

Rozprawa doktorska

Wybrane zagadnienia z fizyki magnetyków
molekularnych o różnej wymiarowości
opartych na metalach d-elektronowych

mgr inż. Dominik Czernia

Promotorzy: dr hab. Robert Pełka

dr hab. Robert Podgajny, prof. UJ

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Konieczny

Zakład Magnetyzmu Molekularnego



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Kraków, 2022

Serdeczne podziękowania kieruję do moich promotorów za merytoryczną opiekę w trakcie całego okresu studiów doktoranckich, poświęcony czas i gotowość do pomocy zarówno podczas prowadzonych badań, jak i opracowywania rozprawy doktorskiej, będącej zwieńczeniem naszej współpracy.

Dziękuję dr. hab. Robertowi Pelce za wprowadzenie do tajników fizyki teoretycznej w dziedzinie magnetyzmu molekularnego i cierpliwość w wyjaśnianiu wszelkich zagadnień, wobec których miałem wątpliwości.

Dziękuję dr. hab. Robertowi Podgajnemu, prof. UJ, za przekazanie materiałów i cennych wskazówek przy próbie syntezy związku molekularnego, podzielenie się wiedzą z zakresu nauk chemicznych oraz uwagi, które okazały się niezwykle istotne podczas przygotowania rozprawy doktorskiej.

Dziękuję dr. inż. Piotrowi Koniecznemu za wieloletnią współpracę, zaangażowanie i wsparcie przy realizacji wielu projektów badawczych, zarówno w aspekcie naukowym jak i administracyjnym, zarazem kreatywnością oraz tworzenie przyjacielskiej i pomocnej atmosfery.

Szczególne podziękowania kieruję do dr hab. Magdaleny Fitty, kierownika Zakładu Magnetyzmu Molekularnego, za sprawne zarządzanie zakładem, zachęcanie do wzajemnego wsparcia i rozwoju, troskę o przyszłość doktorantów oraz utrzymywanie motywującej do pracy atmosfery wewnątrz grupy naukowej.

Gorąco dziękuję doktorantom: Wojtkowi, Juliuszowi, Oli i Oliwii, z którymi miałem zaszczyt dzielić pokój, wymieniać doświadczenia oraz rozmawiać nie tylko na tematy naukowe.

Specjalne podziękowania pragnę złożyć mojej żonie, Aleksandrze, która nieustannie wspiera mnie w życiu osobistym i naukowym za jej wyrozumiałość, wiarę w męża i okazane poświęcenie. Dziękuję za branie na siebie ogromu obowiązków związanych z prowadzeniem domu i opieką nad naszym synem.

*Pracę dedykuję mojej Najdroższej żonie.
Bez Ciebie nie mogłaby ona powstać
w obecnej formie.*

Spis treści

Streszczenie	1
Abstract	2
Rozdział 1 Wstęp	3
1.1. Magnetyzm molekularny	3
1.2. Cel i struktura pracy	5
Rozdział 2 Wybrane zjawiska magnetyzmu molekularnego	7
2.1. Efekt magnetokaloryczny	7
2.2. Efekt fotomagnetyczny	13
Rozdział 3 Modelowanie właściwości magnetycznych	18
3.1. Ścisłe obliczenia kwantowe	19
3.1.1. Przedstawienie metody	19
3.1.2. Spin $S = 1/2$ w polu magnetycznym H	23
3.1.3. Dwa oddziałujące spiny $S = 1/2$ w polu magnetycznym H	24
3.1.4. Przypadek ogólny	25
3.2. Przybliżenie pola molekularnego (MFA)	26
3.2.1. Zarys przybliżenia pola molekularnego	26
3.2.2. Łańcuch AB_1B_2	29
3.2.3. Układ $A_{\nu A} B_{\nu B}$	32
3.2.4. Układ $A1_{\nu A1} A2_{\nu A2} B_{\nu B}$	34
3.2.5. Anizotropowa warstwa typu XY	37
3.3. Wariacyjna metoda klastrow w przybliżeniu par (CVMPA)	40
3.4. Klasyczny-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha	47
3.4.1. Hamiltonian	49
3.4.2. Funkcja rozdziału	50
3.4.3. Podatność magnetyczna w zerowym polu	61
3.4.4. Podsumowanie	92

Rozdział 4 Jednowymiarowy łańcuch molekularny FeCu₂.....	93
4.1. Struktura związku.....	94
4.2. Właściwości magnetyczne.....	96
4.2.1. Ścisłe obliczenia kwantowe.....	99
4.2.2. Przybliżenie pola molekularnego.....	101
4.2.3. Klasyczo-kwantowy model łańcucha.....	104
Rozdział 5 Chiralne fotomagnesy Cu₂Mo.....	108
5.1. Struktura związków.....	109
5.2. Właściwości magnetyczne.....	112
5.2.1. Pomiary i analiza właściwości przed naświetleniem.....	113
5.2.2. Pomiary i analiza właściwości po naświetleniu.....	123
5.2.3. Symulacja efektu fotomagnetycznego.....	139
Rozdział 6 Odwrotny efekt magnetokaloryczny w dwuwarstwie WCu-t.....	146
6.1. Struktura związku.....	147
6.2. Właściwości magnetyczne.....	148
6.2.1. Przybliżenie pola molekularnego.....	151
6.2.2. Wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par (CVMPA).....	156
Rozdział 7 Podsumowanie.....	166
Osiągnięcia doktoranta.....	170
Literatura.....	175

Streszczenie

Multifunkcjonalne magnetyki molekularne to klasa materiałów metalo-organicznych o unikalnych właściwościach fizycznych, które mogą potencjalnie przyczynić się do rozwoju nowoczesnej technologii. W szczególności prowadzone są badania w kierunku spintroniki, chłodzenia magnetycznego albo bistabilnych przełączników magnetycznych reagujących na zewnętrzne bodźce takie jak światło, ciśnienie albo wilgoć. Aktualne prace skupiają się na aspekcie eksperymentalnym, umożliwiającym wyznaczenie istotnych parametrów związków molekularnych, oraz teoretycznym, pozwalającym zrozumieć korelacje magneto-strukturalne i zastosować je podczas projektowania kolejnych związków, które mają charakteryzować się pożądanymi właściwościami.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest przedstawienie wybranych teoretycznych metod badań właściwości magnetycznych magnetyków molekularnych bazujących na metalach d-elektronowych oraz ich praktyczne zastosowanie do opisu trzech niskowymiarowych typów związków molekularnych. Pierwsze dwa wybrane modele, metoda ścisłych obliczeń kwantowych oraz przybliżenie pola molekularnego (MFA), opisane są w sposób ogólny umożliwiający wykorzystanie ich dla dowolnego innego układu magnetycznego. W szczególowy sposób uwzględniono również przykłady wykorzystania tych metod dla konkretnych układów. Dwa kolejne modele to wariacyjna metoda klastrow w przybliżeniu par (CVMPA) oraz klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha, które w niniejszej pracy rozpatrywano, odpowiednio, dla dwuwymiarowego układu spinów $S = 1/2$ z anizotropią typu XY oraz jednowymiarowego łańcucha, w którym jony o wysokim spinie ułożone są naprzemiennie z układem dwóch jonów o spinie $S = 1/2$.

W części pracy dotyczącej badań rzeczywistych magnetyków molekularnych opisano zależność podatności magnetycznej łańcucha molekularnego składającego się z jonów Fe(III) oraz Cu(II) za pomocą trzech różnych modeli. Następnie zasymulowano efekt fotomagnetycznych trzech związków molekularnych pochodzących z jednej rodziny, w tym dwóch enancjomerów, bazujących na jonach Mo(IV) oraz Cu(II). Wykorzystano w tym celu dwa modele zakładające niską i wysoką efektywność naświetlania próbek światłem. W części ostatej, porównując wyniki z modeli MFA oraz CVMPA, wytłumaczono źródło pochodzenia odwrotnego efektu magnetokalorycznego w monokryształach, w strukturze którego obserwuje się quasi-dwuwymiarowe warstwy spinów $S = 1/2$ pochodzące od jonów W(V) oraz Cu(II).

Abstract

Multifunctional molecular magnets form a class of metal-organic materials with unique physical properties that can potentially contribute to the development of modern technology. In particular, recent studies focus on progress in spintronics, magnetic cooling, or bistable magnetic switches that respond to external stimuli such as light, pressure, or humidity. Current research efforts involve both experimental and theoretical aspects of molecular magnetism with the aim of determining crucial parameters of molecular compounds and understanding magneto-structural correlations to be used in designing new systems with desired specific properties.

The main objective of this dissertation is to present the selected theoretical methods of study of the magnetic properties of d-electron molecular magnets and show their practical applications in characterisation of three low-dimensional types of molecular compounds. The first two selected models, exact diagonalization of Hamiltonian and the molecular field approximation (MFA), are generally described allowing their use in other magnetic systems. Detailed examples of using these methods for specific cases are also included. Two further models are the variational cluster method in pair approximation (CVMPA) and the classical-quantum one-dimensional chain model, which in this work are considered, respectively, for a two-dimensional system of $S = 1/2$ spins with XY-type anisotropy and a one-dimensional chain in which high spin ions are arranged alternately with a system of two $S = 1/2$ spin ions.

In the part of the dissertation dedicated to studying actual molecular magnets, the dependence of the magnetic susceptibility of a molecular chain consisting of Fe(III) and Cu(II) ions was described using three different approaches. Then, the photomagnetic effect was simulated for three molecular compounds from the same family, including two enantiomers, based on Mo(IV) and Cu(II) ions. Two models were considered: assuming low and high light irradiation efficiency. Finally, the origin of the inverse magnetocaloric effect in a single-crystal, whose structure consists of quasi-two-dimensional layers of $S = 1/2$ spins from W(V) and Cu(II) ions, is explained by comparing the results from the MFA and CVMPA models.

Rozdział 1

Wstęp

1.1. Magnetyzm molekularny

Jedna z definicji magnetyzmu molekularnego mówi, że jest to dziedzina nauki zajmująca się właściwościami magnetycznymi materiałów, których struktura składa się z odrębnych molekuł lub jest oparta na molekułach [1]. Taka definicja pozwala wyraźnie odróżnić magnetyki molekularne od tradycyjnych nieorganicznych magnetyków o budowie atomowej takich jak magnetyt lub stopy metali ziem rzadkich, np. magnesy neodymowe. Choć magnetyzm molekularny i tradycyjny wykazują podobne makroskopowe właściwości magnetyczne, mikroskopowe źródło pochodzenia magnetyzmu może być zupełnie inne. Przykładem jest remanencja magnetyczna, która jest obserwowana w obu typach materiałów w odpowiednio niskich temperaturach. W przypadku tradycyjnych materiałów magnetycznych remanencja wynika z silnych oddziaływań wewnątrz oraz pomiędzy domenami magnetycznymi, natomiast w przypadku niektórych magnetyków molekularnych, znanych jako *Single-Molecule Magnets* (SMM), może ona być wyjaśniona za pomocą struktury elektronowej indywidualnych molekuł [2,3]. Różnica w mikroskopowym pochodzeniu magnetyzmu pomiędzy tymi dwoma typami materiałów magnetycznych pozwala obserwować unikalne cechy, którymi charakteryzują się związki molekularne, a których nie posiadają konwencjonalne materiały magnetyczne.

Magnetyki molekularne są to koordynacyjne związki, w których można wyróżnić co najmniej jeden centralny jon posiadający zlokalizowany moment magnetyczny, który otoczony jest przez zestawy cząsteczek pełniących rolę ligandów mostkowych (łączących jony centralne) lub końcowych (blokujących lub dekoracyjnych). Istnieją również materiały klasyfikowane jako magnetyki molekularne, które nie posiadają cząsteczek organicznych, np. analogi błękitu pruskiego [4,5]. Ligandy mogą pośredniczyć w oddziaływaniu nadwymiernym pomiędzy jonami magnetycznymi lub posiadać własny niesparowany elektron,

jak na przykład tetracyanoetylen (TCNE) ze zdelokalizowanym niesparowanym elektronem na orbitalu p [6–10]. Metalo-organiczna struktura koordynacyjna związków molekularnych czyni je materiałami o niskiej gęstości składającymi się głównie z lekkich pierwiastków takich jak węgiel, tlen lub azot.

Wśród magnetyków molekularnych, oprócz poszukiwań twardych materiałów magnetycznych z wysoką temperaturą krytyczną [11], intensywnie badane są również między innymi układy wykazujące [12]:

- Powolne relaksacje magnetyczne [2,13], które są w szczególności istotne dla rozwoju spintroniki oraz komputerów kwantowych [14–16] (zjawisko to występuje przede wszystkim w związkach typu SMM).
- Efekt magnetokaloryczny [17–19], głównie pod względem możliwości zastosowania materiałów molekularnych w chłodzeniu magnetycznym.
- Przejście spinowe (ang. *spin crossover*) pomiędzy stanami nisko- i wysokospinowymi pod wpływem temperatury, ciśnienia, pola elektrycznego, światła lub innych czynników [20,21], dzięki którym magnetyki molekularne zachowują się jak bistabilne przełączniki magnetyczne [22,23] (magnetyzm pojawia się, zanika lub jest modyfikowany pod wpływem działania zewnętrznych bodźców).
- Magnetyczne gąbki [24–26], czyli mikroporowate związki molekularne adaptujące swoją strukturę (a przez korelacje magneto-strukturalne zmieniające właściwości magnetyczne) by móc pomieścić większą lub mniejszą ilość cząsteczek rozpuszczalnika, na przykład wody.
- Cienkie warstwy magnetyków molekularnych [27–30], molekularne multiferroiki [31,32] oraz związki luminescencyjne [33,34].

Niektóre z powyżej wymienionych punktów są często jednocześnie obecne w magnetykach molekularnych, przez co materiały te nazywa się multifunkcjonalnymi [34,35]. W szczególności wiele interesujących efektów obserwuje się dla niskowymiarowych związków molekularnych, tj. związków, których struktura krystaliczna składa się z zero-wymiarowych klastrów [36] (wspomniane wcześniej SMM), jednowymiarowych łańcuchów [37] (ang. *Single-Chain Magnets*) lub dwuwymiarowych warstw [16]. Rozwój magnetyzmu molekularnego jest możliwy dzięki syntetycznym metodom chemii koordynacyjnej, w której odpowiedni dobór ligandów jest kluczem do otrzymania materiałów o pożądanym własnościach fizycznych, oraz wnikliwym pomiarom oraz modelom fizycznym, które tworzą podstawę do zrozumienia korelacji magneto-strukturalnych w związkach molekularnych [1].

1.2. Cel i struktura pracy

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest przedstawienie wybranych teoretycznych metod opisu właściwości magnetycznych jedno- i dwuwymiarowych magnetyków molekularnych zawierających metale d-elektronowe oraz zastosowanie ich do charakteryzacji rzeczywistych związków molekularnych. Wykorzystywane modele pozwalają opisać wielkości fizyczne mierzalne w eksperymencie, w tym podatność magnetyczną w funkcji temperatury, izotermiczną magnetyzację, efekt magnetokaloryczny oraz zjawisko fotomagnetyzmu. Do głównych celów pracy należały:

- 1) Określenie rodzaju i wielkości oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi (odzwierciedlanymi przez całki wymiany) na podstawie porównania wyników analizy teoretycznej z wynikiem eksperymentalnym.
- 2) Określenie wpływu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego na właściwości magnetyczne i jej efektywności.
- 3) Wytlumaczenie źródła pochodzenia odwrotnego efektu magnetokalorycznego w wybranym układzie.

Synteza badanych związków molekularnych oraz pomiary eksperymentalne zostały przeprowadzone przez zespoły badawcze, z którymi współpracował doktorant. Wykaz wykonanych prac wraz z określeniem wkładu poszczególnych grup osób znajduje się w odpowiednich rozdziałach niniejszej rozprawy doktorskiej dotyczących badań eksperymentalnych. Doktorant uczestniczył w opracowaniu teoretycznych modeli oraz zastosowaniu ich do analizy danych pomiarowych.

W pracy wykorzystano, między innymi, metodę ścisłych obliczeń kwantowych dla układu o skończonym rozmiarze, przybliżenie pola molekularnego (MFA), klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha, oraz wariacyjną metodę klastrów w przybliżeniu par (CVMPA). Analizowane magnetyki molekularne zawierają jony metali przejściowych posiadających niesparowane elektrony na podpowłokach elektronowych 3d (Fe, Co, Cu), 4d (Mo) oraz 5d (W), dla których orbitalny moment magnetyczny jest w dużej mierze wygaszony, tj. liczba kwantowa $L = 0$, wskutek działania silnego pola krystalicznego dominującego nad sprzężeniem spin-orbita [38]. Konsekwentnie w niniejszej pracy analizowano jedynie wkład spinowego momentu magnetycznego (w skrócie nazywany spinem), a możliwe odstępstwa dla niecałkowicie wygaszonych stanów, tj. $L > 0$, uwzględniono w wartości spinowego czynnika żyromagnetycznego g odbiegającego od wartości 2 dla

elektronu. Do ilościowego opisu wielkości fizycznych wykorzystano układ jednostek CGS (wariant emu - ang. *electromagnetic unit*), popularnie wykorzystywany w literaturze dotyczącej magnetyzmu molekularnego, z wyjątkiem wyrażania wielkości całek wymiany J , dla których zastosowano jednostkę temperatury T w skali bezwzględnej (kelwiny) poprzez podzielenie energii wyrażonej w dżulach przez stałą Boltzmanna k_B korzystając z faktu, że iloczyn $k_B T$ wyraża energię termiczną na jeden stopień swobody układu.

Pracę podzielono na siedem rozdziałów, z których pierwszy obejmuje powyższe wprowadzenie. Drugi rozdział opisuje dwa zjawiska magnetyczne obserwowane w badanych magnetykach molekularnych: efekt magnetokaloryczny i efekt fotomagnetyczny, oraz wprowadza najistotniejsze wzory wykorzystywane w niniejszej pracy do ilościowego opisu obu zjawisk. Następny, trzeci rozdział stanowi wprowadzenie do modeli teoretycznych, które posłużyły do osiągnięcia obranych celów pracy. Uwzględniono w nim przykłady wykorzystania modeli dla wybranych układów magnetycznych oraz opisano ogólny schemat postępowania dla przypadku innych układów.

W trzech kolejnych rozdziałach (4-6) przedstawiono zbadane eksperymentalnie magnetyki molekularne, w tym ich strukturę oraz pomiary właściwości magnetycznych, a następnie wykorzystano metody z trzeciego rozdziału do głębszej analizy własności badanych związków. Kolejno opisano: jednowymiarowy łańcuch składający się z jonów żelaza(III) oraz miedzi(II), trzy światłoczułe magnetyki molekularne z jednej rodziny związków bazujących na jonach molibdenu(IV) oraz miedzi(II), w tym dwa związki chiralne i jeden racemiczny, oraz dwuwymiarową warstwę złożoną z jonów wolframu(V) oraz miedzi(II). Całość pracy podsumowano w ostatnim, siódmym rozdziale. Dodatkowo po podsumowaniu zawarto zestawienie osiągnięć naukowych i popularyzatorskich doktoranta w celu ukazania szerszego oglądu sylwetki naukowej autora niniejszej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 2

Wybrane zjawiska magnetyzmu molekularnego

Wśród magnetyków molekularnych występuje wiele interesujących zjawisk fizycznych (część z nich została wymieniona we wstępie), których pełny opis nie leży w zakresie niniejszej pracy. Poniżej przedstawiono jedynie dwa efekty: magnetokaloryczny oraz fotomagnetyczny, które zaobserwowano i analizowano w badanych magnetykach molekularnych (odpowiednio rozdziały 5 i 6). Opis skupia się na zwięzłym wyjaśnieniu na czym polegają powyższe zjawiska oraz wprowadzeniu najważniejszych wzorów wykorzystywanych do ilościowej interpretacji otrzymanych wyników pomiarowych. Warto nadmienić, że efekt magnetokaloryczny wykazują również konwencjonalne materiały magnetyczne, gdzie najbardziej znanym referencyjnym materiałem jest granat gadolinowo-galowy $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), za pomocą którego można otrzymywać temperatury bliskie 1 K [39,40].

2.1. Efekt magnetokaloryczny

Istnienie efektu magnetokalorycznego wynika z czysto termodynamicznych rozważań, a w szczególności jednej z relacji Maxwella, która zostanie wyprowadzona poniżej. Załóżmy, że x , y , z oznaczają zmienne termodynamiczne, z których z jest zmienną zależną, tj. $z = z(x, y)$. Zgodnie z definicją różniczki zupełnej otrzymujemy poniższe wyrażenie

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (2.1),$$

które jest prawdziwe pod warunkiem, że mieszane pochodne cząstkowe drugiego rzędu są sobie równe (twierdzenie Schwarzera):

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right)_y \quad (2.2).$$

Wprowadźmy nowe zmienne $P = (\partial z / \partial x)_y$ oraz $Q = (\partial z / \partial y)_x$, które pozwalają przekształcić równania (2.1, 2.2) do następującej postaci

$$\begin{aligned} dz &= Pdx + Qdy \\ \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x &= \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \end{aligned} \quad (2.3),$$

która jest pomocna przy wyprowadzaniu relacji termodynamicznej pozwalającej opisać efekt magnetokaloryczny. W tym celu wykorzystajmy pierwszą zasadę termodynamiki mówiącą, że zmiana energii wewnętrznej dU układu jest równa energii przekazanej do układu jako ciepło δQ pomniejszone o pracę wykonaną przez układ δW :

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.4).$$

Niewielka zmiana entropii dla odwracalnych procesów wywołana przepływem ciepła jest określona przez wzór $dS = \delta Q / T$, natomiast w przypadku układów magnetycznych praca wymagana do zmiany namagnesowania materiału o wielkość dM jest równa $\delta W = -HdM$ [41], czyli

$$dU = TdS + HdM \quad (2.5).$$

Wprowadźmy funkcję stanu, energię swobodną Gibbsa G , zdefiniowaną przez poniższy wzór

$$G = U - HM - TS \quad (2.6),$$

której różniczka zupełna po wykorzystaniu (2.4) wynosi

$$\begin{aligned} dG &= dU - MdH - HdM - SdT - TdS \\ &= TdS + HdM - MdH - HdM - SdT - TdS \\ &= -MdH - SdT \end{aligned} \quad (2.7).$$

Korzystając z wyprowadzonej wcześniej zależności (2.3) otrzymujemy następującą relację Maxwella

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (2.8).$$

Ponieważ stan równowagi termodynamicznej można na ogół opisać za pomocą trzech zmiennych, w tym jedną zależną od dwóch pozostałych [41], wyrażmy entropię jako funkcję wartości pola magnetycznego oraz temperatury. Wtedy jej różniczka zupełna wynosi

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (2.9),$$

co po podstawieniu (2.8) daje

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.10),$$

gdzie wprowadzono ciepło właściwe w stałym polu magnetycznym C_H zdefiniowane jako

$$C_H \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \quad (2.11).$$

Dla procesu izotermicznego namagnesowania wartość $dT = 0$, co pozwala obliczyć zmianę entropii (2.10) za pomocą poniższej całki

$$\Delta S(\Delta H = H_f - H_i) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.12),$$

gdzie ΔH to zmiana wartości pola magnetycznego od H_i do H_f . Z drugiej strony, dla procesu adiabatycznego wartość $dS = 0$, pozwalając zapisać (2.10) w postaci równania różniczkowego

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2.13).$$

Ze względu na jawną zależność prawej strony powyższego równania od temperatury nie można przedstawić go bezpośrednio w postaci całkowitej tak jak izotermiczną zmianę entropii (2.12). Zamiast tego, prawidłowym podejściem jest numeryczne rozwiązanie równania różniczkowego (2.13), dla różnych warunków początkowych $T(H_i \neq 0) = T_i$, otrzymując zbiór krzywych $T(H)$ [42], z których z kolei można określić adiabatyczną zmianę temperatury ΔT przy zmianie wartości pola magnetycznego.

W większości materiałów magnetycznych namagnesowanie maleje wraz ze wzrostem temperatury, tj. $(\partial M/\partial T)_H < 0$, co oznacza, że wzrost wartości pola magnetycznego od H_i do H_f prowadzi do ogrzania materiału, i odwrotnie, zmniejszenie jego wartości ochładza materiał. Zjawisko to nosi nazwę efektu magnetokalorycznego. Izotermiczna zmiana entropii (2.12) jest szczególnie wysoka w przejściu fazowym typu ferromagnetyk – paramagnetyk, dla którego

obserwuje się znaczący spadek magnetyzacji po przekroczeniu temperatury krytycznej. Równania (2.12, 2.13) są nieprawdziwe w przypadku przejść fazowych pierwszego rzędu, ponieważ $(\partial M/\partial T)_H \rightarrow \infty$ [43].

Obie wyprowadzone zależności (2.12, 2.13) pozwalają w pośredni sposób określić efektywność efektu magnetokalorycznego podczas eksperymentu, ale procedura wyznaczania ΔS oraz ΔT wiąże się z błędami w numerycznymi. Taki pomiar efektu magnetokalorycznego może być przeprowadzony na przykład za pomocą magnetometrii albo kalorymetrii w obecności pola magnetycznego. Metody bezpośredniego określania efektu magnetokalorycznego oferują większą precyzję wyznaczania wartości ΔS oraz ΔT , szczególnie w rejonie niskich temperatur, natomiast wymagają one przygotowania specjalnego układu pomiarowego [43], który pozwala na osiągnięcie warunków jak najbardziej zbliżonych do izotermicznych i adiabatycznych.

Jedna z definicji entropii mówi, że jest ona proporcjonalna do logarytmu z liczby sposobów Ω na jakie makroskopowy układ może być zrealizowany przez stany mikroskopowe, tj. $S = k_B \ln(\Omega)$, gdzie k_B to stała Boltzmanna. W przypadku momentu magnetycznego o spinie s liczba możliwych stanów magnetycznych wynosi $2s + 1$, więc entropia związana z magnetycznymi stopniami swobody S_m wyrażona na mol substancji dla $T = \infty$ (dla takich temperatur wszystkie stany są równie prawdopodobne) wynosi [44]

$$S_m = R \ln(2s + 1) \quad (2.14),$$

gdzie $R = k_B N_A$ jest stałą gazową, N_A - stała Avogadra. W przypadku związków zawierających n spinów na mol, w których oddziaływanie pomiędzy spinami jest bardzo słabe, wzór (2.14) można przepisać następująco [45]

$$S_m = nR \ln(2s + 1) \quad (2.15),$$

więc każdy spin ma liniowy wkład w zmianę entropii. Natomiast w przypadku niskich temperatur, jeśli pomiędzy spinami istnieje ferromagnetyczne oddziaływanie, to entropia wynosi

$$S_m = R \ln(2ns + 1) \quad (2.16),$$

gdzie ns oznacza całkowity spin sprzężonych ferromagnetycznie momentów magnetycznych. Silne antyferromagnetyczne oddziaływanie prowadzi do zredukowania całkowitego spinu ns , a tym samym zmniejszenia entropii. Dla $n > 1$ entropia jest większa dla przypadku paramagnetycznego (2.15), co jest związane z większą liczbą stopni swobody fazy

paramagnetycznej w porównaniu z fazą uporządkowaną (2.16) tego samego układu. Natomiast przy przejściu z fazy paramagnetycznej do ferromagnetycznej następuje nagła zmiana wartości entropii.

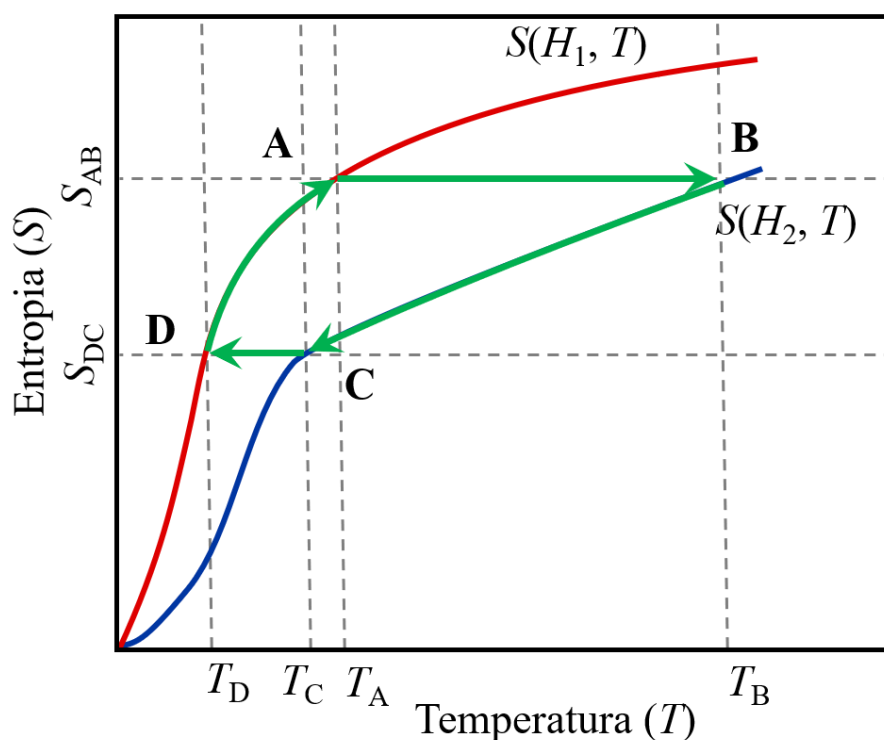
Wartość efektu magnetokalorycznego dla paramagnetyków jest największa w najniższych temperaturach, a dla uporządkowanych magnetyków uzyskuje ona maksimum w temperaturach bliskich temperaturze krytycznej [42]. Dodatkowo w przypadku układów anizotropowych polaryzacja spinów jest mniej czuła na zmiany pola magnetycznego co oznacza, że aby uzyskać tą samą zmianę entropii, którą otrzymano by dla układów izotropowych, należy wykorzystać wyższe pola magnetyczne [43]. Autorzy [45] określili cztery cechy związków, które pozwalają na uzyskanie największych zmian entropii związanych z efektem magnetokalorycznym. Związki te powinny posiadać:

- duży spin,
- zaniedbywalną anizotropię magnetyczną,
- ferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy spinami,
- dużą gęstość magnetyczną, tj. ilość spinów na mol substancji.

Efekt magnetokaloryczny jest obecnie badany głównie pod kątem możliwości zastosowania materiałów magnetycznych w osiągnięciu temperatur bliskich zera bezwzględnego lub jako alternatywa dla standardowych nieekologicznych metod chłodzenia [46–51]. W dostępnej literaturze pojawiły się przykłady prac [52–55], w których wykorzystuje się silnie anizotropowe monokryształy magnetyków molekularnych wbrew drugiej wymienionej powyżej cesze idealnego chłodziwa, co pozwalało na obserwowanie tzw. rotacyjnego efektu magnetokalorycznego (RMCE). W zjawisku tym zmianę entropii otrzymuje się poprzez obrót monokryształu w polu magnetycznym pomiędzy kierunkiem łatwego i trudnego namagnesowania. Ten sam efekt obserwuje się również w monokryształach [56,57] oraz polikryształach [58] związków niebędących magnetykami molekularnymi.

Przykładowy cykl termodynamiczny pozwalający wykorzystać efekt magnetokaloryczny do chłodzenia magnetycznego przedstawiono schematycznie na rys. 2.1 w formie diagramu S - T . Jest to zamknięty cykl Ericsonna dla hipotetycznego układu wykazującego efekt magnetokaloryczny przy zmianie pola magnetycznego. Krzywe na rys. 2.1, czerwona i niebieska, pokazują zależność entropii od temperatury dla układu znajdującego się w polach magnetycznych H_2 oraz H_1 , takich, że $H_2 > H_1$. Cykl Ericsonna może być jednym ze sposobów na wykorzystanie efektu magnetokalorycznego w celu chłodzenia i przebiega następująco [59]:

1. **Adiabatyczne ogrzewanie (A→B).** Układ magnetyczny znajduje się w temperaturze T_A oraz polu magnetycznym H_1 . Następuje nagłe zwiększenie wartości pola magnetycznego do H_2 i zachodzi przemiana adiabatyczna, która powoduje zwiększenie temperatury z T_A do T_B .
2. **Izomagnetyczne oddanie ciepła do ciepłego rezerwuaru (B→C).** Ciepło z układu magnetycznego zostaje przekazane do ciepłego rezerwuaru, który wymienia ciepło z otoczeniem konsekwentnie zmniejszając temperaturę układu z T_B do T_C , a wartość entropii z S_{AB} do S_{DC} .
3. **Adiabatyczne ochładzanie (C→D).** Następuje nagłe zmniejszenie wartości pola magnetycznego do H_1 i zachodzi przemiana adiabatyczna, która powoduje zmniejszenie temperatury z T_C do T_D .
4. **Izomagnetyczne pobranie ciepła z zimnego rezerwuaru (D→A).** Ciepło z zimnego rezerwuaru zostaje przekazane do układu magnetycznego zwiększając temperaturę układu z T_D do T_A , a wartość entropii z S_{DC} do S_{AB} .



Rys. 2.1. Cykl Ericssona (ABCD) dla układu chłodzącego wykorzystującego efekt magnetokaloryczny przy zmianie wartości pola magnetycznego pomiędzy wartościami H_1 oraz H_2 ($H_2 > H_1$).

Wielokrotne powtarzanie powyższych czterech procesów, w tym dwóch bazujących na efekcie magnetokalorycznym, prowadzi do przekazywania ciepła z rezerwuaru zimnego do ciepłego,

dzięki czemu teoretycznie najmniejsza temperatura osiągalna dla rezerwuaru zimnego wynosi T_D . Termodynamiczne cykle chłodzące opierające się na efekcie magnetokalorycznym znajdują zastosowanie w chłodzeniu układów do temperatur bliskich zera bezwzględnego (rzędu kilku mK) co nie jest możliwe z wykorzystaniem cieczy kriogenicznych takich jak ciekły hel, dla którego temperatura wrzenia wynosi około 4.2 K. Pojawiają się również komercyjne modele chłodziarek magnetycznych stanowiących ekologiczną alternatywę dla obecnie stosowanych chłodziarek sprężarkowych [60] pracujących w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej.

