

# Sind die Bits von morgen aus Kunststoff? Von den faszinierenden Eigenschaften magnetischer Moleküle

Jürgen Schnack

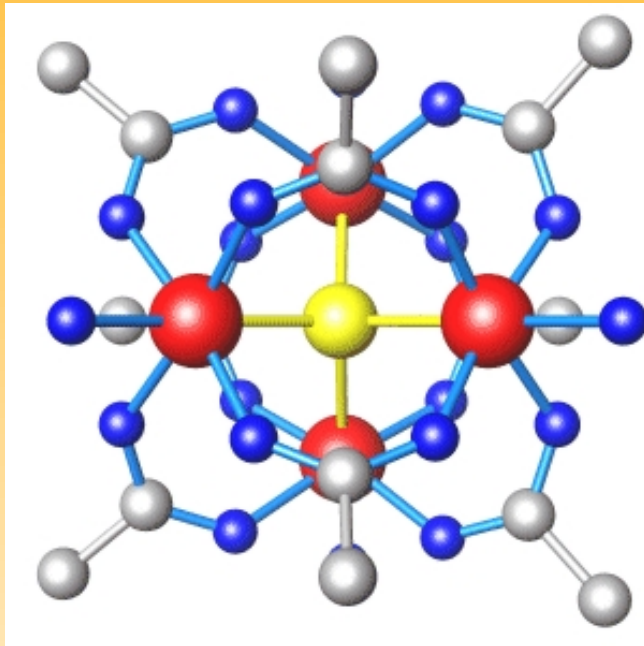
Fakultät für Physik – Universität Bielefeld  
<http://obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/>

Herbstakademie, 10. & 11. Oktober 2007



文部科学省

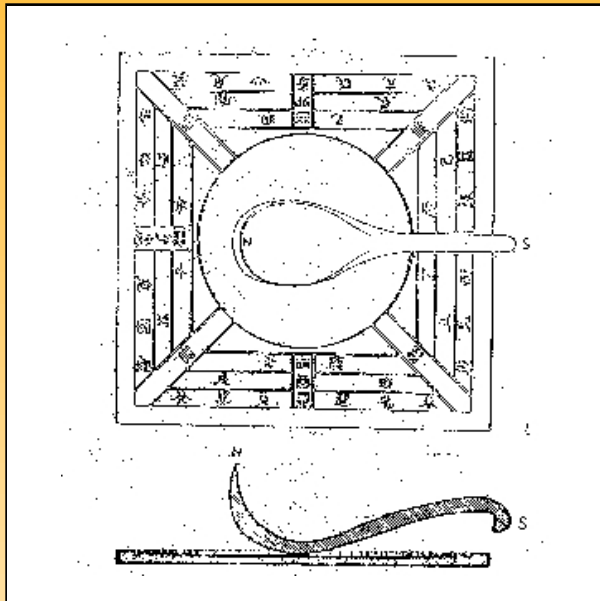
# Inhalt



Cr<sub>4</sub>

1. Kurze Einführung in den Magnetismus
2. Was sind magnetische Moleküle?
3. Magnetische Moleküle als Speicher?
4. Magnetische Moleküle als Kühlmittel?
5. Wie integriert man, wenn's eigentlich nicht geht?
6. Die Herren Ising und Metropolis
7. Die Hardware eines Theoretikers

# Magnetismus I

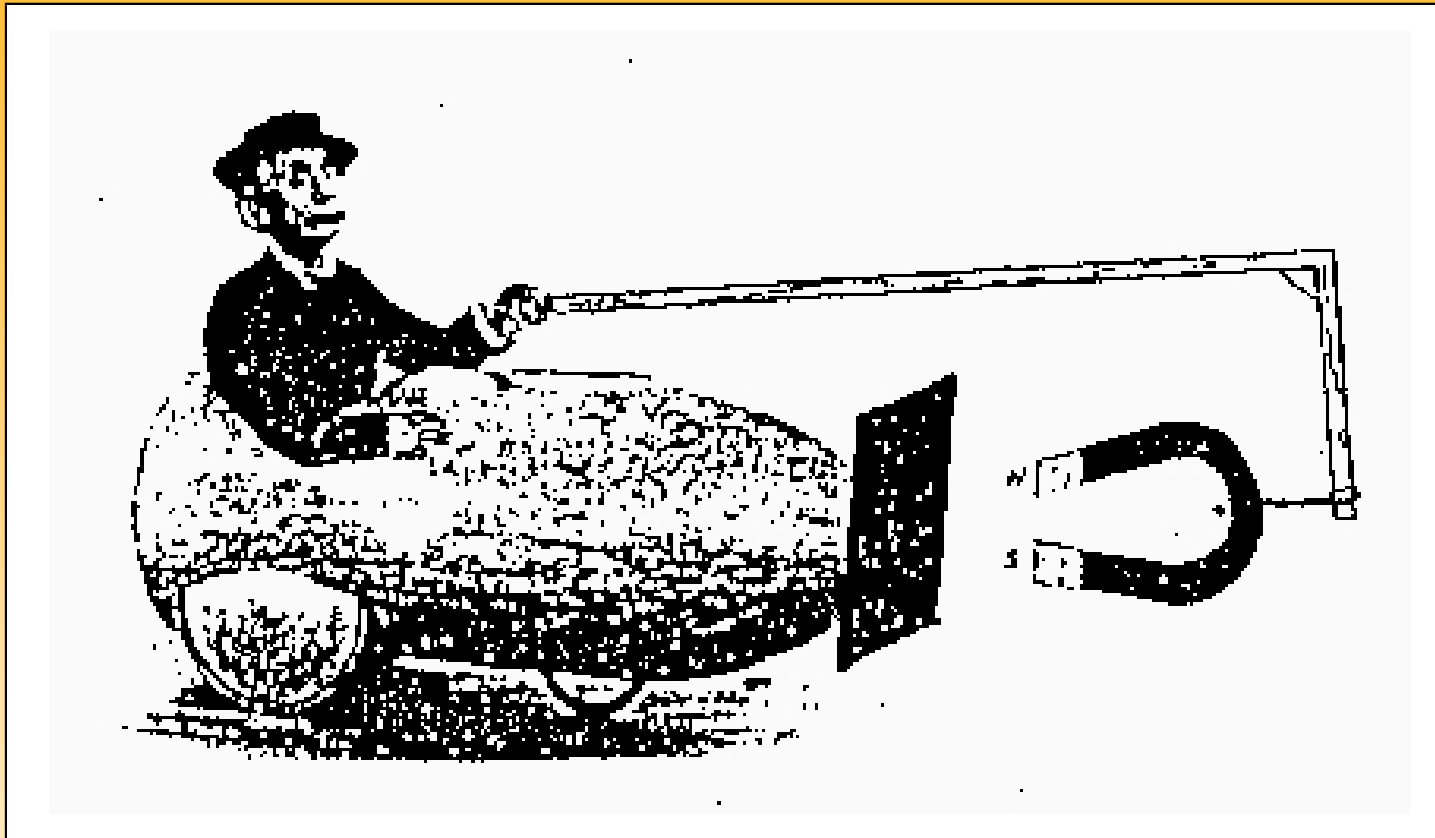


- Magnetisches Gestein in Ägypten, China und Europa lange vor Christi Geburt bekannt.
- Gestein enthält Magnetit, dieses kann während eines Gewitters magnetisiert werden.
- 100 AD kannten die Chinesen schon einen „Südzeiger“, Buch über die Herstellung des Kompass von Shen Kua 1088.

