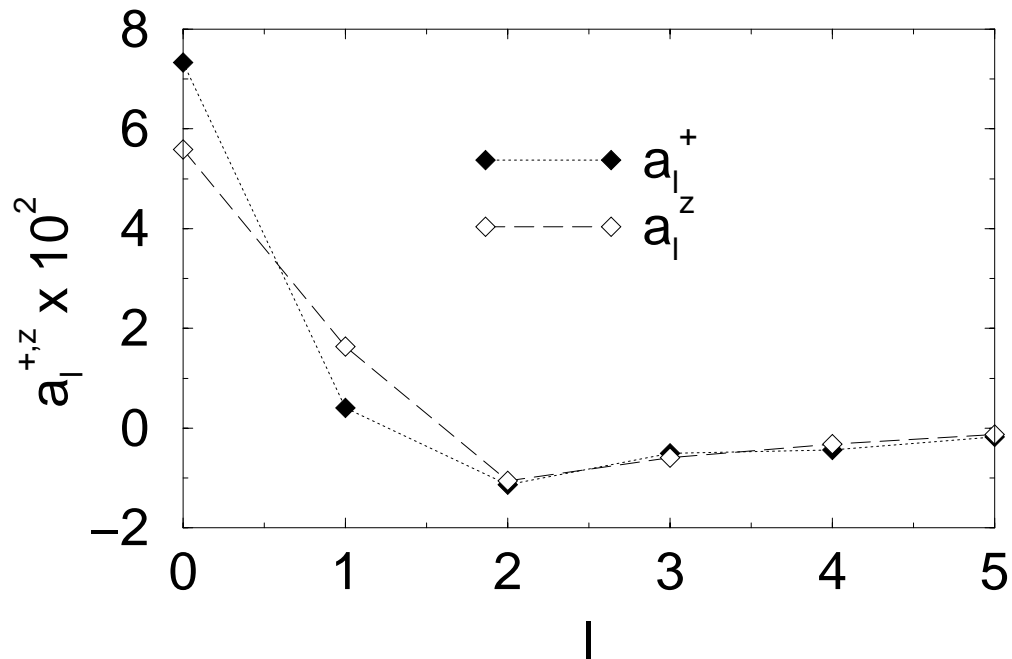
- Neutronenstreuquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \Sigma(k, \omega) \quad (8)$$

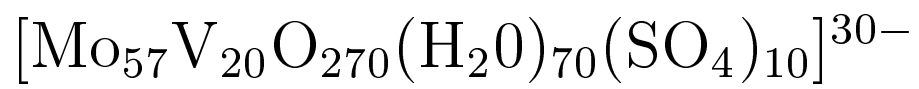
$$= \sum_l e^{ikla} \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle S_\perp^\alpha S_\perp^{\alpha+l}(\tau) \rangle. \quad (9)$$

# Spin-Gitter-Relaxationszeit

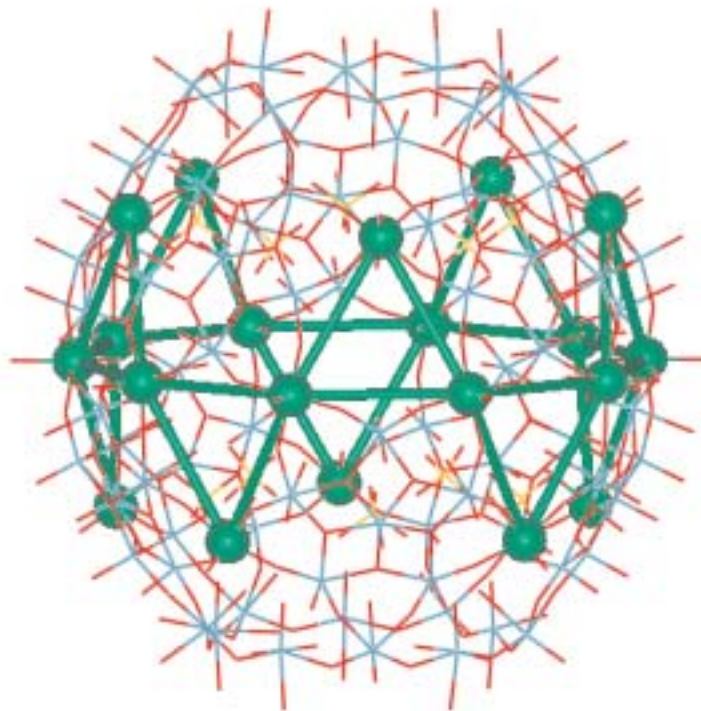
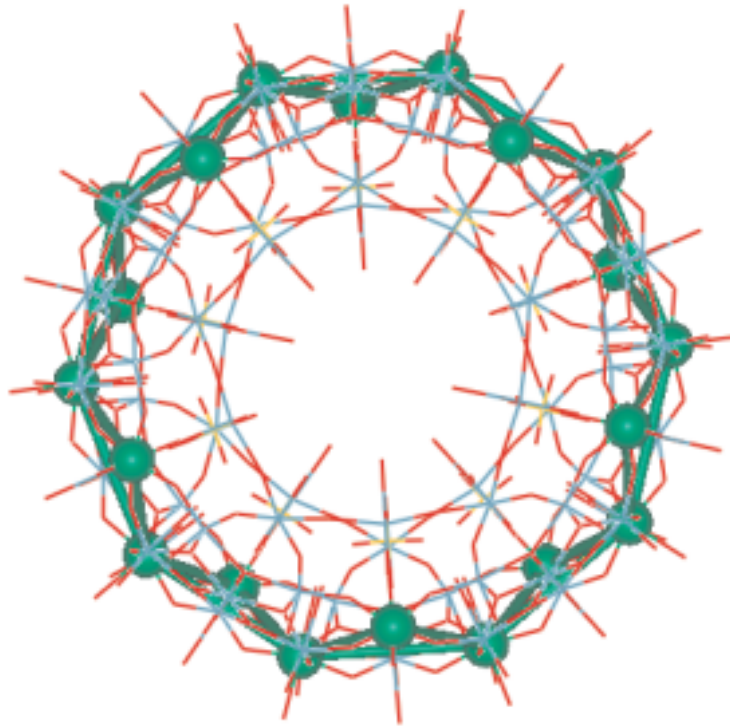
## Strukturkonstanten für das *ferric wheel*