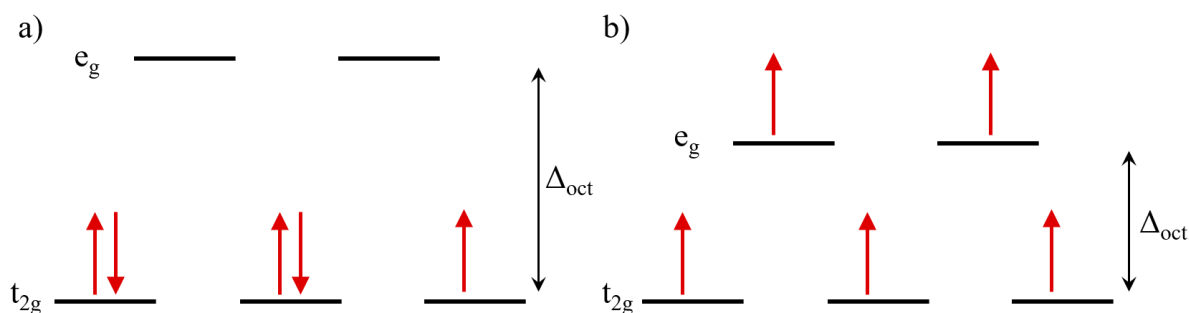
2.2. Efekt fotomagnetyczny

Fotomagnetyzm albo efekt fotomagnetyczny to zjawisko zmiany właściwości magnetycznych materiału pod wpływem światła. Głównym warunkiem jego występowania jest możliwość zmiany konfiguracji elektronowej jonów metalicznych spowodowana przejściem spinowym (ang. *spin crossover*, SCO) lub przeniesieniem ładunku pomiędzy jonami metali (ang. *metal-to-metal charge transfer*, MMCT) [12].

Zjawisko SCO pojawia się w jonach metali przejściowych o konfiguracji elektronowej d^n dla $n = 4 - 7$ w geometrii oktaedrycznej O_h (oraz d^8 , jeśli symetria jest mniejsza niż O_h) [61], w której zgodnie z teorią pola krystalicznego, orbital d zostaje rozszczepiony na dwa poziomy o różnicy energii Δ_{oct} : orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (orbitale t_{2g}) o niższej energii oraz orbitale d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (orbitale e_g) o wyższej energii (rys. 2.2). W przypadku kompleksów tetraedrycznych T_d , orbital d jest również rozszczepiony na dwa poziomy, e oraz t_2 , ale w przeciwieństwie do O_h , orbitale e mają niższą energię, a orbitale t_2 wyższą. Geometrie oktaedryczna oraz tetraedryczna są najczęściej spotykanymi geometriami w przypadku magnetyków molekularnych.

Jeśli różnica energii Δ_{oct} jest odpowiednio duża, to elektrony będą najpierw wypełniać poziom t_{2g} o niższej energii, a dopiero później poziom e_g o wyższej energii. Powstaje wtedy stan niskospinowy, a reguły Hunda nie są spełnione, ponieważ w tym przypadku oddziaływanie spin-orbita nie jest najsilniejszym oddziaływaniem po oddziaływaniu kulombowskim [38]. W rzeczywistości dla jonów d-elektronowych pole krystaliczne jest na ogół silniejsze od oddziaływania spin-orbita. Z kolei, jeśli różnica energii Δ_{oct} jest mała, to reguły Hunda są spełnione i poziomy t_{2g} oraz e_g są równomiernie wypełniane w kierunku maksymalizacji spinu. Na rysunku 2.2. przedstawiono schematycznie rozszczepienie orbitali d w geometrii O_h dla

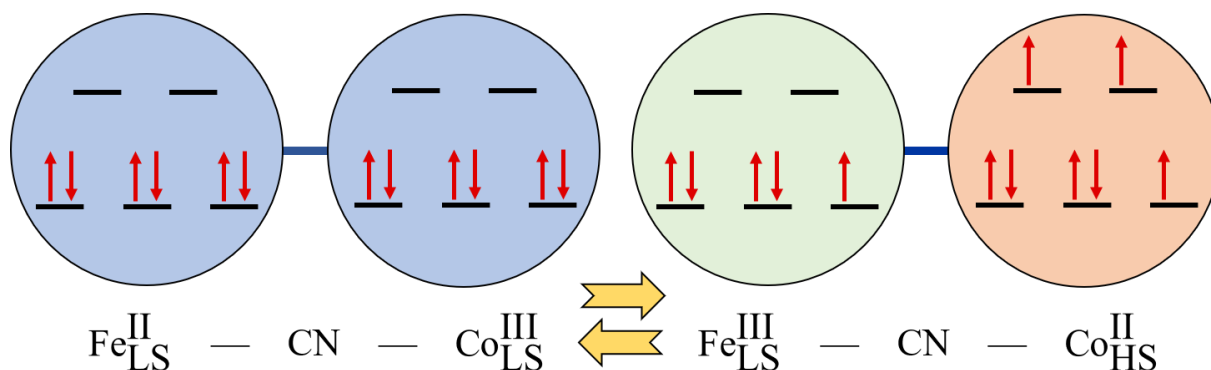
stanu nisko- (rys. 2.2a) oraz wysokospinowego (rys. 2.2b) dla konfiguracji bazowej d^5 , na przykład kompleksu Fe(III).



Rys. 2.2. Schemat wypełnienia poziomów energetycznych orbitalu d w polu krystalicznym o geometrii oktaedrycznej O_h dla: (a) stanu niskospinowego $S = 1/2$ (b) stanu wysokospinowego $S = 5/2$; z oznaczeniem różnicy energii Δ_{oct} pomiędzy poziomami t_{2g} oraz e_g .

W stanie niskospinowym wszystkie elektrony znajdują się na orbitalach t_{2g} , więc wypadkowy spin jest równy $S = 1/2$. W stanie wysokospinowym elektrony wypełniają poziomy energetyczne zgodnie z regułą Hunda i wypadkowy spin jest równy $S = 5/2$. Wysokospinowe centra metaliczne mogą przejść do stanu niskospinowego poprzez działanie zewnętrznego bodźca, m.in., obniżenie temperatury lub/i zwiększenie ciśnienia; jednakże najbardziej efektywną z punktu widzenia aplikacji jest kontrola stanu spinowego poprzez naświetlanie promieniowaniem o określonej długości fali. Frakcja stanów wzbudzonych może wykazywać histerezę w funkcji zmieniającego się parametru opisującego dany bodziec, np. temperatury, i nie nasyca się do jedności w granicy wysokich wartości tego parametru, tylko do pewnej wartości pomiędzy 0 a 1 [62].

Zjawisko MMCT polega na transferze elektronu pomiędzy jonami metali, który tworzy izomery walencyjne o różnych konfiguracjach elektronowych [63]. W szczególności MMCT zmienia stan spinowy jonów metali, modyfikuje oddziaływanie pomiędzy jonami, symetrię rozkładu ładunku oraz pole krystaliczne. Dzieje się to pod wpływem bodźca zewnętrznego, takiego jak światło, temperatura, ciśnienie lub pole elektryczne. Na przykład [63], układ Fe-CN-Co wykazuje MMCT umożliwiającą wzajemne przejścia pomiędzy niskospinowym (LS) sprzężeniem Fe_{LS}^{II} -CN- Co_{LS}^{III} i wysokospinowym (HS) sprzężeniem Fe_{LS}^{III} -CN- Co_{HS}^{II} (rys. 2.3). W pierwszym przypadku jony Fe_{LS}^{II} (d^6 , $S = 0$) oraz Co_{LS}^{III} (d^6 , $S = 0$) są diamagnetyczne, a w drugim przypadku paramagnetyczne Fe_{LS}^{III} (d^5 , $S = 1/2$) oraz Co_{HS}^{II} (d^7 , $S = 3/2$).

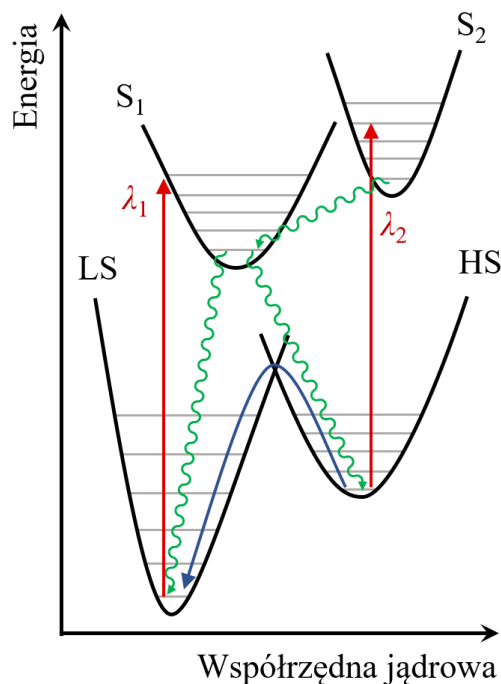


Rys. 2.3. Schematyczne zilustrowanie transferu ładunku metal-metal (MMCT) pomiędzy sprzężeniami metalicznych jonów $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}}\text{-CN-Co}_{\text{LS}}^{\text{III}}$ oraz $\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{III}}\text{-CN-Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$. W pierwszym przypadku układ pozostaje diamagnetyczny, a w drugim staje się paramagnetyczny.

Metoda zmiany konfiguracji elektronowej układu do stanu wysokospinowego w wyniku SCO za pomocą wzbudzenia układu światłem nazywana jest zjawiskiem pułapkowania wzbudzonego stanu spinowego indukowanego światłem, z ang. *Light-Induced Excited Spin-State Trapping* (LIESST). Wzbudzone stany spinowe mogą tworzyć magnetycznie uporządkowane układy poniżej temperatury krytycznej, ale stany te są metastabilne i we właściwym sobie tempie (kształtowanym średnim czasem życia w konkretnych warunkach temperaturowych) relaksują do stanu podstawowego pod warunkiem, że energia termiczna sieci krystalicznej jest wystarczająco duża [64]. Zjawiska SCO oraz MMCT to dwa różne procesy. Pierwszy z nich występuje na pojedynczym centrum metalicznym, natomiast drugi wymaga co najmniej dwóch centrów metalicznych zdolnych do reakcji redoks [65,66]. Oba procesy można wyindukować za pomocą LIESST.

Mechanizm LIESST został schematycznie przedstawiony na rys. 2.4, który przedstawia diagram energii dla hipotetycznego układu, w którym zachodzi LIESST. Układ, który początkowo znajduje się w stanie podstawowym niskospinowym (LS), zostaje wzbudzony przez światło o długości fali λ_1 do stanu S_1 (czerwona strzałka). Następnie wzbudzony stan może relaksować (zielone falowane strzałki) na dwa sposoby: z powrotem do stanu niskospinowego lub do stanu wysokospinowego (HS), w którym znajduje się lokalne minimum energetyczne. Wraz z czasem naświetlania coraz więcej jonów układu znajduje się w stanie wysokospinowym i obserwowane jest wzmocnienie sygnału magnetycznego. Z drugiej strony, fotoindukowany stan HS relaksuje do stanu LS, jeśli energia termiczna sieci krystalicznej jest wystarczająco duża, by przekroczona została bariera energii stabilizacji stanu HS (niebieska strzałka), co zwykle ma miejsce. Możliwy jest również tzw. odwrotny efekt LIESST, który polega na wzbudzeniu stanu HS do pewnego stanu S_2 światłem o innej długości fali λ_2 , po którym następuje relaksacja do stanu S_1 , a następnie do stanu LS oraz HS [67]. Rzeczywisty

obraz poziomów energetycznych jest oczywiście bardziej skomplikowany [64], ale powyższe rozważania powinny być wystarczające by ukazać istotę zjawiska LIESST. Współrzędna jądrowa widoczna na osi odciętych na rys. 2.4 może reprezentować odległość pomiędzy jodem metalicznym, w którym zachodzi LIESST, a ligandem. Im większa jest ta odległość, tym słabsze będzie rozszczepienie poziomów energetycznych przez pole krystaliczne i tym większe będzie prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w stanie HS.



Rys. 2.4. Schematyczny diagram energii stanu wysokospinowego (HS) oraz niskospinowego (LS) dla modelowego układu podlegającego wzbudzeniu poprzez paupkowanie wzbudzonego stanu spinowego indukowanego światłem (LIESST). Rysunek wykonano na podstawie rzeczywistych układów [64,67].

Wykorzystywany w niniejszej pracy teoretyczny opis efektu fotomagnetycznego pozwala m.in. na określenie jaka część substancji ulega przejściu do metastabilnego stanu wzbudzonego pod wpływem napromienienia. Załóżmy, że wraz z czasem t , molowa frakcja stanu wzbudzonego f_1 zmniejsza się zgodnie z funkcją eksponencjalną

$$f_1 = f_i e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.17),$$

gdzie f_i oznacza początkową molową frakcję stanu wzbudzonego dla $t = 0$, a τ średni czas życia stanu wzbudzonego. Molowa frakcja stanu podstawowego f_0 dana jest poprzez poniższy wzór

$$f_0 = 1 - f_1 \quad (2.18).$$

Średni czas życia τ związany jest z istnieniem bariery energetycznej Δ , która spowalnia relaksację stanu wzbudzonego do stanu podstawowego, zgodnie z następującą zależnością eksponencjalną

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (2.19).$$

Wartość τ maleje wraz ze wzrostem temperatury T osiągając w granicy wysokich temperatur wartość τ_0 , a w granicy niskich temperatur dążąc do nieskończoności. Łącząc (2.17, 2.19) otrzymujemy

$$f_1 \equiv f_1(T) = f_i \exp \left[-e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \frac{t(T)}{\tau_0} \right] \quad (2.20),$$

gdzie czas wyrażono jako funkcję temperatury $t(T)$, aby zredukować liczbę zmiennych funkcji (2.20) do jednej zmiennej. Wartość pewnej wielkości fizycznej X w funkcji temperatury po napromienieniu materiału dana jest poprzez

$$X(T) = [1 - f_1(T)]X_0(T) + f_1(T)X_1(T) \quad (2.21),$$

gdzie $X_0(T)$ i $X_1(T)$ oznaczają wielkości fizyczne X tego samego układu odpowiednio dla stanu podstawowego oraz wzbudzonego w danej temperaturze T .

Rozdział 3

Modelowanie właściwości magnetycznych

W tym rozdziale omówione zostaną wybrane metody opisu właściwości magnetycznych wykorzystywane w rozdziałach 4-6 podczas analizowania rzeczywistych związków molekularnych. Są to:

- Ścisłe obliczenia kwantowe (ang. *exact diagonalization*, ED), w których rozpatrywany jest jedynie skończony (zazwyczaj kilkuelementowy) układ magnetyczny. Metoda ta obecnie wykorzystywana jest w szczególności dla odizolowanych molekuł [68–74] oraz innych niskowymiarowych magnetyków [75–77].
- Przybliżenie pola molekularnego (ang. *molecular field approximation*, MFA, lub *mean field theory*, MFT) zaproponowane przez Pierre Curie and Pierre Weissa [78] jest kolejną powszechnie stosowaną metodą teoretycznej analizy układów magnetycznych [79–84] polegającą na zredukowaniu układu magnetycznego do problemu nieoddziałujących momentów magnetycznych, na które działa efektywne pole molekularne pochodzące od najbliższych sąsiadów [85].
- Wariacyjna metoda klastrow w przybliżeniu par (ang. *cluster variational method in pair approximation*, CVMPA) będąca drugim przybliżeniem metody MFA [86], w której uwzględniona zostaje korelacja pomiędzy parami spinów. Wyrażone jest to w postaci energii swobodnej Gibbsa, która jest następnie minimalizowana dla pewnego parametru wariacyjnego [87–94]. Poniżej metoda CVMPA zostanie przedstawiona dla konkretnego przypadku dwuwarstwy spinów 1/2.
- Klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha, w którym rozważany jest łańcuch skonstruowany z na przemian ułożonych układów: klasycznego oraz kwantowego. Układ klasyczny składa się z pojedynczego momentu magnetycznego o wysokim spinie, który jest traktowany klasycznie, tj. jako wektor, a układ kwantowy z dowolnej ilości elementów, dla których należy zastosować podejście

kwantowe [95–98]. W niniejszej pracy przedstawiono wykorzystanie metody dla przypadku dwóch jonów o spinie 1/2 na przemian ułożonych ze spinem klasycznym.

3.1. Ścisłe obliczenia kwantowe

3.1.1. Przedstawienie metody

Ścisłe obliczenia kwantowe właściwości magnetycznych układu polegają na zbudowaniu odpowiedniego hamiltonianu opisującego układ w reprezentacji macierzowej, wyznaczeniu wartości własnych hamiltonianu, a następnie wykorzystaniu funkcji rozdziału do obliczenia wielkości fizycznych opisujących układ. Rząd macierzy rośnie wraz rozmiarem przestrzeni stanów rozpatrywanego układu, więc ze względu na ograniczoną moc obliczeniową, ścisłe rozwiązanie jest możliwe do znalezienia jedynie dla względnie małych układów.

Rozważmy poniższy hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$, który uwzględnia oddziaływanie wymiany J_{ij} pomiędzy najbliższymi parami sąsiadów spinów $\langle ij \rangle$ oraz oddziaływanie Zeemana z zewnętrznym polem magnetycznym \vec{H} , wyrażony przez poniższy wzór

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle ij \rangle} -J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_{i=1}^N g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \vec{H} \quad (3.1),$$

gdzie \hat{S}_i to operatory spinu, g_i czynnik żyromagnetyczny, a μ_B magneton Bohra. W reprezentacji macierzowej element (i, j) macierzy operatora spinu, który działa na element k układu jest równy $\langle i | \hat{S}_k | j \rangle$. Możliwe stany $\langle i |$ oraz $| j \rangle$ uwzględniają stany poszczególnych elementów rozważanego układu, tj, $\langle i | = \langle i_1, i_2, \dots, i_N |$ oraz $| j \rangle = | j_1, j_2, \dots, j_N \rangle$. Wiedząc, że operator \hat{S}_k działa tylko na stan $| i_k \rangle$, możemy zapisać

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{S}_k | j \rangle &= \langle i_1, i_2, \dots, i_k, \dots, i_N | \hat{\mathbb{I}}_1 \otimes \hat{\mathbb{I}}_2 \otimes \dots \otimes \hat{S}_k \otimes \dots \otimes \hat{\mathbb{I}}_N | j_1, j_2, \dots, j_k, \dots, j_N \rangle \\ &= \langle i_1 | \hat{\mathbb{I}}_1 | j_1 \rangle \langle i_2 | \hat{\mathbb{I}}_2 | j_2 \rangle \dots \langle i_k | \hat{S}_k | j_k \rangle \dots \langle i_N | \hat{\mathbb{I}}_N | j_N \rangle \\ &= \langle i_1 | j_1 \rangle \langle i_2 | j_2 \rangle \dots \langle i_k | \hat{S}_k | j_k \rangle \dots \langle i_N | j_N \rangle \end{aligned} \quad (3.2),$$

gdzie $\hat{\mathbb{I}}_i$ to operator identycznościowy. Do określenia wyniku (3.2) pomocne jest wykorzystanie definicji operatorów drabinkowych

$$\begin{aligned}\hat{S}_+ &= \hat{S}_x + i\hat{S}_y \\ \hat{S}_- &= \hat{S}_x - i\hat{S}_y\end{aligned}\quad (3.3),$$

które działają na stan $|S, M_S\rangle$ o spinowej liczbie kwantowej S oraz magnetycznej spinowej liczbie kwantowej M_S w poniższy sposób [62]

$$\hat{S}_+|S, M_S\rangle = \begin{cases} \sqrt{(S + M_S + 1)(S - M_S)}|S, M_S + 1\rangle, & \text{jeśli } M_S < S \\ 0 & , \text{ jeśli } M_S = S \end{cases} \quad (3.4)$$

oraz

$$\hat{S}_-|S, M_S\rangle = \begin{cases} \sqrt{(S - M_S + 1)(S + M_S)}|S, M_S - 1\rangle, & \text{jeśli } M_S > -S \\ 0 & , \text{ jeśli } M_S = -S \end{cases} \quad (3.5).$$

Odwracając zmienne w układzie równań (3.3) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \\ \hat{S}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)\end{aligned}\quad (3.6).$$

Dodatkowo do określenia składowej z operatora spinu będzie pomocne równanie własne tego operatora, tj.

$$\hat{S}_z|S, M_S\rangle = M_S|S, M_S\rangle \quad (3.7).$$

Wprowadźmy następującą notację. Zakładamy, że spin S jest ustalony, a dwie magnetyczne spinowe liczby kwantowe M_L oraz M_R określają odpowiednio stany *bra* $\langle M_L|$ oraz *ket* $|M_R\rangle$. Wtedy korzystając z własności (3.2, 3.4, 3.5, 3.7) otrzymujemy następujące relacje

$$\begin{aligned}\langle M_L|\hat{S}_+|M_R\rangle &= \sqrt{(S + M_R + 1)(S - M_R)}\langle M_L|M_R + 1\rangle \\ &= \sqrt{(S + M_R + 1)(S - M_R)}\delta_{M_L}^{M_R+1}\end{aligned}\quad (3.8),$$

$$\begin{aligned}\langle M_L|\hat{S}_-|M_R\rangle &= \sqrt{(S - M_R + 1)(S + M_R)}\langle M_L|M_R - 1\rangle \\ &= \sqrt{(S - M_R + 1)(S + M_R)}\delta_{M_L}^{M_R-1}\end{aligned}\quad (3.9),$$

$$\langle M_L|\hat{S}_z|M_R\rangle = M_R\langle M_L|M_R\rangle = M_R\delta_{M_L}^{M_R} \quad (3.10).$$

Wykorzystując (3.8, 3.9, 3.10) dla wszystkich możliwych stanów $\langle M_L |$ oraz $|M_R\rangle$ poszczególnych elementów układu uzyskujemy reprezentację macierzową operatorów \hat{S}_+ , \hat{S}_- oraz \hat{S}_z , a następnie korzystając z (3.6) również operatorów \hat{S}_x i \hat{S}_y . Na tej podstawie można zbudować hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ (3.1) w reprezentacji macierzowej.

Kolejnym krokiem jest policzenie funkcji rozdziału danej wzorem

$$Z(H) = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}] \quad (3.11),$$

gdzie β jest czynnikiem Boltzmanna równym $1/k_B T$. Można pokazać, że

$$\text{Tr}[e^{\hat{A}}] = \sum_{i=1}^N e^{a_i} \quad (3.12),$$

gdzie a_i to wartości własne macierzy \hat{A}^* rzędu N otrzymanej przez zdiagonalizowanie macierzy \hat{A} .

Dowód

1. Diagonalizujemy macierz \hat{A} rzędu N otrzymując macierz diagonalną $\hat{A}^* = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_N)$, gdzie $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_N$ to wartości własne \hat{A}^* .
2. Rozwijamy eksponentę $e^{\hat{A}^*}$ w szereg Maclaurina uzyskując macierz diagonalną $\text{diag}(e^{a_1}, e^{a_2}, \dots, e^{a_3}, \dots, e^{a_4})$, tj.

$$\begin{aligned} e^{\hat{A}^*} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{A}^*)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_N))^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \text{diag}(a_1^n, a_2^n, \dots, a_i^n, \dots, a_N^n) \\ &= \text{diag} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_1^n, \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_2^n, \dots, \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_i^n, \dots, \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_N^n \right) \\ &= \text{diag}(e^{a_1}, e^{a_2}, \dots, e^{a_3}, \dots, e^{a_4}) \end{aligned} \quad (3.13).$$

3. Korzystając z transformacji podobieństwa $\hat{A} = \hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B}$ zapisujemy

$$\begin{aligned}
 e^{\hat{A}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{A})^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B})^n \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{\hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B} \hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B} \hat{B}^{-1} \dots \hat{B} \hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B}}_{n \text{ powtórzeń } \hat{B}^{-1} \hat{A}^* \hat{B}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{B}^{-1} (\hat{A}^*)^n \hat{B} \\
 &= \hat{B}^{-1} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{A}^*)^n \right) \hat{B} = \hat{B}^{-1} e^{\hat{A}^*} \hat{B}
 \end{aligned} \tag{3.14},$$

gdzie \mathbb{I} oznacza macierz jednostkową.

4. Wykorzystując własność śladu macierzy $\text{Tr}[\hat{A}\hat{B}\hat{C}] = \text{Tr}[\hat{C}\hat{A}\hat{B}]$ otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}[e^{\hat{A}}] &= \text{Tr}[\hat{B}^{-1} e^{\hat{A}^*} \hat{B}] = \text{Tr}[\hat{B} \hat{B}^{-1} e^{\hat{A}^*}] = \text{Tr}[e^{\hat{A}^*}] \\
 &= \text{Tr}[\text{diag}(e^{a_1}, e^{a_2}, \dots, e^{a_3}, \dots, e^{a_4})] = \sum_{i=1}^N e^{a_i}
 \end{aligned} \tag{3.15}.$$

■

Znając funkcję rozdziału $Z(H)$ możliwe jest wyznaczenie magnetyzacji $M(H)$, a następnie podatności magnetycznej $\chi(H) = \frac{\partial M(H)}{\partial H}$ korzystając z poniższej zależności termodynamicznej

$$M(H) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(H)}{\partial H} = \frac{1}{\beta Z(H)} \frac{\partial Z(H)}{\partial H} \tag{3.16},$$

która prowadzi do

$$\begin{aligned}
 \chi(H) &= \frac{\partial M(H)}{\partial H} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{Z(H)} \frac{\partial Z(H)}{\partial H} \right)^2 + \frac{1}{\beta Z(H)} \frac{\partial^2 Z(H)}{\partial H^2} \\
 &= \frac{1}{\beta Z(H)} \frac{\partial^2 Z(H)}{\partial H^2} - \beta (M(H))^2
 \end{aligned} \tag{3.17}.$$

Do obliczeń numerycznych (3.16) i (3.17) można wykorzystać różnicę centralną dla pierwszej pochodnej

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + \sigma(h^2) \tag{3.18}$$

oraz drugiej pochodnej

$$f''(x) = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2) \quad (3.19),$$

gdzie h reprezentuje małą zmianę x , a $\mathcal{O}(h^2)$ resztę w notacji *male o*.

3.1.2. Spin $S = 1/2$ w polu magnetycznym H

Rozważmy odizolowany jon o spinie $S = 1/2$ i czynnika g umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym H przyłożonym w kierunku z . Dla takiego układu możliwe są dwa stany o liczbach kwantowych $M_S = -1/2, 1/2$, a jego hamiltonian wyraża się w następujący sposób

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B H \hat{S}_z \quad (3.20),$$

gdzie na podstawie (3.10) operator spinu \hat{S}_z w reprezentacji macierzowej wynosi

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.21),$$

a hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ pod podstawieniem \hat{S}_z

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} g\mu_B H \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.22),$$

co natychmiastowo pozwala na policzenie funkcji rozdziału (3.11) korzystając z zależności (3.12), tj.

$$Z(H) = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}] = e^{-\frac{1}{2}\beta g\mu_B H} + e^{\frac{1}{2}\beta g\mu_B H} = 2 \cosh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right) \quad (3.23).$$

Magnetyzacja oraz podatność magnetyczna są równe odpowiednio (3.16, 3.17)

$$M(H) = \frac{1}{2} g\mu_B \text{tgh}\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right) \quad (3.24),$$

oraz

$$\chi(H) = \frac{\beta g^2 \mu_B^2}{4 \cosh^2\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right)} \quad (3.25).$$

3.1.3. Dwa oddziałujące spiny $S = 1/2$ w polu magnetycznym H

Rozważmy dwa jony o spinie $S = 1/2$ i czynniku g umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym H przyłożonym w kierunku z oraz oddziałujące wymiennie między sobą z całkową wymianą J . Dla takiego układu możliwe są cztery stany: $\{(-1/2, -1/2), (1/2, -1/2), (-1/2, 1/2), (1/2, 1/2)\}$. Hamiltonian układu wynosi

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B H(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) \\ &= -J(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) + g\mu_B H(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z})\end{aligned}\quad (3.26),$$

gdzie na podstawie (3.10) operatory spinu \hat{S}_{1z} oraz \hat{S}_{2z} wyrażone są poprzez poniższe macierze

$$\hat{S}_{1z} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_{2z} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\quad (3.27).$$

Aby wyznaczyć operatory \hat{S}_{1x} , \hat{S}_{2x} , \hat{S}_{1y} oraz \hat{S}_{2y} w reprezentacji macierzowej należy najpierw określić operatory \hat{S}_{1+} , \hat{S}_{2+} , \hat{S}_{1-} oraz \hat{S}_{2-} za pomocą relacji (3.8, 3.9), a później wykorzystując (3.6) uzyskać docelowe operatory:

$$\hat{S}_{1x} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_{2x} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\quad (3.28).$$

$$\hat{S}_{1y} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_{2y} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ (3.26) pod podstawieniem $\hat{S}_1 = (\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z})$ oraz $\hat{S}_2 = (\hat{S}_{2x}, \hat{S}_{2y}, \hat{S}_{2z})$ ma następującą postać

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{4}J - g\mu_B H & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{J}{4} & -\frac{J}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{J}{2} & \frac{J}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4}J + g\mu_B H \end{bmatrix}\quad (3.29).$$

Wartości własne powyższej macierzy wynoszą $\{-\frac{J}{4}, \frac{3J}{4}, -\frac{J}{4} - g\mu_B H, -\frac{J}{4} + g\mu_B H\}$. Dzięki nim można policzyć funkcję rozdziału, magnetyzację oraz podatność magnetyczną analogicznie jak dla poprzedniego przykładu. Wynoszą one kolejno

$$Z(H) = e^{\beta J/4} [1 + e^{-\beta J} + 2 \cosh(\beta g\mu_B H)] \quad (3.30),$$

$$M(H) = \frac{2g\mu_B \sinh(\beta g\mu_B H)}{1 + e^{\beta J} + 2 \cosh(\beta g\mu_B H)} \quad (3.31),$$

$$\chi(H) = \beta g\mu_B M(H) \operatorname{ctgh}(\beta g\mu_B H) - \beta (M(H))^2 \quad (3.32).$$

3.1.4. Przypadek ogólny

Rząd hamiltonianu w reprezentacji macierzowej jest określony przez rozmiar przestrzeni stanów danego układu. Dla układów zawierających wiele elementów lub charakteryzujących się dużymi spinami dokładna diagonalizacja hamiltonianu w celu znalezienia wartości własnych może być niemożliwa w ogólnym przypadku. Należy wtedy wykorzystać metody numeryczne dla hamiltonianu z określonymi wartościami parametrów. Ogólny schemat procedury wyznaczania właściwości układu za pomocą ścisłych obliczeń jest następujący:

1. Określenie postaci hamiltonianu w reprezentacji operatorowej, który uwzględnia ilość elementów układu, oddziaływania pomiędzy nimi oraz z zewnętrznym polem magnetycznym.
2. Wyznaczenie operatorów spinów w reprezentacji macierzowej za pomocą relacji (3.8, 3.9, 3.10) wykorzystujących operatory drabinkowe \hat{S}_+ oraz \hat{S}_- dla danej przestrzeni stanów. Macierze operatorów spinów dostępne są także w literaturze [62]. Wyznaczone operatory służą do wyrażenia rozważanego hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}$ w reprezentacji macierzowej.
3. Wyznaczenie wartości własnych macierzy $\hat{\mathcal{H}}$ dla ustalonych wartości parametrów, w tym: czynnika żyromagnetycznego g , całki wymiany J , temperatury T , pola magnetycznego \vec{H} .
4. Obliczenie funkcji rozdziału (3.11), magnetyzacji (3.16) oraz podatności magnetycznej (3.17) dla zadanych parametrów.

3.2. Przybliżenie pola molekularnego (MFA)

3.2.1. Zarys przybliżenia pola molekularnego

Przybliżenie pola molekularnego (MFA) polega na zastąpieniu oddziaływań pomiędzy spinami efektywnym polem molekularnym działającym na każdy ze spinów. Dzięki temu problem wielu oddziałujących cząstek zostaje zredukowany do problemu odizolowanych cząstek. Rozpatrzmy następujący hamiltonian, w którym uwzględniono oddziaływanie wymiany pomiędzy parami spinów J_{ij} oraz oddziaływanie Zeemana z polem magnetycznym \vec{H}

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\langle ij \rangle} -J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \sum_{i=1}^N g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \vec{H} \quad (3.33).$$

Zapiszmy operator spinu za pomocą jego średniej termodynamicznej $\langle \hat{S}_i \rangle$ oraz fluktuacji wokół tej wartości $\delta \hat{S}_i$

$$\hat{S}_i \equiv \langle \hat{S}_i \rangle + \delta \hat{S}_i \quad (3.34).$$

W MFA zakładamy, że fluktuacje $\delta \hat{S}_i$ są zanedbywalne małe [99], dzięki czemu czynnik kwadratowy $\delta \hat{S}_i \cdot \delta \hat{S}_j$ można pominąć, tj. $\delta \hat{S}_i \cdot \delta \hat{S}_j \equiv 0$, czyli

$$(\hat{S}_i - \langle \hat{S}_i \rangle)(\hat{S}_j - \langle \hat{S}_j \rangle) \equiv 0 \quad (3.35).$$

Adekwatność powyższego założenia określona jest przez kryterium Ginzburga [100,101], mówiącego, że fluktuacje operatora spinu muszą być małe w porównaniu ze średnią termodynamiczną tego operatora, co wyraża poniższy wzór

$$\langle (\delta \hat{S})^2 \rangle \ll \langle \hat{S} \rangle^2 \quad (3.36).$$

Warunek ten przestaje być prawdziwy dla przejść fazowych w okolicy temperatury krytycznej T_C [102]. Zależność (3.35) pozwala zapisać iloczyn $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ jako

$$\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j = \hat{S}_i \cdot \langle \hat{S}_j \rangle + \hat{S}_j \cdot \langle \hat{S}_i \rangle - \langle \hat{S}_i \rangle \cdot \langle \hat{S}_j \rangle \quad (3.37).$$

Średnia termodynamiczna operatora spinu związana jest z molową magnetyzacją spinu i za pomocą poniższego wzoru

$$\vec{M}_i = -N_A g_i \mu_B \langle \hat{S}_i \rangle \quad (3.38).$$

Alternatywnie, średnią termodynamiczną $\langle \hat{S}_i \rangle$ można otrzymać formalnie korzystając z macierzy gęstości $\hat{\rho}$ za pomocą definicji wartości oczekiwanej operatora

$$\langle \hat{S}_i \rangle = \text{Tr}[\hat{S}_i \hat{\rho}] \quad (3.39),$$

gdzie macierz gęstości w stanie równowagi termodynamicznej dana jest przez jej ogólną definicję

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{Z} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}]}$$
 (3.40),

gdzie $Z = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}}]$ to funkcja rozdziału. Uwzględniając w hamiltonianie (3.33) wzory (3.37) i (3.38) otrzymujemy

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{N_A \mu_B} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \left(\frac{\hat{S}_i \cdot \vec{M}_j}{g_j} + \frac{\hat{S}_j \cdot \vec{M}_i}{g_i} + \frac{\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j}{N_A \mu_B g_i g_j} \right) + \sum_{i=1}^N g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \vec{H} \quad (3.41).$$

Składnik zawierający $\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j$ jest zależny jedynie od średnich wartości spinów, a niezależny od konfiguracji spinów, więc nie wpływa on na statystyczne właściwości układu. Innymi słowy składnik ten modyfikuje energie wszystkich poszczególnych stanów o tą samą wartość, dzięki czemu można go pominąć w przypadku rozważań sumy statystycznej [55,103], co też uczyniono poniżej. Hamiltonian (3.41) dla i -tego elementu układu można następnie zapisać w poniższej postaci

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_i &= g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \vec{H} + \frac{\hat{S}_i}{N_A \mu_B} \cdot \sum_{j(nn)} J_{ij} \frac{\vec{M}_j}{g_j} \\ &= g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \left(\vec{H} + \sum_{j(nn)} \frac{J_{ij}}{N_A g_i g_j \mu_B^2} \vec{M}_j \right) \\ &= g_i \mu_B \hat{S}_i \cdot \vec{H}_{MF_i} \end{aligned} \quad (3.42),$$

gdzie sumowanie przebiega po najbliższych sąsiadach (nn) spinu i . Powyżej wprowadzono pole molekularne \vec{H}_{MF_i} działające na element i , które uwzględnia oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym \vec{H} oraz efektywnym polem magnetycznym pochodzącym od najbliższych sąsiadów, zdefiniowane jako

$$\vec{H}_{MF_i} = \vec{H} + \sum_{j(nn)} \Lambda_{ij} \vec{M}_j \quad (3.43),$$

gdzie symbol Λ_{ij} oznacza współczynniki pola molekularnego dane przez

$$\Lambda_{ij} = \frac{J_{ij}}{N_A g_i g_j \mu_B^2} \quad (3.44).$$

Hamiltonian (3.42) został więc zredukowany do problemu oddziaływania momentów magnetycznych z polem magnetycznym. Wprowadźmy dwa założenia uproszczające dalsze wykorzystanie MFA. Jeśli oddziaływania wymiany są izotropowe to pole molekularne można rozpatrywać w postaci skalarnej. Dodatkowo, przy założeniu, że oddziaływania wymiany są słabe, tj., $J_{ij} \ll k_B T$, układ znajduje się w stanie paramagnetycznym i w niskich polach magnetycznych zależność pomiędzy namagnesowaniem i przyłożonym polem magnetycznym jest w przybliżeniu liniowa, tj.

$$M_i = \chi_i H_{MF_i} = \chi_i \left(H + \sum_{j(nn)} \Lambda_{ij} M_j \right) \quad (3.45),$$

gdzie χ_i to molowa podatność magnetyczna dla elementu i o spinie S_i wynikająca z prawa Curie

$$\chi_i = \frac{C}{T} = \frac{N_A \mu_B^2 g_i^2 S_i (S_i + 1)}{3k_B T} \quad (3.46),$$

gdzie C to stała Curie. Układ równań dany przez (3.45) można rozwiązać dla poszczególnych M_i na przykład dzięki metodzie Cramera, co umożliwia policzenie całkowitej molowej podatności magnetycznej układu jako sumę przyczynków od poszczególnych elementów układu

$$\chi = \frac{1}{H} \sum_i M_i \quad (3.47).$$

Średnia wartość operatora spinu, a więc również i namagnesowanie, są niezmiennie względem translacji, co pozwala na zredukowanie ilości równań w (3.45) do ilości elementów w jednostce asymetrycznej rozważanego układu.