*Placed on the pillow of a guilty wife, it would make her confess her iniquities as she slept. It could be used for the treatment of many ailments, and as a contraceptive. There were curious beliefs that its effects could be countered by garlic or onions. It was said that sailors should be forbidden to eat these vegetables, in case their breath should demagnetise the needles.*

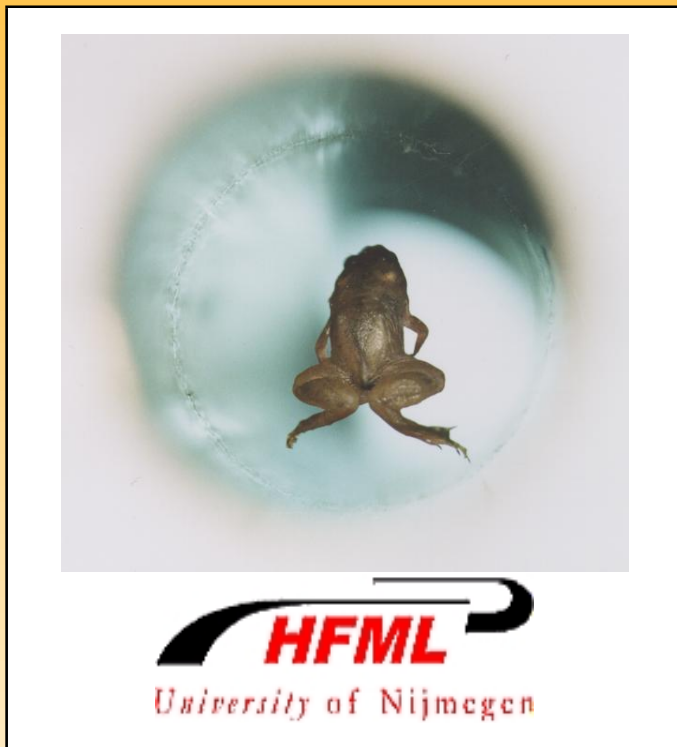
<http://www.tcd.ie/Physics/Schools/what/materials/magnetism>

## Magnetismus II



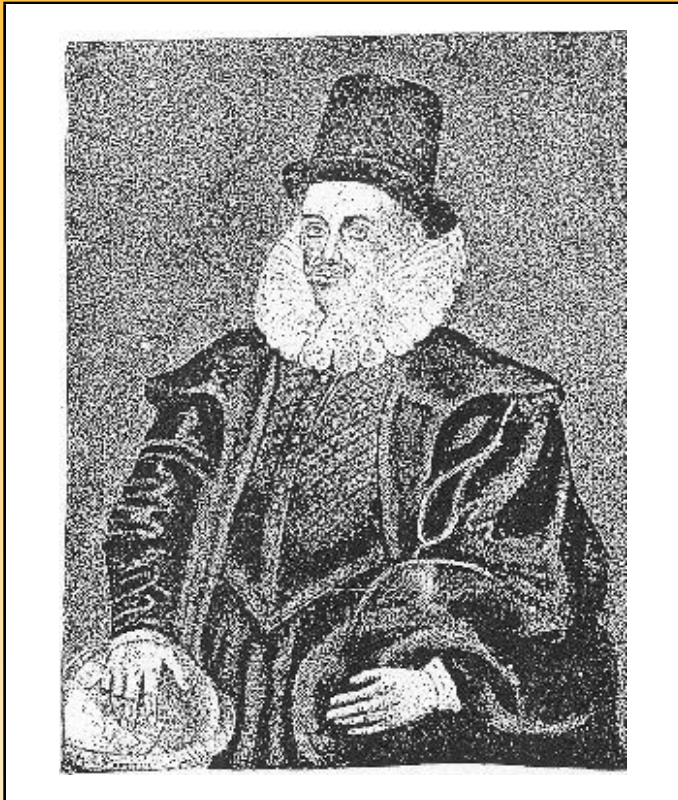
- Magnete mußten lange für haarsträubende Sachen herhalten und wurden auch gern zur Konstruktion des *perpetuum mobile* verwendet (Patente bis 1970), vgl. auch *Jim Knopf und die Wilde 13*.

## Magnetismus III



- Objekte aus Permanentmagneten erfahren in Magnetfeldern eine Kraft (Kompass, Elektromotor, ...).
- Neben Permanentmagneten gibt es auch sogenannte Diamagnete (die meisten anderen Stoffe).
- Sind die Felder (und ihre Gradienten) nur stark genug, können sogar Diamagnete, z.B. lebende Frösche, im Magnetfeld schweben.
- M.V. Berry and A.K. Geim, *Of flying frogs and levitrons*, Eur. J. Phys. **18** (1997) 307-313.

## Magnetismus IV

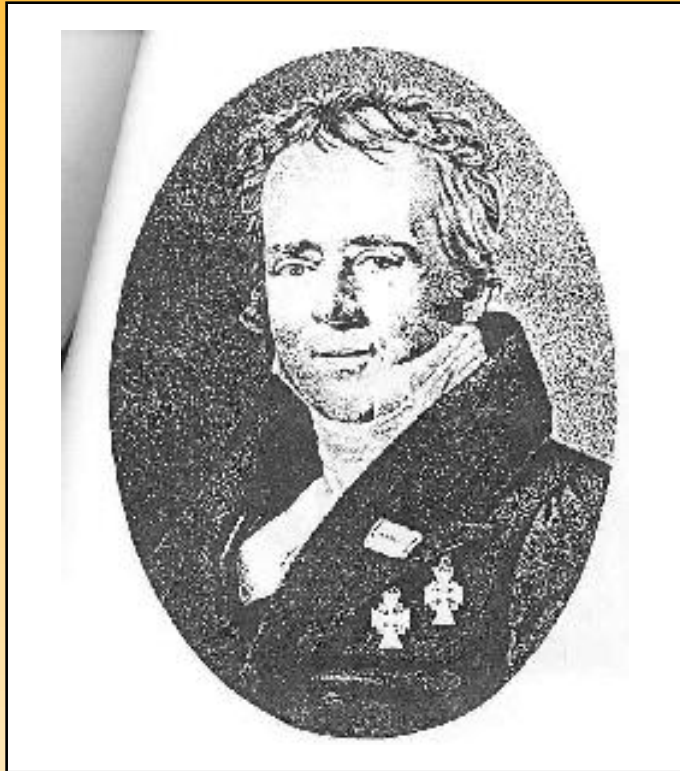


- Magnetismus als Wissenschaft begann um 1600.
- Entstehung der Idee eines magnetischen Feldes.
- William Gilbert, *De Magnete* (1600)