- Mittlere Dipol-Dipolwechselwirkung mit Protonen in 3 verschiedenen Klassen: 60 Protonen in 2 verschiedenen  $\text{CH}_3$  Konfigurationen und 20 Protonen in  $\text{CH}_2$  Konfiguration.
- Dominierender Beitrag der Autokorrelation ( $l = 0$ ).



(P. Kögerler, A. Müller *et al.*, Universität Bielefeld)



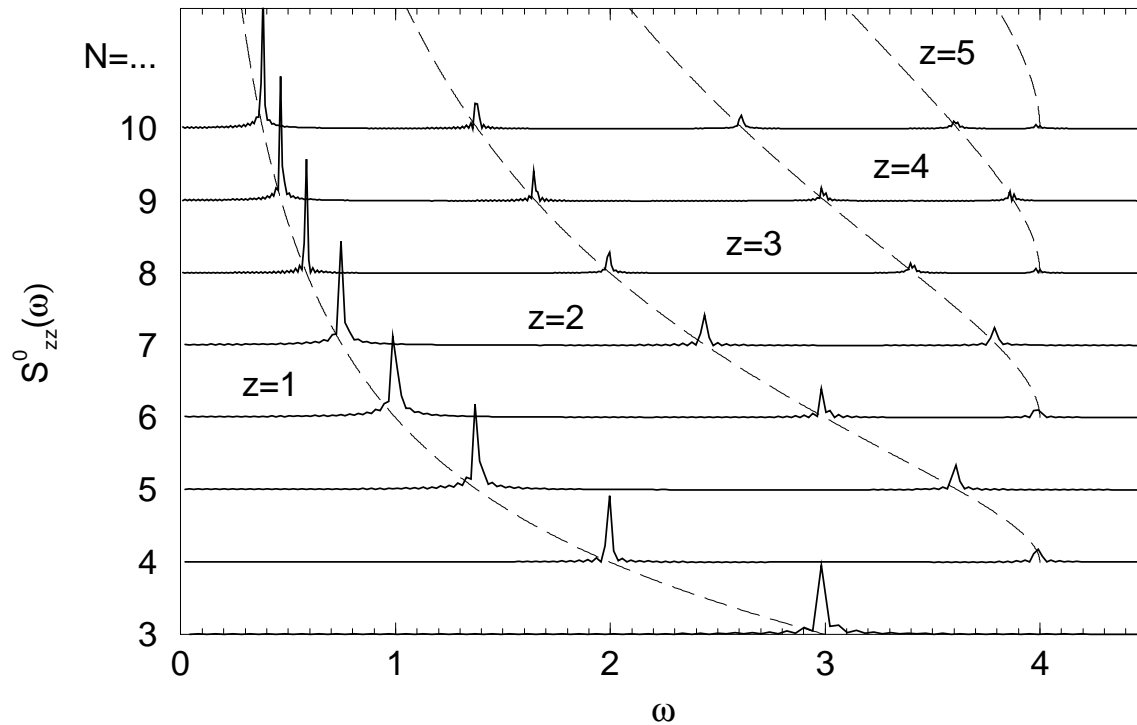


## Probleme ?!

- Experimentelle Daten wurden bei einem Magnetfeld von  $B = 1.4\text{T}$  bestimmt:  
 $\implies \nu_p \approx 60\text{ MHz}$  und  $\nu_e \approx 140\text{ GHz}$ .
- NMR kann nur den Langzeit-Limes der Korrelationen detektieren, **nicht** aber die interessante Hochfrequenzdynamik!  
 $\implies$  Neutronenstreuung!!!