Przybliżenie pola molekularnego pozwala na obliczenie całkowitego molowego namagnesowania M w funkcji pola magnetycznego i temperatury traktując układ jako idealny

paramagnetyk. Dla pojedynczej cząstki paramagnetycznej namagnesowanie dane jest poprzez poniższy wzór

$$M = M_S B_S(x) \quad (3.48),$$

gdzie $M_S = gS$ to namagnesowania nasycenia, $x = \frac{g\mu_B S}{k_B T} H$ to stosunek energii Zeemana do energii termicznej $k_B T$, a $B_S(x)$ to funkcja Brillouina zdefiniowana poniższym wyrażeniem

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} x\right) \quad (3.49).$$

Analogiczny wzór do (3.48) można zapisać dla średnich termodynamicznych operatora spinu, uwzględniając, że jon magnetyczny znajduje się w polu molekularnym H_{MF_i} (3.43), za pomocą równania

$$\langle \hat{S}_i \rangle = S_i B_S \left(\frac{g_i \mu_B S_i}{k_B T} H_{MF_i} \right) = S_i B_S \left(\frac{g_i \mu_B S_i}{k_B T} H - \frac{S_i}{k_B T} \sum_{j(nn)} J_{ij} \langle \hat{S}_j \rangle \right) \quad (3.50).$$

Układ równań dany przez (3.50) można rozwiązać iteracyjnie dla danego pola magnetycznego H oraz temperatury T wyznaczając $\langle \hat{S}_i \rangle$, a następnie obliczyć całkowite molowe namagnesowanie

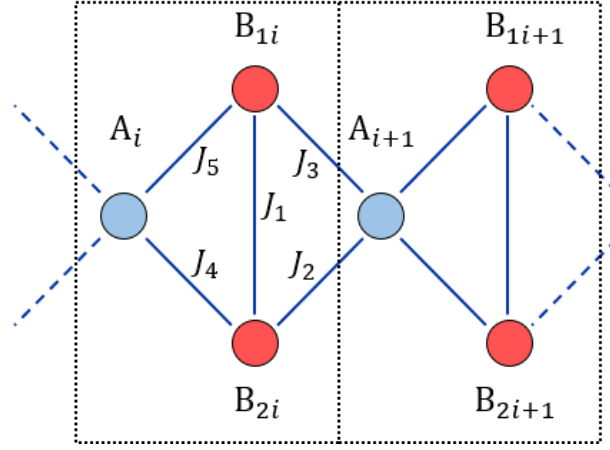
$$M = N_A \mu_B \sum_i g_i \langle \hat{S}_i \rangle \quad (3.51).$$

W kolejnych punktach tego rozdziału przedstawiono kilka przykładów zastosowania przybliżenia pola molekularnego dla wybranych struktur, które następnie wykorzystano do analizy magnetyków molekularnych w rozdziałach 4-6.

3.2.2. Łańcuch AB_1B_2

Rozpatrzmy skończony łańcuch zbudowany z naprzemiennie ułożonych jonów typu A oraz dwóch jonów typu B (rys. 3.1). Jony typu A posiadają spin S_A i czynnik g_A , a jony typu B spin S_B i czynnik g_B . Jony typu B oddziałują ze sobą z całką wymiany J_1 , oraz z jonami typu A z całkami wymiany J_2, J_3, J_4, J_5 . Odpowiadający temu przypadkowi hamiltonian ma następującą postać

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left[-J_1 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} - J_2 \hat{S}_{B2i} \cdot \hat{S}_{Ai+1} - J_3 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{Ai+1} - J_4 \hat{S}_{B2i} \cdot \hat{S}_{Ai} \right. \\ \left. - J_5 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{Ai} + g_B \mu_B (\hat{S}_{B1i} + \hat{S}_{B2i}) \cdot \vec{H} + g_A \mu_B \hat{S}_{Ai} \cdot \vec{H} \right] \quad (3.52).$$



Rys. 3.1. Struktura jednowymiarowego łańcucha zbudowanego z naprzemiennie ułożonych jonów A_i oraz dwóch jonów B_{1i} oraz B_{2i} . Poszczególne jony oddziałują wymiennie z najbliższymi sąsiadami z całkami wymiany J_1 (oddziaływanie pomiędzy jonami B_{1i} oraz B_{2i}) oraz J_2, J_3, J_4, J_5 (oddziaływanie jonów A_i z jonami B_{1i} oraz B_{2i}). Przerwaną czarną linią oznaczono powtarzające się komórki i .

W metodzie MFA hamiltonian (3.52) dla i -tej komórki jest równy (3.42)

$$\hat{\mathcal{H}}_{MF} = g_B \mu_B (\hat{S}_{B1i} \cdot \vec{H}_{B1i} + \hat{S}_{B2i} \cdot \vec{H}_{B2i}) + g_A \mu_B \hat{S}_{Ai} \cdot \vec{H}_{Ai} \quad (3.53),$$

gdzie pola molekularne wynoszą

$$\begin{aligned} \vec{H}_{B1i} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{B2i} + \Lambda_3 \vec{M}_{Ai+1} + \Lambda_5 \vec{M}_{Ai} \\ \vec{H}_{B2i} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{B1i} + \Lambda_2 \vec{M}_{Ai+1} + \Lambda_4 \vec{M}_{Ai} \\ \vec{H}_{Ai} &= \vec{H} + \Lambda_3 \vec{M}_{B1i-1} + \Lambda_2 \vec{M}_{B2i-1} + \Lambda_5 \vec{M}_{B1i} + \Lambda_4 \vec{M}_{B2i} \end{aligned} \quad (3.54),$$

a współczynniki pola molekularnego wynoszą

$$\Lambda_1 = \frac{J_1}{N_A g_B^2 \mu_B^2}, \quad \Lambda_a = \frac{J_a}{N_A g_A g_B \mu_B^2}, \quad a = 2, 3, 4, 5 \quad (3.55).$$

Zakładamy, że pozycje A_i, B_{1i}, B_{2i} są niezmiennie względem translacji wzdłuż komórek i łańcucha i można rozpatrywać problem jedynie dla jednej komórki (pomijamy indeks i). Jest to prawdziwe również w przypadku skrajnych komórek łańcucha po wprowadzeniu warunków brzegowych $\vec{M}_{A,1} \equiv \vec{M}_{A,N}, \vec{M}_{B,1,1} \equiv \vec{M}_{B,1,N}$ oraz $\vec{M}_{B,2,1} \equiv \vec{M}_{B,2,N}$. Dodatkowo, dla uproszczenia problemu zakładamy, że oddziaływania wymiany są izotropowe i korzystamy ze skalarnej postaci wzoru (3.54) oraz rozpatrujemy zakres paramagnetyczny tj. $J_x \ll k_B T$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), dzięki czemu podatność magnetyczna jonów typu A i B może być określona przez poniższe wzory (3.46)

$$\chi_A = \frac{N_A \mu_B^2 g_A^2 S_A (S_A + 1)}{3k_B T}, \quad \chi_B = \frac{N_B \mu_B^2 g_B^2 S_B (S_B + 1)}{3k_B T} \quad (3.56).$$

Na podstawie (3.54-3.56) powstaje układ równań

$$\begin{cases} M_{B1} = \chi_B H_{B1} \\ M_{B2} = \chi_B H_{B2} \\ M_A = \chi_A H_A \end{cases} \quad (3.57),$$

który można rozwiązać metodami algebraicznymi ze względu na M_A , M_{B1} , M_{B2} . Poniżej zostanie wykorzystana w tym celu metoda Cramera. Rozpatrzmy poniższy iloczyn macierzowy

$$\hat{A} \begin{bmatrix} M_{B1} \\ M_{B2} \\ M_A \end{bmatrix} = \vec{b} \quad (3.58),$$

gdzie

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} 1 & -\chi_B \Lambda_1 & -\chi_B (\Lambda_3 + \Lambda_5) \\ -\chi_B \Lambda_1 & 1 & -\chi_B (\Lambda_2 + \Lambda_4) \\ -\chi_A (\Lambda_3 + \Lambda_5) & -\chi_A (\Lambda_2 + \Lambda_4) & 1 \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

oraz

$$\vec{b} = \begin{bmatrix} \chi_B H_{B1} \\ \chi_B H_{B2} \\ \chi_A H_A \end{bmatrix} \quad (3.60).$$

Rozwiązanie układu równań (3.57) można wyznaczyć za pomocą stosunku odpowiednich wyznaczników macierzy

$$M_X = \frac{\det(\hat{A}_X)}{\det(\hat{A})}, \quad X = B1, B2, A \quad (3.61),$$

gdzie $\det(\hat{A})$ to wyznacznik macierzy \hat{A} , a \hat{A}_X to macierz powstała poprzez zamianę kolumny odpowiadającej M_X ($X = B1, B2, A$) wektorem kolumnowym \vec{b} . Całkowita molowa podatność magnetyczna układu (3.47) jest sumą poszczególnych magnetyzacji podzieloną przez wartość zewnętrznego pola magnetycznego

$$\chi_m = \frac{M_{B1} + M_{B2} + M_A}{H} \equiv \frac{\chi_L}{\chi_M} \quad (3.62),$$

gdzie licznik i mianownik są równe

$$\chi_L = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T} [2g_B^2 S_B(S_B + 1) + g_A^2 S_A(S_A + 1)] + \frac{2N_A \mu_B^2 g_B S_B(S_B + 1)}{(3k_B T)^2} [g_B S_B(S_B + 1)J_1 + g_A S_A(S_A + 1)(J_{24} + J_{35})] \quad (3.63),$$

$$+ \frac{N_A \mu_B^2 S_B^2(S_B + 1)^2 S_A(S_A + 1)}{(3k_B T)^3} [2g_B g_A J_1(J_{24} + J_{35}) - g_B^2(J_{24} - J_{35})^2 - g_A^2 J_1^2]$$

$$\chi_M = 1 - \frac{S_B(S_B + 1)}{(3k_B T)^2} [S_B(S_B + 1)J_1^2 + S_A(S_A + 1)(J_{24}^2 + J_{35}^2)] - \frac{2S_B^2(S_B + 1)^2 S_A(S_A + 1)J_1 J_{24} J_{35}}{(3k_B T)^3} \quad (3.64).$$

Powyżej wprowadzono nowe zmienne $J_{24} = J_2 + J_4$ oraz $J_{35} = J_3 + J_5$ ukazujące, że podatność magnetyczna zależy od sumy całek wymiany J_2 i J_4 oraz sumy J_3 i J_5 , przez co niemożliwe jest wyznaczenie indywidualnych wartości J_2 , J_4 , J_3 i J_5 .

3.2.3. Układ $A_{\nu A} B_{\nu B}$

Rozpatrzmy układ $A_{\nu A} B_{\nu B}$ zbudowany z dwóch podukładów, A oraz B, których względna ilość określona jest poprzez współczynniki stechiometryczne odpowiednio ν_A oraz ν_B . W podukładzie A znajdują się jony typu A posiadające spin S_A oraz czynnik g_A , a w podukładzie B jony typu B ze spinem S_B i czynnikiem g_B . Pomiedzy najbliższymi sąsiadami zachodzą oddziaływania wymiany: pomiedzy jonami typu A z całką wymiany J_{AA} oraz pomiedzy jonami typu A a jonami B z całką wymiany J_{AB} . Zakładamy również, że oddziaływanie pomiedzy jonami typu B może zostać zaniedbane. Odpowiedni hamiltonian opisujący układ $A_{\nu A} B_{\nu B}$ ma postać

$$\hat{\mathcal{H}} = -J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{Ai} \cdot \hat{S}_{Bj} - J_{AA} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{Ai} \cdot \hat{S}_{Aj} + \mu_B \sum_{i=1}^N (g_A \hat{S}_{Ai} + g_B \hat{S}_{Bi}) \cdot \vec{H} \quad (3.65),$$

który w MFA można wyrazić w poniższy sposób (3.42)

$$\hat{\mathcal{H}}_{MF} = \mu_B g_A \hat{S}_A \cdot \vec{H}_A + \mu_B g_B \hat{S}_B \cdot \vec{H}_B \quad (3.66),$$

gdzie pola molekularne wynoszą

$$\vec{H}_A = \vec{H} + \Lambda_{AB} \vec{M}_B + \Lambda_{AA} \vec{M}_A$$

$$\vec{H}_B = \vec{H} + \Lambda_{BA} \vec{M}_A \quad (3.67),$$

a współczynniki pola molekularnego wynoszą

$$\Lambda_{AB} = \frac{J_{AB}Z_{AB}}{N_A\mu_B^2\nu_B g_A g_B} \equiv \Lambda, \quad \Lambda_{BA} = \frac{J_{AB}Z_{BA}}{N_A\mu_B^2\nu_A g_A g_B} \equiv \Lambda, \quad \Lambda_{AA} = \frac{J_{AA}Z_{AA}}{N_A\mu_B^2\nu_A g_A^2} \quad (3.68).$$

Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . Ilość wzajemnych oddziaływań pomiędzy jonami typu A oraz B w molu substancji może zostać zapisana za pomocą $N_A\nu_A Z_{AB}$ lub $N_A\nu_B Z_{BA}$ z czego wynika, że $\nu_A Z_{AB} = \nu_B Z_{BA}$. Relacja ta implikuje $\Lambda_{AB} = \Lambda_{BA} \equiv \Lambda$ co oznacza, że w rozważanym modelu występują tylko dwa niezależne współczynniki pola molekularnego

Założmy, że oddziaływania wymiany w rozpatrywanym modelu są izotropowe, a ich wartości $J_{AB}, J_{AA} \ll k_B T$. Wtedy do dalszej analizy możemy wykorzystać skalarny odpowiednik (3.67) rozważając fazę paramagnetyczną opisywaną przez układ równań

$$\begin{cases} M_A = \chi_A H_A \\ M_B = \chi_B H_B \end{cases} \quad (3.69),$$

gdzie molowe paramagnetyczne podatności magnetyczne podukładów A oraz B dane są przez

$$\chi_X = \frac{N_A\mu_B^2\nu_A g_X^2 S_X(S_X + 1)}{3k_B T}, \quad X = A, B \quad (3.70).$$

Układ liniowych równań (3.69) można rozwiązać metodą Cramera wyznaczając M_A oraz M_B analogicznie jak dla poprzedniego rozważanego problemu, a następnie obliczyć całkowitą molową podatność magnetyczną

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H} = \frac{\chi_A + \chi_B + \chi_A\chi_B(2\Lambda - \Lambda_{AA})}{1 - \chi_A\Lambda_{AA} - \chi_A\chi_B\Lambda^2} \quad (3.71).$$

Natomiast całkowita molowa magnetyzacja M określona jest przez odpowiedni wkład od jonów poszczególnych typów w następujący sposób (3.51)

$$M = N_A\mu_B(\nu_A g_A \langle \hat{S}_A \rangle + \nu_B g_B \langle \hat{S}_B \rangle) \quad (3.72),$$

gdzie $\langle \hat{S}_A \rangle$ oraz $\langle \hat{S}_B \rangle$ określone są poprzez poniższy układ równań, który należy rozwiązać iteracyjnie dla danego pola magnetycznego H oraz temperatury T

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_A \rangle &= S_A B_{S_A} \left(\frac{g_A \mu_B S_A}{k_B T} H + \frac{J_{AB} Z_{AB} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_B \rangle + \frac{J_{AA} Z_{AA} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_A \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_B \rangle &= S_B B_{S_B} \left(\frac{g_B \mu_B S_B}{k_B T} H + \frac{J_{AB} Z_{BA} S_B}{k_B T} \langle \hat{S}_A \rangle \right)\end{aligned}\quad (3.73),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Rozważmy jeszcze specjalną sytuację, w której w układzie $A_{v_A} B_{v_B}$ występują tylko jony typu A otoczone przez Z najbliższych sąsiadów jonów tego samego typu, a współczynniki stechiometryczne wynoszą $v_A = 1$ i $v_B = 0$. Wtedy molowa podatność magnetyczna (3.71) wynosi

$$\chi = \frac{\chi_A}{1 - \chi_A \Lambda_{AA}} = \frac{\chi_A}{1 - \frac{Z J_{AA} \chi_A}{N_A \mu_B^2 g_A^2}} \quad (3.74).$$

Powyższy wzór może zostać wykorzystany do uwzględnienia efektywnego oddziaływania $Z J_{AA}$ pomiędzy całymi jednostkami, np. molekułami, łańcuchami lub warstwami, zastępując podatność magnetyczną χ_A dla jednego jonu podatnością dla całej jednostki, a czynnik żyromagnetyczny średnią geometryczną \bar{g} czynników g poszczególnych jonów w obrębie jednostki

$$\bar{g} = \sqrt[n]{g_1 \times g_2 \times \dots \times g_n} \quad (3.75).$$

3.2.4. Układ $A1_{v_{A1}} A2_{v_{A2}} B_{v_B}$

Rozpatrzmy układ $A1_{v_{A1}} A2_{v_{A2}} B_{v_B}$ zbudowany z trzech podukładów, A1, A2 oraz B, których względna ilość określona jest poprzez współczynniki stechiometryczne odpowiednio v_{A1} , v_{A2} oraz v_B . W podukładach A1 i A2 znajdują się jony typu A posiadające spin S_A oraz czynnik g_A , a w podukładzie B jony typu B ze spinem S_B i czynnikiem g_B . W rozpatrywanym układzie występuje oddziaływanie wymiany pomiędzy najbliższymi sąsiadami: pomiędzy jonami typu A z całą wymiany J_{AA} oraz pomiędzy jonami typu A i B z całą wymiany J_{AB} . Zakładamy również, że oddziaływanie pomiędzy jonami typu B może zostać zaniedbane. Odpowiedni hamiltonian opisujący układ $A1_{v_{A1}} A2_{v_{A2}} B_{v_B}$ ma postać

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{A1i} \cdot \hat{S}_{Bj} + \hat{S}_{A2i} \cdot \hat{S}_{Bj}) - J_{AA} \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{A1i} \cdot \hat{S}_{A2j} + \hat{S}_{A1i} \cdot \hat{S}_{A1j} + \hat{S}_{A2i} \cdot \hat{S}_{A2j}) \\ & + \mu_B \sum_{i=1}^N (g_A \hat{S}_{A1i} + g_A \hat{S}_{A2i} + g_B \hat{S}_{Bi}) \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (3.76),$$

który w MFA można wyrazić w poniższy sposób (3.42)

$$\hat{\mathcal{H}}_{MF} = \mu_B g_A \hat{S}_{A1} \cdot \vec{H}_{A1} + \mu_B g_A \hat{S}_{A2} \cdot \vec{H}_{A2} + \mu_B g_B \hat{S}_B \cdot \vec{H}_B \quad (3.77),$$

gdzie pola molekularne wynoszą

$$\begin{aligned} \vec{H}_{A1} &= \vec{H} + \Lambda_{A1B} \vec{M}_B + \Lambda_{A1A1} \vec{M}_{A1} + \Lambda_{A1A2} \vec{M}_{A2} \\ \vec{H}_{A2} &= \vec{H} + \Lambda_{A2B} \vec{M}_B + \Lambda_{A2A1} \vec{M}_{A1} + \Lambda_{A2A2} \vec{M}_{A2} \\ \vec{H}_B &= \vec{H} + \Lambda_{BA1} \vec{M}_{A1} + \Lambda_{BA2} \vec{M}_{A2} \end{aligned} \quad (3.78),$$

a współczynniki pola molekularnego wynoszą

$$\begin{aligned} \Lambda_{A1B} &= \frac{J_{AB} Z_{A1B}}{N_A \mu_B^2 \nu_B g_A g_B} \equiv \Lambda_1, & \Lambda_{A2B} &= \frac{J_{AB} Z_{A2B}}{N_A \mu_B^2 \nu_B g_A g_B} \equiv \Lambda_2 \\ \Lambda_{BA1} &= \frac{J_{AB} Z_{BA1}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A1} g_A g_B} \equiv \Lambda_1, & \Lambda_{BA2} &= \frac{J_{AB} Z_{BA2}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A2} g_A g_B} \equiv \Lambda_2 \\ \Lambda_{A1A1} &= \frac{J_{AA} Z_{A1A1}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A1} g_A^2} \equiv \Lambda_4, & \Lambda_{A2A2} &= \frac{J_{AA} Z_{A2A2}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A2} g_A^2} \equiv \Lambda_5 \\ \Lambda_{A1A2} &= \frac{J_{AA} Z_{A1A2}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A2} g_A^2} \equiv \Lambda_3, & \Lambda_{A2A1} &= \frac{J_{AA} Z_{A2A1}}{N_A \mu_B^2 \nu_{A1} g_A^2} \equiv \Lambda_3 \end{aligned} \quad (3.79).$$

Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . Ilość wzajemnych oddziaływań pomiędzy jonami typu $A1$ oraz B w molu substancji może zostać zapisana za pomocą $N_A \nu_{A1} Z_{A1B}$ lub $N_A \nu_B Z_{BA1}$ z czego wynika, że $\nu_{A1} Z_{A1B} = \nu_B Z_{BA1}$. Relacja ta implikuje $\Lambda_{A1B} = \Lambda_{BA1} \equiv \Lambda_1$. Analogicznie, można pokazać, że $\Lambda_{A2B} = \Lambda_{BA2} \equiv \Lambda_2$ oraz $\Lambda_{A1A2} = \Lambda_{A2A1} \equiv \Lambda_3$. Dla spójności wykorzystywanych oznaczeń zdefiniujemy również $\Lambda_{A1A1} \equiv \Lambda_4$ oraz $\Lambda_{A2A2} \equiv \Lambda_5$. Sumarycznie w rozważanym modelu jest więc tylko pięć niezależnych współczynników pola molekularnego.

Założmy, że oddziaływania wymiany w rozpatrywanym modelu są izotropowe, a ich wartości $J_{AB}, J_{AA} \ll k_B T$. Wtedy do dalszej analizy możemy wykorzystać skalarny odpowiednik (3.78) rozważając fazę paramagnetyczną opisywaną przez układ równań

$$\begin{cases} M_{A1} = \chi_{A1} H_{A1} \\ M_{A2} = \chi_{A2} H_{A2} \\ M_B = \chi_B H_B \end{cases} \quad (3.80),$$

gdzie molowe paramagnetyczne podatności magnetyczne podukładów A1, A2 oraz B dane są przez

$$\begin{aligned}\chi_X &= \frac{N_A \mu_B^2 \nu_X g_A^2 S_A (S_A + 1)}{3k_B T}, & X = A1, A2 \\ \chi_B &= \frac{N_A \mu_B^2 \nu_B g_B^2 S_B (S_B + 1)}{3k_B T}\end{aligned}\quad (3.81).$$

Układ liniowych równań (3.80) można rozwiązać metodą Cramera dla M_{A1} , M_{A2} oraz M_B , a następnie obliczyć całkowitą molową podatność magnetyczną układu

$$\chi = \frac{M_{A1} + M_{A2} + M_B}{H} \equiv \frac{\chi_L}{\chi_M} \quad (3.82),$$

gdzie licznik i mianownik wynoszą odpowiednio

$$\begin{aligned}\chi_L &= \chi_{A1} + \chi_{A2} + \chi_B + \chi_{A1}\chi_B(2\Lambda_1 - \Lambda_4) + \chi_{A2}\chi_B(2\Lambda_2 - \Lambda_5) \\ &+ \chi_{A1}\chi_{A2}(2\Lambda_3 - \Lambda_4 - \Lambda_5) - \chi_{A1}\chi_{A2}\chi_B(\Lambda_1^2 + \Lambda_2^2 + \Lambda_3^2 \\ &- 2\Lambda_1\Lambda_2 - 2\Lambda_1\Lambda_3 - 2\Lambda_2\Lambda_3 + 2\Lambda_1\Lambda_5 + 2\Lambda_2\Lambda_4 - \Lambda_4\Lambda_5)\end{aligned}\quad (3.83),$$

$$\begin{aligned}\chi_M &= 1 - \chi_{A1}\Lambda_4 - \chi_{A2}\Lambda_5 - \chi_{A1}\chi_B\Lambda_1^2 - \chi_{A2}\chi_B\Lambda_2^2 - \chi_{A1}\chi_{A2}(\Lambda_3^2 - \Lambda_4\Lambda_5) \\ &+ \chi_{A1}\chi_{A2}\chi_B(\Lambda_1^2\Lambda_5 + \Lambda_2^2\Lambda_4 - 2\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3)\end{aligned}\quad (3.84).$$

Natomiast całkowita molowa magnetyzacja M określona jest przez odpowiedni wkład od jonów poszczególnych typów (3.51) w następujący sposób

$$M = N_A \mu_B (\nu_{A1} g_A \langle \hat{S}_{A1} \rangle + \nu_{A2} g_A \langle \hat{S}_{A2} \rangle + \nu_B g_B \langle \hat{S}_B \rangle) \quad (3.85),$$

gdzie $\langle \hat{S}_{A1} \rangle$, $\langle \hat{S}_{A2} \rangle$ oraz $\langle \hat{S}_B \rangle$ określone są poprzez poniższy układ równań, który należy rozwiązać iteracyjnie dla danego pola magnetycznego H oraz temperatury T

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_{A1} \rangle &= S_A B_{S_A} \left(\frac{g_A \mu_B S_A}{k_B T} H + \frac{J_{AB} Z_{A1B} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_B \rangle + \frac{J_{AA} Z_{A1A1} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_{A1} \rangle + \frac{J_{AA} Z_{A1A2} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_{A2} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{A2} \rangle &= S_A B_{S_A} \left(\frac{g_A \mu_B S_A}{k_B T} H + \frac{J_{AB} Z_{A2B} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_B \rangle + \frac{J_{AA} Z_{A2A1} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_{A1} \rangle + \frac{J_{AA} Z_{A2A2} S_A}{k_B T} \langle \hat{S}_{A2} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_B \rangle &= S_B B_{S_B} \left(\frac{g_B \mu_B S_B}{k_B T} H + \frac{J_{AB} Z_{BA1} S_B}{k_B T} \langle \hat{S}_{A1} \rangle + \frac{J_{AB} Z_{BA2} S_B}{k_B T} \langle \hat{S}_{A2} \rangle \right)\end{aligned}\quad (3.86),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

3.2.5. Anizotropowa warstwa typu XY

Rozpatrzmy układ zbudowany z jonów o spinie $S = 1/2$ i czynnikiem żyromagnetycznym g , które oddziałują wymiennie z najbliższymi sąsiadami z całą wymianą J . Zakładamy, że oddziaływanie jest anizotropowe typu XY, tj., nie występują oddziaływania wymiany pomiędzy spinami w kierunku z . Zewnętrzne pole magnetyczne H przyłożone jest wzdłuż kierunku z . Odpowiedni hamiltonian opisujący ten układ ma postać

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj}) + g\mu_B H \sum_{i=1}^N \hat{S}_{zi} \quad (3.87),$$

który w MFA można wyrazić w poniższy sposób

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}} &= -JZ(\hat{S}_x \langle \hat{S}_x \rangle + \hat{S}_y \langle \hat{S}_y \rangle) + g\mu_B H \hat{S}_z \\ &= g\mu_B \left(-\hat{S}_x \frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_x \rangle - \hat{S}_y \frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_y \rangle + H \hat{S}_z \right) \\ &= g\mu_B \hat{S} \cdot \left(-\frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_x \rangle, -\frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_y \rangle, H \right) \end{aligned} \quad (3.88),$$

gdzie Z to liczba najbliższych sąsiadów. Powyższy hamiltonian możemy rozpatrywać tylko dla jednego spinu, ponieważ jest on niezmienny względem translacji (na każdy spin działa takie same pole molekularne). Pole molekularne \vec{H}_{MF} definiujemy w płaszczyźnie xy , a jego współrzędne wynoszą

$$\vec{H}_{\text{MF}} = (H_{\text{MF}x}, H_{\text{MF}y}) \equiv \left(-\frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_x \rangle, -\frac{JZ}{g\mu_B} \langle \hat{S}_y \rangle \right) \quad (3.89).$$

Tym razem średnie termodynamiczne $\langle \hat{S}_x \rangle$ i $\langle \hat{S}_y \rangle$ będą wyznaczone inaczej niż dla poprzednich przykładów zastosowania MFA, ponieważ nie można tak jak wcześniej założyć, że oddziaływania wymiany są izotropowe, a tym samym skorzystać z podatności magnetycznej wynikającej z prawa Curie. Zamiast tego $\langle \hat{S}_x \rangle$ i $\langle \hat{S}_y \rangle$ zostaną określone korzystając z macierzy gęstości $\hat{\rho}_{\text{MF}}$ (3.39)

$$\langle \hat{S}_a \rangle = \text{Tr}[\hat{S}_a \hat{\rho}_{\text{MF}}], \quad a = x, y, z \quad (3.90),$$

gdzie w stanie równowagi termodynamicznej (3.40) macierz $\hat{\rho}_{\text{MF}}$ wynosi

$$\hat{\rho}_{\text{MF}} = \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}]}$$
 (3.91).

Operatory spinu dla $S = 1/2$ są równe

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$
 (3.92),

więc hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}$ (3.88) w reprezentacji macierzowej wynosi

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}} = \frac{g\mu_B}{2} \begin{bmatrix} H & H_{\text{MFx}} - iH_{\text{MFy}} \\ H_{\text{MFx}} + iH_{\text{MFy}} & -H \end{bmatrix}$$
 (3.93).

Powyższa macierz jest łatwiejsza do analizy po jej zdiagonalizowaniu. W tym celu można wykorzystać transformację podobieństwa $\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}^* = \hat{B}^{-1}\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}\hat{B}$ otrzymując poniższą macierz diagonalną

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}^* = -\frac{g\mu_B\sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$
 (3.94),

gdzie macierz transformacji wynosi

$$\hat{B} = \begin{bmatrix} \frac{H - \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}}{H_{\text{MFx}} + iH_{\text{MFy}}} & \frac{H + \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}}{H_{\text{MFx}} + iH_{\text{MFy}}} \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$
 (3.95),

a jej odwrotność

$$\hat{B}^{-1} = \frac{1}{2\sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \begin{bmatrix} -H_{\text{MFx}} - iH_{\text{MFy}} & H + \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \\ H_{\text{MFx}} + iH_{\text{MFy}} & -H + \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \end{bmatrix}$$
 (3.96).

Zgodnie z wyprowadzonym wcześniej wzorem (3.12) ślad macierzy $e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}$ wynosi

$$\begin{aligned} \text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}] &= e^{\frac{\beta}{2}g\mu_B\sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} + e^{-\frac{\beta}{2}g\mu_B\sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \\ &= 2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B\sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}\right) \end{aligned}$$
 (3.97),

co pozwala wyznaczyć macierz gęstości (3.91)

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\text{MF}} &= \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}}{2 \cosh a} = \frac{1}{2 \cosh a} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^i}{i!} \hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}^i = \frac{1}{2 \cosh a} \hat{B} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{(-\beta)^i}{i!} (\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}^*)^i \right) \hat{B}^{-1} \\ &= - \frac{1}{2 \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \begin{bmatrix} \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} + H \operatorname{tgh} a & (H_{\text{MF}x} - iH_{\text{MF}y}) \operatorname{tgh} a \\ (H_{\text{MF}x} + iH_{\text{MF}y}) \operatorname{tgh} a & \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} - H \operatorname{tgh} a \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.98),$$

gdzie $a = \frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}$. Średnie termodynamiczne operatorów spinu (3.90) są wtedy równe

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \operatorname{Tr}[\hat{S}_x \hat{\rho}_{\text{MF}}] = - \frac{H_{\text{MF}x}}{2 \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \right) \quad (3.99),$$

$$\langle \hat{S}_y \rangle = \operatorname{Tr}[\hat{S}_y \hat{\rho}_{\text{MF}}] = - \frac{H_{\text{MF}y}}{2 \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \right) \quad (3.100),$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \operatorname{Tr}[\hat{S}_z \hat{\rho}_{\text{MF}}] = - \frac{H}{2 \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \right) \quad (3.101).$$

Wzory (3.89) oraz (3.99) i (3.100) wspólnie tworzą równanie uwikłane ze względu na $|\vec{H}_{\text{MF}}|$

$$\frac{JZ}{2g\mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{\text{MF}}|^2 + H^2} \right) = 1 \quad (3.102),$$

które nie zawiera bezpośredniej zależności od składowych x i y pola molekularnego, ale zamiast tego występuje jego moduł $|\vec{H}_{\text{MF}}|$. Jest to związane z symetrią modelu typu XY, w którym spiny w stanie uporządkowania magnetycznego mogą przyjmować dowolne kierunki (x , y) w warstwie.