*In follies and fables do philosophers of the vulgar sort take delight; and with such like do they cram readers a-hungered for things obtruse, and every ignorant gaper for nonsense. But when the nature of the lodestone shall have been by our labours and experiments tested, then will the hidden and recondite but real causes of this great effect be brought forward, proven, demonstrated . . .*

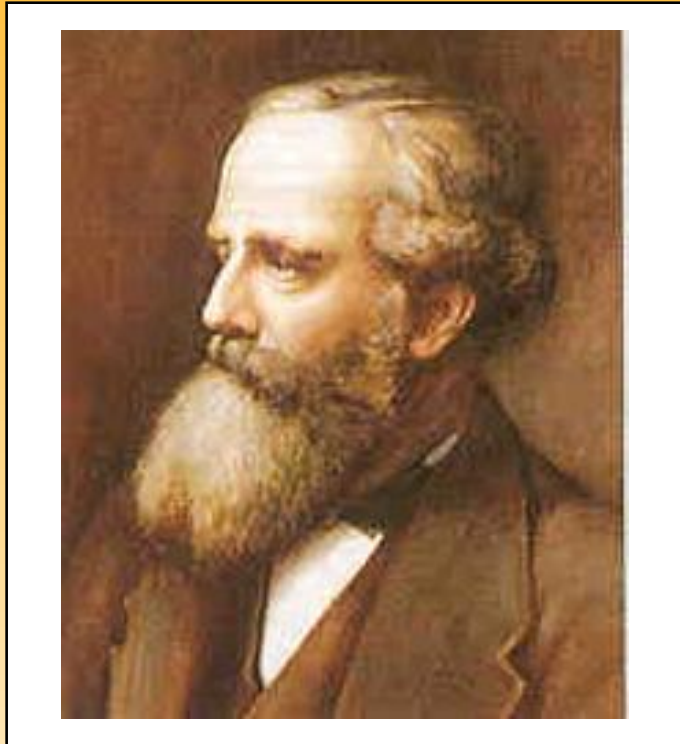
*. . . and the foundations of a grand magnetic science being laid will appear anew, so that high intellect may no more be deluded by vain opinions.*

# Magnetismus V



- Elektromagnetische Revolution im 19. Jahrhundert.
- Hans-Christian Oersted, 1820: Ablenkung einer Magnetnadel in der Nähe eines stromdurchflossenen Leiters.
- Poisson, Fresnel, Fourier, Laplace, Biot, Savart, Arago, Ampere, ...
- Michael Faraday: Magnetfeld und Feldlinien.

# Magnetismus VI



- Maxwell-Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \times \vec{E} + \dot{\vec{B}} = 0$$

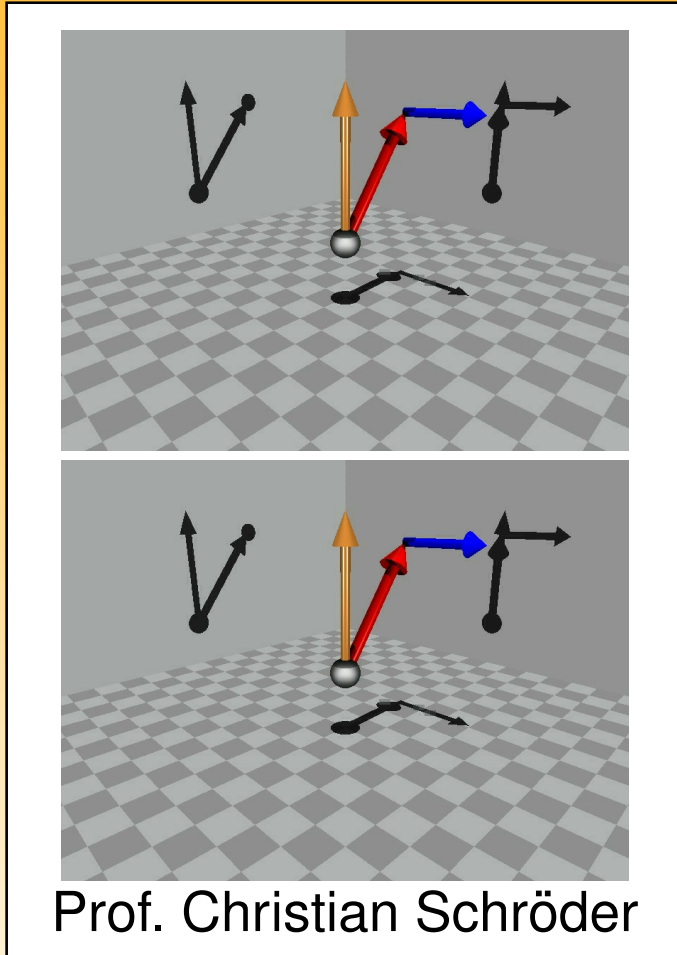
$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \times \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}}$$

*Ten thousand years from now, there can be little doubt that the most significant event of the 19th century will be judged as Maxwell's discovery of the laws of electrodynamics.*