# Geometrische Quantisierung

Tieftemperaturanregungen in ferromagnetisch gekoppelten  
 $N$ -Spin-Ringen



Gestrichelte Linien: **Klassische Spinwellennäherung** :

$$\hbar\omega/J = 2\left(1 - \cos\left(z \cdot \frac{2\pi}{N}\right)\right) \quad (10)$$

# Kollektive Präzession ?!

## Behauptung:

- Die Dynamik in antiferromagnetischen Spin-Ringen wird bei tiefen Temperaturen durch *niedrigfrequente, kollektive Präzession* des gesamten Spin-Systems dominiert!

## Analytisch bekannt ...

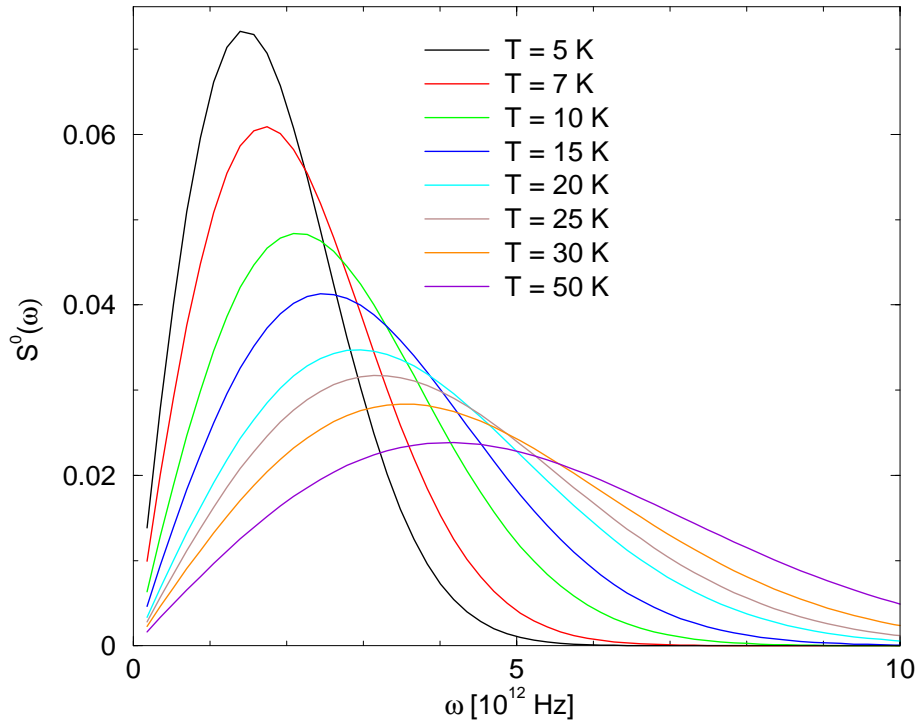
- $N = 2$ :  $S^0(\omega) \propto \omega \exp\left(-\frac{z_2 \omega^2}{kT}\right)$
- $N = 3$ :  $S^0(\omega) \propto \omega^2 \exp\left(-\frac{z_3 \omega^2}{kT}\right)$

## Frage: Gilt auch darüber hinaus ...

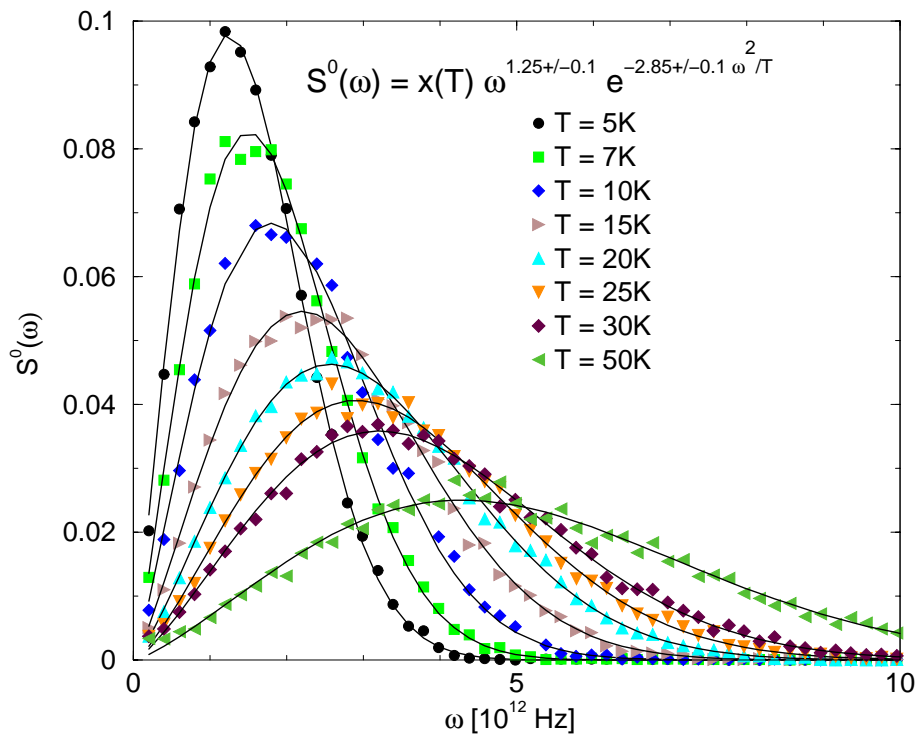
- $N \geq 4$ :  $S^0(\omega) \propto \omega^y \exp\left(-\frac{z \omega^2}{kT}\right) ???$