Dodatkowo, znając średnią termodynamiczną operatora spinu $\langle \hat{S}_z \rangle$ (3.101) oraz wartość pola molekularnego $|\vec{H}_{\text{MF}}|$ (3.102) można określić magnetyzację w kierunku z (3.38)

$$M_z = -N_A g \mu_B \langle \hat{S}_z \rangle = \frac{1}{2} \frac{N_A g \mu_B H}{\sqrt{|\vec{H}_{MF}|^2 + H^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{|\vec{H}_{MF}|^2 + H^2} \right) \quad (3.103).$$

3.3. Wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par (CVMPA)

Rozważmy ponownie układ zbudowany z jonów o spinie $s = 1/2$ oraz czynnikiem g , w którym istnieje oddziaływanie anizotropowe typu XY pomiędzy spinami określone przez całkę wymiany J , a zewnętrzne pole magnetyczne H jest przyłożone w kierunku z . W takiej sytuacji hamiltonian jest identyczny, jak dla wcześniej rozważanego problemu

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj}) + g \mu_B H \sum_{i=1}^N \hat{S}_{zi} \quad (3.87).$$

Wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par polega na określeniu energii swobodnej Gibbsa, z której następnie możliwe jest wyznaczenie termodynamicznych właściwości układu. Energia swobodna Gibbsa z definicji jest równa

$$G = E - ST \quad (3.104),$$

gdzie E to entalpia definiowana jest jako średnia termodynamiczna hamiltonianu $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ (entalpia magnetyczna), a S to entropia układu. Uśredniając hamiltonian dany przez (3.87) otrzymujemy

$$E \equiv \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = -\frac{NZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + Ng \mu_B H \langle \hat{S}_{zi} \rangle \quad (3.105),$$

gdzie N to całkowita liczba spinów, a Z liczba najbliższych sąsiadów. Czynniki $1/2$ został wprowadzony, by uniknąć podwójnego liczenia tych samych par najbliższych sąsiadów. Entalpia magnetyczna (3.105) zawiera średnią wartość dla pojedynczych jonów $\langle \hat{\mathcal{H}}_1 \rangle = g \mu_B H \langle \hat{S}_{zi} \rangle$ oddziałujących z polem oraz funkcję korelacji par $\langle \hat{\mathcal{H}}_2 \rangle = -\frac{NZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle$ spinów oddziałujących w warstwie, które definiowane są odpowiednio poprzez macierze gęstości $\hat{\rho}_1$ oraz $\hat{\rho}_2$ [94] w następujący sposób

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}}_\alpha \rangle &= \operatorname{Tr}[\hat{\mathcal{H}}_\alpha \hat{\rho}_\alpha] \\ \hat{\rho}_\alpha &= e^{\beta(G_\alpha - \hat{\mathcal{H}}_\alpha)}, \quad \alpha = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.106),$$

gdzie w MFA poszczególne hamiltoniany można wyrazić w poniższy sposób

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_1 &= g\mu_B(\Lambda_x\hat{S}_{xi} + \Lambda_y\hat{S}_{yi} + H\hat{S}_{zi}) \\ \widehat{\mathcal{H}}_2 &= -J(\hat{S}_{xi}\hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi}\hat{S}_{yj}) + g\mu_B[\Lambda'_x(\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}) + \Lambda'_y(\hat{S}_{yi} + \hat{S}_{yj}) + H(\hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj})]\end{aligned}\quad (3.107).$$

Symbole Λ_x , Λ_y oraz Λ'_x , Λ'_y oznaczają współczynniki pola molekularnego działającego odpowiednio na pojedynczy jon oraz parę jonów. Zdefiniujemy bezwymiarowe parametry λ_a oraz λ'_a będące bezwymiarowymi odpowiednikami współczynników Λ_a oraz Λ'_a ($a = x, y$) poprzez

$$\begin{aligned}\lambda_a &\equiv \frac{g\mu_B\Lambda_a}{J} = Z\eta_a \\ \lambda'_a &\equiv \frac{g\mu_B\Lambda'_a}{J} = (Z-1)\eta_a\end{aligned}, \quad a = x, y \quad (3.108),$$

gdzie η_a jest bezwymiarowym parametrem, który można interpretować jako pole molekularne pochodzące od jednego najbliższego sąsiada. Taki wybór definicji λ_a oraz λ'_a wynika z rozważań MFA (3.42), co można schematycznie zobrazować za pomocą poniższego hamiltonianu dla jednego spinu i oddziałującego z najbliższymi sąsiadami (nn)

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}} &= -\sum_{i(nn)} J_i\hat{S} \cdot \langle \hat{S}_i \rangle + g\mu_B\hat{S} \cdot \vec{H} = -ZJ\hat{S} \cdot \langle \hat{S} \rangle + g\mu_B\hat{S} \cdot \vec{H} \\ &= g\mu_B\hat{S} \cdot (\vec{H} - Z\Lambda\langle \hat{S} \rangle)\end{aligned}\quad (3.109),$$

gdzie $\Lambda = \frac{J}{g\mu_B}$, co uzasadnia powyższe wprowadzenie λ_a i λ'_a oraz interpretację η_a . Wartość Z w drugim równaniu (3.108) jest pomniejszona o jeden, ponieważ w tym przypadku jeden z najbliższych sąsiadów tworzy parę ze spinem, dla którego określa się liczbę najbliższych sąsiadów. Stosunek funkcji zawartych w układzie równań (3.108) określa dodatkowy warunek na Λ_a oraz Λ'_a

$$(Z-1)\Lambda_a = Z\Lambda'_a \quad (3.110).$$

Postać hamiltonianu $\widehat{\mathcal{H}}_1$ jest analogiczna do przypadku rozpatrywanego w poprzednim rozdziale (3.88) dla przybliżenia pola molekularnego bez uwzględnienia funkcji korelacji par. W reprezentacji macierzowej $\widehat{\mathcal{H}}_1$ jest równy (3.93)

$$\widehat{\mathcal{H}}_1 = \frac{g\mu_B}{2} \begin{bmatrix} H & \Lambda_x - i\Lambda_y \\ \Lambda_x + i\Lambda_y & -H \end{bmatrix} \quad (3.111).$$

Energia swobodna Gibbsa dla poszczególnych jonów oraz par jonów, odpowiednio, G_1 oraz G_2 , określone są przez warunek normalizacji $\text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha] = 1$. Korzystając z jednorodności operacji liczenia śladu $\text{Tr}[a\hat{A}] = a \text{Tr}[\hat{A}]$ otrzymujemy

$$\text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha] = \text{Tr}[e^{\beta(G_\alpha - \hat{\mathcal{H}}_\alpha)}] = \text{Tr}[e^{\beta G_\alpha} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_\alpha}] = e^{\beta G_\alpha} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_\alpha}] = 1 \quad (3.112),$$

co prowadzi do

$$G_\alpha = -\frac{1}{\beta} \ln\{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_\alpha}]\}, \quad \alpha = 1, 2 \quad (3.113).$$

Funkcja G_1 oraz macierz gęstości $\hat{\rho}_1$ mogą być policzone analogicznie jak w przypadku analizy problemu w modelu molekularnego pola otrzymując (3.97, 3.113)

$$G_1 = -\frac{1}{\beta} \ln\left\{2 \cosh\left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + H^2}\right)\right\} \quad (3.114),$$

oraz (3.106, 3.98)

$$\hat{\rho}_1 = e^{\beta(G_1 - \hat{\mathcal{H}}_1)} = e^{\beta G_1} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_1}}{2 \cosh a}$$

$$= -\frac{1}{2 \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + H^2}} \begin{bmatrix} \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + H^2} + H \tanh a & (\Lambda_x - i\Lambda_y) \tanh a \\ (\Lambda_x + i\Lambda_y) \tanh a & \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + H^2} - H \tanh a \end{bmatrix} \quad (3.115),$$

gdzie $a = \frac{1}{2} \beta g \mu_B \sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + H^2}$. Określenie G_2 oraz $\hat{\rho}_2$ wymaga wykorzystania obliczeń numerycznych, ponieważ $\hat{\mathcal{H}}_2$ w reprezentacji macierzowej jest rzędu czwartego i w ogólnym przypadku macierz ta jest niemożliwa do diagonalizacji. Macierz $\hat{\mathcal{H}}_2$ w reprezentacji macierzowej na podstawie problemu dwóch spinów opisanego w rozdziale dotyczącym metody ścisłych obliczeń wynosi (3.26-3.29)

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -2g\mu_B H & g\mu_B(\Lambda'_x + i\Lambda'_y) & g\mu_B(\Lambda'_x + i\Lambda'_y) & 0 \\ g\mu_B(\Lambda'_x - i\Lambda'_y) & 0 & -J & g\mu_B(\Lambda'_x + i\Lambda'_y) \\ g\mu_B(\Lambda'_x - i\Lambda'_y) & -J & 0 & g\mu_B(\Lambda'_x + i\Lambda'_y) \\ 0 & g\mu_B(\Lambda'_x - i\Lambda'_y) & g\mu_B(\Lambda'_x - i\Lambda'_y) & 2g\mu_B H \end{bmatrix} \quad (3.116).$$

Macierze gęstości $\hat{\rho}_1$ i $\hat{\rho}_2$ mogą zostać wykorzystane do znalezienia entropii odpowiednio dla pojedynczych jonów S_1 oraz par S_2 zgodnie z poniższą definicją

$$S_\alpha = -k_B \langle \ln \hat{\rho}_\alpha \rangle = -k_B \text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha \ln \hat{\rho}_\alpha] \quad \alpha = 1, 2 \quad (3.117).$$

Wyznaczenie dokładnej wartości całkowitej entropii układu jest trudne, ponieważ wymagałoby to diagonalizacji macierzy gęstości dla całego układu N spinów. Zamiast tego wykorzystane zostanie przybliżenie, nazywane metodą kumulant, z dokładnością do drugiego rzędu kumulant. Można pokazać, że całkowita entropia w takim wypadku jest równa [86,104]

$$S = NS_1 + \frac{NZ}{2}(S_2 - 2S_1) \quad (3.118).$$

Dowód

Całkowita entropia może być rozwinięta w szereg kumulant

$$S = \sum_i \tilde{S}_i + \sum_{\langle ij \rangle} \tilde{S}_{ij} + \sum_{\langle ijk \rangle} \tilde{S}_{ijk} + \dots + \tilde{S}_{i_1 i_2 \dots i_n} \quad (3.119),$$

gdzie $\tilde{S}_i, \tilde{S}_{ij}, \tilde{S}_{ijk}, \dots, \tilde{S}_{i_1 i_2 \dots i_n}$ to odpowiednio 1, 2, 3, ..., n -ta kumulanta. Sumowanie przebiega kolejno po wszystkich elementach układu i , najbliższych parach sąsiadów $\langle ij \rangle$, najbliższych trzech sąsiadach $\langle ijk \rangle$ itd. Kumulanty dane są poprzez ich niejawne definicje

$$\begin{aligned} S_i &= \tilde{S}_i \\ S_{ij} &= \tilde{S}_i + \tilde{S}_j + \tilde{S}_{ij} \\ S_{ijk} &= \tilde{S}_i + \tilde{S}_j + \tilde{S}_k + \tilde{S}_{ij} + \tilde{S}_{ik} + \tilde{S}_{jk} + \tilde{S}_{ijk} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.120).$$

Kolejne przybliżenia za pomocą metody kumulant polegają na zaniechaniu określonych elementów w (3.119). W pierwszym przybliżeniu pozostają jedynie kumulanty \tilde{S}_i , co jest równoważne z przybliżeniem pola molekularnego. W drugim przybliżeniu (przybliżenie par) pozostają dwa pierwsze elementy rozwinięcia (3.119), co po uwzględnieniu (3.120) daje

$$S = \sum_i S_i + \sum_{\langle ij \rangle} (S_{ij} - S_i - S_j) \quad (3.121).$$

W przypadku rozważań układu krystalicznego wszystkie pozycje jonów są równoważne, więc można zdefiniować $S_1 \equiv S_i$ oraz $S_2 \equiv S_{ij}$. Dodatkowo uwzględniając ilość najbliższych sąsiadów Z i wykonując sumowanie, wzór (3.121) można zapisać jako

$$S = NS_1 + \frac{NZ}{2} (S_2 - 2S_1) \quad (3.122),$$

gdzie czynnik 1/2 pojawia się, by uniknąć podwójnego liczenia tych samych par $\langle ij \rangle$.

■

Czynniki zawarte w całkowitej entropii układu (3.118) można obliczyć korzystając z definicji entropii S_α (3.117) oraz średniej termodynamicznej $\langle \hat{\mathcal{H}}_\alpha \rangle$ i macierzy gęstości $\hat{\rho}_\alpha$ (3.106)

$$\begin{aligned} S_\alpha &= -k_B \text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha \ln \hat{\rho}_\alpha] = -k_B \text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha \ln e^{\beta(G_\alpha - \hat{\mathcal{H}}_\alpha)}] \\ &= -k_B \beta G_\alpha \text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha] + k_B \beta \text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha \hat{\mathcal{H}}_\alpha] \\ &= \frac{1}{T} (\langle \hat{\mathcal{H}}_\alpha \rangle - G_\alpha) \end{aligned} \quad (3.123),$$

gdzie wykorzystano warunek normalizacji $\text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha] = 1$ oraz fakt, że G_α jest wartością skalarną. Łącząc wzory (3.104, 3.105, 3.118, 3.123) otrzymujemy energię swobodną Gibbsa na jedną komórkę

$$\begin{aligned} \frac{G}{N} &= \frac{\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle}{N} - T \left[S_1(1 - Z) + \frac{Z}{2} S_2 \right] \\ &= -\frac{ZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + g\mu_B H \langle \hat{S}_{zi} \rangle - \langle \hat{\mathcal{H}}_1 \rangle (1 - Z) - \frac{Z}{2} \langle \hat{\mathcal{H}}_2 \rangle \\ &\quad + G_1(1 - Z) + \frac{Z}{2} G_2 \end{aligned} \quad (3.124).$$

Średnie termodynamiczne hamiltonianów $\hat{\mathcal{H}}_1$ oraz $\hat{\mathcal{H}}_2$ (3.107) są równe

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}}_1 \rangle &= g\mu_B (\Lambda_x \langle \hat{S}_{xi} \rangle + \Lambda_y \langle \hat{S}_{yi} \rangle + H \langle \hat{S}_{zi} \rangle) \\ \langle \hat{\mathcal{H}}_2 \rangle &= -J \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + g\mu_B (\Lambda'_x \langle \hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj} \rangle + \Lambda'_y \langle \hat{S}_{yi} + \hat{S}_{yj} \rangle + H \langle \hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj} \rangle) \\ &= -J \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + g\mu_B (2\Lambda'_x \langle \hat{S}_{xi} \rangle + 2\Lambda'_y \langle \hat{S}_{yi} \rangle + 2H \langle \hat{S}_{zi} \rangle) \end{aligned} \quad (3.125),$$

gdzie w drugim wzorze narzucono warunek

$$\frac{1}{2} \langle \hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj} \rangle = \langle \hat{S}_{ai} \rangle, \quad a = x, y, z \quad (3.126),$$

który oznacza, że magnetyzacja odpowiadająca średniej termodynamicznej $\langle \hat{S}_{ai} \rangle$ dla pojedynczego jonu obliczonej za pomocą macierzy gęstości $\hat{\rho}_1$ jest równa magnetyzacji odpowiadającej średniej termodynamicznej $\frac{1}{2} \langle \hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj} \rangle$ dla pary jonów obliczonej za pomocą macierzy gęstości $\hat{\rho}_2$. Warunek ten można sprawdzić za pomocą metod numerycznych (3.39)

aby upewnić się, że wykorzystanie przedstawionej metody CVMPA jest uzasadnione za pomocą poniższych równań

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_{ai} \rangle &= \text{Tr}[\hat{S}_{ai} \hat{\rho}_1] \\ \langle \hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj} \rangle &= \text{Tr}[(\hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj}) \hat{\rho}_2]\end{aligned}\quad (3.127).$$

Uwzględniając (3.125) oraz korzystając z warunku $(Z - 1)\Lambda_a = Z\Lambda'_a$ (3.110) kontynuujemy rozwinięcie wzoru energii Gibbsa na jedną komórkę (3.124)

$$\begin{aligned}\frac{G}{N} &= -\frac{ZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + g\mu_B H \langle \hat{S}_{zi} \rangle - g\mu_B (\Lambda_x \langle \hat{S}_{xi} \rangle + \Lambda_y \langle \hat{S}_{yi} \rangle + H \langle \hat{S}_{zi} \rangle) (1 - Z) \\ &\quad + \frac{ZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle - g\mu_B \frac{Z}{2} (2\Lambda'_x \langle \hat{S}_{xi} \rangle + 2\Lambda'_y \langle \hat{S}_{yi} \rangle + 2H \langle \hat{S}_{zi} \rangle) \\ &\quad + G_1(1 - Z) + \frac{Z}{2} G_2 \\ &= g\mu_B \{ \langle \hat{S}_{xi} \rangle [\Lambda_x(Z - 1) - Z\Lambda'_x] + \langle \hat{S}_{yi} \rangle [\Lambda_y(Z - 1) - Z\Lambda'_y] \} + G_1(1 - Z) + \frac{Z}{2} G_2 \\ &= \frac{Z}{2} G_2 - G_1(Z - 1)\end{aligned}\quad (3.128).$$

Ostatecznie elementy zawierające średnie termodynamiczne skracają się i do obliczenia energii swobodnej Gibbsa na jedną komórkę wystarczy policzyć funkcje G_α ($\alpha = 1, 2$).

Dzięki symetrii rotacyjnej wokół osi z (symetria XY) rozważanego układu można w wybranych problemach bez utraty ogólności założyć przypadek, że kierunek spontanicznego uporządkowania spinów jest wzdłuż osi x , tj. $\Lambda_y = \Lambda'_y = 0$. Wtedy wzory na G_1 (3.113) oraz G_2 (3.114) opisujące energię swobodną Gibbsa (3.128) zostają uproszczone do

$$\begin{aligned}G_1 &= -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \sqrt{(ZJ\eta)^2 + (g\mu_B H)^2} \right) \right\} \\ G_2 &= -\frac{1}{\beta} \ln \{ \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}_2}] \}\end{aligned}\quad (3.129),$$

gdzie wprowadzono bezwymiarowy parametr $\eta \equiv \eta_x$ określający współczynniki pola molekularnego Λ_x oraz Λ'_x (3.108)

$$\begin{aligned}\Lambda_x &= \frac{ZJ}{g\mu_B} \eta \\ \Lambda'_x &= \frac{(Z - 1)J}{g\mu_B} \eta\end{aligned}\quad (3.130).$$

Funkcję G_2 należy wyznaczyć numerycznie diagonalizując macierz $\hat{\mathcal{H}}_2$ oraz korzystając ze wzoru (3.129). Macierz $\hat{\mathcal{H}}_2$ ma następującą postać (3.116)

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -2g\mu_B H & (Z-1)J\eta & (Z-1)J\eta & 0 \\ (Z-1)J\eta & 0 & -J & (Z-1)J\eta \\ (Z-1)J\eta & -J & 0 & (Z-1)J\eta \\ 0 & (Z-1)J\eta & (Z-1)J\eta & 2g\mu_B H \end{bmatrix} \quad (3.131).$$

Podsumowując zebrane równania (3.128-3.131), energia swobodna Gibbsa jest funkcją trzech zmiennych $G = G(T, H, \eta)$, którą należy zminimalizować względem wariacyjnego parametru η by móc znaleźć stabilny stan równowagi termodynamicznej. Warunek konieczny istnienia ekstremum funkcji $G(T, H, \eta)$ w temperaturze T oraz polu magnetycznym H względem η dany jest przez pierwszą pochodną

$$\frac{\partial G(T, H, \eta)}{\partial \eta} = 0 \quad (3.132),$$

a warunek wystarczający na istnienie minimum funkcji to warunek nałożony na drugą pochodną

$$\frac{\partial^2 G(T, H, \eta)}{\partial \eta^2} > 0 \quad (3.133).$$

Minimalizacja energii pozwoli na wyznaczenie parametru η , dla którego układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Może on być następnie wykorzystany do obliczenia magnetyzacji w kierunku z analogicznie do problemu opisanego w poprzednim rozdziale (3.103)

$$M_z = \frac{1}{2} \frac{N_A H}{\sqrt{(ZJ\eta)^2 + (g\mu_B H)^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \beta \sqrt{(ZJ\eta)^2 + (g\mu_B H)^2} \right) \quad (3.134),$$

gdzie wielkość pola molekularnego $|\vec{H}_{MF}|^2$ zastąpiono zdefiniowaną wcześniej wartością $\frac{ZJ}{g\mu_B} \eta$ (3.130).

3.4. Klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha

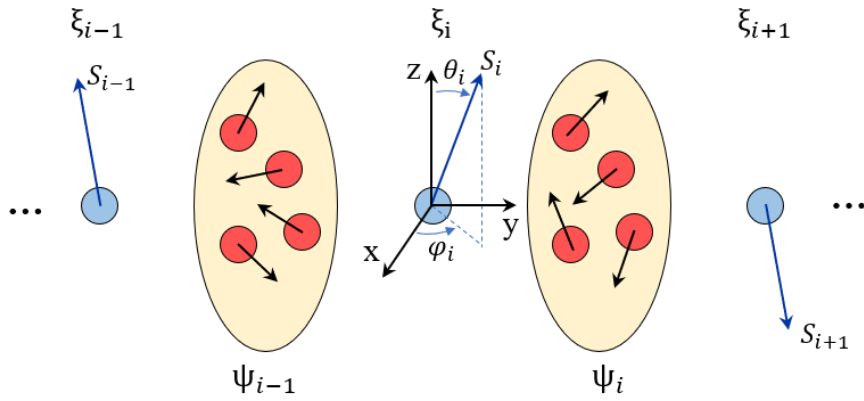
Klasyczno–kwantowy model jednowymiarowego łańcucha pozwala na określenie podatności magnetycznej w zerowym polu dla układu magnetycznego, który spełnia poniższe założenia [95]:

- 1) Właściwości magnetyczne każdego jonu magnetycznego oraz oddziaływania wymienne pomiędzy jonami są ściśle izotropowe.
- 2) Struktura łańcucha może być przedstawiona za pomocą sekwencji dwóch naprzemiennie rozmieszczonych podukładów magnetycznych ξ_i (podukład klasyczny) oraz ψ_i (podukład kwantowy). Rozpatrywany łańcuch jest skończony i składa się z $2N + 1$ podukładów, a na jego początku i końcu znajduje się ξ_i (rys. 3.2), tj.

$$\xi_0 \psi_0 \xi_1 \psi_1 \dots \xi_{i-1} \psi_{i-1} \xi_i \psi_i \xi_{i+1} \psi_{i+1} \dots \xi_{N-1} \psi_{N-1} \xi_N \quad (3.135).$$

- 3) ξ_i jest pojedynczym momentem magnetycznym o względnie wysokiej wartości spinowej lub orbitalnej liczby kwantowej. Takie założenie pozwala na potraktowanie ξ_i klasycznie, czyli jako wektor posiadający moduł oraz kierunek i zwrot.
- 4) ψ_i może zawierać jeden lub więcej jonów magnetycznych o dowolnym momencie magnetycznym. Jest to układ kwantowy, dla którego należy wykonać standardową procedurę kwantową polegającą na zbudowaniu, a następnie zdiagonalizowaniu odpowiedniego hamiltonianu.
- 5) Każdy z podukładów ξ_i oraz ψ_i oddziałuje jedynie z najbliższymi sąsiednimi podukładami.

Podukład kwantowy ψ_i może zawierać dowolną liczbę elementów, ale ze względów praktycznych liczba ta powinna być skończona i na tyle mała, by umożliwiła pełny opis właściwości ψ_i w otoczeniu ξ_i , gdzie najbliżsi sąsiedzi ξ_i oraz ξ_{i+1} są efektywnie traktowani jako dodatkowe źródła zewnętrznego pola magnetycznego.



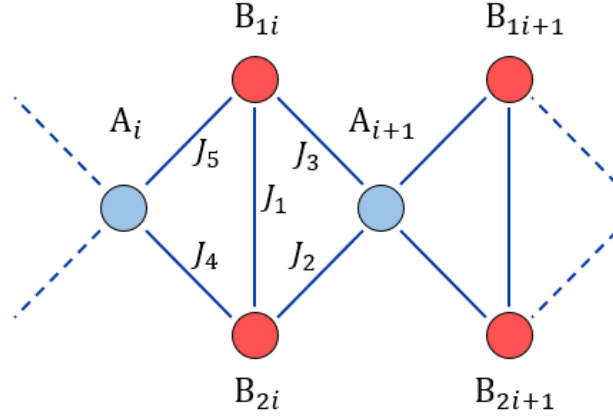
Rys. 3.2. Struktura układu w kwantowo-klasycznym modelu jednowymiarowego łańcucha zawierająca podukład klasyczny ξ_i oraz kwantowy ψ_i . Podukład ξ_i zawiera jeden element, który może być traktowany jako wektor z określonym modułem S_i oraz kątami w układzie współrzędnych sferycznych (θ_i, φ_i) .

Zakładając, że do układu przyłożono jednorodne pole magnetyczne o natężeniu \vec{H} , klasyczno – kwantowy łańcuch może być opisany przez poniższy hamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=0}^{N-1} \hat{\mathcal{H}}_{\psi}(\psi_i, \xi_i, \xi_{i+1}, \vec{H}) + \sum_{i=0}^N \hat{\mathcal{H}}_{\xi}(\xi_i, \vec{H}) \quad (3.136),$$

gdzie $\hat{\mathcal{H}}_{\psi}$ to część hamiltonianu opisująca ψ_i uwzględniająca oddziaływanie wymienne oraz Zeemana z polem \vec{H} , a $\hat{\mathcal{H}}_{\xi}$ odnosi się do ξ_i i zawiera jedynie oddziaływanie Zeemana.

Klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha zostanie zaprezentowany na przykładzie spinu klasycznego sprzężonego z dwoma spinami kwantowymi tego samego typu o spinie $1/2$. Rozważmy skończony łańcuch zbudowany z dwóch podukładów ξ_i oraz ψ_i . Pierwszy z nich, ξ_i , to pojedynczy jon A_i o dużym spinie S_A i czynniku żyromagnetycznym g_A , który zostanie potraktowany klasycznie. Drugi podukład ψ_i tworzą dwa jony B_{1i} oraz B_{2i} o spinie $S_B = 1/2$ i czynniku g_B , które oddziałują ze sobą wymiennie z całką wymiany J_1 oraz z sąsiadującymi jonami podukładu ξ_i z całkami wymiany J_2, J_3, J_4, J_5 (rys.3.3).



Rys. 3.3. Struktura jednowymiarowego łańcucha zbudowanego z naprzemiennie ułożonych jonów A_i oraz dwóch jonów B_{1i} oraz B_{2i} . Poszczególne jony oddziałują wymiennie z najbliższymi sąsiadami z całkami wymiany J_1 (oddziaływanie pomiędzy jonami B_{1i} oraz B_{2i}) oraz J_2, J_3, J_4, J_5 (oddziaływanie jonów A_i z jonami B_{1i} oraz B_{2i}).

3.4.1. Hamiltonian

Hamiltonian rozważanego układu wyrażony jest poprzez poniższy wzór, który był już wykorzystany w niniejszej pracy w metodzie MFA do opisu analogicznego łańcucha (3.52)

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=0}^{N-1} [-J_1 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} - J_2 \hat{S}_{B2i} \cdot \hat{S}_{A_{i+1}} - J_3 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{A_{i+1}} - J_4 \hat{S}_{B2i} \cdot \hat{S}_{A_i} - J_5 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{A_i} + g_B \mu_B (\hat{S}_{B1i} + \hat{S}_{B2i}) \cdot \vec{H}] + \sum_{i=0}^N g_A \mu_B \hat{S}_{A_i} \cdot \vec{H} \quad (3.137).$$

Po pogrupowaniu względem \hat{S}_{A_i} i $\hat{S}_{A_{i+1}}$ powyższy hamiltonian przybiera postać

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=0}^{N-1} [-(J_4 \hat{S}_{B2i} + J_5 \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{S}_{A_i} - J_1 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} - (J_2 \hat{S}_{B2i} + J_3 \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{S}_{A_{i+1}} + g_B \mu_B (\hat{S}_{B1i} + \hat{S}_{B2i}) \cdot \vec{H}] + \sum_{i=0}^N g_A \mu_B \hat{S}_{A_i} \cdot \vec{H} \quad (3.138).$$

Jon magnetyczny A_i jest w rozpatrywanym modelu traktowany klasycznie, co pozwala zastąpić operator \hat{S}_{A_i} wektorem $\sqrt{S_A(S_A + 1)} \hat{n}_i$ o określonym module $\sqrt{S_A(S_A + 1)}$ oraz wersorze \hat{n}_i . Wtedy

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=0}^{N-1} [& -(\tilde{J}_4 \cdot \hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_5 \cdot \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_i + (\tilde{J}_2 \cdot \hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_3 \cdot \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_{i+1} \\ & - J_1 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} + g_B \mu_B (\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz}) H] + \sum_{i=0}^N \tilde{G} n_{iz} H \end{aligned} \quad (3.139),$$

gdzie wprowadzono następujące zmienne pomocnicze

$$\begin{aligned} \tilde{J}_2 &= J_2 \sqrt{S_A(S_A + 1)} \\ \tilde{J}_3 &= J_3 \sqrt{S_A(S_A + 1)} \\ \tilde{J}_4 &= J_4 \sqrt{S_A(S_A + 1)} \\ \tilde{J}_5 &= J_5 \sqrt{S_A(S_A + 1)} \\ \tilde{G} &= g_A \mu_B \sqrt{S_A(S_A + 1)} \end{aligned} \quad (3.140)$$

oraz założono, że kierunek zewnętrznego pola magnetycznego biegnie wzdłuż osi z , tj. $\vec{H} = [0, 0, H]$. Konsekwentnie składniki zawierające iloczyn skalarny z \vec{H} zawierają teraz jedynie swoją składową z : operatory spinu \hat{S}_{B1iz} i \hat{S}_{B2iz} oraz współrzędna wersora n_{iz} . W hamiltonianie (3.139) wyodrębnić można część opisującą podukład kwantowy ψ_i

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) = & -(\tilde{J}_4 \cdot \hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_5 \cdot \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_i + (\tilde{J}_2 \cdot \hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_3 \cdot \hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_{i+1} \\ & - J_1 \hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} + g_B \mu_B (\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz}) H \end{aligned} \quad (3.141),$$

oraz klasyczny ξ_i

$$\hat{\mathcal{H}}_i(\hat{n}_i, H) = \tilde{G} n_{iz} H \quad (3.142).$$

Podukład ψ_i sprzężony jest więc ze sobą oraz podukładem ξ_i , a podukład ξ_i zależny jest jedynie od zewnętrznego pola magnetycznego.

3.4.2. Funkcja rozdziału

Suma statystyczna dla układu składającego się N podukładów klasycznych i kwantowych dana jest przez klasyczną konfiguracyjną funkcję rozdziału [105,106] (obliczaną za pomocą całki), w której uwzględniany jest składnik kwantowy $\text{Tr}[\exp\{-\beta \hat{\mathcal{H}}\}]$. Funkcja rozdziału ma następującą postać

$$Z_N(H) = \int \prod_{i=0}^N \text{Tr}[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_i)] d\rho(S_i) \quad (3.143),$$

gdzie $d\rho(S_i)$ jest znormalizowanym rozkładem konfiguracji spinów S_i . W przypadku rozpatrywanego modelu powyższa całka obliczana jest dla ciągłej zmiennej klasycznej \hat{n}_i dla układu rozdzielonego na podukłady ψ_i oraz ξ_i (3.141, 3.142), tj.

$$Z_N(H) = \int \prod_{i=0}^N d\hat{n}_i \text{Tr} \left[\exp \left\{ -\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) + \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{n}_i, H) \right) \right\} \right] \quad (3.144),$$

gdzie całkowanie przebiega po pełnym kącie bryłowym wektorów \hat{n}_i . Komutacja zmiennych z podukładu kwantowego $\hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H)$ ze zmiennymi z podukładu klasycznego $\hat{\mathcal{H}}_i(\hat{n}_i, H)$ oraz wyrażenie podukładu klasycznego za pomocą wzoru (3.142) pozwalają uprościć funkcję podcałkową do

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) + \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{n}_i, H) \right) \right] \\ &= \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) \right] \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}_i(\hat{n}_i, H) \right] \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) \right] \exp \left[-\beta \tilde{G} n_{iz} H \right] \right\} \quad (3.145). \\ &= \exp \left[-\beta \tilde{G} n_{iz} H \right] \text{Tr} \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) \right] \\ &= U_i(H) V_i(H) \end{aligned}$$

Funkcje $U_i(H)$ oraz $V_i(H)$ są odpowiednio czynnikami pochodzącymi od podukładów ψ_i oraz ξ_i i są określone przez

$$U_i(H) = \exp \left[-\beta \tilde{G} n_{iz} H \right] \quad (3.146),$$

$$V_i(H) = \text{Tr} \exp \left[-\beta \hat{\mathcal{H}}_{i,i+1}(\psi_i, \hat{n}_i, \hat{n}_{i+1}, H) \right] \quad (3.147).$$

Funkcja rozdziału (3.144) po uwzględnieniu (3.145) wynosi

$$\begin{aligned} Z_N(H) &= \int d\hat{n}_0 U_0(H) \int d\hat{n}_1 V_0(H) U_1(H) \int d\hat{n}_2 V_1(H) U_2(H) \cdots \\ & \int d\hat{n}_i V_{i-1}(H) U_i(H) \int d\hat{n}_{i+1} V_i(H) U_{i+1}(H) \cdots \\ & \int d\hat{n}_N V_{N-1}(H) U_N(H) \end{aligned} \quad (3.148).$$

W dalszej analizie wprowadzono współrzędne sferyczne do opisu wersora $\hat{n}_i = [\sin \theta_i \cos \varphi_i, \sin \theta_i \sin \varphi_i, \cos \theta_i]$, gdzie θ_i – odległość zenitalna, φ_i – długość azymutalna. Wykorzystano również harmoniki sferyczne $Y_l^m(\hat{n}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$ i ich własności do opisu funkcji $U_i(H)$ i $V_i(H)$ oraz ich pochodnych, w szczególności

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (3.149),$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (3.150),$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (3.151).$$

Za ich pomocą można wyrazić liczbę 1 oraz funkcje $\cos \theta$ i $\cos^2 \theta$

$$1 = \sqrt{4\pi} Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (3.152),$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta, \varphi) \quad (3.153),$$

$$\cos^2 \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\theta, \varphi) \quad (3.154).$$

Podatność magnetyczna zostanie wyznaczona wykorzystując funkcję rozdziału (3.144), co wymaga określenia pierwszej oraz drugiej pochodnej funkcji $U_i(H)$ i $V_i(H)$ (3.146, 3.147).