Richard Feynman

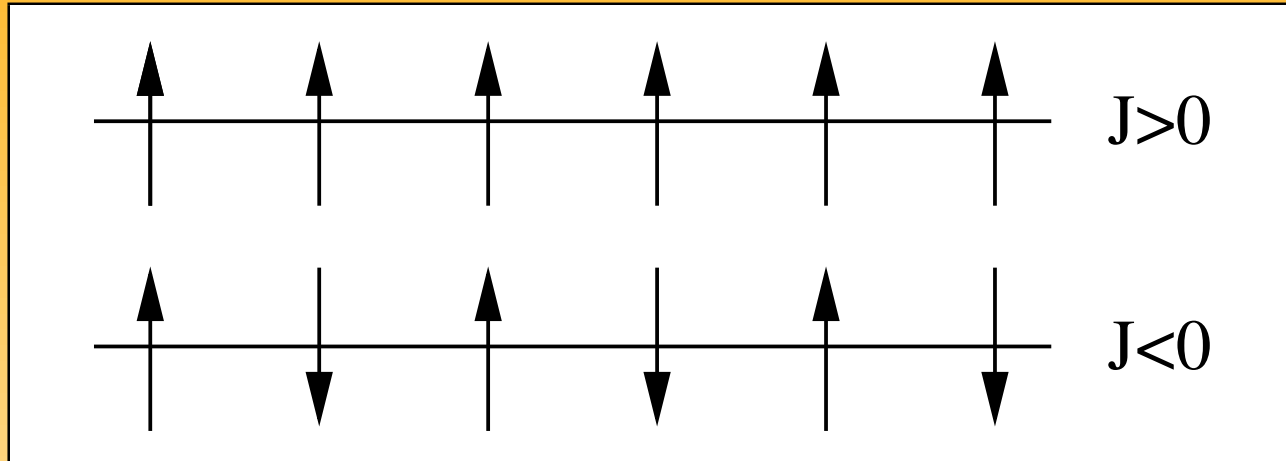


# Magnetismus VII



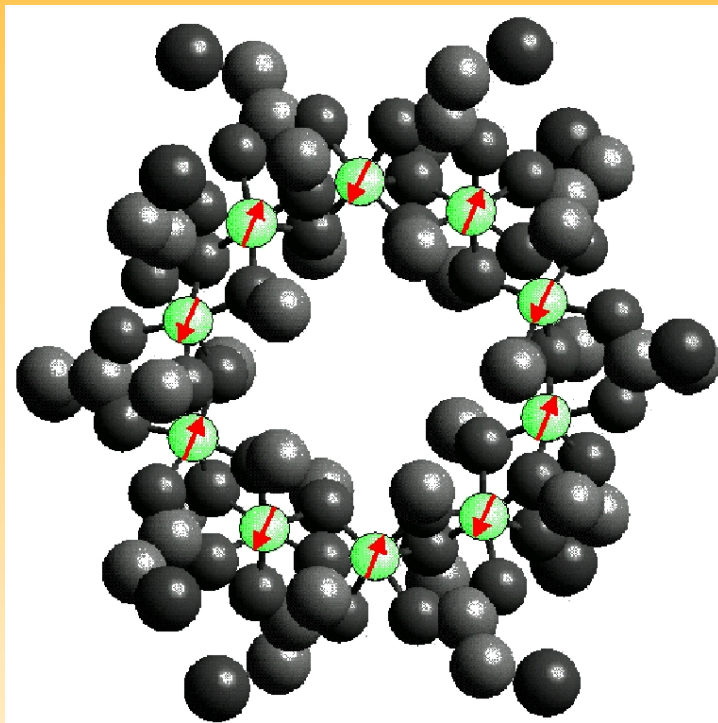
- Modernes Bild vom Magnetismus:
- Kreisströme, z.B. Elektronen im Atom, haben magnetisches Moment.
- Der Spin (Eigendrehimpuls) ist ebenfalls mit einem magnetischen Moment verbunden.
- Magnetische Momente wechselwirken mit Magnetfeldern wie die Kompassnadel mit dem Erdmagnetfeld.

# Magnetismus VIII



- **Heisenberg-Modell:**  $H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j)$
- **Paramagnet:** einzelnes Moment, das sich im Feld ausrichten kann.
- **Ferromagnet:** gleichgerichtete Momente,  $J > 0$ .
- **Antiferromagnet:** möglichst entgegengesetzt gerichtete Momente,  $J < 0$ .
- **Diamagnet:** Material hat kein permanentes Moment, dieses kann aber durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen werden.

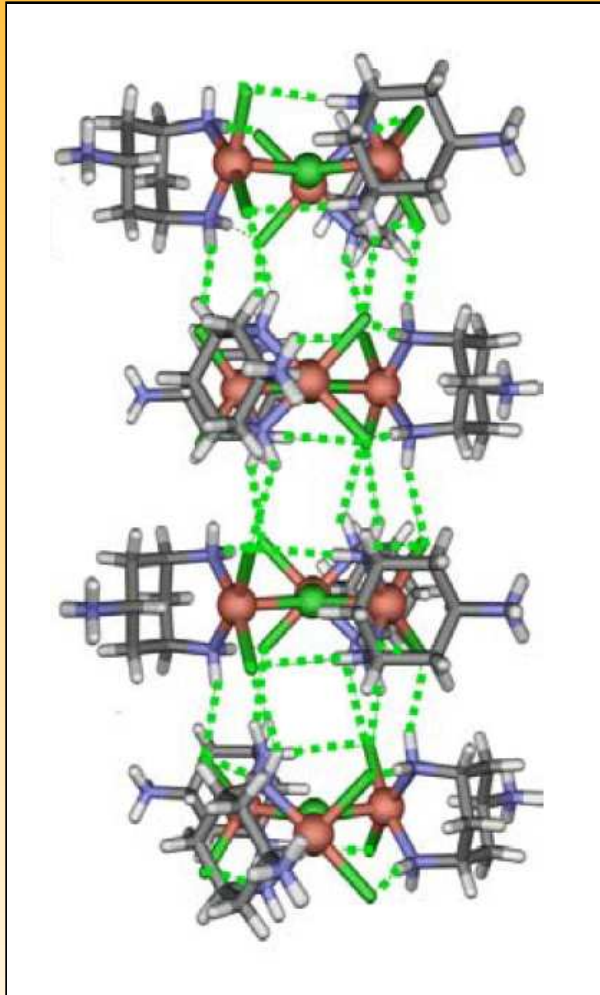
# Magnetische Moleküle I



Fe<sub>10</sub>

- Makromoleküle (Polyoxometallate etc.): bestehen aus Bestandteilen wie Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), diamagnetischen Ionen (z.B. Mo) sowie aus paramagnetischen Ionen wie Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Vanadium (V) oder Manganese (Mn);
- Reine organische magnetische Moleküle: hier tragen freie Radikale das magnetische Moment;
- Mögliche Quantenzahlen der einzelnen Spins:  
 $1/2 \leq s \leq 7/2$ ;
- Intermolekulare Wechselwirkung relativ schwach, deshalb mißt man auch am Kristall oder Pulver praktisch die Eigenschaften des einzelnen Moleküls.

## Magnetische Moleküle II

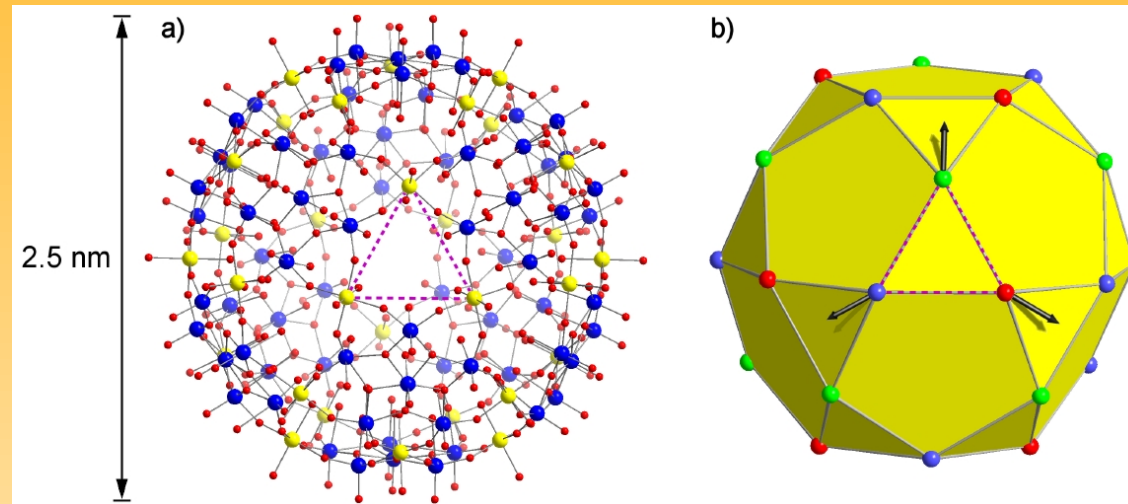


- Dimere ( $\text{Fe}_2$ ), Tetraeder ( $\text{Cr}_4$ ), Würfel ( $\text{Cr}_8$ );
- Ringe, insbesondere Eisenringe ( $\text{Fe}_6$ ,  $\text{Fe}_8$ ,  $\text{Fe}_{10}$ , ...);
- Komplexe Strukturen ( $\text{Mn}_{12}$ ) – erstes magnetisches Molekül (1980);
- „Fußbälle“, genauer Ikosidodekaeder ( $\text{Fe}_{30}$ ) und andere Makromoleküle;
- Ketten und Netze von gekoppelten magnetischen Molekülen, z.B. eine Kupferdreieckskette:

J. Schnack, H. Nojiri, P. Kögerler, G. J. T. Cooper, L. Cronin, Phys. Rev. B 70, 174420 (2004)

# Magnetische Moleküle III

## {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>} – unser Liebling

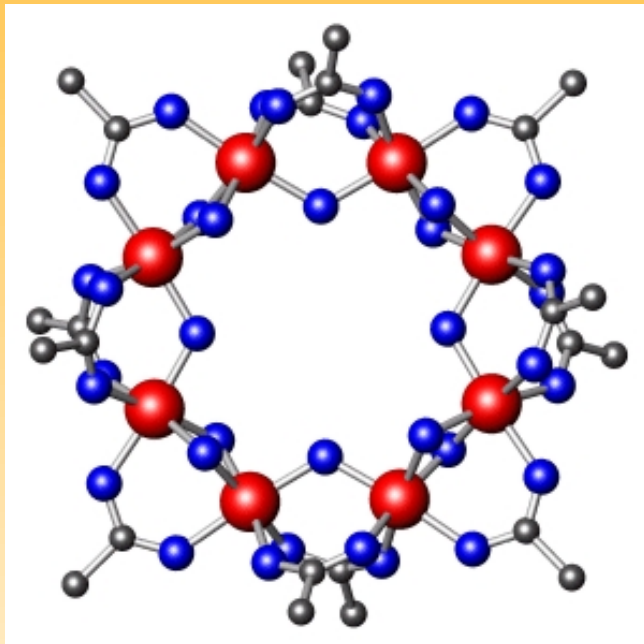


- Ein wahrhaft gigantisches Molekül;
- Struktur: Fe - gelb, Mo - blau, O - rot;
- Antiferromagnetische Wechselwirkung über O-Mo-O-Brücken (1).
- Klassischer Grundzustand von {Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>}: alle Spins in einer Ebene mit einem relativen Winkel von 120° zwischen Nachbarspins (2);
- Quantenmechanisch eine echte Herausforderung, also genau das richtige für unsere Dipomanden und Doktoranden.

(1) A. Müller *et al.*, Chem. Phys. Chem. **2**, 517 (2001) , (2) M. Axenovich and M. Luban, Phys. Rev. B **63**, 100407 (2001)

# Magnetische Moleküle IV

## Was ist hier so spannend?



Cr<sub>8</sub>

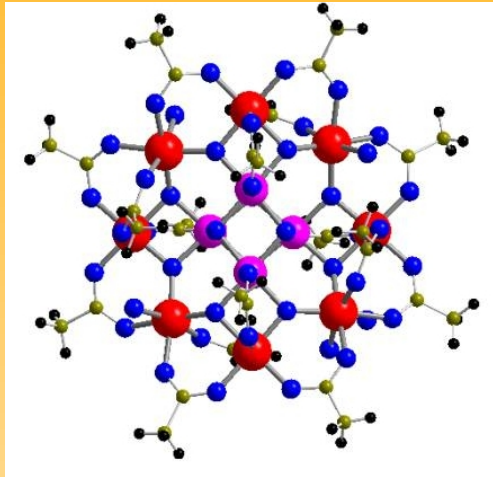
- Grundlegende physikalische Fragestellungen können untersucht werden.
- Übergang von wenigen Spins zu vielen Spins;
- Übergang von dominant quantenmechanischem Verhalten zu quasi klassischem Verhalten;
- Praktischer Aspekt: leicht herzustellen;
- Spekulative Anwendungen: magnetische Speichertechnik, Einsatz in biologischen Systemen, Lichtinduzierte Nanoschalter, Displays, Quantencomputer, ...

# Speicher I

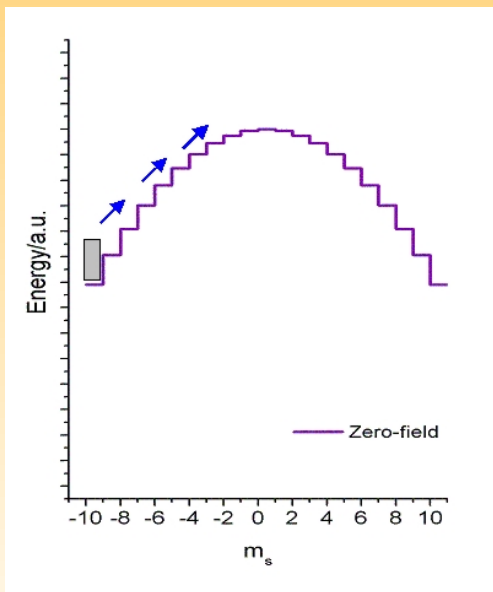


- 1898 führte der 29-jährige dänische Telefoningenieur Valdemar Poulsen die erste magnetische Aufnahme vor. Aufnahmemedium war Stahldraht.
  - In den 30ern folgten Magnetbänder, später Festplatten.
  - Heute passen mehrere Hundert GByte auf ein Quadratinch.
- 
- **Problem:** Information wird in magnetischen Körnern gespeichert, die kaum noch kleiner zu machen sind.
  - **Idee:** Magnetische Moleküle könnten als Bits verwendet werden. **Jedes Molekül ein Bit!** Theoretische Speicherdichte 40 Tbits pro Quadratinch.

# Speicher II



- Einzelmolekülmagnete (SMM): magnetische Moleküle mit großem gemeinsamen magnetischen Moment, d.h., das ganze Molekül verhält sich wie eine Kompassnadel;
- Beispiel  $S = 10$  bei  $Mn_{12}$ ;



- Magnetische Energie eines solchen Moleküls durch Anisotropiebarriere bestimmt:

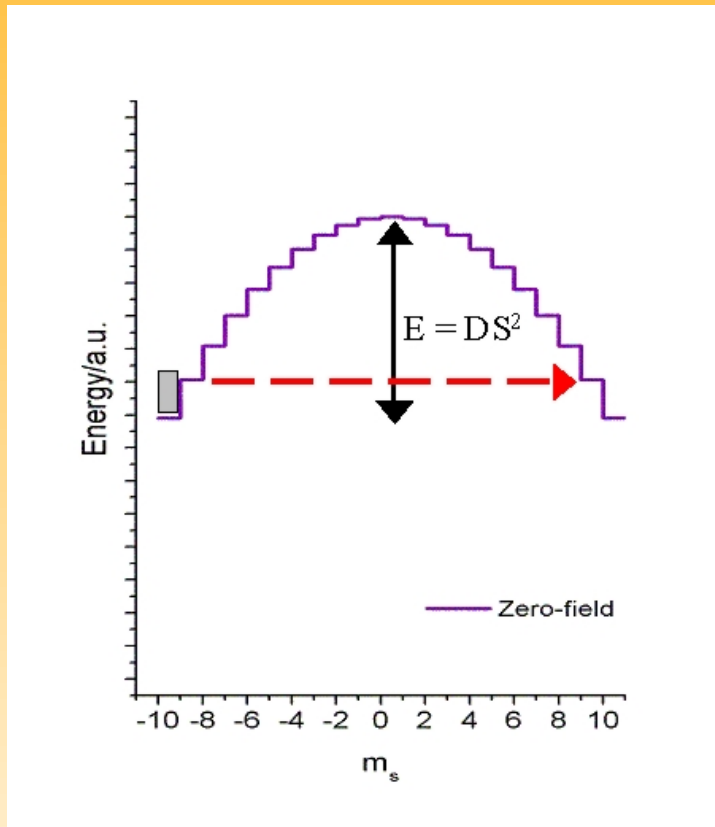
$$\tilde{H} = -D\tilde{S}_z^2 + \tilde{H}'$$

- Wenn unser Molekülkompass nach „links“ ausgerichtet ist, bleibt er dort, weil Energie nötig wäre, um in die entgegengesetzte Richtung umzuklappen.



## Speicher III

- Bisher war alles so schön klar, aber jetzt schlägt uns die Quantenmechanik – **der Tunneleffekt** – ein Schnippchen!
- Eine klassische Kompassnadel ohne ausreichend Energie kann die Anisotropiebarriere nicht überwinden.
- Eine quantenmechanische Kompassnadel kann nach einer gewissen Zeit auf einmal in die Gegenrichtung zeigen, auch wenn die Energie zur Überwindung der Anisotropiebarriere nicht zur Verfügung steht.
- **Information auf der Festplatte zerfällt mit der Zeit! Hier setzt die aktuelle Forschung an.**



[http://www.people.man.ac.uk/~mbdssrew/winpeny\\_intro3.html](http://www.people.man.ac.uk/~mbdssrew/winpeny_intro3.html)

# Der magnetokalorische Effekt Grundlagen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{T}{C} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T$$

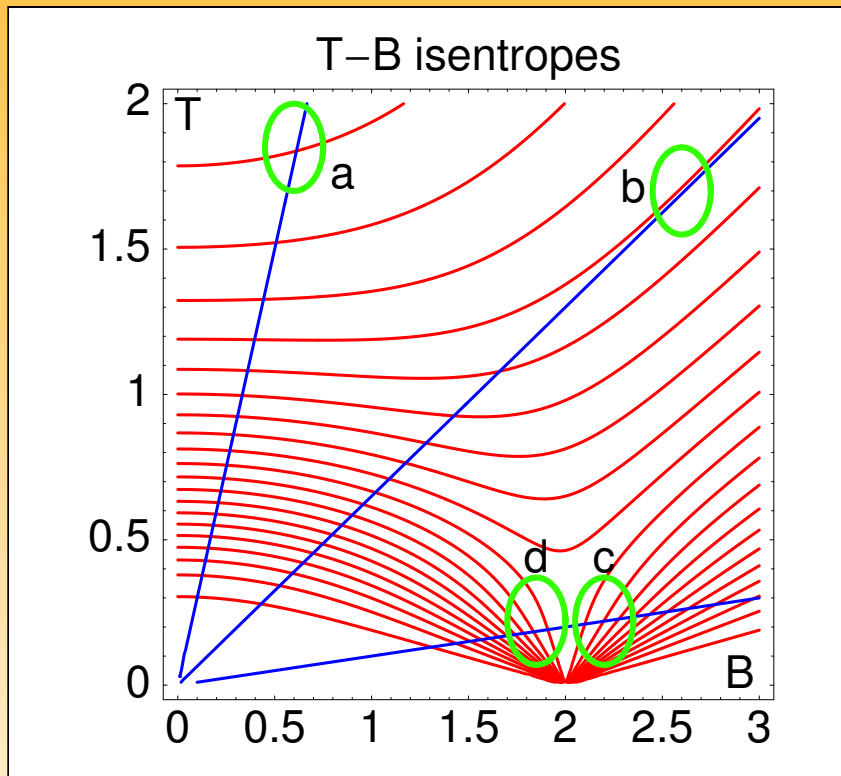
(adiabatische Temperaturänderung)

- Erwärmen oder Abkühlen einer magnetischen Substanz im veränderlichen Magnetfeld.  
1881 durch E. Warburg in reinem Eisen entdeckt.
- Typische Raten: 0.5 ... 2 K/T.
- Gigantischer magnetokalorischer Effekt: 3 ... 4 K/T bei  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ -Verbindungen ( $x \leq 0.5$ ).

- MKE besonders groß bei großen isothermen Entropieänderungen, z.B. bei Phasenübergängen (1-3).

- (1) V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001)  
 (2) Lijun Zhu, M. Garst, A. Rosch, and Qimiao Si, Phys. Rev. Lett. **91**, 066404 (2003)  
 (3) M.E. Zhitomirsky, A. Honecker, J. Stat. Mech.: Theor. Exp. **2004**, P07012 (2004)

# Der magnetokalorische Effekt Adiabatens eines $(s = 1/2)$ -Dimers



Magnetokalorischer Effekt:

(a) reduziert,

(b) gleich,

(c) erhöht,

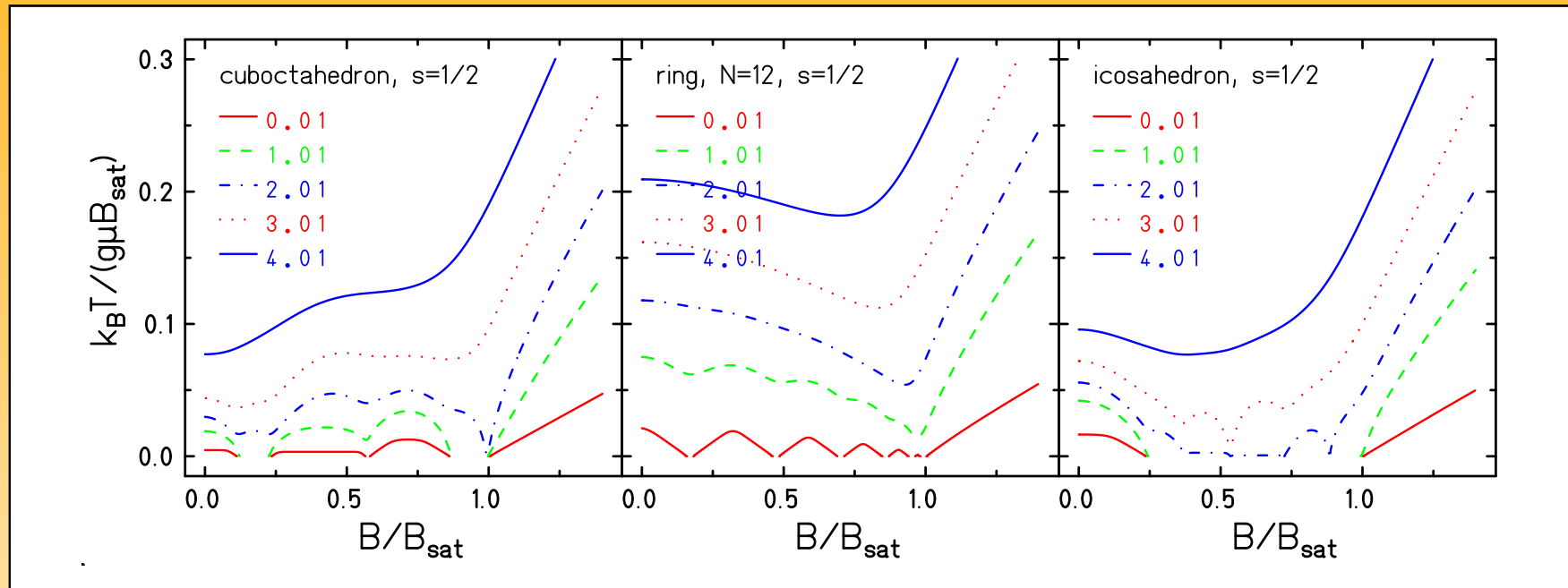
(d) entgegengesetzt

verglichen mit einem idealen Paramagnet.

Fall (d) tritt im Paramagnet nicht auf.

Blau: idealer Paramagnet, rot: AF  $(s = 1/2)$ -Dimer.

# Erhöhter magnetokalorischer Effekt



- Isentropen von af Kuboktaeder, Spinring ( $N = 12$ ), Ikosaeder (1).
- Kuboktaeder hat großen Magnetisierungssprung
- Kuboktaeder und Ikosaeder frustriert.
- Ikosaeder ungewöhnlich wegen hoher Entartung fast aller Energieniveaus.

(1) J. Schnack, R. Schmidt, J. Richter, Phys. Rev. B **76**, 054413 (2007)

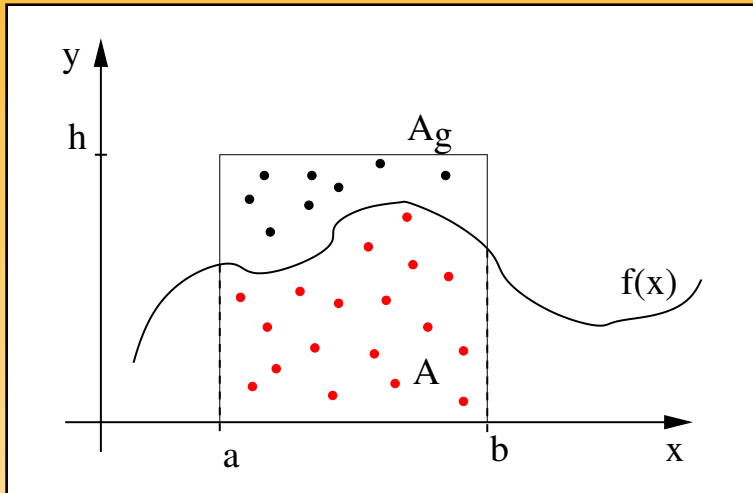
# Anwendungen des magnetokalorischen Effekts



- Bei Raumtemperatur für Alltagsanwendungen wie Kühlschränke;
- Bei sehr kleinen Temperaturen zum Erreichen noch tieferer Temperaturen, d.h. Vorkühlen mit einer anderen Methode, dann Weiterkühlen durch adiabatische Entmagnetisierung;
- Magnetische Kühlschränke: kostengünstiger, sparen 20 bis 30% Energie im Vergleich zu konventionellen Kühlschränken, umweltfreundlich, da ohne Treibhausgase [Karl A. Gschneidner, Jr., Ames Lab].

Jetzt kommen zwei Techniken,  
die wir Theoretiker gern  
verwenden.

# Wie integriert man, wenn's eigentlich nicht geht?

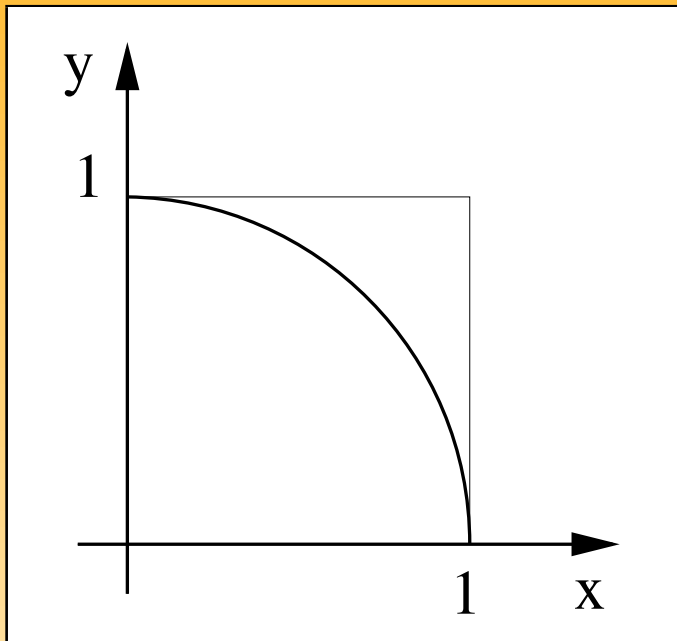


- Durch Auszählen (Archimedes) – zu langsam!
- Durch Auswürfeln (Monte Carlo) – prima!
- Würfel = Computerprogramm

Wir schreiben ein Computerprogramm, das zufällig  $N_g$  Punkte in das Rechteck der Fläche  $A_g$  wirft. Davon landen  $N$  in der Fläche, die wir berechnen wollen. Dann gilt

$$A \approx \frac{N}{N_g} A_g .$$

# Kann man $\pi$ auswürfeln?



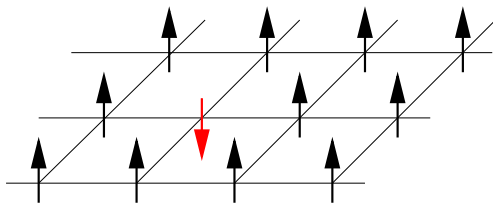
- Funktion  $y = \sqrt{1 - x^2}$  beschreibt Viertelkreis im 1. Quadranten.
- Fläche  $A = \pi r^2 / 4$  mit  $r = 1$ .
- Würfel zufällige Punkte in das Quadrat, das den Viertelkreis umschreibt.