# Kollektive Präzession

Spin-Dimer (analytisch) mit  $J_c = -290$  K ( $\text{Fe}_6$ )

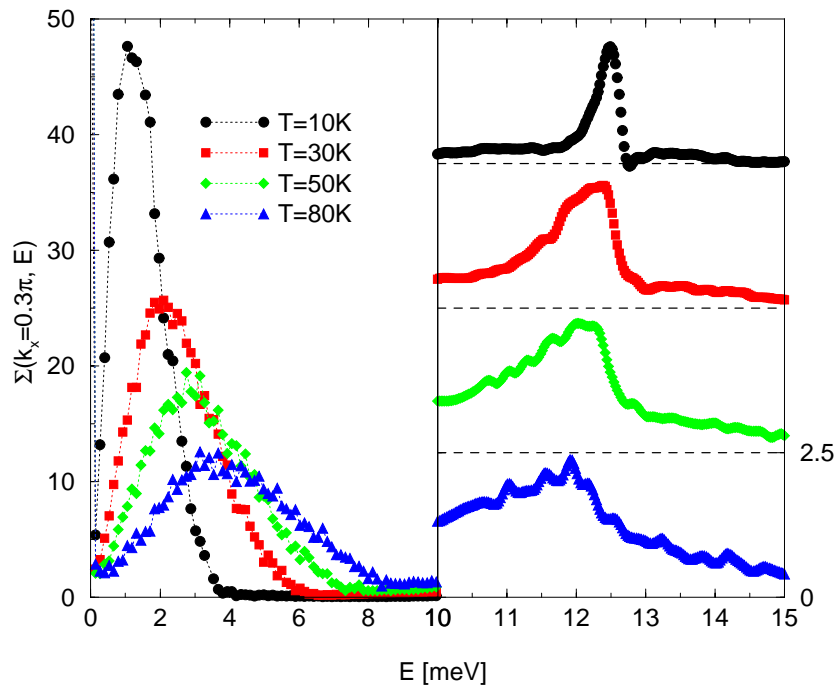


$\text{Fe}_6$  (numerisch)

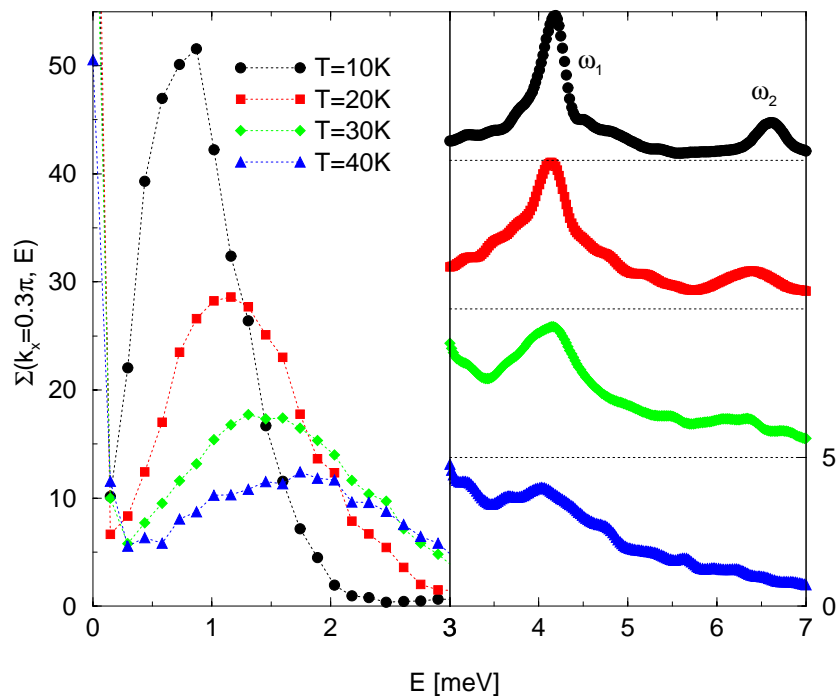


# Neutronenstreuquerschnitt

Fe<sub>6</sub>



*ferric wheel*



# Zusammenfassung

- Es existiert eine neue Generation faszinierender, mesoskopischer magnetischer Materialien.
- Die magnetischen Eigenschaften molekularer Spin-Ringe, wie  $\text{Fe}_6$  und  $\text{Fe}_{10}$  können bereits im Rahmen einfacher klassischer Modelle gut verstanden werden.
- Die Spin-Dynamik in antiferromagnetischen eindimensionalen **Ring**-Systemen unterscheidet sich erheblich von **linearen** Systemen (*kollektive Präzession*) mit entsprechenden Konsequenzen für experimentelle Ergebnisse.
- Wir haben die richtigen Werkzeuge, um sowohl **zeit-** als auch **temperatur-** abhängige magnetische Eigenschaften berechnen zu können.
  - ⇒ Interpretation von NMR-Experimenten.
  - ⇒ Erste Vorhersagen zur Neutronenstreuung.