3.4.2.1. Funkcje $U_i(H)$

Funkcja $U_i(H)$ jest klasyczną eksponentą z liczby rzeczywistej

$$U_i(H) = \exp[-\beta \tilde{G} n_{iz} H] \quad (3.155),$$

a kolejne kroki sprowadzają się do znalezienia pochodnych oraz wyrażenia ich poprzez harmoniki sferyczne (3.152-3.154) oraz współrzędną z wersora \hat{n}_i , t.j., $\hat{n}_{iz} = \cos \theta_i$, dzięki czemu otrzymujemy

$$U_i(0) = 1 = \sqrt{4\pi}Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.156),$$

$$U_i'(0) = \frac{\partial U_i(H)}{\partial H} \Big|_{H=0} = -\beta\tilde{G} \cos \theta_i = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\beta\tilde{G}Y_1^0(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.157),$$

$$\begin{aligned} U_i''(0) &= \frac{\partial^2 U_i(H)}{\partial H^2} \Big|_{H=0} = \beta^2\tilde{G}^2 \cos^2 \theta_i \\ &= (\beta\tilde{G})^2 \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}}Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}}Y_2^0(\theta_i, \varphi_i) \right) \end{aligned} \quad (3.158).$$

3.4.2.2. Funkcje $V_i(H)$

Funkcja $V_i(H)$ jest wyrażona poniższym wzorem poprzez hamiltonian dla podukładu kwantowego (3.141) oraz ślad (3.147)

$$V_i(H) = \text{Tr}[e^{\hat{A}(H)}] \quad (3.159),$$

gdzie

$$\begin{aligned} \hat{A}(H) &= \beta(\tilde{J}_4\hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_5\hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_i + \beta(\tilde{J}_2\hat{S}_{B2i} + \tilde{J}_3\hat{S}_{B1i}) \cdot \hat{n}_{i+1} \\ &\quad + \beta J_1\hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} - g_B\mu_B(\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz})H \end{aligned} \quad (3.160).$$

Dla uproszczenia wprowadźmy nowe zmienne pomocnicze dla macierzy (3.160)

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \beta J_1 \\ \lambda_i &= \beta\tilde{J}_i, \quad i = 2, 3, 4, 5 \\ G(H) &= \beta g_B\mu_B H \end{aligned} \quad (3.161),$$

otrzymując

$$\begin{aligned} \hat{A}(H) &= \lambda_4\hat{S}_{B2i} \cdot \hat{n}_i + \lambda_5\hat{S}_{B1i} \cdot \hat{n}_i + \lambda_2\hat{S}_{B2i} \cdot \hat{n}_{i+1} + \lambda_3\hat{S}_{B1i} \cdot \hat{n}_{i+1} \\ &\quad + \lambda_1\hat{S}_{B1i} \cdot \hat{S}_{B2i} - G(H)(\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz}) \end{aligned} \quad (3.162).$$

Wartości własne macierzy $\hat{A}(H)$ nie będą zależały od kąta azymutalnego φ_i , pod warunkiem, że oddziaływania wymiany pomiędzy jonami A_i a B_{1i} i B_{2i} oraz A_{i+1} a B_{1i+1} i B_{2i+1} będą takie

same, tj. $J_2 = J_3 \equiv J_{23}$, $J_4 = J_5 \equiv J_{45}$. W takim przypadku wyniki poniższego rachunku można wyrazić w postaci skończonej formuły. Z tego powodu zakładamy, że

$$\begin{aligned}\lambda_{23} &= \lambda_2 = \lambda_3 \\ \lambda_{45} &= \lambda_4 = \lambda_5\end{aligned}\quad (3.163).$$

Wykorzystujemy współrzędne sferyczne wektora $\hat{n}_i = [\sin \theta_i \cos \varphi_i, \sin \theta_i \sin \varphi_i, \cos \theta_i]$ zamieniając iloczyn skalarny na sumę iloczynów

$$\begin{aligned}\hat{S}_{B1i} \cdot \hat{n}_i &= \hat{S}_{B1ix} \sin \theta_i \cos \varphi_i + \hat{S}_{B1iy} \sin \theta_i \sin \varphi_i + \hat{S}_{B1iz} \cos \theta_i \\ \hat{S}_{B2i} \cdot \hat{n}_i &= \hat{S}_{B2ix} \sin \theta_i \cos \varphi_i + \hat{S}_{B2iy} \sin \theta_i \sin \varphi_i + \hat{S}_{B2iz} \cos \theta_i\end{aligned}\quad (3.164),$$

i otrzymując macierz kwadratową czwartego stopnia

$$\begin{aligned}\hat{A}(H) &= \lambda_{45} [\sin \theta_i \cos \varphi_i (\hat{S}_{B1ix} + \hat{S}_{B2ix}) + \sin \theta_i \sin \varphi_i (\hat{S}_{B1iy} + \hat{S}_{B2iy}) \\ &+ \cos \theta_i (\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz})] \\ &+ \lambda_{23} \sin \theta_{i+1} \cos \varphi_{i+1} (\hat{S}_{B1ix} + \hat{S}_{B2ix}) + \sin \theta_{i+1} \sin \varphi_{i+1} (\hat{S}_{B1iy} + \hat{S}_{B2iy}) \\ &+ \cos \theta_{i+1} (\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz})] \\ &+ \lambda_1 [\hat{S}_{B2ix} \cdot \hat{S}_{B1ix} + \hat{S}_{B2iy} \cdot \hat{S}_{B1iy} + \hat{S}_{B2iz} \cdot \hat{S}_{B1iz}] - G(H) (\hat{S}_{B1iz} + \hat{S}_{B2iz})\end{aligned}\quad (3.165),$$

gdzie dla przestrzeni stanów dwóch spinów $S = 1/2$ operatory spinu w reprezentacji macierzowej są równe (3.27, 3.28)

$$\begin{aligned}\hat{S}_{B1ix} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \hat{S}_{B2ix} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{S}_{B1iy} &= \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \hat{S}_{B2iy} &= \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{S}_{B1iz} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & \hat{S}_{B2iz} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (3.166).$$

Wartości własne macierzy $\hat{A}(H)$ otrzymane dzięki diagonalizacji tej macierzy wynoszą

$$\begin{aligned}
\Lambda_1 &= -\frac{3}{4}\lambda_1 \\
\Lambda_2 &= \frac{1}{4}\lambda_1 \\
\Lambda_{3,4}(H) &= \frac{1}{4}\{\lambda_1 \pm 4[G^2(H) + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 - 2G(H)\lambda_{23} \cos \theta_{i+1} \\
&\quad - 2G(H)\lambda_{45} \cos \theta_i + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}]^{\frac{1}{2}}\}
\end{aligned} \tag{3.167}$$

Podstawiając otrzymane wartości własne do wzoru na funkcję $V_i(H)$ (3.159) i korzystając z udowodnionej własności $\text{Tr}[e^{\hat{A}(H)}] = \sum_{i=1}^N e^{a_i}$ (3.12) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
V_i(H) &= \sum_{i=1}^N e^{\Lambda_i} = e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} + 2e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \cosh\{[G^2(H) + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 \\
&\quad - 2G(H)\lambda_{23} \cos \theta_{i+1} - G(H)\lambda_{45} \cos \theta_i + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}]^{\frac{1}{2}}\}
\end{aligned} \tag{3.168}$$

W zerowym polu $G(0) = 0$, $\frac{\partial G(H)}{\partial H} \Big|_{H=0} = \beta g_B \mu_B$ oraz $\frac{\partial^2 G(H)}{\partial H^2} \Big|_{H=0} = 0$ (3.162), więc funkcja

$V_i(0)$ i jej pochodne są równe

$$V_i(0) = e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}} \right] \tag{3.169}$$

$$\begin{aligned}
V_i'(0) &= \frac{\partial V_i(H)}{\partial H} \Big|_{H=0} = -e^{-\frac{1}{4}\lambda_1} \sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}} \\
&\quad \times \frac{2\beta g_B \mu_B (\lambda_{23} \cos \theta_{i+1} + \lambda_{45} \cos \theta_i)}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}}}
\end{aligned} \tag{3.170}$$

$$\begin{aligned}
V_i''(0) &= \frac{\partial^2 V_i(H)}{\partial H^2} \Big|_{H=0} = 2\beta^2 g_B^2 \mu_B^2 e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left\{ \left[\frac{\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}}}{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}} \right. \right. \\
&\quad + \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}}} \\
&\quad \left. \left. - \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}}}{\sqrt{(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1})^2}} \right] \right\} \\
&\quad \times [\lambda_{23} \cos \theta_{i+1} + \lambda_{45} \cos \theta_i]^2
\end{aligned} \tag{3.171}$$

Definiujemy nowe funkcje pomocnicze z argumentem $\cos \theta_{i,i+1}$, gdzie $\theta_{i,i+1}$ oznacza kąt pomiędzy wektorami \hat{n}_i oraz \hat{n}_{i+1} , tj. $\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1} = \|\hat{n}_i\| \|\hat{n}_{i+1}\| \cos \theta_{i,i+1} = \cos \theta_{i,i+1}$ w następujący sposób

$$f_i(\cos \theta_{i,i+1}) \equiv e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}} \right] \quad (3.172),$$

$$f_i'(\cos \theta_{i,i+1}) \equiv e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}}} \quad (3.173),$$

$$f_i''(\cos \theta_{i,i+1}) \equiv e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[\frac{\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}}}{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}} - \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1}}}{\sqrt{(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45} \cos \theta_{i,i+1})^2}} \right] \quad (3.174).$$

Uwaga: w powyższych równaniach znaki *prim* oraz *bis* nie oznaczają kolejnych pochodnych funkcji. Funkcje (3.169-3.171) wyrażamy za pomocą funkcji pomocniczych oraz harmonik sferycznych (3.152-3.154)

$$V_i(0) = f_i(\cos \theta_{i,i+1}) \quad (3.175),$$

$$V_i'(0) = -\sqrt{\frac{16\pi}{3}} \beta g_B \mu_B f_i'(\cos \theta_{i,i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\theta_{i+1}, \varphi_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\theta_i, \varphi_i)] \quad (3.176),$$

$$V_i''(0) = 2(\beta g_B \mu_B)^2 \left\{ f_i'(\cos \theta_{i,i+1}) + f_i''(\cos \theta_{i,i+1}) \left[\sqrt{\frac{4\pi}{9}} \lambda_{23}^2 Y_0^0(\theta_{i+1}, \varphi_{i+1}) + \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \lambda_{45}^2 Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) + \frac{8\pi}{3} \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\theta_i, \varphi_i) Y_1^0(\theta_{i+1}, \varphi_{i+1}) \right] + \left[\sqrt{\frac{16\pi}{9}} \lambda_{23}^2 Y_2^0(\theta_{i+1}, \varphi_{i+1}) + \sqrt{\frac{16\pi}{9}} \lambda_{45}^2 Y_2^0(\theta_i, \varphi_i) \right] \right\} \quad (3.177).$$

3.4.2.3. Rozwinięcie w szereg Fouriera-Legendre'a

Do wyrażenia funkcji $f_l(\cos \theta_{i,i+1})$ poprzez harmoniki sferyczne posłużą szereg Fouriera-Legendre'a, który jest uogólnionym szeregiem Fouriera. Wielomiany Legendre'a tworzą zupełny układ ortogonalny na przedziale $[-1, 1]$ z jednostkową wagą $w(x) = 1$ umożliwiając rozwinięcie dowolnej funkcji $f(x)$

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{a}_l P_l(x) \quad (3.178),$$

gdzie $P_l(x)$ to wielomiany Legendre'a, a \tilde{a}_l to współczynniki rozwinięcia, które można wyznaczyć z poniższego wzoru

$$\tilde{a}_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 f(x) P_l(x) dx \quad (3.179).$$

Dowód

1. Mnożymy obie strony wzoru (3.178) przez $P_m(x)$ i całkujemy na przedziale $[-1, 1]$

$$\int_{-1}^1 f(x) P_m(x) dx = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{a}_l \int_{-1}^1 P_l(x) P_m(x) dx \quad (3.180).$$

2. Korzystamy z relacji ortogonalności wielomianów Legendre'a z wagą $w(x) = 1$

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_m(x) dx = \frac{2}{2m+1} \delta_m^l \quad (3.181).$$

3. Podstawiamy (3.181) do (3.180), gdzie δ_m^l to delta Kroneckera

$$\int_{-1}^1 f(x) P_m(x) dx = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{a}_l \frac{2}{2m+1} \delta_m^l = \tilde{a}_m \frac{2}{2m+1} \quad (3.182).$$

4. Stąd wynika, że

$$\tilde{a}_m = \frac{2m+1}{2} \int_{-1}^1 f(x) P_m(x) dx \quad (3.183).$$

■

Wielomiany Legendre'a można wyrazić poprzez harmoniki sferyczne korzystając z teorii sumy dla harmonik sferycznych (ang. *addition theorem for spherical harmonics*), która mówi, że

$$P_l(\hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \quad (3.184),$$

gdzie $\bar{f}(x)$ oznacza sprzężenie zespolone funkcji $f(x)$.

Przyjmując $x_i = \cos \theta_{i,i+1} = \hat{n}_i \cdot \hat{n}_{i+1}$ rozwijamy funkcje (3.172-3.174) w szereg Fouriera-Legendre'a (3.178) korzystając z własności (3.184)

$$f(x_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{a}_l P_l(x_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \quad (3.185),$$

gdzie wprowadzono współczynnik a_l równy (3.179)

$$a_l = \tilde{a}_l \frac{4\pi}{2l+1} = 2\pi \int_{-1}^1 f(x) P_l(x) dx \quad (3.186).$$

Indeksy i zostały pominięte dla a_l oraz \tilde{a}_l , ponieważ nie wpływają one na wynik całkowania, które przebiega zawsze po tym samym zakresie $[-1, 1]$. W rozważanym problemie niezbędne jest wyznaczenie współczynników a_l dla $l = 0, 1$ dla wszystkich wprowadzonych funkcji pomocniczych (3.172-3.174).

Współczynniki a_0 oraz a_1 odpowiadają współczynnikom rozwinięcia funkcji pomocniczej $f_i(\cos \theta_{i,i+1})$ (3.172) dla wielomianów Legendre'a $P_0(x) = 1$ oraz $P_1(x) = x$ i wynoszą

$$\begin{aligned}
a_0 &= 2\pi \int_{-1}^1 f(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 \left\{ e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right] \right\} dx \\
&= 2\pi \left\{ \left(e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \right) x + 2e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{1}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left[-\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right] \right\}_{-1}^1 \\
&= 4\pi \left\{ e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} \right. \\
&\quad \left. + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \left(\cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} - \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{3.187}$$

$$\begin{aligned}
a_1 &= 2\pi \int_{-1}^1 x f(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 x \left\{ e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right] \right\} dx \\
&= 2\pi \left\{ \left(e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \right) \frac{x^2}{2} + 2e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{1}{\lambda_{23}^2 \lambda_{45}^2} \left[-(3 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 3\lambda_{23}\lambda_{45}x) \right. \right. \\
&\quad \times \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} + (3 + \lambda_{23}\lambda_{45}x) \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \\
&\quad \left. \left. \times \sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right] \right\}_{-1}^1 \\
&= \frac{8\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left[(3 + \lambda_{23}^2) \cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + (3 + \lambda_{45}^2) \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right. \\
&\quad \left. - (3 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} - 3 \cosh \lambda_{23} \cosh \lambda_{45} \right]
\end{aligned} \tag{3.188}$$

Współczynniki a'_0 oraz a'_1 odpowiadają współczynnikom rozwinięcia funkcji pomocniczej $f'_i(\cos \theta_{i,i+1})$ (3.173) dla wielomianów Legendre'a $P_0(x) = 1$ oraz $P_1(x) = x$ i wynoszą

$$\begin{aligned}
a'_0 &= 2\pi \int_{-1}^1 f'(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}} dx \\
&= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left\{ \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right\}_{-1}^1 \\
&= 4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}}
\end{aligned} \tag{3.189}$$

$$\begin{aligned}
a'_1 &= 2\pi \int_{-1}^1 x f'(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 x e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}} dx \\
&= 2\pi \frac{e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}^2 \lambda_{45}^2} \left\{ (1 + \lambda_{23}\lambda_{45}x) \cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} \right\}_{-1}^1 \\
&= \frac{4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left(\cosh \lambda_{23} - \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \right) \left(\cosh \lambda_{45} - \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right)
\end{aligned} \tag{3.190}$$

Współczynniki a''_0 oraz a''_1 odpowiadają współczynnikom rozwinięcia funkcji pomocniczej $f''_i(\cos \theta_{i,i+1})$ (3.174) dla wielomianów Legendre'a $P_0(x) = 1$ oraz $P_1(x) = x$ i wynoszą

$$\begin{aligned}
a''_0 &= 2\pi \int_{-1}^1 f''(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left(\frac{\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} - \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x)^2}} \right) dx \\
&= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left\{ \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}} \right\}_{-1}^1 \\
&= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} - \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} \right]
\end{aligned} \tag{3.191}$$

$$\begin{aligned}
a_1'' &= 2\pi \int_{-1}^1 x f''(x) dx \\
&= 2\pi \int_{-1}^1 x e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left(\frac{\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x} - \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x)^2}} \right) dx \\
&= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left\{ x \frac{\sinh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}} - \frac{\cosh \sqrt{\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2 + 2\lambda_{23}\lambda_{45}x}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \right\}_{-1}^1 \\
&= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23}\lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} + \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} - 2 \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right]
\end{aligned} \tag{3.192}$$

3.4.3. Podatność magnetyczna w zerowym polu

Funkcja rozdziału $Z_N(H)$ pozwala na wyznaczenie podatności magnetycznej w zerowym polu korzystając z poniższej zależności termodynamicznej (3.17) przy dodatkowym założeniu, że namagnesowanie w zerowym polu wynosi zero (jest to prawdziwe dla fazy paramagnetycznej)

$$\chi_N = \left\{ \frac{1}{\beta Z_N(H)} \frac{\partial^2 Z_N(H)}{\partial H^2} \right\}_{|H=0} \tag{3.193}.$$

Efektywnie należy policzyć więc drugą pochodną iloczynu funkcji $U_i(H)$ oraz $V_i(H)$ zawartych w funkcji rozdziału (3.148) względem pola H oraz podzieleniu przez $\beta Z_N(H)$. Dodatkowo podatność magnetyczną określamy w granicy termodynamicznej $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N}$ co pozwala na obliczenie molowej podatności magnetycznej χ dla nieskończonego łańcucha. Wyraża to poniższe sformułowanie

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \left[\{U_i''\} + 2 \sum_{j>i}^N \{U_i', U_j'\} + 2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U_i', V_j'\} + 2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', U_j'\} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \left[\{V_i''\} + 2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', V_j'\} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{3.194}$$

gdzie symbole:

- $\{U_i''\}$ oraz $\{V_i''\}$ to wzór wyrażający $Z_N(H)$ (3.148) po zamianie odpowiednio funkcji $U_i(H)$ lub $V_i(H)$ na drugie pochodne tych funkcji oraz podzieleniu przez $Z_N(0)$;
- $\{U_i', U_j'\}$ oraz $\{V_i', V_j'\}$ to $Z_N(H)$ po zamianie par odpowiednio funkcji $U_i(H)$ i $U_j(H)$ lub $V_i(H)$ i $V_j(H)$ na pierwsze pochodne tych funkcji ($i \neq j$) oraz podzieleniu przez $Z_N(0)$;
- $\{U_i', V_j'\}$ oraz $\{V_i', U_j'\}$ to $Z_N(H)$ po zamianie funkcji $U_i(H)$ i $V_j(H)$ lub $V_i(H)$ i $U_j(H)$ na pierwsze pochodne zachowując kolejność określoną w nawiasie klamrowym.

3.4.3.1. Funkcja rozdziału $Z_N(0)$

Funkcja rozdziału (3.148) w zerowym polu magnetycznym $H = 0$ jest równa

$$Z_N(0) = \int d\hat{n}_0 U_0(0) \int d\hat{n}_1 V_0(0) U_1(0) \int d\hat{n}_2 V_1(0) U_2(0) \cdots \int d\hat{n}_i V_{i-1}(0) U_i(0) \int d\hat{n}_{i+1} V_i(0) U_{i+1}(0) \cdots \int d\hat{n}_N V_{N-1}(0) U_N(0) \quad (3.195),$$

gdzie (3.156, 3.175, 3.185)

$$U_i(0) = 1 = \sqrt{4\pi} Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.156),$$

$$V_i(0) = f_i(\cos \theta_{i,i+1}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \quad (3.196).$$

Podstawiamy powyższe funkcje do (3.195)

$$\begin{aligned}
Z_N(0) &= \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
&\times \int d\hat{n}_2 \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} a_{l_1} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_2) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_2) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} \sum_{l_{N-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-2}=-l_{N-2}}^{l_{N-2}} a_{l_{N-2}} Y_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-2}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N)
\end{aligned} \tag{3.197}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych z odpowiednim argumentem \hat{n}_i względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki otrzymujemy

$$\begin{aligned}
Z_N(0) &= (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N)
\end{aligned} \tag{3.198}$$

Wykorzystujemy wartość harmoniki sferycznej $Y_0^0(\hat{n}) = \bar{Y}_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ (3.149) oraz relację ortonormalności harmonik sferycznych

$$\int d\hat{n} Y_l^m(\hat{n}) \bar{Y}_{l'}^{m'}(\hat{n}) = \delta_l^{l'} \delta_m^{m'} \tag{3.199}$$

gdzie $\delta_l^{l'}$ to delta Kroneckera otrzymując

$$\begin{aligned}
Z_N(0) &= (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \cdots \sum_{l_{N-2}} \sum_{m_{N-2}} \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \cdots a_{l_{N-1}} \\
&\quad \times (4\pi)^{-\frac{N-1}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^0 \cdots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \\
&= 4\pi (a_0)^N
\end{aligned} \tag{3.200}$$

3.4.3.2. Element $\{U''_i\}$

Do wyznaczenia kolejnych elementów podatności magnetycznej (3.188) pomocne jest wprowadzenie poniższej relacji trzech harmonik sferycznych

$$\int d\hat{n} \bar{Y}_l^m(\hat{n}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{n}) = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} C_{000}^{l_1 l_2 l} C_{m_1 m_2 m}^{l_1 l_2 l} \tag{3.201},$$

gdzie $C_{m_1 m_2 m}^{l_1 l_2 l}$ to współczynniki Clebscha-Gordana. W szczególności dla rozważanego problemu istotne są poniższe relacje

$$\int d\hat{n} \bar{Y}_0^0(\hat{n}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}) Y_0^0(\hat{n}) = \sqrt{\frac{2l_1+1}{4\pi}} C_{000}^{l_1 0 0} C_{m_1 0 0}^{l_1 0 0} = (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^0 \tag{3.202},$$

$$\int d\hat{n} \bar{Y}_0^0(\hat{n}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}) Y_1^0(\hat{n}) = \sqrt{\frac{3(2l_1+1)}{4\pi}} C_{000}^{l_1 1 0} C_{m_1 0 0}^{l_1 1 0} = (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_1}^1 \delta_{m_1}^0 \tag{3.203},$$

$$\int d\hat{n} \bar{Y}_0^0(\hat{n}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}) Y_2^0(\hat{n}) = \sqrt{\frac{5(2l_1+1)}{4\pi}} C_{000}^{l_1 2 0} C_{m_1 0 0}^{l_1 2 0} = (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_1}^2 \delta_{m_1}^0 \tag{3.204},$$

$$\int d\hat{n} \bar{Y}_1^0(\hat{n}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}) Y_1^0(\hat{n}) = \sqrt{\frac{3(2l_1+1)}{12\pi}} C_{000}^{l_1 1 1} C_{m_1 0 0}^{l_1 1 1} = \begin{cases} (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^0, & l_1 = 0 \\ (\sqrt{5\pi})^{-1} \delta_{l_1}^2 \delta_{m_1}^0, & l_1 = 2 \\ 0, & l_1 = 1 \vee l_1 > 2 \end{cases} \tag{3.205}.$$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{i=0}^N \{U''_i\}$ element $U_i(0)$ w funkcji rozdziału (3.148) zastępowany jest przez

$$U_i''(0) = \beta^2 \tilde{G}^2 \cos^2 \theta_i = (\beta \tilde{G})^2 \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \quad (3.158),$$

a suma dzielona jest przez $Z_N(0)$, co daje

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \{U_i''\} &= \frac{(\beta \tilde{G})^2}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^N \left\{ \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \right. \\ &\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\ &\dots \\ &\times \int d\hat{n}_{i-1} \sum_{l_{i-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-2}=-l_{i-2}}^{l_{i-2}} a_{l_{i-2}} Y_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-2}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) \\ &\times \int d\hat{n}_i \sum_{l_{i-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-1}=-l_{i-1}}^{l_{i-1}} a_{l_{i-1}} Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \\ &\times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &\dots \\ &\left. \times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \right\} \quad (3.206) \end{aligned}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^N \{U_i'''\} &= \frac{(\beta \tilde{G})^2}{Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N}{2}} \sum_i \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \cdots \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \cdots a_{l_{N-1}} \right. \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{i-1} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \left. \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \right\} \tag{3.207}.
\end{aligned}$$

Podstawienie $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz relacja ortonormalności harmonik sferycznych (3.199) pozwala na uzyskanie iloczynów delt Kroneckera $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \cdots \delta_{l_{i-2}}^{l_{i-1}} \delta_{m_{i-2}}^{m_{i-1}}$ oraz $\delta_{l_{i+1}}^{l_i} \delta_{m_{i+1}}^{m_i} \cdots \delta_{l_{N-2}}^{l_{N-1}} \delta_{m_{N-2}}^{m_{N-1}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$. W szczególności oznacza to, że wyrażenie (3.207) pozostanie niezerowe pod warunkiem, że $l_{i-1} = l_i = 0$ i $m_{i-1} = m_i = 0$. Na podstawie relacji (3.202, 3.204) składnik $d\hat{n}_i$ jest równy

$$\begin{aligned}
& \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \\
&= \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \\
&= \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{9}} (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_0^0 \delta_0^0 + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} \delta_0^2 \delta_0^0 = \frac{1}{3}
\end{aligned} \tag{3.208}$$

Szukana suma $\sum_{i=0}^N \{U_i''\}$ (3.207) po podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^N \{U_i''\} &= \frac{(\beta \tilde{G})^2}{4\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N}{2}} \sum_i \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \cdots \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \cdots a_{l_{N-1}} \right. \\
&\quad \left. \times \frac{1}{3} (4\pi)^{-\frac{N-2}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^0 \cdots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \right\} \\
&= \frac{1}{3} \frac{(\beta \tilde{G})^2}{4\pi(a_0)^N} 4\pi(a_0)^N \sum_{i=0}^N 1 = \frac{N+1}{3} (\beta \tilde{G})^2
\end{aligned} \tag{3.209}$$

a jej granica termodynamiczna

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \{U_i''\} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{N+1}{3} (\beta \tilde{G})^2 = \frac{1}{3} (\beta \tilde{G})^2 \tag{3.210}$$

3.4.3.3. Element $\{U'_i, U'_j\}$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\}$ dwa elementy $U'_i(0)$ oraz $U'_j(0)$ we wzorze na funkcję rozdziału (3.148) zastępowane są przez

$$U'_i(0) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \beta \tilde{G} Y_1^0(\hat{n}_i) \tag{3.157}$$

co po podzieleniu przez $Z_N(0)$ daje

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\} = \frac{2(\beta\tilde{G})^2}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \right. \\
& \times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
& \dots \\
& \times \int d\hat{n}_{i-1} \sum_{l_{i-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-2}=-l_{i-2}}^{l_{i-2}} a_{l_{i-2}} Y_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-2}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) \\
& \times \int d\hat{n}_i \sum_{l_{i-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-1}=-l_{i-1}}^{l_{i-1}} a_{l_{i-1}} Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\hat{n}_i) \\
& \times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\
& \dots \\
& \times \int d\hat{n}_{j-1} \sum_{l_{j-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-2}=-l_{j-2}}^{l_{j-2}} a_{l_{j-2}} Y_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-2}) \bar{Y}_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j-1}) \\
& \times \int d\hat{n}_j \sum_{l_{j-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-1}=-l_{j-1}}^{l_{j-1}} a_{l_{j-1}} Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\hat{n}_j) \\
& \times \int d\hat{n}_{j+1} \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} a_{l_j} Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) \\
& \dots \\
& \times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \left. \right\} \tag{3.211}.
\end{aligned}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\} &= \frac{2(\beta\tilde{G})^2}{3Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \cdots \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \cdots a_{l_{N-1}} \right. \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{i-1} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{j-1} Y_0^0(\hat{n}_{j-1}) Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_j Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \left. \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \right\} \tag{3.212}.
\end{aligned}$$

Podstawienie $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz relacja ortonormalności harmonik sferycznych (3.199) pozwala na uzyskanie trzech iloczynów delt Kroneckera

1. $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{i-1}}^{l_{i-2}} \delta_{m_{i-1}}^{m_{i-2}}$
2. $\delta_{l_{i+1}}^{l_i} \delta_{m_{i+1}}^{m_i} \delta_{l_{i+2}}^{l_{i+1}} \delta_{m_{i+2}}^{m_{i+1}} \dots \delta_{l_{j-1}}^{l_{j-2}} \delta_{m_{j-1}}^{m_{j-2}}$
3. $\delta_{l_{j+1}}^{l_j} \delta_{m_{j+1}}^{m_j} \dots \delta_{l_{N-1}}^{l_{N-2}} \delta_{m_{N-1}}^{m_{N-2}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$

Pierwszy iloczyn w szczególności oznacza, że wyrażenie (3.212) pozostanie niezerowe pod warunkiem, że $l_{i-1} = 0$ i $m_{i-1} = 0$. Na podstawie relacji (3.203) składnik \hat{n}_i jest równy

$$\int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) = \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) = (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \quad (3.213).$$

Otrzymany wynik $\delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0$ oraz drugi i trzeci iloczyn delt Kronecker wymuszają wartości $l_{j-1} = 1$ i $m_{j-1} = 0$ oraz $l_j = 0$ i $m_j = 0$, aby rozważana suma pozostała niezerowa. Wtedy na podstawie relacji (3.205)

$$\begin{aligned} & \int d\hat{n}_j Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\ &= \int d\hat{n}_j Y_0^0(\hat{n}_j) \bar{Y}_1^0(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\ &= (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_0^0 \delta_0^0 = (\sqrt{4\pi})^{-1} \end{aligned} \quad (3.214).$$

Szukana suma $2 \sum_{i=0}^{N-1} \{U'_i, U'_j\}$ po podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned} 2 \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\} &= \frac{(\beta \tilde{G})^2}{6\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \cdots \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \cdots a_{l_{N-1}} \right. \\ & \times (4\pi)^{-\frac{N+1}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \cdots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \cdots \delta_{l_{j-1}}^1 \delta_{m_{j-1}}^0 \delta_{l_j}^0 \delta_{m_j}^0 \cdots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \left. \right\} \quad (3.215). \\ &= \frac{2}{3} (\beta \tilde{G})^2 \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{(a_0)^i (a_1)^{j-i} (a_0)^{N-j}}{(a_0)^N} = \frac{2}{3} (\beta \tilde{G})^2 \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{a_1}{a_0} \right)^{j-i} \end{aligned}$$

W celu obliczenia podwójnej sumy definiujemy zmienną pomocniczą $\rho_1 \equiv \frac{a_1}{a_0}$ oraz nowy indeks sumowania dla wewnętrznej sumy $l = j - i$. Końcowy wynik otrzymano po dwukrotnym wykorzystaniu wzoru na sumę ciągu geometrycznego

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{l=1}^{N-i} \rho_1^l &= \sum_{i=0}^{N-1} \rho_1 \frac{1 - \rho_1^{N-i}}{1 - \rho_1} = \frac{\rho_1}{1 - \rho_1} \sum_{i=0}^{N-1} (1 - \rho_1^{N-i}) \\ &= \frac{\rho_1}{1 - \rho_1} \left(N - \rho_1 \frac{1 - \rho_1^N}{1 - \rho_1} \right) = \frac{N\rho_1}{1 - \rho_1} - \rho_1^2 \frac{1 - \rho_1^N}{(1 - \rho_1)^2} \end{aligned} \quad (3.216).$$

Element $2 \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\}$ w granicy termodynamicznej wynosi

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{2}{3} (\beta \tilde{G})^2 \left(\frac{N \rho_1}{1 - \rho_1} - \rho_1^2 \frac{1 - \rho_1^N}{(1 - \rho_1)^2} \right) \\ &= \frac{2}{3} (\beta \tilde{G})^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\rho_1}{1 - \rho_1} - \rho_1^2 \frac{1 - \rho_1^N}{N(1 - \rho_1)^2} \right) = \frac{2}{3} (\beta \tilde{G})^2 \frac{\rho_1}{1 - \rho_1} \end{aligned} \quad (3.217),$$

ponieważ $\rho_1 = \frac{a_1}{a_0} < 1$. Wynika to z faktu, że funkcja podcałkowa $f(x)$ przy obliczaniu współczynników a_0 (3.187) oraz a_1 (3.188) jest dodatnia na całym zakresie, przy czym dla a_0 obliczana jest całka z $f(x)$, a dla a_1 z $xf(x)$ na symetrycznym zakresie $x \in [-1, 1]$.