Wieder sei  $N$  die Anzahl der Punkte, die in der gesuchten Fläche  $A$  landet. Die Gesamtzahl sei  $N_g$ . Die Fläche des Quadrats ist  $A_g = 1$ . Dann erhalten wir

$$\pi \approx 4 \frac{N}{N_g} .$$

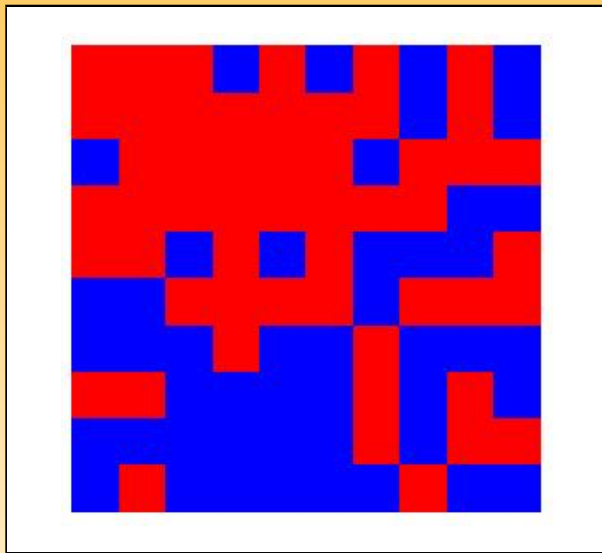


# Die Herren Ising und Metropolis I



- Einfaches Modell des Ferromagnetismus.
- In einem Magneten können die „Magnetnadeln“ nur nach oben oder nach unten zeigen.
- Die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn bevorzugt Gleichrichtung.
- Eindimensionales Modell: analytisch gelöst, kein Phasenübergang.
- Zweidimensionales Modell: analytisch gelöst, Phasenübergang.

## Die Herren Ising und Metropolis II



- Wie verhält sich der Ising-Ferromagnet als Funktion der Temperatur?
- Bei kleinen Temperaturen sollte er magnetisch sein, d.h., die Mehrheit der Magnetnadeln sollte in dieselbe Richtung schauen.
- Bei großen Temperaturen sollte er unmagnetisch sein, d.h., die Magnetnadeln zeigen statistisch gleichverteilt nach oben und unten.
- Übergang ist ein Phasenübergang bei einer bestimmten Temperatur  $T_c$ .
- Simulation mit Hilfe des Metropolis-Algorithmus (eine besonders clevere Monte-Carlo-Integration).

# Die Hardware eines Theoretikers

# Meine Hardware I

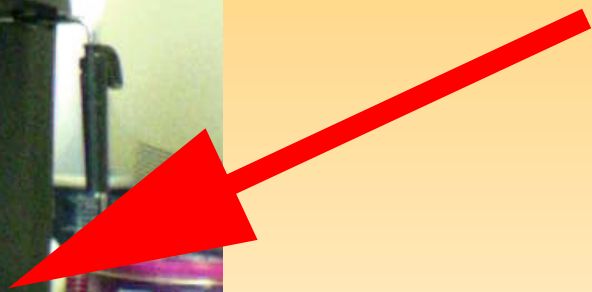


1.  
(braucht als Treibstoff ...)

# Meine Hardware II



2.



## Hardware III



- BULL NovaScale Server:

- **Schon bald:**  
8 ITANIUM TUKWILA (a 4 cores),  
256 GB RAM  
(eine unvorstellbare Rechenleistung)

- **Schon jetzt:**  
4 ITANIUM MONTECITO (a 2 cores),  
64 GB RAM  
(eigentlich auch schon unvorstellbar)

# Hardware IV

```

schnack@singlet:~/hpc
File Edit View Terminal Tabs Help
top - 15:50:00 up 35 min, 1 user, load average: 7.72, 7.82, 6.41
Tasks: 132 total, 9 running, 123 sleeping, 0 stopped, 0 zombie
Cpu0  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu1  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu2  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu3  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu4  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu5  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu6  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Cpu7  : 100.0% us,  0.0% sy,  0.0% ni,  0.0% id,  0.0% wa,  0.0% hi,  0.0% si
Mem: 66751936k total, 9873792k used, 56878144k free, 142656k buffers
Swap: 2047872k total, 0k used, 2047872k free, 359040k cached

  PID USER      PR  NI  VIRT  RES  SHR  S  %CPU  %MEM    TIME+  COMMAND
 5390 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   24:53.33 glanczoshm-dode
 5396 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   24:37.46 glanczoshm-dode
 5397 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   24:52.95 glanczoshm-dode
 5398 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   24:57.60 glanczoshm-dode
 5399 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   25:39.64 glanczoshm-dode
 5400 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   25:10.02 glanczoshm-dode
 5401 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   25:39.93 glanczoshm-dode
 5402 schnack   25   0 15.6g  8.5g 5952  R  99.9  13.4   25:09.29 glanczoshm-dode
     1 root      15   0  5184  2880 2048  S   0.0   0.0    0:14.44 init
     2 root      RT   0     0     0     0  S   0.0   0.0    0:00.00 migration/0
    
```

## Vielen Dank an meine Mitstreiter weltweit

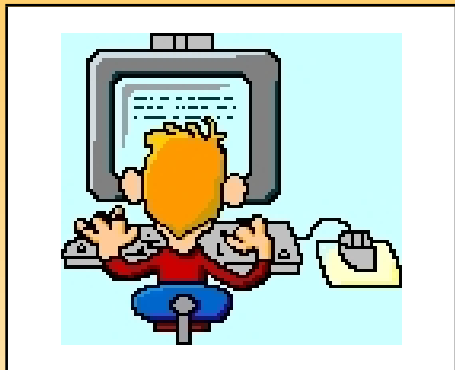
- T. Englisch, S. Leiding, A. Müller, Chr. Schröder (BI)
- K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, M. Allalen, M. Brüger, D. Mentrup, D. Müter, M. Exler, P. Hage, F. Hesmer, K. Jahns, F. Ouchni, R. Schnalle, P. Shchelokovskyy, S. Torbrügge & M. Neumann, K. Küpper, M. Prinz (UOS);
- M. Luban, D. Vaknin (Ames Lab, USA); P. Kögerler (RWTH, Jülich, Ames)  
 J. Musfeld (U. of Tennessee, USA); N. Dalal (Florida State, USA);  
 R.E.P. Winpenny (Man U, UK); L. Cronin (U. of Glasgow, UK);  
 H. Nojiri (Tohoku University, Japan); A. Postnikov (U. Metz)
- J. Richter, J. Schulenburg, R. Schmidt (U. Magdeburg);  
 S. Blügel (FZ Jülich); A. Honecker (U. Göttingen);  
 E. Rentschler (U. Mainz); U. Kortz (IUB); A. Tennant, B. Lake (HMI Berlin);  
 B. Büchner, V. Kataev, R. Klingeler (IFW Dresden)



Und Ihnen allen:  
Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit

(Sie haben's geschafft!)

# Nützliche Links



- <http://www.hfml.ru.nl/froglev.html>
- <http://www.tcd.ie/Physics/Schools/what/materials/magnetism>
- [http://www.phy.syr.edu/courses/ijmp\\_c/Ising.html](http://www.phy.syr.edu/courses/ijmp_c/Ising.html)
- <http://www.physik.tu-dresden.de/itp/members/kobe/isingphbl/>
- <http://bartok.ucsc.edu/peter/java/ising/ising.html>
- <http://obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/>
- <http://ti.fh-bielefeld.de/ti/vorlesung/swe/schroeder/index.htm>