Wir haben noch ...

- Ring-Moleküle mit 4, 6, 8 Cu-Ionen ( $S = \frac{1}{2}$ ), 8 Cr-Ionen ( $S = \frac{3}{2}$ ) und einen Spin-Dimer  $\text{Fe}_2$  ( $S = \frac{5}{2}$ ).

Außerdem ...

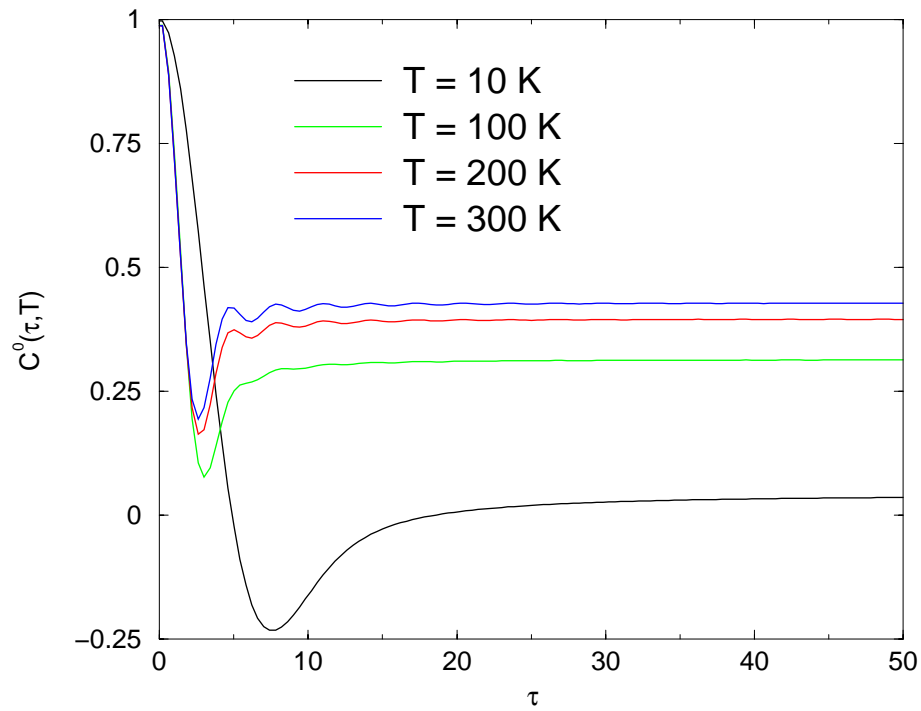
- Neueste Ergebnisse zur Quanten-Spin-Dynamik von  $\text{Fe}_2$  und  $\text{Cr}_4$  sowie Untersuchungen zum klassischen Limes (D. Mentrup, Dr. J. Schnack, Prof. H.-J. Schmidt).
- Untersuchungen zum Einfluß einer realistischen Wärmebadkopplung auf Korrelationen (Prof. K. Bärwinkel, Dr. J. Schnack)
- Vorhersagen zur Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit von  $T^{-1}$  in  $\text{Cu}_6$  (C. Schröder)

Wir erwarten ...