3.4.3.4. Element $\{U'_i, V'_j\}$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\}$ dwa elementy $U_i(0)$ oraz $V_j(0)$ we wzorze na funkcję rozdziału (3.148) zastępowane są przez (3.157, 3.176, 3.185)

$$U'_i(0) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \beta \tilde{G} Y_1^0(\hat{n}_i) \quad (3.157)$$

oraz

$$\begin{aligned} V'_i(0) &= -\sqrt{\frac{16\pi}{3}} \beta g_B \mu_B f'_i(\cos \theta_{i,i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\ &= -\sqrt{\frac{16\pi}{3}} \beta g_B \mu_B [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a'_l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \end{aligned} \quad (3.218).$$

Po podstawieniu powyższych funkcji do funkcji rozdziału oraz podzieleniu przez $Z_N(0)$ otrzymujemy

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\} = \frac{2\beta^2 \tilde{G} g_{\text{B}} \mu_{\text{B}}}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i}^{N-1} \left\{ \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \right. \\
& \times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
& \dots \\
& \times \int d\hat{n}_{i-1} \sum_{l_{i-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-2}=-l_{i-2}}^{l_{i-2}} a_{l_{i-2}} Y_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-2}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) \\
& \times \int d\hat{n}_i \sum_{l_{i-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-1}=-l_{i-1}}^{l_{i-1}} a_{l_{i-1}} Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\hat{n}_i) \\
& \times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\
& \dots \\
& \times \int d\hat{n}_j \sum_{l_{j-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-1}=-l_{j-1}}^{l_{j-1}} a_{l_{j-1}} Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_j) \\
& \times \int d\hat{n}_{j+1} \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} a'_{l_j} Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) \\
& \quad \times \sqrt{\frac{16\pi}{3}} [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)] \\
& \times \int d\hat{n}_{j+2} \sum_{l_{j+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j+1}=-l_{j+1}}^{l_{j+1}} a_{l_{j+1}} Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+2}) \\
& \dots \\
& \left. \times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \right\}
\end{aligned} \tag{3.219}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\} &= \frac{4\beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B}{3Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{j-1}} a'_{l_j} a_{l_{j+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{i-1} Y_0^0(\hat{n}_{i-1}) Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-2}}^{m_{i-2}}(\hat{n}_{i-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_j Y_0^0(\hat{n}_j) Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)] \\
&\times \int d\hat{n}_{j+2} Y_0^0(\hat{n}_{j+2}) Y_{l_{j+2}}^{m_{j+2}}(\hat{n}_{j+2}) \bar{Y}_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \left. \right\} \tag{3.220}.
\end{aligned}$$

Poprzez analogię do rozważań prowadzonych dla $2 \sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\}$ (3.212) natychmiastowo otrzymujemy iloczyny delt Kroneckera

1. $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{i-1}}^{l_{i-2}} \delta_{m_{i-1}}^{m_{i-2}}$
2. $\delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \delta_{l_{i+1}}^{l_i} \delta_{m_{i+1}}^{m_i} \dots \delta_{l_{j-1}}^{l_{j-2}} \delta_{m_{j-1}}^{m_{j-2}}$
3. $\delta_{l_{j+2}}^{l_{j+1}} \delta_{m_{j+2}}^{m_{j+1}} \dots \delta_{l_{N-1}}^{l_{N-2}} \delta_{m_{N-1}}^{m_{N-2}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$

oraz

$$\int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) = (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \quad (3.213).$$

Dwa składniki sumy $\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)$ wymagają osobnego potraktowania:

1. Dla $\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1})$ relacja ortonormalności harmonik sferycznych dla elementu \hat{n}_j daje dodatkowo $\delta_{l_j}^{l_{j-1}} \delta_{m_j}^{m_{j-1}}$ co wraz z drugim i trzecim iloczynem delt Kroneckera oznacza, że całe wyrażenie (3.220) jest niezerowe tylko jeśli $l_j = 1$ i $m_j = 0$ oraz $l_{j+1} = 0$ i $m_{j+1} = 0$. W takim przypadku, po uwzględnieniu wzoru (3.205) element \hat{n}_{j+1} wynosi

$$\begin{aligned} & \lambda_{23} \int d\hat{n}_{j+1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) \\ &= \lambda_{23} \int d\hat{n}_{i+1} (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_1^0(\hat{n}_{j+1}) Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) \\ &= \lambda_{23} (\sqrt{4\pi})^{-2} \delta_0^0 \delta_0^0 = \lambda_{23} (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.221).$$

2. Dla $\lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)$ relacja ortonormalności harmonik sferycznych dla elementu \hat{n}_{j+1} daje dodatkowo $\delta_{l_{j+1}}^{l_j} \delta_{m_{j+1}}^{m_j}$, co wraz z drugim i trzecim iloczynem delt Kroneckera oznacza, że całe wyrażenie (3.220) jest niezerowe tylko, jeśli $l_{j-1} = 1$ i $m_{j-1} = 0$ oraz $l_j = 0$ i $m_j = 0$. W takim przypadku, po uwzględnieniu wzoru (3.205)

$$\begin{aligned} & \lambda_{45} \int d\hat{n}_j Y_0^0(\hat{n}_j) Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\ &= \lambda_{45} \int d\hat{n}_i (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_0^0(\hat{n}_j) \bar{Y}_1^0(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\ &= \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_0^0 \delta_0^0 = \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.222).$$

Specjalnej uwagi wymaga również przypadek, gdy zamienione funkcje ze sobą sąsiadują, tj. $2 \sum_{i=0}^{N-1} \{U'_i, V'_i\}$. W takim układzie dwa wewnętrzne wiersze wzoru (3.220) będą miały następującą postać

...

$$\int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \quad (3.223),$$

$$\int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)]$$

...

gdzie po pogrupowaniu sumy $\lambda_{23}Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}Y_1^0(\hat{n}_i)$ względem \hat{n}_i , składnik $\lambda_{45}Y_1^0(\hat{n}_i)$ pojawi się w części \hat{n}_i odpowiadającej funkcji $U'_i(0)$ tworząc iloczyn $Y_1^0(\hat{n}_i)Y_1^0(\hat{n}_i)$. Część rachunku uwzględniająca $\lambda_{23}Y_1^0(\hat{n}_{i+1})$ jest analogiczna jak w przypadku niesąsiadujących funkcji, ponieważ funkcje pochodzące od $U'_i(0)$ i $V'_i(0)$ nie mieszają się wzajemnie. Jego analiza zostanie więc pominięta, a rozpatrzona zostanie jedynie część związana ze składnikiem $\lambda_{45}Y_1^0(\hat{n}_i)$. Korzystając ze wzorów wyrażających harmoniki sferyczne za pomocą $\cos \theta$ (3.150, 3.154) można zamienić iloczyn $Y_1^0(\hat{n}_i)Y_1^0(\hat{n}_i)$ na sumę harmonik sferycznych

$$\begin{aligned} Y_1^0(\hat{n}_i)Y_1^0(\hat{n}_i) &= \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta = \frac{3}{4\pi} \left(\sqrt{\frac{4\pi}{9}} Y_0^0(\hat{n}_i) + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} Y_2^0(\hat{n}_i) \right) \\ &= (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_0^0(\hat{n}_i) + (\sqrt{5\pi})^{-1} Y_2^0(\hat{n}_i) \end{aligned} \quad (3.224).$$

Relacja ortonormalności harmonik sferycznych dla elementów poprzedzających i następujących po składniku \hat{n}_i prowadzi do następujących iloczynów delt Kroneckera

1. $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{i-1}}^{l_{i-2}} \delta_{m_{i-1}}^{m_{i-2}}$
2. $\delta_{l_{i+1}}^{l_i} \delta_{m_{i+1}}^{m_i} \delta_{l_{i+2}}^{l_{i+1}} \delta_{m_{i+2}}^{m_{i+1}} \dots \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$

W szczególności oznacza to, że całe wyrażenie (3.220) jest niezerowe tylko jeśli $l_{i-1} = l_i = 0$ i $m_{i-1} = m_i = 0$. Wtedy element $d\hat{n}_i$ po uwzględnieniu relacji ortonormalności harmonik sferycznych oraz wzoru (3.204) wynosi

$$\begin{aligned} &\lambda_{45} \int d\hat{n}_i Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\ &= \lambda_{45} \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) \left[(\sqrt{4\pi})^{-1} Y_0^0(\hat{n}_i) + (\sqrt{5\pi})^{-1} Y_2^0(\hat{n}_i) \right] \\ &= \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-1} \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) Y_0^0(\hat{n}_i) + \lambda_{45} (\sqrt{5\pi})^{-1} \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) Y_2^0(\hat{n}_i) \\ &= \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-2} \delta_0^0 \delta_0^0 + \lambda_{45} (\sqrt{5\pi})^{-1} \delta_0^2 \delta_0^0 = \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.225).$$

Otrzymany wynik jest taki sam jak dla poprzedniego przypadku, w którym funkcje $U'_i(0)$ oraz $V'_i(0)$ nie sąsiadowały ze sobą (3.222). Nie ma więc potrzeby by osobno rozpatrywać przypadek sąsiadujących funkcji.

Szukana suma $2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\}$ po podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\} &= \frac{4\beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B}{12\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{j-1}} a'_{l_j} a_{l_{j+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \dots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \dots \delta_{l_{j-1}}^1 \delta_{m_{j-1}}^0 \\
&\times \left. \left[\lambda_{23} \delta_{l_j}^1 \delta_{m_j}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_j}^0 \delta_{m_j}^0 \right] \delta_{l_{j+1}}^0 \delta_{m_{j+1}}^0 \dots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \right\} \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i}^{N-1} \frac{(a_0)^i \left[\lambda_{23} (a_1)^{j-i} a'_1 + \lambda_{45} (a_1)^{j-i} a'_0 \right] (a_0)^{N-j-1}}{(a_0)^N} \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i}^{N-1} \left(\frac{a_1}{a_0} \right)^{j-i} \frac{\lambda_{23} a'_1 + \lambda_{45} a'_0}{a_0}
\end{aligned} \tag{3.226}$$

W celu obliczenia podwójnej sumy korzystamy ze zmiennej pomocniczej $\rho_1 \equiv \frac{a_1}{a_0} < 1$ oraz wprowadzamy nowy indeks sumowania dla wewnętrznej sumy $l = j - i$. Końcowy wynik otrzymano po dwukrotnym wykorzystaniu wzoru na sumę ciągu geometrycznego

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-i-1} \rho_1^l &= \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1 - \rho_1^{N-i}}{1 - \rho_1} = \frac{1}{1 - \rho_1} \sum_{i=0}^{N-1} (1 - \rho_1^{N-i}) \\
&= \frac{1}{1 - \rho_1} \left(N - \rho_1 \frac{1 - \rho_1^N}{1 - \rho_1} \right) = \frac{N}{1 - \rho_1} - \rho_1 \frac{1 - \rho_1^N}{(1 - \rho_1)^2}
\end{aligned} \tag{3.227}$$

Element $2 \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\}$ w granicy termodynamicznej wynosi

$$\begin{aligned}
\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{j \geq i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \left(\lambda_{45} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_1}{a_0} \right) \left(\frac{N}{1 - \rho_1} - \rho_1 \frac{1 - \rho_1^N}{(1 - \rho_1)^2} \right) \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \left(\lambda_{45} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_1}{a_0} \right) \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N}{1 - \rho_1} - \rho_1 \frac{1 - \rho_1^N}{N(1 - \rho_1)^2} \right) \tag{3.228} \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \frac{1}{1 - \rho_1} \left(\lambda_{45} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_1}{a_0} \right)
\end{aligned}$$

3.4.3.5. Element $\{V'_i, U'_j\}$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\}$ dwa elementy $V_i(0)$ oraz $U_j(0)$ we wzorze na funkcję rozdziału (3.148) zastępowane są odpowiednio przez $V'_i(0)$ (3.176, 3.185) oraz $U'_j(0)$ (3.157). Zamiana jest więc taka sama jak w przypadku $\sum_{j>i}^N \{U'_i, V'_j\}$ z tą różnicą, że zamieniona jest kolejność poszczególnych elementów. Po podstawieniu powyższych funkcji do funkcji rozdziału oraz podzieleniu przez $Z_N(0)$ otrzymujemy

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\} &= \frac{2\beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \left\{ \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \right. \\
&\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i \sum_{l_{i-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-1}=-l_{i-1}}^{l_{i-1}} a_{l_{i-1}} Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a'_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\
&\quad \times \sqrt{\frac{16\pi}{3}} [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} \sum_{l_{i+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i+1}=-l_{i+1}}^{l_{i+1}} a_{l_{i+1}} Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{j-1} \sum_{l_{j-2}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-2}=-l_{j-2}}^{l_{j-2}} a_{l_{j-2}} Y_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-2}) \bar{Y}_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_j \sum_{l_{j-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-1}=-l_{j-1}}^{l_{j-1}} a_{l_{j-1}} Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} a_{l_j} Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \left. \right\} \tag{3.229}.
\end{aligned}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\} &= \frac{4\beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B}{3Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{j-1} Y_0^0(\hat{n}_{j-1}) Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-2}}^{m_{j-2}}(\hat{n}_{j-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_j Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \left. \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \right\} \tag{3.230}
\end{aligned}$$

Podstawienie $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz relacja ortonormalności harmonik sferycznych (3.199) pozwala na uzyskanie trzech iloczynów delt Kroneckera

1. $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{i-1}}^{l_{i-2}} \delta_{m_{i-1}}^{m_{i-2}}$
2. $\delta_{l_{i+2}}^{l_{i+1}} \delta_{m_{i+2}}^{m_{i+1}} \delta_{l_{i+3}}^{l_{i+2}} \delta_{m_{i+3}}^{m_{i+2}} \dots \delta_{l_{j-1}}^{l_{j-2}} \delta_{m_{j-1}}^{m_{j-2}}$
3. $\delta_{l_{j+1}}^{l_j} \delta_{m_{j+1}}^{m_j} \dots \delta_{l_{N-1}}^{l_{N-2}} \delta_{m_{N-1}}^{m_{N-2}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$

Dwa składniki sumy $\lambda_{23}Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}Y_1^0(\hat{n}_i)$ wymagają osobnego potraktowania:

1. Dla $\lambda_{23}Y_1^0(\hat{n}_{i+1})$ relacja ortonormalności harmonik sferycznych dla elementu $d\hat{n}_i$ daje dodatkowo $\delta_{l_i}^{l_{i-1}} \delta_{m_i}^{m_{i-1}}$, co wraz z pierwszym iloczynem delt Kroneckera oznacza, że całe wyrażenie (3.230) jest niezerowe tylko jeśli $l_i = m_i = 0$. W takim przypadku, po uwzględnieniu wzoru (3.203) otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \lambda_{23} \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &= \lambda_{23} \int d\hat{n}_{i+1} (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &= \lambda_{23} (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_{i+1}}^1 \delta_{m_{i+1}}^0 \end{aligned} \quad (3.231).$$

2. Dla $\lambda_{45}Y_1^0(\hat{n}_i)$ na podstawie uzyskanych iloczynów delt Kroneckera wyrażenie (3.230) pozostaje niezerowe, gdy $l_{i-1} = m_{i-1} = 0$. W takim przypadku, po uwzględnieniu wzoru (3.203)

$$\begin{aligned} & \lambda_{45} \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\ &= \lambda_{45} \int d\hat{n}_i (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\ &= \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-1} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \end{aligned} \quad (3.232).$$

Wyniki dla obu składników sumy oraz drugi i trzeci iloczyn delt Kroneckera implikują, że $l_{j-1} = 1$ i $m_{j-1} = 0$ oraz $l_j = 0$ i $m_j = 0$, by rozważana suma pozostała niezerowa. Jest to analogiczna sytuacja jak dla przypadku $\sum_{j>i}^N \{U'_i, U'_j\}$ (3.214), w którym

$$\int d\hat{n}_j Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) Y_1^0(\hat{n}_j) = (\sqrt{4\pi})^{-1} \quad (3.233).$$

Szukana suma $2 \sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\}$ po podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\} &= \frac{4\beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B}{12\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times (4\pi)^{-\frac{N+2}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \dots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 \\
&\times [\lambda_{23} \delta_{l_i}^0 \delta_{m_i}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0] \\
&\times \left. \delta_{l_{i+1}}^1 \delta_{m_{i+1}}^0 \delta_{l_{i+2}}^1 \delta_{m_{i+2}}^0 \dots \delta_{l_{j-1}}^1 \delta_{m_{j-1}}^0 \delta_{l_j}^0 \delta_{m_j}^0 \dots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \right\} \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{(a_0)^i [\lambda_{23} a'_0 (a_1)^{j-i-1} + \lambda_{45} a'_1 (a_1)^{j-i-1}] (a_0)^{N-j}}{(a_0)^N} \\
&= \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{a_1}{a_0} \right)^{j-i-1} \frac{\lambda_{23} a'_0 + \lambda_{45} a'_1}{a_0}
\end{aligned} \tag{3.234}$$

W celu obliczenia podwójnej sumy definiujemy zmienną pomocniczą $\rho_1 \equiv \frac{a_1}{a_0}$ i nowy indeks sumowania $l = j - i - 1$ oraz korzystamy z poprzedniego wyniku (3.227, 3.228). W granicy termodynamicznej podwójna suma jest równa

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \rho_1^{j-i-1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-i-1} \rho_1^l = \frac{1}{1 - \rho_1} \tag{3.235}$$

a suma $2 \sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\}$ wynosi

$$\sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\} = \frac{4}{3} \beta^2 \tilde{G} g_B \mu_B \frac{1}{1 - \rho_1} \left(\lambda_{23} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{45} \frac{a'_1}{a_0} \right) \tag{3.236}$$

3.4.3.6. Element $\{V'_i, V'_j\}$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{j>i}^N \{V'_i, V'_j\}$ dwa elementy $V_i(0)$ oraz $V_j(0)$ we wzorze na funkcję rozdziału (3.148) zastępowane są przez $V'_i(0)$ (3.176, 3.185), co po podzieleniu przez $Z_N(0)$ daje

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V'_i, V'_j\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \left\{ \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \right. \\
&\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i \sum_{l_{i-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i-1}=-l_{i-1}}^{l_{i-1}} a_{l_{i-1}} Y_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a'_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\
&\quad \times \sqrt{\frac{16\pi}{3}} [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} \sum_{l_{i+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i+1}=-l_{i+1}}^{l_{i+1}} a_{l_{i+1}} Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_j \sum_{l_{j-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j-1}=-l_{j-1}}^{l_{j-1}} a_{l_{j-1}} Y_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_{j-1}) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} \sum_{l_j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} a'_{l_j} Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) \\
&\quad \times \sqrt{\frac{16\pi}{3}} [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)] \\
&\times \int d\hat{n}_{j+2} \sum_{l_{j+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{j+1}=-l_{j+1}}^{l_{j+1}} a_{l_{j+1}} Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{j+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \left. \right\} \tag{3.237}.
\end{aligned}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V'_i, V'_j\} &= \frac{8(\beta g_B \mu_B)^2}{3Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+3}{2}} \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{j-1}} a'_{l_j} a_{l_{j+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_j Y_0^0(\hat{n}_j) Y_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_j) \bar{Y}_{l_{j-1}}^{m_{j-1}}(\hat{n}_j) \\
&\times \int d\hat{n}_{j+1} Y_0^0(\hat{n}_{j+1}) Y_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+1}) \bar{Y}_{l_j}^{m_j}(\hat{n}_{j+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{j+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_j)] \\
&\times \int d\hat{n}_{j+2} Y_0^0(\hat{n}_{j+2}) Y_{l_{j+2}}^{m_{j+2}}(\hat{n}_{j+2}) \bar{Y}_{l_{j+1}}^{m_{j+1}}(\hat{n}_{j+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \left. \right\} \tag{3.238}.
\end{aligned}$$

Obliczenia powyższej sumy przebiegają analogicznie do części rozważań przeprowadzonych dla $\sum_{j>i}^N \{V'_i, U'_j\}$ oraz $\sum_{j>i}^{N-1} \{U'_i, V'_j\}$ (3.221, 3.222, 3.231, 3.232). Po przeprowadzeniu rachunków całki zawarte w (3.238) odpowiadają następującemu iloczynowi delt Kroneckera

$$\begin{aligned}
& (4\pi)^{-\frac{N+3}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \cdots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 \\
& \times [\lambda_{23} \delta_{l_i}^0 \delta_{m_i}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0] \delta_{l_{i+1}}^1 \delta_{m_{i+1}}^0 \delta_{l_{i+2}}^1 \delta_{m_{i+2}}^0 \cdots \delta_{l_{j-1}}^1 \delta_{m_{j-1}}^0 \\
& \times [\lambda_{23} \delta_{l_j}^1 \delta_{m_j}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_j}^0 \delta_{m_j}^0] \delta_{l_{j+1}}^0 \delta_{m_{j+1}}^0 \delta_{l_{j+2}}^0 \delta_{m_{j+2}}^0 \cdots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0
\end{aligned} \tag{3.239}$$

Specjalnej uwagi wymaga jednak przypadek, gdy zamienione funkcje ze sobą sąsiadują, tj., $2 \sum_{i=0}^{N-2} \{V'_i, V'_{i+1}\}$. W takim układzie dwa wewnętrzne wiersze wzoru (3.238) będą miały poniższą postać

$$\begin{aligned}
& \dots \\
& \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i)] \\
& \int d\hat{n}_{i+2} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) [\lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+2}) + \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_{i+1})] \\
& \dots
\end{aligned} \tag{3.240}$$

gdzie podobnie jak dla sumy $2 \sum_{i=0}^{N-1} \{U'_i, V'_i\}$ (3.223) problematyczne mogłoby być mieszanie się elementów pochodzących od $V'_i(0)$ oraz $V'_{i+1}(0)$ po pogrupowaniu względem \hat{n}_{i+1} . W przypadku (3.240) problematycznym wierszem jest

$$\begin{aligned}
& \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \lambda_{23} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\
& = \lambda_{23} \lambda_{45} \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1})
\end{aligned} \tag{3.241}$$

Podstawienie $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz relacja ortonormalności harmonik sferycznych (3.199) dla elementów poprzedzających i następujących po (3.241) pozwala na uzyskanie dwóch iloczynów delt Kroneckera

1. $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \cdots \delta_{l_i}^{l_{i-1}} \delta_{m_i}^{m_{i-1}}$
2. $\delta_{l_{i+2}}^{l_{i+1}} \delta_{m_{i+2}}^{m_{i+1}} \delta_{l_{i+3}}^{l_{i+2}} \delta_{m_{i+3}}^{m_{i+2}} \cdots \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$

co w szczególności oznacza, że $l_i = l_{i+1} = 0$ i $m_i = m_{i+1} = 0$, by całość wyrażenia (3.238) pozostała niezerowa. Analogiczny przypadek był już analizowany dla $2 \sum_{i=0}^{N-1} \{U'_i, V'_i\}$ (3.225), z którego wynika, że

$$\begin{aligned} & \lambda_{23}\lambda_{45} \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ & = \lambda_{23}\lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.242).$$

Uzyskany iloczyn delt Kroneckera oraz współczynnik $\lambda_{23}\lambda_{45}(\sqrt{4\pi})^{-2}$ są zgodne z przypadkiem, w którym nie założono sąsiadujących funkcji $V_i'(0)$ (3.238). Nie ma więc potrzeby by osobno rozpatrywać przypadek sąsiadujących funkcji.

Szukana suma $2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', V_j'\}$ po uwzględnieniu powyższego wyniku oraz podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned} 2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', V_j'\} &= \frac{8(\beta g_B \mu_B)^2}{12\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+3}{2}} \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\ & \times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{j-1}} a'_{l_j} a_{l_{j+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\ & \times (4\pi)^{\frac{N+3}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \dots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 \\ & \times [\lambda_{23} \delta_{l_i}^0 \delta_{m_i}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0] \delta_{l_{i+1}}^1 \delta_{m_{i+1}}^0 \delta_{l_{i+2}}^1 \delta_{m_{i+2}}^0 \dots \delta_{l_{j-1}}^1 \delta_{m_{j-1}}^0 \\ & \times \left. [\lambda_{23} \delta_{l_j}^1 \delta_{m_j}^0 + \lambda_{45} \delta_{l_j}^0 \delta_{m_j}^0] \delta_{l_{j+1}}^0 \delta_{m_{j+1}}^0 \delta_{l_{j+2}}^0 \delta_{m_{j+2}}^0 \dots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \right\} \\ & = \frac{8}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \\ & \times \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \frac{(a_0)^i [\lambda_{23} a'_0 + \lambda_{45} a'_1] (a_1)^{j-i-1} [\lambda_{23} a'_1 + \lambda_{45} a'_0] (a_0)^{N-j-1}}{(a_0)^N} \\ & = \frac{8}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \left(\frac{a_1}{a_0} \right)^{j-i-1} \left(\lambda_{45} \frac{a'_1}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_0}{a_0} \right) \left(\lambda_{45} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_1}{a_0} \right) \end{aligned} \quad (3.243).$$

Otrzymana podwójna suma po zdefiniowaniu zmiennej $\rho_1 \equiv \frac{a_1}{a_0}$ jest taka sama, jak dla rozważanej wcześniej sumy $2 \sum_{j>i}^N \{V_i', U_j'\}$ (3.236) i w granicy termodynamicznej wynosi $\frac{1}{1-\rho_1}$. Ostatecznie $2 \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', V_j'\}$ dana jest poprzez wzór

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{j>i}^{N-1} \{V_i', V_j'\} = \frac{8}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \left(\lambda_{45} \frac{a'_1}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_0}{a_0} \right) \left(\lambda_{45} \frac{a'_0}{a_0} + \lambda_{23} \frac{a'_1}{a_0} \right) \frac{1}{1-\rho_1} \quad (3.244).$$

3.4.3.7. Element $\{V''_i\}$

Przy obliczaniu sumy $\sum_{i=0}^{N-1}\{V''_i\}$ element $V_i(0)$ we wzorze na funkcję rozdziału (3.148) zastępowany są przez $V''_i(0)$ (3.177, 3.185), którą rozbito na dwie części

$$V''_i(0) = V''_{f'_i}(0) + V''_{f''_i}(0) \quad (3.245),$$

gdzie

$$V''_{f'_i}(0) = 2(\beta g_B \mu_B)^2 f'_i(\cos \theta_{i,i+1}) = 2(\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a'_l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \quad (3.246),$$

$$\begin{aligned} V''_{f''_i}(0) &= 2(\beta g_B \mu_B)^2 f''_i(\cos \theta_{i,i+1}) \left\{ \sqrt{4\pi/9} [\lambda_{23}^2 Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_0^0(\hat{n}_i)] \right. \\ &\quad + 8\pi/3 \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &\quad \left. + \sqrt{16\pi/9} [\lambda_{23}^2 Y_2^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_2^0(\hat{n}_i)] \right\} \\ &= 2(\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a''_l Y_l^m(\hat{n}_i) \bar{Y}_l^m(\hat{n}_{i+1}) \\ &\quad \times \left\{ \sqrt{4\pi/9} [\lambda_{23}^2 Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_0^0(\hat{n}_i)] + 8\pi/3 \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{16\pi/9} [\lambda_{23}^2 Y_2^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_2^0(\hat{n}_i)] \right\} \end{aligned} \quad (3.247).$$

Obliczenia sumy $\sum_{i=0}^{N-1}\{V_i''\}$ przeprowadzono osobno rozpatrując zamianę $V_i(0)$ na $V_{f_i}''(0)$ oraz $V_{f_i}''(0)$. Dla pierwszej części otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1}\{V_{f_i}''\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-1} \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} \sum_{l_{i+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i+1}=-l_{i+1}}^{l_{i+1}} a'_{l_{i+1}} Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} \sum_{l_{i+2}=0}^{\infty} \sum_{m_{i+2}=-l_{i+2}}^{l_{i+2}} a_{l_{i+2}} Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \Big\}
\end{aligned} \tag{3.248}$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \left. \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \right\} \tag{3.249}
\end{aligned}$$

Podstawienie $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz relacja ortonormalności harmonik sferycznych (3.199) pozwala na uzyskanie iloczynów delt Kroneckera $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{N-1}}^{l_{N-2}} \delta_{m_{N-1}}^{m_{N-2}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$, co po podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) daje

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{4\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+1}{2}} \sum_i \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a'_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \left. (4\pi)^{-\frac{N-1}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^0 \delta_{m_1}^0 \dots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \right\} \tag{3.250}, \\
&= 2(\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(a_0)^i a'_0 (a_0)^{N-i-1}}{(a_0)^N} = 2(\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{i=0}^{N-1} \frac{a'_0}{a_0} \\
&= 2(\beta g_B \mu_B)^2 N \frac{a'_0}{a_0}
\end{aligned}$$

a w granicy termodynamicznej

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} 2(\beta g_B \mu_B)^2 N \frac{a'_0}{a_0} = 2(\beta g_B \mu_B)^2 \frac{a'_0}{a_0} \quad (3.251).$$

Suma $\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_i\}$ dla drugiej części $V''_{f_i}(0)$ wynosi

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{Z_N(0)} \sum_{i=0}^{N-1} \int d\hat{n}_0 \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_0) \\ &\times \int d\hat{n}_1 \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_0=-l_0}^{l_0} a_{l_0} Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_1) \\ &\dots \\ &\times \int d\hat{n}_i \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i-1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_i) \\ &\times \int d\hat{n}_{i+1} \left\{ \sum_{l_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} a''_{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \right. \\ &\quad \times \left[\sqrt{\frac{4\pi}{9}} [\lambda_{23}^2 Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_0^0(\hat{n}_i)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{8\pi}{3} \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{\frac{16\pi}{9}} [\lambda_{23}^2 Y_2^0(\hat{n}_{i+1}) + \lambda_{45}^2 Y_2^0(\hat{n}_i)] \right] \right\} \\ &\times \int d\hat{n}_{i+2} \sum_{l_{i+1}=0}^{\infty} \sum_{m_{i+1}=-l_{i+1}}^{l_{i+1}} a_{l_{i+1}} Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) \\ &\dots \\ &\times \int d\hat{n}_N \sum_{l_{N-1}=0}^{\infty} \sum_{m_{N-1}=-l_{N-1}}^{l_{N-1}} a_{l_{N-1}} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \sqrt{4\pi} Y_0^0(\hat{n}_N) \left. \right\} \end{aligned} \quad (3.252).$$

Po przegrupowaniu harmonik sferycznych względem $d\hat{n}_i$ oraz przeniesieniu sumowania i stałych przed całki powyższy wzór przybiera następującą postać

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{3Z_N(0)} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a''_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times \int d\hat{n}_0 Y_0^0(\hat{n}_0) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_0) \\
&\times \int d\hat{n}_1 Y_0^0(\hat{n}_1) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{n}_1) \bar{Y}_{l_0}^{m_0}(\hat{n}_1) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) \\
&\times \int d\hat{n}_{i+1} \left\{ Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) \right. \\
&\quad \times [\lambda_{23}^2 (Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2Y_2^0(\hat{n}_{i+1})) \\
&\quad \quad + \lambda_{45}^2 (Y_0^0(\hat{n}_i) + 2Y_2^0(\hat{n}_i)) \\
&\quad \quad \left. + \sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \right\} \\
&\times \int d\hat{n}_{i+2} Y_0^0(\hat{n}_{i+2}) Y_{l_{i+2}}^{m_{i+2}}(\hat{n}_{i+2}) \bar{Y}_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+2}) \\
&\dots \\
&\times \int d\hat{n}_{N-1} Y_0^0(\hat{n}_{N-1}) Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_{N-1}) \bar{Y}_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(\hat{n}_{N-1}) \\
&\times \int d\hat{n}_N Y_0^0(\hat{n}_N) \bar{Y}_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(\hat{n}_N) \left. \right\}
\end{aligned} \tag{3.253}$$

Powyższy wzór wygodnie jest rozpatrzeć osobno dla trzech elementów sumy przy elemencie \hat{n}_{i+1} po podstawieniu $Y_0^0(\hat{n}) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ oraz wykorzystaniu relacji ortonormalności harmonik sferycznych (3.199). Wtedy:

1. Dla $\lambda_{23}^2 (Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2Y_2^0(\hat{n}_{i+1}))$ pojawiają się iloczyny delt Kroneckera

$$\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_i^{l_{i-1}} \delta_{m_i}^{m_{i-1}} \quad \text{oraz} \quad \delta_{l_{i+1}}^{l_i} \delta_{m_{i+1}}^{m_i} \dots \delta_{l_{N-1}}^{l_{N-2}} \delta_{m_{N-1}}^{m_{N-2}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}.$$

W szczególności oznacza to, że wyrażenie (3.253) zawierające składnik

$\lambda_{23}^2(Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2Y_2^0(\hat{n}_{i+1}))$ pozostanie niezerowe pod warunkiem, że $l_i = l_{i+1} = 0$ i $m_i = m_{i+1} = 0$. Element \hat{n}_{i+1} jest wtedy równy

$$\begin{aligned} & \lambda_{23}^2 \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) (Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2Y_2^0(\hat{n}_{i+1})) \\ &= \lambda_{23}^2 \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_{i+1}) (Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2Y_2^0(\hat{n}_{i+1})) \\ &= \lambda_{23}^2 (\sqrt{4\pi})^{-2} \int d\hat{n}_{i+1} (\bar{Y}_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) + 2\bar{Y}_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_2^0(\hat{n}_{i+1})) \\ &= \lambda_{23}^2 (\sqrt{4\pi})^{-2} (\delta_0^0 \delta_0^0 + 2\delta_2^0 \delta_0^0) = \lambda_{23}^2 (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.254).$$

2. Dla $\lambda_{45}^2(Y_0^0(\hat{n}_i) + 2Y_2^0(\hat{n}_i))$ sytuacja jest analogiczna jak dla powyższego punktu, tj.

$$\begin{aligned} & \lambda_{45}^2 \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) (Y_0^0(\hat{n}_i) + 2Y_2^0(\hat{n}_i)) \\ &= \lambda_{45}^2 (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.255).$$

3. Dla $\sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1})$ pojawiają się iloczyny delt Kroneckera $\delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \delta_{l_1}^{l_0} \delta_{m_1}^{m_0} \dots \delta_{l_{i-2}}^{l_{i-3}} \delta_{m_{i-2}}^{m_{i-3}}$ oraz $\delta_{l_{i+2}}^{l_{i+1}} \delta_{m_{i+2}}^{m_{i+1}} \dots \delta_{l_{N-2}}^{l_{N-3}} \delta_{m_{N-2}}^{m_{N-3}} \delta_0^{l_{N-1}} \delta_0^{m_{N-1}}$. W szczególności oznacza to, że wyrażenie (3.251) zawierające składnik $\sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} Y_1^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_{i+1})$ pozostanie niezerowe pod warunkiem, że $l_{i-1} = l_{i+1} = 0$ i $m_{i-1} = m_{i+1} = 0$. Element $d\hat{n}_i$ po skorzystaniu z relacji (3.203) jest równy

$$\begin{aligned} & \sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} \int d\hat{n}_i Y_0^0(\hat{n}_i) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_{l_{i-1}}^{m_{i-1}}(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\ &= \sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} \int d\hat{n}_i (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_i) \bar{Y}_0^0(\hat{n}_i) Y_1^0(\hat{n}_i) \\ &= \sqrt{16\pi} \lambda_{23} \lambda_{45} (\sqrt{4\pi})^{-2} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 = 2(\sqrt{4\pi})^{-1} \lambda_{23} \lambda_{45} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0 \end{aligned} \quad (3.256),$$

co implikuje $l_i = 1$ oraz $m_i = 0$, by wzór (3.251) pozostał niezerowy. Wtedy element $d\hat{n}_{i+1}$ po skorzystaniu z relacji (3.205) jest równy

$$\begin{aligned} & \int d\hat{n}_{i+1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) Y_{l_{i+1}}^{m_{i+1}}(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_{l_i}^{m_i}(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &= \int d\hat{n}_{i+1} (\sqrt{4\pi})^{-1} Y_0^0(\hat{n}_{i+1}) \bar{Y}_1^0(\hat{n}_{i+1}) Y_1^0(\hat{n}_{i+1}) \\ &= (\sqrt{4\pi})^{-2} \delta_0^0 \delta_0^0 = (\sqrt{4\pi})^{-2} \end{aligned} \quad (3.257).$$