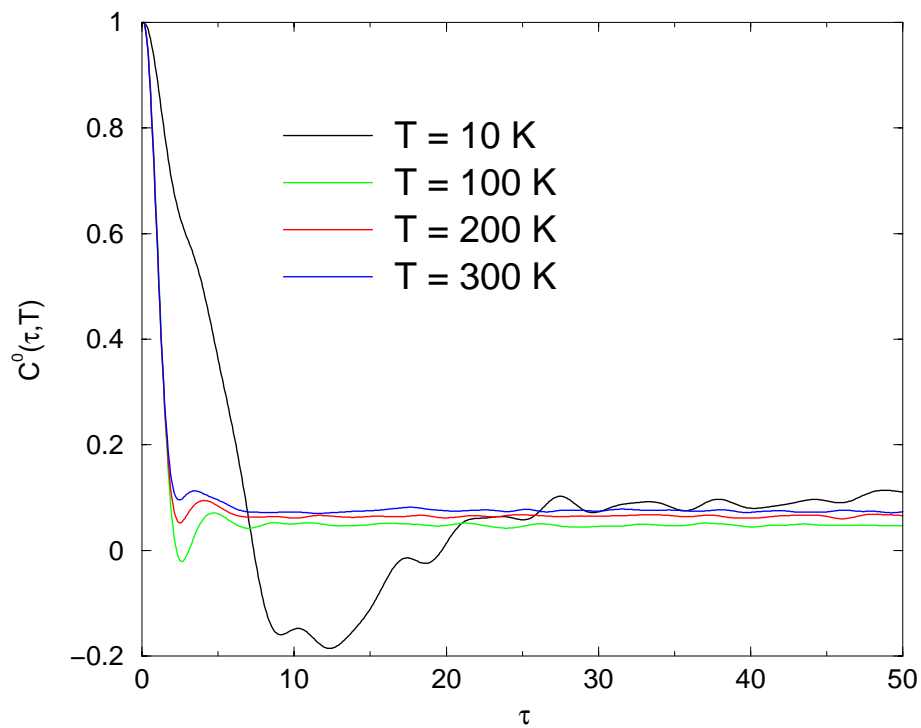
- weitere Spin-Cluster, wie  $\text{Cr}_4$ ,  $\text{Mo}_{57}\text{V}_{20}$  und  $\text{Fe}_{30}$  und und und! (Zusammenarbeit mit Prof. A. Müller in Bielefeld)
- sowie deren Vermessung (NMR und Neutronenstreuung, Prof. F. Borsa, Prof. C. Stassis, Prof. A. Goldman in Ames)
- und Modellierung (Prof. M. Luban *et al.*)

# Dynamische Autokorrelation

Spin-Dimer (analytisch!) mit  $J_c = -122.5$  K



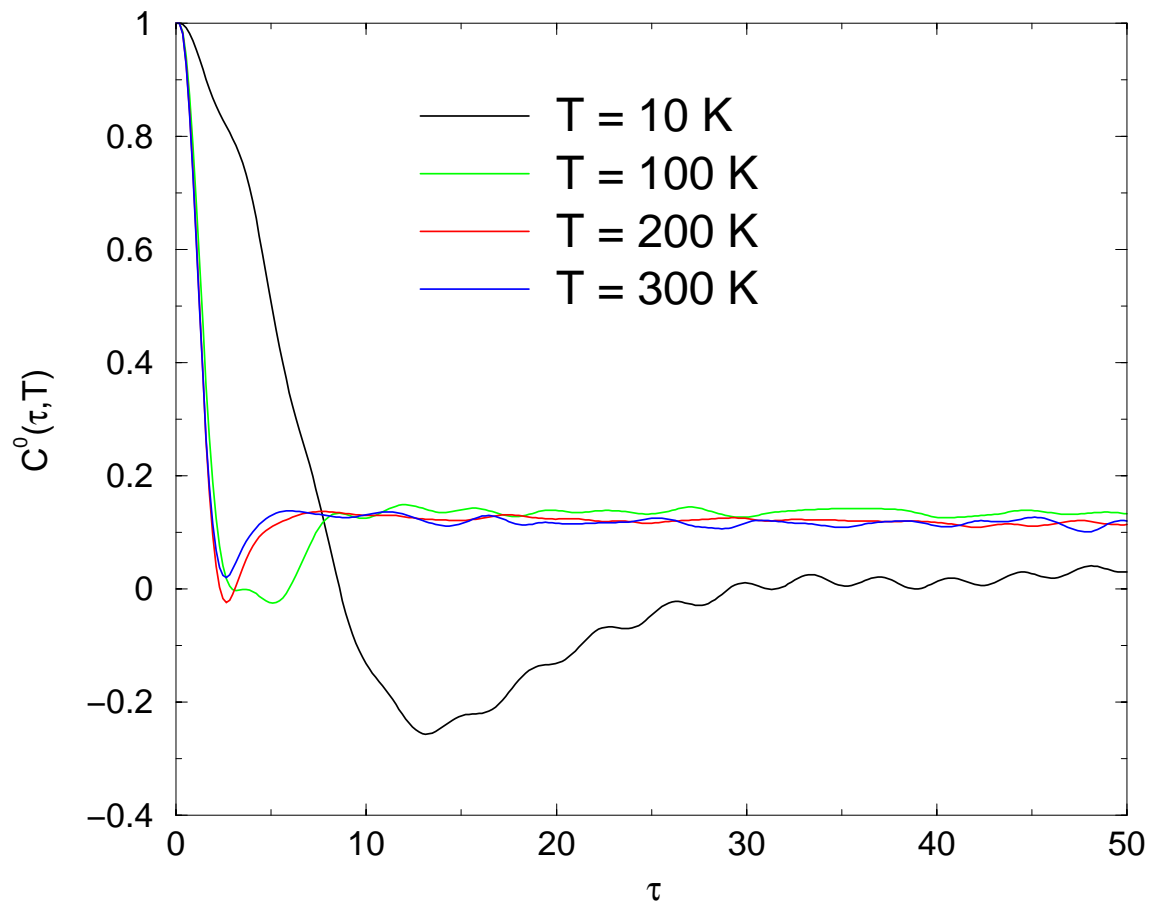
*Ferric wheel* (numerisch) mit  $J_c = -122.5$  K