Szukana suma $\sum_{j>i}^{N-1} \{V''_{f_i}\}$ po uwzględnieniu powyższych wyników oraz podstawieniu $Z_N(0) = 4\pi(a_0)^N$ (3.200) wynosi

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \frac{2(\beta g_B \mu_B)^2}{12\pi(a_0)^N} (4\pi)^{\frac{N+2}{2}} \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \sum_{l_0} \sum_{m_0} \sum_{l_1} \sum_{m_1} \dots \right. \\
&\times \sum_{l_{N-1}} \sum_{m_{N-1}} a_{l_0} a_{l_1} \dots a_{l_{i-1}} a''_{l_i} a_{l_{i+1}} \dots a_{l_{N-1}} \\
&\times (4\pi)^{-\frac{N}{2}} \delta_{l_0}^0 \delta_{m_0}^0 \dots \delta_{l_{i-1}}^0 \delta_{m_{i-1}}^0 [\lambda_{23}^2 \delta_{l_i}^0 \delta_{m_i}^0 + \lambda_{45}^2 \delta_{l_i}^0 \delta_{m_i}^0 + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \delta_{l_i}^1 \delta_{m_i}^0] \\
&\times \delta_{m_{i+1}}^0 \delta_{l_{i+2}}^0 \delta_{m_{i+2}}^0 \dots \delta_{l_{N-1}}^0 \delta_{m_{N-1}}^0 \tag{3.258}, \\
&= \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(a_0)^i [\lambda_{23}^2 a''_0 + \lambda_{45}^2 a''_0 + 2\lambda_{23} \lambda_{45} a''_1] (a_0)^{N-i-1}}{(a_0)^N} \\
&= \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \sum_{i=0}^{N-1} \left[(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{a''_0}{a_0} + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \frac{a''_1}{a_0} \right] \\
&= \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 N \left[(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{a''_0}{a_0} + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \frac{a''_1}{a_0} \right]
\end{aligned}$$

a w granicy termodynamicznej

$$\begin{aligned}
\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 N \left[(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{a''_0}{a_0} + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \frac{a''_1}{a_0} \right] \\
&= \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \left[(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{a''_0}{a_0} + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \frac{a''_1}{a_0} \right] \tag{3.259}.
\end{aligned}$$

Ostatecznie całość sumy $\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_i\}$ wynosi

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{N-1} \{V''_i\} &= \sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f_i}\} + \sum_{i=0}^{N-1} \{V''_{f'_i}\} \\
&= \frac{2}{3} (\beta g_B \mu_B)^2 \left[(\lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{a''_0}{a_0} + 2\lambda_{23} \lambda_{45} \frac{a''_1}{a_0} + 3 \frac{a''_0}{a_0} \right] \tag{3.260}.
\end{aligned}$$

3.4.4. Podsumowanie

Molowa podatność magnetyczna w zerowym polu (3.194) po uwzględnieniu obliczonych w poprzednich punktach sum oraz wprowadzonych zmiennych pomocniczych (3.140, 3.162) wynosi

$$\begin{aligned} \chi = \frac{N_a \mu_B^2}{3k_B T} & \left\{ 6g_B^2 \rho'_0 + g_A^2 S_A (S_A + 1) \frac{1 + \rho_1}{1 - \rho_1} \right. \\ & + \frac{4g_A g_B S_A (S_A + 1)}{(1 - \rho_1) k_B T} (\rho'_0 + \rho'_1) (J_{45} + J_{23}) \\ & + \frac{8g_B^2 S_A (S_A + 1)}{(1 - \rho_1) k_B^2 T^2} (J_{45} \rho'_1 + J_{23} \rho'_0) (J_{45} \rho'_0 + J_{23} \rho'_1) \\ & \left. + \frac{2g_B^2 S_A (S_A + 1)}{k_B^2 T^2} [(J_{23}^2 + J_{45}^2) \rho''_0 + 2J_{23} J_{45} \rho''_1] \right\} \end{aligned} \quad (3.261),$$

gdzie $\rho_1 = \frac{a_1}{a_0}$, $\rho'_0 = \frac{a'_0}{a_0}$, $\rho'_1 = \frac{a'_1}{a_0}$, $\rho''_0 = \frac{a''_0}{a_0}$, $\rho''_1 = \frac{a''_1}{a_0}$. Współczynniki a_0 , a_1 , a'_0 , a'_1 , a''_0 oraz a''_1 dane są przez (3.187-3.192)

$$\begin{aligned} a_0 &= 4\pi \left\{ e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} \right. \\ & \left. + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \left(\cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} - \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right) \right] \right\} \\ a_1 &= \frac{8\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[(3 + \lambda_{23}^2) \cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + (3 + \lambda_{45}^2) \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right. \\ & \left. - (3 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} - 3 \cosh \lambda_{23} \cosh \lambda_{45} \right] \end{aligned} \quad (3.262).$$

$$\begin{aligned} a'_0 &= 4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \\ a'_1 &= \frac{4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left(\cosh \lambda_{23} - \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \right) \left(\cosh \lambda_{45} - \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right) \\ a''_0 &= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} - \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} \right] \\ a''_1 &= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} + \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} - 2 \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right] \end{aligned}$$

gdzie $\lambda_1 = J_1 \frac{1}{k_B T}$, $\lambda_{23} = J_{23} \frac{\sqrt{S_A(S_A+1)}}{k_B T}$, $\lambda_{45} = J_{45} \frac{\sqrt{S_A(S_A+1)}}{k_B T}$, $J_{23} = J_2 = J_3$ oraz $J_{45} = J_4 = J_5$.

Rozdział 4

Jednowymiarowy łańcuch molekularny FeCu_2

Pierwszym opisywanym w tej pracy magnetykiem molekularnym jest niskowymiarowy związek o wzorze strukturalnym $\{[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ox})][\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{ox})\}\text{Fe}(\text{ox})_3]\}_n \cdot 8.5n\text{H}_2\text{O}$, gdzie (bpy) to 2,2'-Bipirydyna, a (ox) dianion szczawianowy. Dwa jony miedzi(II) oraz jon żelaza(III) w stanie wysokospinowym tworzą charakterystyczne jednowymiarowe łańcuchy odseparowane od siebie przez klastry zawierające jony kobaltu(III) wykazujące konfigurację niskospinową.

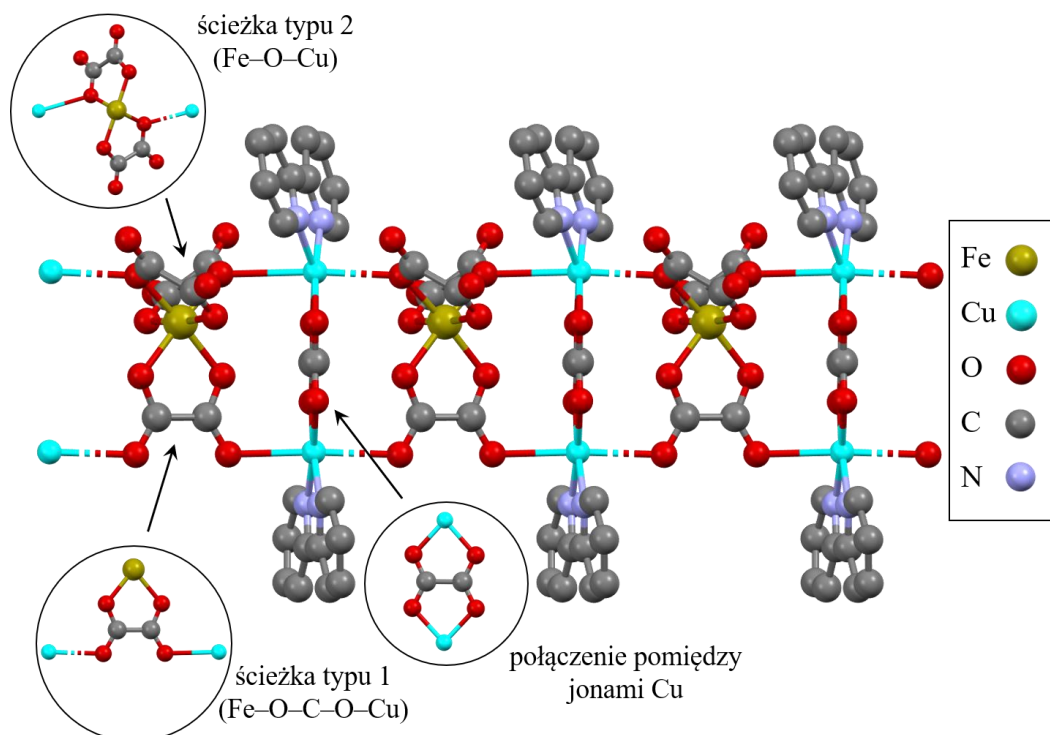
Poniżej zostaną przedstawione informacje istotne z punktu widzenia właściwości magnetycznych badanego łańcucha molekularnego, w skrócie oznaczanego jako FeCu_2 . W tym celu pokazana zostanie struktura związku, pomiary podatności magnetycznej w funkcji temperatury i magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego oraz trzy podejścia pozwalające określić jakie oddziaływania magnetyczne są obecne w układzie: ścisłe obliczenia kwantowe, przybliżenie pola molekularnego oraz klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha. Synteza oraz określenie składu i struktury krystalicznej zostały wykonane przez zespół dr. Tadeusza Muzioła z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Pomiary właściwości magnetycznych zostały przeprowadzone przez dr. hab. Roberta Podgajnego, prof. UJ oraz jego współpracowników z Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Wyniki badań właściwości fizycznych FeCu_2 zostały szczegółowo opisane w artykule [107], w tym termoliza, właściwości sorpcyjne oraz absorpcja promieniowania rentgenowskiego. W niniejszym rozdziale skupiono się natomiast na teoretycznym opisie właściwości magnetycznych.

4.1. Struktura związku

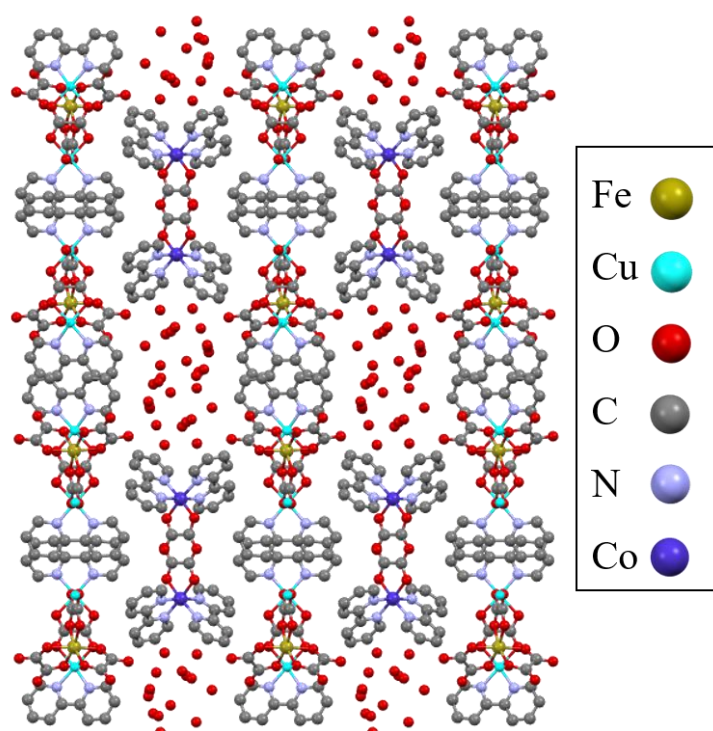
Struktura magnetyka molekularnego **FeCu₂** została określona na podstawie pomiarów dyfrakcji promieniowania X na monokryształach w temperaturze pokojowej na dyfraktohemetrze *Oxford Diffraction* z kamerą CCD Sapphire oraz w temperaturze 100 K na linii MX-14-2 w Helmholtz Zentrum Berlin, Bessy II (HZB). Badany związek molekularny o masie molowej 1459.83 g·mol⁻¹ krystalizuje w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną P2₁/c. Strukturę tworzą anionowe łańcuchy [$\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{ox})\}\text{Fe}(\text{ox})_3\}^-$ oraz kationowe kompleksy jednordzeniowe $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ox})]^+$ znajdujące się pomiędzy łańcuchami. Struktura zawiera 8.5 krystalicznych molekuł wody na wyżej wymienioną jednostkę łańcucha, rozproszonych w 15 pozycjach sieci krystalicznej. Łańcuch składa się z na przemian ułożonych dimerów miedzi(II) oraz anionów tris(szczawiano)żelazianu(III) połączonych poprzez mostki szczawianowe jak to pokazano na rys. 4.1.

Jony Cu(II) połączone są ze sobą za pośrednictwem dianionu szczawianowego (ox), a odległość pomiędzy nimi wynosi 5.132 Å. Ligand (ox) łączy również jony Fe(III) z czterema jonami Cu(II). W tym przypadku występują dwa typy połączeń. Pierwsze z nich wykorzystuje zewnętrzne atomy tlenu liganda (ox), tj. poprzez ścieżkę Fe–O–C–O–Cu, dla której odległości między metalami są równe 5.309 Å oraz 5.326 Å. Drugi typ połączenia następuje poprzez wewnętrzny atom tlenu liganda (ox), z wykorzystaniem bezpośredniej ścieżki Fe–O–Cu, dla której odległości Fe–Cu wynoszą 4.018 Å oraz 4.135 Å.

Rys. 4.2 przedstawia pełny obraz struktury **FeCu₂** w kierunku krystalograficznym *c* z pominięciem atomów wodoru. Przestrzeń pomiędzy łańcuchami wypełniają kompleksy $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ox})]^+$ oraz krystaliczne molekuly wody. Trzy najkrótsze odległości pomiędzy jonami Fe(III) znajdującymi się w sąsiadujących łańcuchach wynoszą 14.53 Å, 14.553 Å oraz 15.41 Å. Kationy Co(III) skoordynowane są przez dwa ligandy (bpy) oraz jeden (ox). Klastry Co(III) przedstawione na rys. 4.2 są od siebie odseparowane (nie jest to widoczne z perspektywy osi krystalograficznej *c*). Odległość pomiędzy jonami Co(III) a dwoma atomami tlenu pochodzącymi od liganda (ox) oraz czterema atomami azotu pochodzącymi od liganda (bpy) wynoszą odpowiednio 1.893(2)-1.900(2) Å oraz 1.974(3)-1.954(3) Å. W dostępnej literaturze [108–110] taki zakres odległości jest tożsamy z polem krystalicznym, dla którego jony Co(III) znajdują się w konfiguracji niskospinowej, tj. mają spin równy zeru.



Rys. 4.1. Struktura łańcucha zbudowanego z anionów $[\{Cu_2(bpy)_2(ox)\}Fe(ox)_3]^-$ z ukazanymi typami połączeń pomiędzy jonami metalicznymi za pomocą liganda (ox). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

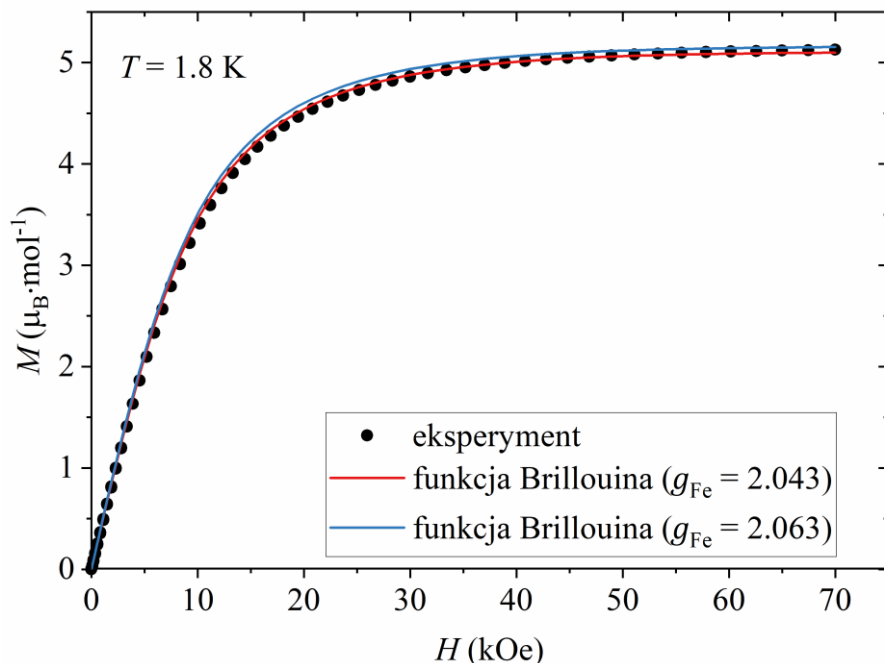


Rys. 4.2. Struktura **FeCu₂** w kierunku osi krystalograficznej *c*. Łańcuchy skierowane są w kierunku *c* (do rysunku), a pomiędzy nimi znajdują się kompleksy jonów kobaltu(III) oraz krystalizacyjne molekuly wody. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

4.2. Właściwości magnetyczne

Pomiary właściwości magnetycznych zostały wykonane na magnetometrze SQUID MPMS-3 Quantum Design (nadprzewodzącym interferometrze kwantowym) na próbce proszkowej. Zmierzono podatność magnetyczną $\chi(T)$ w funkcji temperatury od 300 K do 1.8 K dla ustalonego pola magnetycznego o natężeniu 1000 Oe oraz izotermiczną magnetyzację $M(H)$ w polu magnetycznym w zakresie od -70 kOe do 70 kOe w temperaturze 1.8 K. Otrzymane dane zostały skorygowane poprzez odjęcie wkładu diamagnetycznego pochodzącego od uchwytu na próbki. Podatność diamagnetyczna FeCu₂ określona na podstawie stałych Pascala [111] wynosi $-660 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, ale nie została ona uwzględniona dla zmierzonych wartości. Zamiast tego, przy procedurze dopasowania modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych uwzględniono niezależną od temperatury podatność magnetyczną χ_0 . Jak to zostanie później pokazane, jest ona wartością dodatnią ze względu na poprawkę drugiego rzędu do oddziaływania Zeemana z polem magnetycznym (paramagnetyzm Van Vleck'a lub TIP – ang. *temperature-independent paramagnetism*) pochodzącą od diamagnetycznego jonu Co(III) oraz dwóch jonów Cu(II).

Rys. 4.3. przedstawia wynik pomiarów izotermicznej magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 1.8 K w zakresie pól 0 – 70 kOe. Nie zaobserwowano histerezy magnetycznej (nie jest to widoczne na rysunku) co wskazuje, że FeCu₂ jest miękkim materiałem magnetycznym z zaniedbywalną anizotropią magnetyczną. Krzywa magnetyzacji ukazuje monotoniczny wzrost sygnału wraz ze wzrostem pola magnetycznego osiągając $5.13 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ w 70 kOe. Jest to wartość znacząco mniejsza od oczekiwanego namagnesowania nasycenia M_S dla dwóch jonów Cu(II) o spinie $S_{\text{Cu}} = 1/2$ oraz jednego jonu Fe(III) o spinie $S_{\text{Fe}} = 5/2$ (konfiguracja wysokospinowa), które wynosi $M_S = 7 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ zakładając wartość $g = 2.0$ dla obu typów jonów. Sugeruje to, że pomiędzy jonami Cu(II) istnieje silne oddziaływanie antyferromagnetyczne, a obserwowana krzywa $M(H)$ pochodzi jedynie od wkładu jonu Fe(III). Wskazuje na to również dopasowanie funkcji Brillouina (3.48) do danych eksperymentalnych $M(H)$ dla $S_{\text{Fe}} = 5/2$ oraz z wolnym parametrem g_{Fe} , który w wyniku najlepszego dopasowania wyniósł $g_{\text{Fe}} = 2.043(1)$. Otrzymana krzywa (rys. 4.3) dobrze opisuje punkty pomiarowe, a ponieważ funkcja Brillouina opisuje zachowanie jonu paramagnetycznego, jony Cu(II) prawdopodobnie słabo oddziałują z jonami Fe(III).



Rys. 4.3. Molowa magnetyzacja **FeCu₂** w funkcji pola magnetycznego w temperaturze 1.8 K (czarne punkty). Czerwona linia to najlepsze dopasowanie funkcji Brillouina dla pojedynczego spinu Fe(III) równego $S_{\text{Fe}} = 5/2$ z dopasowanym parametrem $g_{\text{Fe}} = 2.043$. Niebieska linia to funkcja Brillouina dla $S_{\text{Fe}} = 5/2$ oraz $g_{\text{Fe}} = 2.063$ (czynnik g_{Fe} otrzymany z przybliżenia pola molekularnego oraz klasyczno-kwantowego modelu łańcucha).

Podatność magnetyczna w zakresie temperatur od 300 K do 1.8 K została zmierzona w polu magnetycznym 1000 Oe, a wynik przedstawiono na rys. 4.4 w formie iloczynu podatności magnetycznej i temperatury χT (czerwone punkty) oraz odwrotności podatności magnetycznej χ^{-1} (niebieskie punkty). Wartość χT w 300 K wynosi $5.33 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i stopniowo maleje wraz z obniżaniem temperatury. Poniżej 10 K zaobserwowano bardziej raptowny spadek wartości χT . Wysokotemperaturowe wartości χT są większe od spodziewanej wartości stałej Curie C danej poprzez poniższy wzór

$$C = \frac{\mu_{\text{B}}^2 N_{\text{A}}}{3k_{\text{B}}} [g_{\text{Fe}}^2 S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}} + 1) + 2g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)] \quad (4.1),$$

$$\approx 0.125 [g_{\text{Fe}}^2 S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}} + 1) + 2g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)]$$

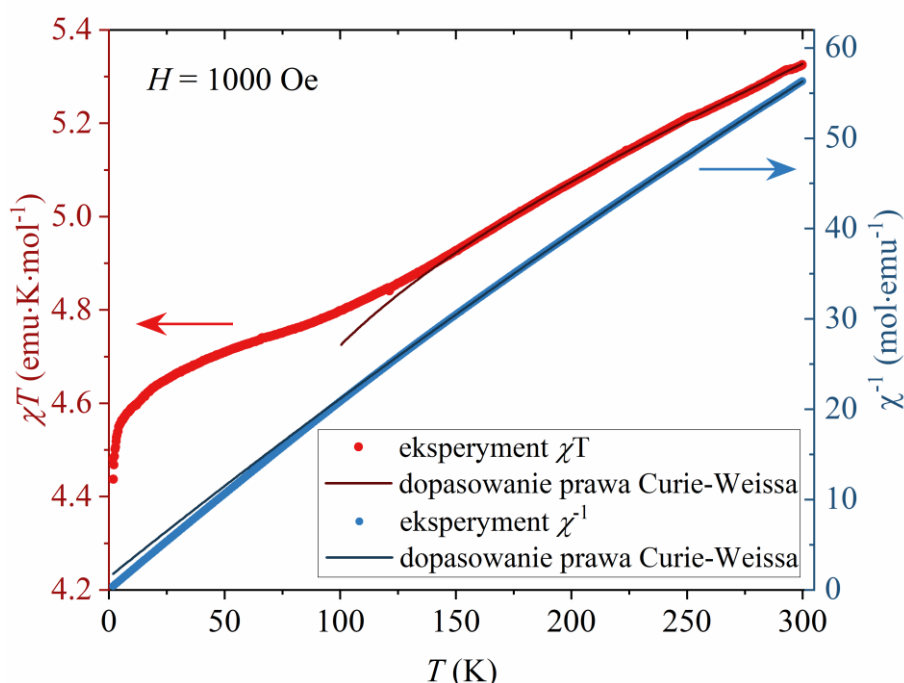
z którego otrzymano $C = 5.13 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla $g_{\text{Fe}} = g_{\text{Cu}} = 2.0$. Zakładając czynnik $g_{\text{Fe}} = 2.043$ uzyskany z dopasowania funkcji Brillouina, teoretyczna stała Curie rośnie do $C = 5.32 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, co jest znacznie bliższe otrzymanej wartości eksperymentalnej χT w temperaturze 300 K.

Odwrotność podatności magnetycznej χ^{-1} pokazana na rys. 4.4 ukazuje niemal liniowy spadek wartości wraz ze spadkiem temperatury. Do danych eksperymentalnych $\chi(T)$ w zakresie

temperatur 150 – 300 K dopasowano wzór określony przez prawo Curie-Weissa wraz z niezależnym od temperatury wkładem do podatności magnetycznej χ_0

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} + \chi_0 \quad (4.2),$$

gdzie T_C to temperatura Curie. Uzyskano następujące parametry: $C = 4.834(5)$ emu·K·mol⁻¹, $T_C = -6.88(1)$ K oraz $\chi_0 = 0.00200(1)$ emu·mol⁻¹. Otrzymana w ten sposób stała Curie jest niższa niż wspomniana wcześniej teoretyczna wartość $C = 5.13$ emu·K·mol⁻¹. Ujemna temperatura T_C sugeruje, że w układzie obecne są oddziaływania antyferromagnetyczne, natomiast dodatnia wartość χ_0 potwierdza istnienie niezależnego od temperatury paramagnetyzmu (TIP).



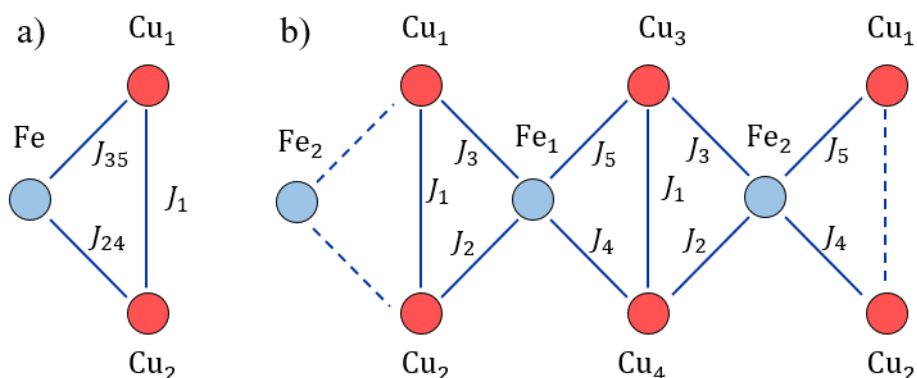
Rys. 4.4. Molowa podatność magnetyczna **FeCu₂** w funkcji temperatury zmierzona w polu 1000 Oe wyrażona jako iloczyn podatności magnetycznej (czerwone punkty, lewa oś) oraz odwrotność podatności magnetycznej (niebieskie punkty, prawa oś). Linie ciągłe to najlepsze dopasowanie punktów pomiarowych do prawa Curie-Weissa (4.2) w zakresie temperatur 150 – 300 K.

Szczegółowa analiza oddziaływań w badanym układzie zostanie przeprowadzona z wykorzystaniem trzech różnych modeli fenomenologicznych. Głównym celem jest wyznaczenie całek wymiany dla oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi, które pozwolą opisać otrzymaną zależność podatności magnetycznej od temperatury i zrozumieć układ magnetyczny **FeCu₂**. Nie rozpatrywano szczegółowo magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego, ponieważ, jak to pokazano za pomocą funkcji Brillouina (rys. 4.3),

obserwowany przebieg jest związany głównie z obecnością jonów Fe(III), co uniemożliwia dokładny opis wielkości związanych z jonami Cu(II).

4.2.1. Ścisłe obliczenia kwantowe

Wstępną analizę oddziaływań wymiennych w FeCu₂ wykonano dla skończonej wielkości układu wykorzystując metodę ścisłych obliczeń hamiltonianu opisaną w rozdziale 3.1 niniejszej pracy. Rozpatrzono dwa układy. Pierwszy (rys. 4.5a) składa się z trzech elementów: dwóch jonów miedzi Cu₁ i Cu₂ oraz jednego jonu żelaza Fe. Pomiedzy jonami Cu₁ i Cu₂ istnieje oddziaływanie wymienne określone przez całkę wymiany J_1 , a pomiędzy jonami Fe i Cu₁ oraz Fe i Cu₂ oddziaływanie wymienne odpowiednio określone przez całki wymiany J_{35} oraz J_{24} . Pierwszy układ jest prostym modelem, którego głównym celem było jakościowe ukazanie charakteru oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi. Potencjalnie dokładniejsze wyniki można było uzyskać dzięki drugiemu, bardziej rozbudowanemu, układowi (rys. 4.5b), który składa się z sześciu elementów: czterech jonów miedzi Cu₁, Cu₂, Cu₃ i Cu₄ oraz dwóch jonów żelaza Fe₁ i Fe₂. Analogicznie jak dla pierwszego układu, pomiędzy jonami Cu₁ i Cu₂ oraz Cu₃ i Cu₄ istnieje oddziaływanie wymienne z całką wymiany J_1 . Natomiast dla oddziaływań pomiędzy jonami Cu i Fe, całki wymiany J_{24} oraz J_{35} zostały rozdzielone na J_2 , J_3 , J_4 oraz J_5 zgodnie z rys. 4.5b. Dodatkowo dla drugiego układu wprowadzono periodyczne warunki brzegowe, aby każdy jon Fe sąsiedował z czterema jonami Cu, a każdy jon Cu z jednym jonem Cu oraz dwoma jonami Fe.



Rys. 4.5. Układy rozpatrywane w celu opisanie właściwości magnetycznych FeCu₂ za pomocą metody ścisłych obliczeń kwantowych. a) Układ składający się z dwóch jonów miedzi oraz żelaza. b) Układ składający się z czterech jonów miedzi oraz dwóch jonów żelaza z periodycznymi warunkami brzegowymi.

Pierwszy układ (rys. 4.5a) opisywany jest przez poniższy hamiltonian

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1 = & -J_1 \hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}2} - J_{24} \hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}} - J_{35} \hat{S}_{\text{Cu}2} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}} \\ & + \mu_B [g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu}1} + \hat{S}_{\text{Cu}2}) + g_{\text{Fe}} \hat{S}_{\text{Fe}}] \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (4.3).$$

W reprezentacji macierzowej jest to macierz kwadratowa 24×24 , którą wielokrotnie diagonalizowano za pomocą metod numerycznych dla określonych parametrów $J_1, J_{24}, J_{35}, g_{\text{Cu}}$ oraz g_{Fe} znajdując wartości własne macierzy $\hat{\mathcal{H}}_1$. Następnie, wykorzystując funkcję rozdziału (3.11) obliczono molową podatność magnetyczną (3.17) uśrednioną dla trzech kierunków (x, y, z) pola \vec{H} . Uśrednienia dokonano z uwagi na fakt, że próbka **FeCu₂** była badana w postaci proszkowej.

Analogiczną procedurę wykonano dla drugiego układu (rys. 4.5b), dla którego hamiltonian wygląda w sposób pokazany poniżej

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_2 = & -J_1 (\hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}2} + \hat{S}_{\text{Cu}3} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}4}) \\ & -J_2 (\hat{S}_{\text{Cu}2} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}1} + \hat{S}_{\text{Cu}4} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}2}) - J_3 (\hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}1} + \hat{S}_{\text{Cu}3} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}2}) \\ & -J_4 (\hat{S}_{\text{Cu}4} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}1} + \hat{S}_{\text{Cu}2} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}2}) - J_5 (\hat{S}_{\text{Cu}3} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}1} + \hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}2}) \\ & + \mu_B [g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu}1} + \hat{S}_{\text{Cu}2} + \hat{S}_{\text{Cu}3} + \hat{S}_{\text{Cu}4}) + g_{\text{Fe}} (\hat{S}_{\text{Fe}1} + \hat{S}_{\text{Fe}2})] \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (4.4).$$

Tym razem w reprezentacji macierzowej hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_2$ jest macierzą 576×576 , która pozwoliła wyznaczyć uśrednioną molową podatność magnetyczną dla określonych parametrów $J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, g_{\text{Cu}}$ oraz g_{Fe} .

Obliczone wartości podatności magnetycznej w funkcji temperatury $\chi(T)$ dla obu hamiltonianów zostały wykorzystane do dopasowania funkcji $\chi_{\text{obl}}(T) = \chi(T) + \chi_0$ do danych eksperymentalnych $\chi_{\text{eksp}}(T)$ za pomocą metody analizy głównych składowych (PCA). Dodatkowy parametr χ_0 to niezależny od temperatury wkład do podatności magnetycznej. Najlepsze dopasowanie określono za pomocą współczynnika rozbieżności zdefiniowanego jako

$$R = \frac{\sum_T [\chi_{\text{eksp}}(T) - \chi_{\text{obl}}(T)]^2}{\sum_T [\chi_{\text{eksp}}(T)]^2} \quad (4.5),$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich wartościach temperatur, dla których wykonano pomiary podatności magnetycznej.

W wyniku wstępnej procedury dopasowania parametrów $J_1, J_{24}, J_{35}, g_{\text{Cu}}, g_{\text{Fe}}$ oraz χ_0 dla układu opisanego za pomocą $\hat{\mathcal{H}}_1$ otrzymywano нефизyczne wyniki g_{Cu} . Z tego powodu ustalono stałe czynniki żyromagnetyczne dla jonu miedzi $g_{\text{Cu}} = 2.0$ oraz jonu żelaza

$g_{\text{Fe}} = 2.043$ (wynik dopasowania funkcji Brillouina, rys. 4.3) i powtórzono dopasowanie parametrów J_1, J_{24}, J_{35} oraz χ_0 do danych eksperymentalnych. Wyniki dopasowania silnie zależały od początkowych wartości parametrów zadanych w algorytmie dopasowania i nie udało się uzyskać wiarygodnego rozwiązania. Zauważono natomiast, że wartości parametru J_1 były ujemne i rzędu kilkuset kelwinów, a wartości parametru χ_0 dodatnie, co pozostaje w zgodności z poprzednimi wnioskami dotyczącymi magnetyzmu **FeCu₂**. Próby dopasowania modelu uwzględniającego więcej elementów układu, danego poprzez hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_2$, dały podobny efekt co dla $\hat{\mathcal{H}}_1$. Dlatego postanowiono wykorzystać bardziej złożone modele, które opisano w kolejnych punktach.