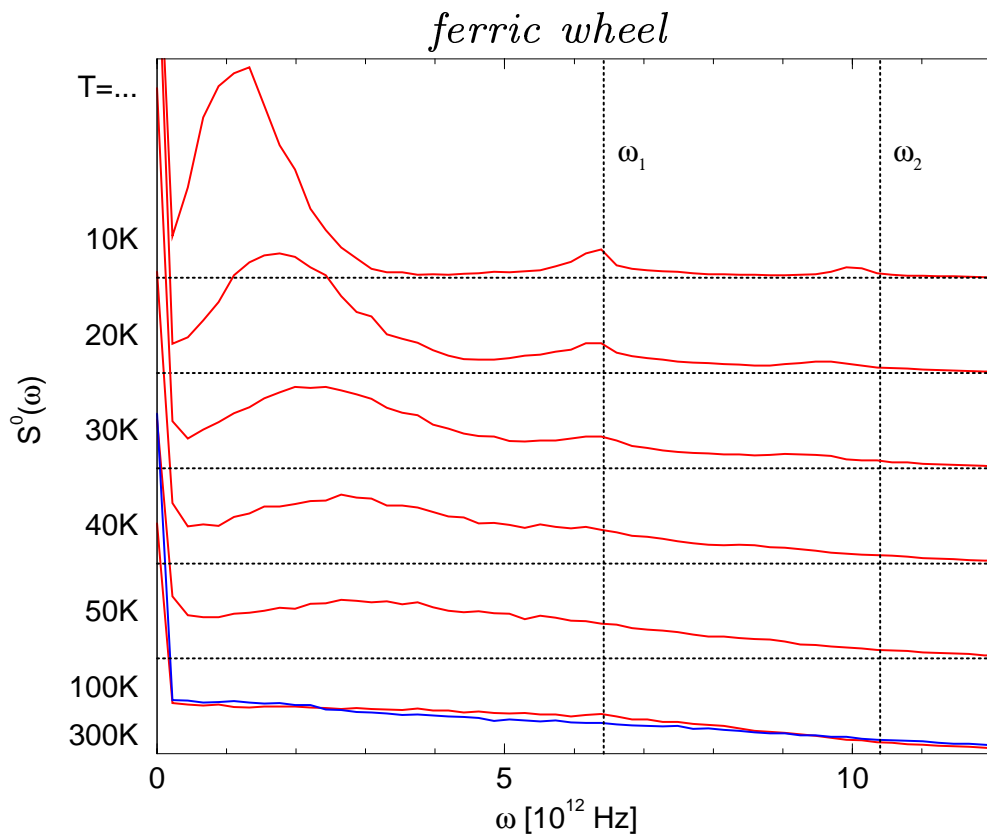
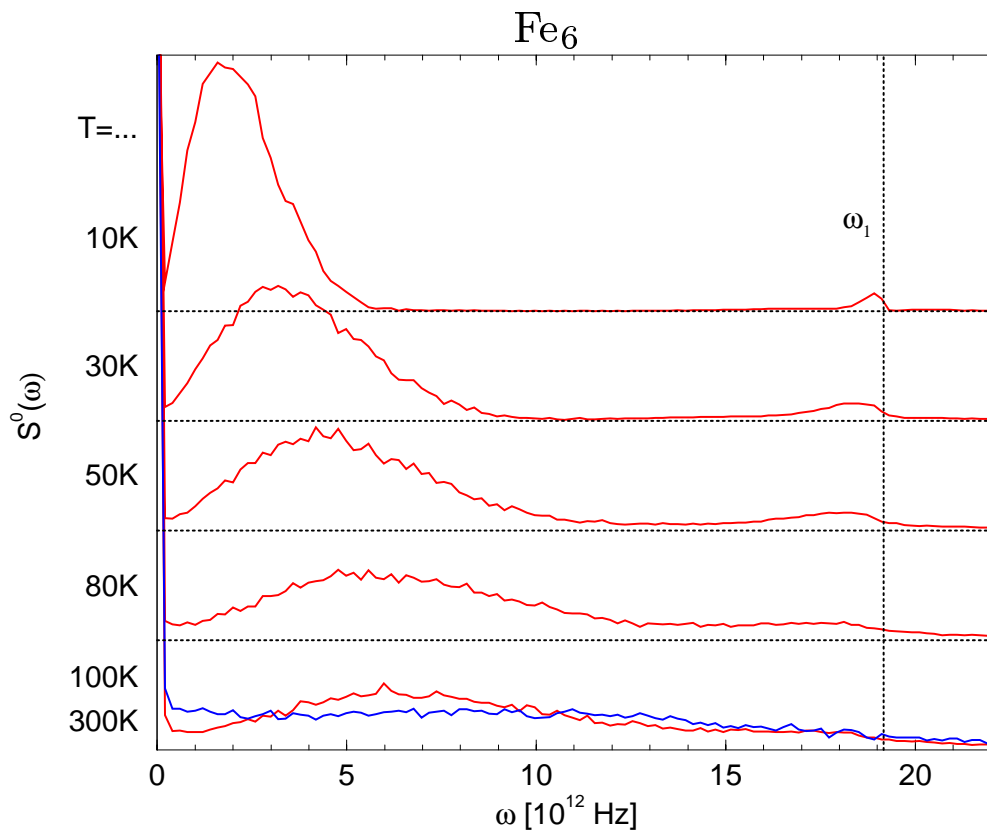




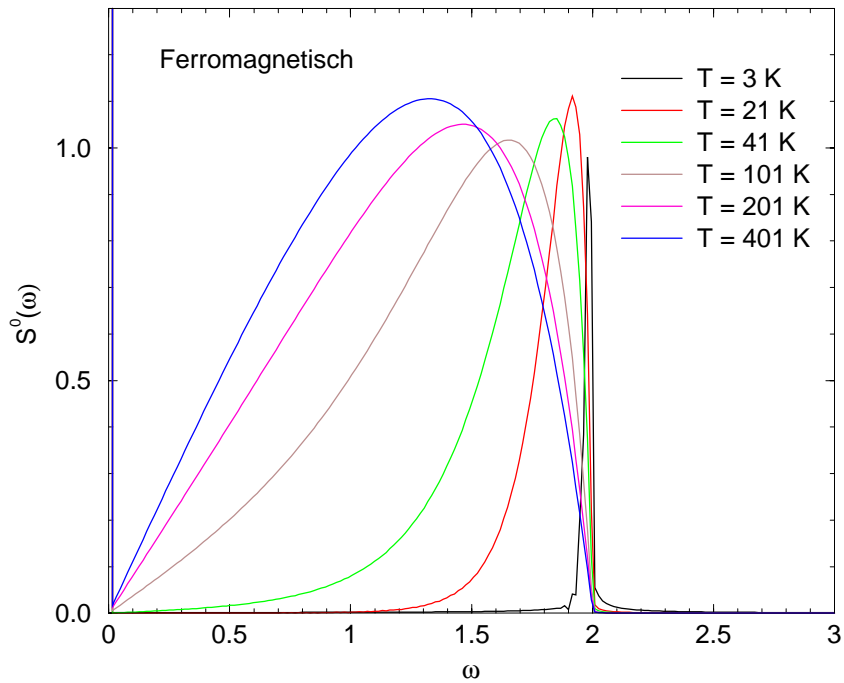
# Dynamische Autokorrelation

$\text{Fe}_6$  (numerisch) mit  $J_c = -290$  K

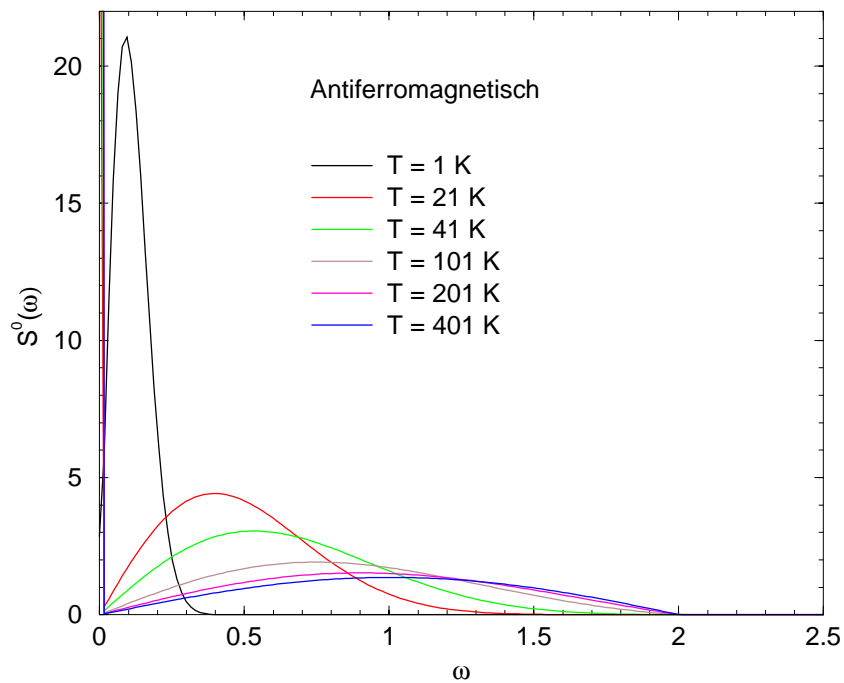




## Ferromagnetischer Spin-Dimer



## Antiferromagnetischer Spin-Dimer



# Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_1^{-1}$