4.2.2. Przybliżenie pola molekularnego

Drugim podejściem wykorzystanym do określenia właściwości magnetycznych **FeCu₂** było zastosowanie modelu pola molekularnego (MFA). W tym celu łańcuch **FeCu₂** został podzielony na N komórek, każda zawierająca dwa jony Cu(II) oraz jeden jon Fe(III) (rys. 4.6) i wprowadzono warunki brzegowe zapewniające, że każdy jon danego typu posiada taką samą liczbę najbliższych sąsiadów, tj. magnetyzacje skrajnych jonów są sobie równe $\vec{M}_{\text{Fe},1} \equiv \vec{M}_{\text{Fe},N}$, $\vec{M}_{\text{Cu},1} \equiv \vec{M}_{\text{Cu},N}$ oraz $\vec{M}_{\text{Cu},1} \equiv \vec{M}_{\text{Cu},N}$. Jest to przypadek rozważany w rozdziale 3.2.2 niniejszej pracy. Hamiltonian dla takiego układu dany jest wzorem

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N [-J_1 \hat{S}_{\text{Cu}1i} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}2i} - J_2 \hat{S}_{\text{Cu}2i} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}i+1} - J_3 \hat{S}_{\text{Cu}1i} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}i+1} - J_4 \hat{S}_{\text{Cu}2i} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}i} - J_5 \hat{S}_{\text{Cu}1i} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}i} + g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}} (\hat{S}_{\text{Cu}1i} + \hat{S}_{\text{Cu}2i}) \cdot \vec{H} + g_{\text{Fe}} \mu_{\text{B}} \hat{S}_{\text{Fe}i} \cdot \vec{H}] \quad (4.6).$$

W przybliżeniu pola molekularnego hamiltonian (4.6) przybiera następującą postać (3.53)

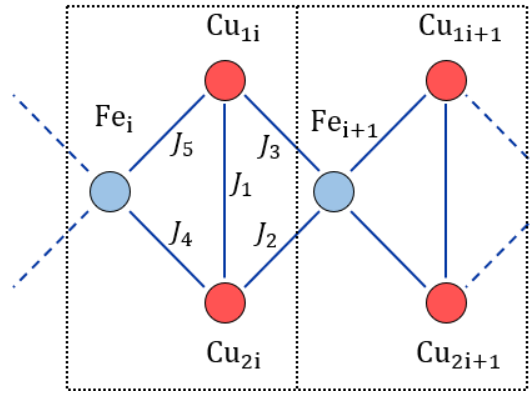
$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}} = g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}} \hat{S}_{\text{Cu}1i} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}1i} + g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}} \hat{S}_{\text{Cu}2i} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}2i} + g_{\text{Fe}} \mu_{\text{B}} \hat{S}_{\text{Fe}i} \cdot \vec{H}_{\text{Fe}i} \quad (4.7),$$

gdzie pola molekularne wynoszą

$$\begin{aligned} \vec{H}_{\text{Cu}1i} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{\text{Cu}2i} + \Lambda_3 \vec{M}_{\text{Fe}i+1} + \Lambda_5 \vec{M}_{\text{Fe}i} \\ \vec{H}_{\text{Cu}2i} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{\text{Cu}1i} + \Lambda_2 \vec{M}_{\text{Fe}i+1} + \Lambda_4 \vec{M}_{\text{Fe}i} \\ \vec{H}_{\text{Fe}i} &= \vec{H} + \Lambda_3 \vec{M}_{\text{Cu}1i-1} + \Lambda_2 \vec{M}_{\text{Cu}2i-1} + \Lambda_5 \vec{M}_{\text{Cu}1i} + \Lambda_4 \vec{M}_{\text{Cu}2i} \end{aligned} \quad (4.8),$$

a współczynniki pola molekularnego

$$\Lambda_1 = \frac{J_1}{N_{\text{A}} g_{\text{Cu}}^2 \mu_{\text{B}}^2}, \quad \Lambda_a = \frac{J_a}{N_{\text{A}} g_{\text{Fe}} g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}}^2}, \quad a = 2, 3, 4, 5 \quad (4.9).$$



Rys. 4.6. Struktura jednowymiarowego łańcucha zbudowanego z naprzemiennie ułożonych jonów Fe_i oraz dwóch jonów Cu_{1i} oraz Cu_{2i}. Poszczególne jony oddziałują wymiennie z najbliższymi sąsiadami z całkami wymiany J_1 (oddziaływanie pomiędzy jonami Cu_{1i} oraz Cu_{2i}) oraz J_2, J_3, J_4, J_5 (oddziaływanie jonów Fe_i z jonami Cu_{1i} oraz Cu_{2i}). Przerywaną czarną linią oznaczono komórki i rozpatrywane w przybliżeniu pola molekularnego.

Przy założeniu, że oddziaływania wymiany są izotropowe i względnie słabe, tj. $J_x \ll k_B T$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), molowa podatność magnetyczna w MFA może być wyrażona wzorem (3.62)

$$\chi_{MF} \equiv \frac{\chi_L}{\chi_M} \quad (4.10),$$

gdzie licznik i mianownik są równe

$$\chi_L = \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{1}{2} g_{Cu}^2 + \frac{35}{12} g_{Fe}^2 + \frac{1}{8} g_{Cu}^2 \frac{J_1}{k_B T} + \frac{35}{24} g_{Cu} g_{Fe} \frac{J_{24} + J_{35}}{k_B T} + \frac{35}{192} \frac{2g_{Cu} g_{Fe} J_1 (J_{24} + J_{35}) - g_{Cu}^2 (J_{24} - J_{35})^2 - g_{Fe}^2 J_1^2}{(k_B T)^2} \right] \quad (4.11),$$

$$\chi_M = 1 - \frac{1}{96} \left[\frac{6J_1^2 + 70(J_{24}^2 + J_{35}^2)}{(k_B T)^2} - \frac{35J_1 J_{24} J_{35}}{(k_B T)^3} \right] \quad (4.12).$$

Powyżej wprowadzono parametry pomocnicze: $J_{24} = J_2 + J_4$ oraz $J_{35} = J_3 + J_5$. Wielkości J_{24} oraz J_{35} nie należy mylić z odpowiadającymi im wielkościami z poprzedniej części dotyczącej ścisłych obliczeń kwantowych **FeCu₂**. W MFA jest to suma dwóch całek wymiany oznaczająca, że podczas procedury dopasowania (4.10) do danych eksperymentalnych niemożliwe jest wyznaczenie poszczególnych całek wymiany J_2 i J_4 oraz J_3 i J_5 . Możliwe jest natomiast określenie ich sumy. Dodatkowo, wzór (4.10) jest inwariantny przy zamianie $J_{24} \leftrightarrow J_{35}$ co oznacza, że badany układ nie zmienia się fizycznie po zamianie miejscami jonów Cu₁ oraz Cu₂.

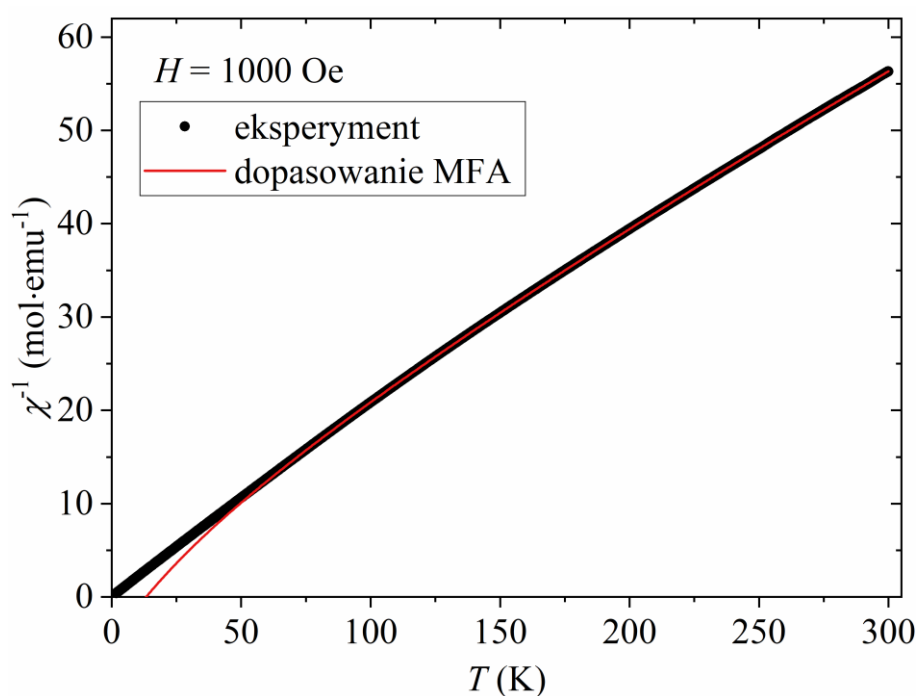
Model pola molekularnego został zastosowany do określenia molowej podatności magnetycznej **FeCu₂** w obszarze paramagnetycznym, dla którego zaobserwowano niemal liniowy wzrost odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury (rys. 4.7).

Do danych eksperymentalnych $\chi_{\text{eksp}}^{-1}(T)$ dopasowano funkcję $\chi_{\text{obl}}^{-1}(T) = (\chi_{\text{MF}}(T) + \chi_0)^{-1}$ z parametrami J_1 , J_{24} , J_{35} , g_{Cu} , g_{Fe} oraz χ_0 dla zakresu temperatur 80 - 300 K. Zakres ten wybrano na podstawie wielu prób dopasowania modelu do danych eksperymentalnych i uznano go jako najbardziej optymalny. Najlepsze dopasowanie określono na podstawie współczynnika rozbieżności

$$R = \frac{\sum_{T>80 \text{ K}} [\chi_{\text{eksp}}^{-1}(T) - \chi_{\text{obl}}^{-1}(T)]^2}{\sum_{T>80 \text{ K}} [\chi_{\text{eksp}}^{-1}(T)]^2} \quad (4.13).$$

Otrzymano następujący zestaw parametrów: $J_1 = -323(73)$ K, $J_{24} = -28.6(1.4)$ K, $J_{35} = -28.6(2.9)$ K, $g_{\text{Cu}} = 1.9(1)$, $g_{\text{Fe}} = 2.063(2)$, $\chi_0 = 0.0014(1)$ emu·mol⁻¹.

Wartość czynnika g_{Cu} jest nieznacznie obniżona, a wartość g_{Fe} wyższa niż wynikało to z analizy magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego za pomocą funkcji Brillouina gdzie uzyskano $g_{\text{Fe}} = 2.044(1)$. Pomiędzy jonami Cu(II) istnieje silne antyferromagnetyczne oddziaływanie, a pomiędzy jonami Cu(II) i Fe(III), słabsze o rząd wielkości, ale również antyferromagnetyczne oddziaływanie. Równość otrzymanych wartości $J_{24} = J_{35} = -28.6$ K wynika z niemożliwości rozróżnienia w modelu pomiędzy ligandami łączącymi jony Cu₁ i Fe oraz Cu₂ i Fe. Uśredniając wartości J_{24} oraz J_{35} na pojedyncze całki wymiany otrzymuje się $J_2 = J_3 = J_4 = J_5 = -14.3$ K. Niezależna od temperatury podatność magnetyczna χ_0 jest, tak jak poprzednio, dodatnia, co wskazuje, na obecność TIP.



Rys. 4.7. Odwrotność molowej podatności magnetycznej **FeCu₂** w funkcji temperatury zmierzona w polu 1000 Oe (czarne punkty) oraz najlepsze dopasowanie przybliżenia molekularnego pola, MFA (czerwona linia).

4.2.3. Klasyczno-kwantowy model łańcucha

Klasyczno-kwantowy model łańcucha dla przypadku naprzemiennie ułożonych dwóch jonów traktowanych jako podukład kwantowy oraz jednego jonu o względnie wysokim spinie traktowanego klasycznie został szczegółowo opisany w rozdziale 3.4 niniejszej pracy. Jednym z założeń pozwalających na uzyskanie końcowego analitycznego wzoru na molową podatność magnetyczną w zerowym polu są warunki nałożone na całki wymiany: $J_{23} \equiv J_2 = J_3$ i $J_{45} \equiv J_4 = J_5$. Dla łańcucha **FeCu₂** otrzymane wzory określające molową podatność magnetyczną w zerowym polu są następujące (3.261)

$$\begin{aligned} \chi_{\text{obl}} T = \frac{N_{\text{a}} \mu_{\text{B}}^2}{3k_{\text{B}}} & \left\{ 6g_{\text{Cu}}^2 \rho'_0 + \frac{35}{4} g_{\text{Fe}}^2 \frac{1 + \rho_1}{1 - \rho_1} + 35 \frac{g_{\text{Fe}} g_{\text{Cu}}}{(1 - \rho_1) k_{\text{B}} T} (\rho'_0 + \rho'_1) (J_{45} + J_{23}) \right. \\ & + 70 \frac{g_{\text{Cu}}^2}{(1 - \rho_1) k_{\text{B}}^2 T^2} (J_{45} \rho'_1 + J_{23} \rho'_0) (J_{45} \rho'_0 + J_{23} \rho'_1) \\ & \left. + \frac{35}{2} \frac{g_{\text{Cu}}^2}{k_{\text{B}}^2 T^2} [(J_{23}^2 + J_{45}^2) \rho''_0 + 2J_{23} J_{45} \rho''_1] \right\} \end{aligned} \quad (4.14),$$

gdzie $\rho_1 = \frac{a_1}{a_0}$, $\rho'_0 = \frac{a'_0}{a_0}$, $\rho'_1 = \frac{a'_1}{a_0}$, $\rho''_0 = \frac{a''_0}{a_0}$, $\rho''_1 = \frac{a''_1}{a_0}$, a współczynniki $a_0, a_1, a'_0, a'_1, a''_0, a''_1$:

$$\begin{aligned} a_0 &= 4\pi \left\{ e^{-\frac{3}{4}\lambda_1} \right. \\ & \left. + e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \left[1 + 2 \left(\cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} - \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \right) \right] \right\} \\ a_1 &= \frac{8\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[(3 + \lambda_{23}^2) \cosh \lambda_{45} \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} + (3 + \lambda_{45}^2) \cosh \lambda_{23} \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right. \\ & \left. - (3 + \lambda_{23}^2 + \lambda_{45}^2) \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} - 3 \cosh \lambda_{23} \cosh \lambda_{45} \right] \\ a'_0 &= 4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1} \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \\ a'_1 &= \frac{4\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left(\cosh \lambda_{23} - \frac{\sinh \lambda_{23}}{\lambda_{23}} \right) \left(\cosh \lambda_{45} - \frac{\sinh \lambda_{45}}{\lambda_{45}} \right) \\ a''_0 &= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} - \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} \right] \\ a''_1 &= \frac{2\pi e^{\frac{1}{4}\lambda_1}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \left[\frac{\sinh(\lambda_{23} + \lambda_{45})}{\lambda_{23} + \lambda_{45}} + \frac{\sinh(\lambda_{23} - \lambda_{45})}{\lambda_{23} - \lambda_{45}} - 2 \frac{\sinh \lambda_{23} \sinh \lambda_{45}}{\lambda_{23} \lambda_{45}} \right] \end{aligned} \quad (4.15).$$

Wykorzystane parametry są równe $\lambda_1 = \frac{J_1}{k_B T}$, $\lambda_{23} = \frac{\sqrt{35} J_{23}}{2 k_B T}$, $\lambda_{45} = \frac{\sqrt{35} J_{45}}{2 k_B T}$. Najlepsze dopasowanie funkcji (4.14) do danych eksperymentalnych $(\chi T)_{\text{eksp}}(T)$ wybrano na podstawie minimalizacji współczynnika rozbieżności dla $J_1, J_{24}, J_{35}, g_{\text{Cu}}, g_{\text{Fe}}$ oraz χ^0

$$R = \frac{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T) - (\chi T)_{\text{obl}}(T)]^2}{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T)]^2} \quad (4.16).$$

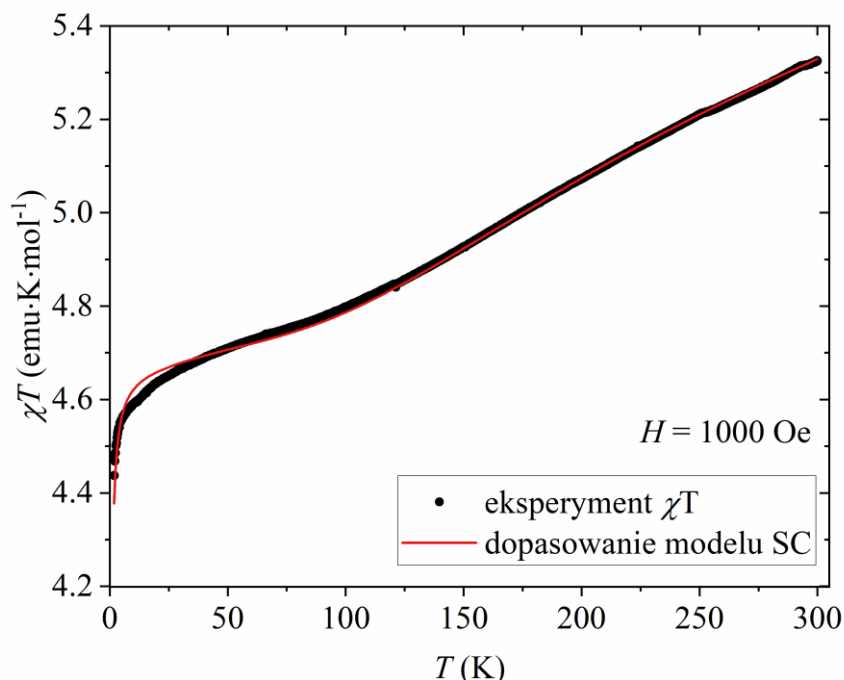
Wstępne obliczenia współczynnika R dla **FeCu₂** charakteryzowały się dużą rozbieżnością pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami, w szczególności obliczony sygnał był znacząco wyższy w niskim zakresie temperatur. Z tego powodu postanowiono uwzględnić oddziaływania pomiędzy łańcuchami, które prawdopodobnie pochodzi od wiązań wodorowych, wiązań typu $\pi - \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ligandów (bpy) lub/i sprzężenia dipol-dipol pomiędzy składowymi momentami magnetycznymi łańcuchów [107]. W ogólności uwzględnienie w procedurze dopasowania oddziaływania pomiędzy łańcuchami nie jest trywialne i powodowałoby to znaczne skomplikowanie problemu pod względem obliczeniowym. Zdecydowano się więc na zastosowanie prostego i dobrze znanego przybliżenia pola molekularnego, które pozwala policzyć molową podatność magnetyczną oddziałujących jednostek FeCu₂, tzw. *Coupled Chain Unit* (CCU) wykorzystując poniższy wzór (3.74)

$$\chi_{\text{CCU}} = \frac{\chi_{\text{obl}}}{1 - \frac{zJ'\chi_{\text{obl}}}{N_A \mu_B^2 \bar{g}^2}} \quad (4.17),$$

gdzie zJ' to efektywna całka wymiany pomiędzy jednym łańcuchem a jego najbliższymi sąsiadami. Natomiast $\bar{g} = \sqrt[3]{g_{\text{Cu}}^2 g_{\text{Fe}}}$ jest średnim czynnikiem żyromagnetycznym jednostki łańcucha FeCu₂.

Kolejne próby wyznaczenia całego zestawu parametrów $J_1, J_{24}, J_{35}, g_{\text{Cu}}, g_{\text{Fe}}, \chi^0$ oraz zJ' za pomocą (4.17) w dalszym ciągu nie były w stanie odwzorować niskotemperaturowej części molowej podatności magnetycznej otrzymanej z eksperymentu. Zaobserwowano natomiast, że całki wymiany J_{23} oraz J_{45} posiadały w wyniku dopasowania podobne wartości, więc zdecydowano się zredukować liczbę zmiennych parametrów przyjmując $J_{23} = J_{45}$. Poprawiło to natychmiastowo jakość dopasowania, a model perfekcyjnie odwzorował dane eksperymentalne, jednakże, z uwagi na niefizyczny charakter uzyskanej wartości $g_{\text{Cu}} = 1.28(4)$, wynik ten został odrzucony. Ostatecznie przeprowadzono procedurę dopasowania dla ustalonego $g_{\text{Cu}} = 2.0$ otrzymując następujące parametry: $g_{\text{Fe}} = 2.0650(3)$, $J_1 = -393(41)$ K,

$J_{23} = J_{45} = -5.4(2.3)$ K, $\chi_0 = 0.00105(5)$ emu·mol⁻¹ oraz $zJ' = -0.0390(7)$ K. Wynik dopasowania przedstawiono na rysunku 4.8 ukazując względnie dobre przewidywanie danych eksperymentalnych przez model.



Rys. 4.8. Iloczyn molowej podatności magnetycznej FeCu₂ i temperatury w funkcji temperatury zmierzony w polu 1000 Oe (czarne punkty) oraz najlepsze dopasowanie modelu łańcucha klasyczno-kwantowego, SC (czerwona linia).

Otrzymana wartość czynnika g_{Fe} jest zgodna z wynikiem przewidzianym przez MFA. Całka wymiany J_1 pomiędzy jonami Cu(II) jest ujemna i większa pod względem wartości, niż jej odpowiednik w modelu MFA, dla którego $J_1 = -323(73)$ K, ale ich wartości zgadzają się w granicach błędów ich wyznaczenia. Podobne antyferromagnetyczne sprzężenie można znaleźć w dostępnych pracach dotyczących dwurdzeniowych jednostek Cu-(ox)-Cu [112–116], gdzie pomiędzy jonami Cu(II) całka wymiany znajdowała się w zakresie od -325 do -560 K.

Wartości całek wymiany J_{23} i J_{45} pomiędzy jonami Cu(II) i Fe(III) są natomiast mniejsze niż ich uśrednione wartości -14.3 K uzyskane przy zastosowaniu modelu MFA. Jest to spodziewany wynik biorąc pod uwagę fakt, że MFA nie uwzględnia w pełni korelacji kwantowych w przeciwieństwie do modelu klasyczno-kwantowego jednowymiarowego łańcucha. Całki wymiany otrzymane z modelu MFA będą więc musiały być odpowiednio zawyżone by móc odpowiednio odtworzyć efektywne korelacje kwantowe.

Niezależna od temperatury podatność magnetyczna χ_0 jest również dodatnia, ale mniejsza niż w przypadku MFA. Jej wartość jest bliska wynikom otrzymanym dla jonu Co(III) w SrTi_{0.65}Co_{0.35}O₃ (0.00081 emu·mol⁻¹) [117] oraz związku koordynacyjnym Fe(III)–Co(III) (0.000985 emu·mol⁻¹) [118]. Efektywna całka oddziaływania zJ' pomiędzy łańcuchami wskazuje na antyferromagnetyczne sprzężenie momentów magnetycznych w jednostkach FeCu₂ z sąsiadującymi łańcuchów.

Niebieska linia na wykresie $M(H)$ (rys. 4.3) obrazuje funkcję Brillouina dla pojedynczego jonu Fe(III) ze spinem $S_{\text{Fe}} = 5/2$ oraz czynnikiem żyromagnetycznym równym najlepszemu dopasowaniu $g_{\text{Fe}} = 2.065$ z modelu łańcucha klasyczno-kwantowego. Jak to przedyskutowano wcześniej, zgodność pomiędzy krzywą Brillouina a danymi eksperymentalnymi jest wynikiem silnego antyferromagnetycznego sprzężenia pomiędzy jonami Cu(II). Niewielka rozbieżność jest obserwowana w środkowym zakresie zmierzonych pól magnetycznych, która wynika prawdopodobnie ze słabej frustracji magnetycznej w łańcuchu, która jest obecna ze względu na ujemne wartości wszystkich wyznaczonych całek wymiany.

Rozdział 5

Chiralne fotomagnesy Cu₂Mo

Kolejny rozpatrywany problem dotyczy opisu efektu fotomagnetycznego w trzech izomerycznych magnetykach molekularnych: w parze jednowymiarowych enancjomerów [Cu(chxn)₂]₂[Mo(CN)₈]·H₂O, gdzie (chxn) to (R, R)- i (S, S)-1,2-diaminocykloheksan oraz w dwuwymiarowym racemacie [Cu(chxn)₂]₂[Mo(CN)₈]·3H₂O, gdzie (chxn) to (R, S)-1,2-diaminocykloheksan. W skrócie przedstawione zostaną one jako odpowiednio **R-CuMo**, **S-CuMo** oraz **rac-CuMo**. Symbol **S** oznacza konfigurację lewoskrętną (łac. *Sinister* - lewo), a **R** konfigurację prawoskrętną (łac. *Rectus* - prawo). We wszystkich związkach zaobserwowano tzw. zjawisko pułapkowania wzbudzonego stanu spinowego indukowanego światłem (ang. *Light-Induced Excited Spin-State Trapping*, LIESST) za pomocą światła o długości fali w zakresie 350 – 800 nm. W wyniku naświetlania materiałów, jon molibdenu(IV) przechodzi ze stanu niskospinowego ($S_{LS} = 0$) do stanu wysokospinowego ($S_{HS} = 1$) zmieniając właściwości magnetyczne materiałów.

Magnetyki molekularne **R-CuMo** oraz **S-CuMo** zostały szerzej scharakteryzowane w pracy [119], a **rac-CuMo** w pracy [120] pod względem syntezy, struktury i właściwości fizykochemicznych. W tym rozdziale przedstawiono najważniejsze informacje dotyczące struktury analizowanych związków, a także opis właściwości magnetycznych zmieniających się pod wpływem naświetlania materiałów światłem o długości fali $\lambda = 436$ nm (fiolet). Zastosowano w tym celu przybliżenie pola molekularnego oraz ściśle obliczenia kwantowe dla skończonej wielkości układu (obie metody wprowadzono w rozdziale 3. niniejszej pracy) dla trzech modeli dla każdego z badanych magnetyków molekularnych, w których założono różną frakcję jonów Mo(IV) w stanie wzbudzonym: wszystkie Mo(IV) w stanie niskospinowym, część Mo(IV) w stanie wysokospinowym, wszystkie Mo(IV) w stanie wysokospinowym.

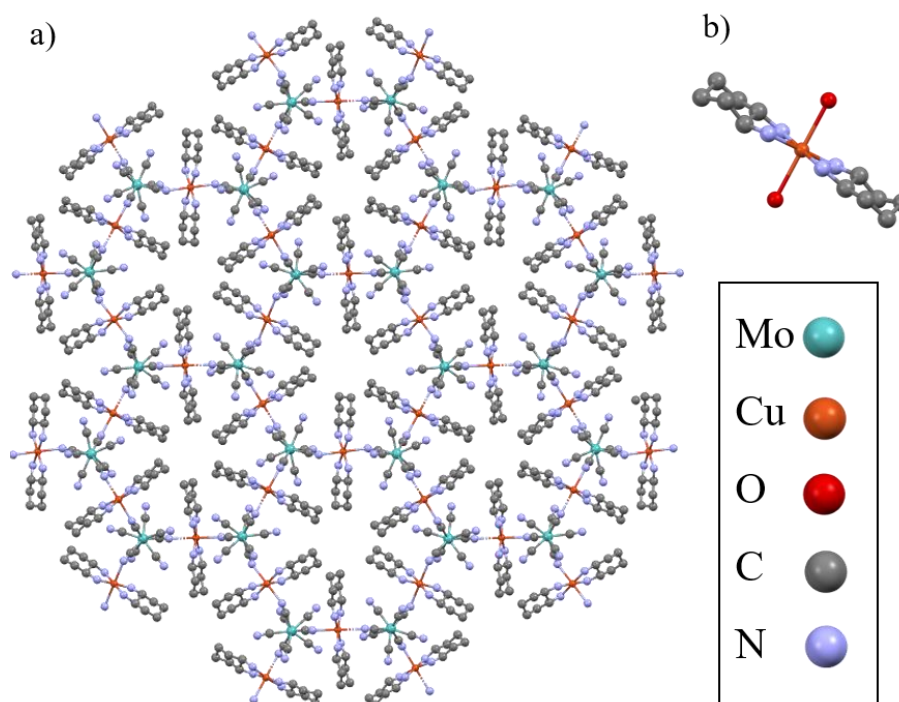
Synteza oraz pomiary właściwości magnetycznych wszystkich trzech związków molekularnych **R-CuMo**, **S-CuMo**, **rac-CuMo** oraz opis struktury krystalograficznej **R-CuMo**, **S-CuMo** zostały wykonane przez dr. Tomasza Korzeniaka i jego współpracowników z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, natomiast struktura **rac-CuMo** została

opisana w pracy [120] przez autorów niezwiązanych z projektami badawczymi w krakowskim środowisku naukowym.

5.1. Struktura związków

Struktura **rac-CuMo** została zaczerpnięta z literatury, gdzie wykonano dyfrakcję promieniowania X na monokryształach w temperaturach 273, 291, 293 K wykorzystując dyfraktometr *Bruker Smart CCD* z detektorem *APEX II CCD*. Struktura magnetyków molekularnych **R-CuMo**, **S-CuMo** została określona na podstawie pomiarów dyfrakcji promieniowania X na monokryształach w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze czterokołowym *Rigaku Oxford Diffraction Synergy-S*.

Magnetyk molekularny **rac-CuMo**, posiadający masę molową równą 923.98 g·mol⁻¹, krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2₁/c. Struktura **rac-CuMo** składa się z dwuwymiarowych anionowych warstw typu plastry miodu {Cu₃Mo₂}_n²ⁿ⁻ (rys. 5.1a), których ładunek kompensowany jest poprzez kationy [Cu(chxn)₂(H₂O)₂]²⁺ (rys. 5.1b) znajdujące się pomiędzy warstwami.



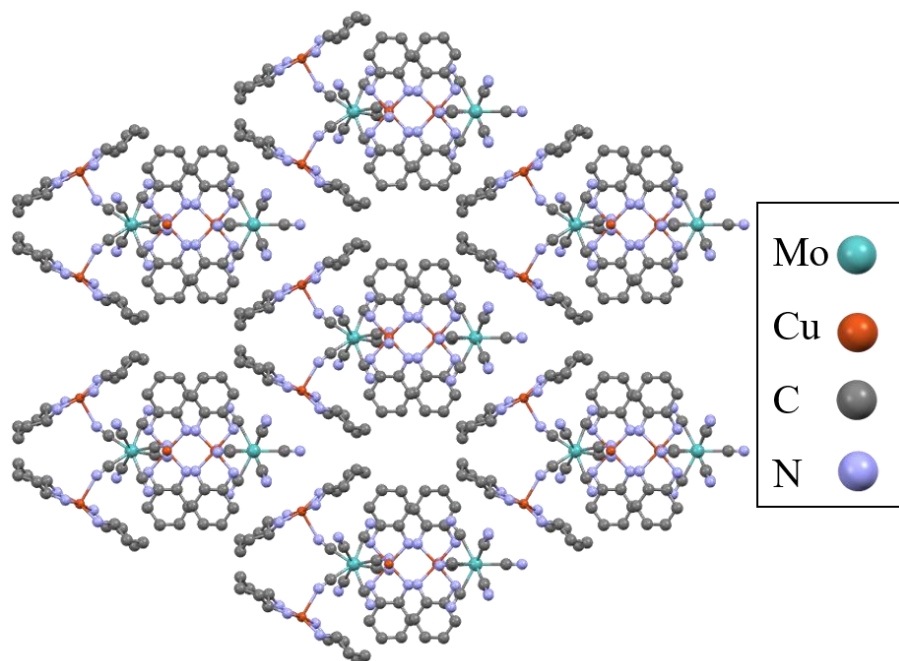
Rys. 5.1. Projektcja struktury krystalograficznej **rac-CuMo** w kierunku osi krystalograficznej *c*. a) Warstwa {Cu₃Mo₂}_n²ⁿ⁻ tworząca strukturę plastrów miodu. b) Kation [Cu(chxn)₂(H₂O)₂]²⁺ znajdujący się pomiędzy warstwami. Atomy wodoru oraz krystaliczne molekuly wody zostały pominięte dla przejrzystości.

Każda jednostka oktacyjanku molibdenu [Mo(CN)₈]⁴⁻ wykazuje geometrię nieznacznie zdeformowanego antypryzmatu kwadratowego (ang. *square antiprism*). Jednostki te są połączone z centrami miedziowymi poprzez trzy mostki cyjankowe w ramach sieci heksagonalnej o topologii plastra miodu. Odległości pomiędzy jonami miedzi(II) i molibdenu(IV) wynoszą od 5.154 Å do 5.345 Å, mostki cyjankowe są silnie zgięte (120.84 – 134.8°), a odległości Cu-N w mostku Cu-N-C-Mo są względnie wysokie (2.459 – 2.665 Å), co wskazuje na słabe mostkowanie pomiędzy centrami metali.

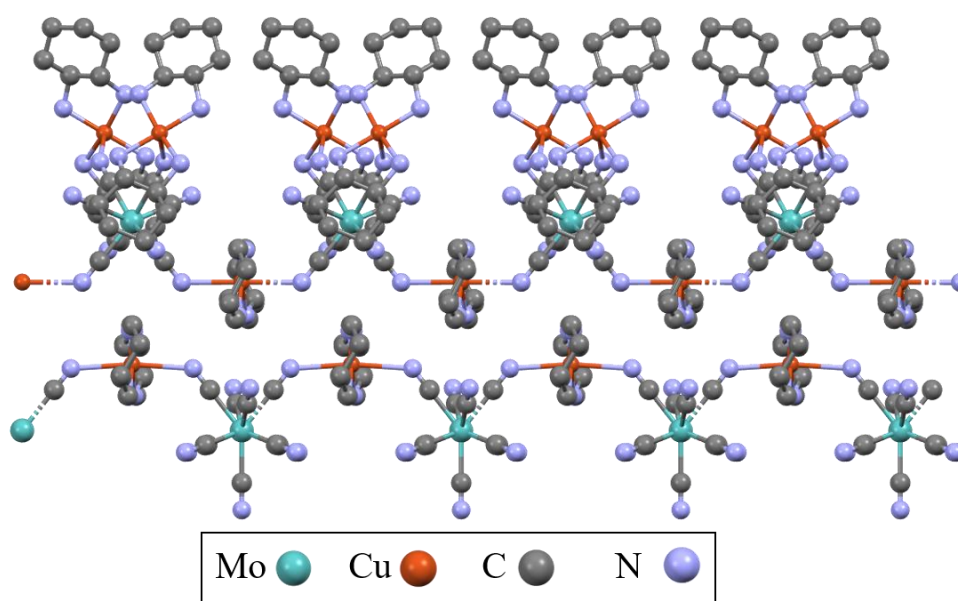
Magnetyki molekularne **R-MoCu** oraz **S-MoCu** są enancjomerami posiadającymi identyczną masę molową 919.94 g·mol⁻¹. Poniżej zamieszczono jedynie rysunki przedstawiające strukturę **S-MoCu**. Analogiczne rysunki dla **R-MoCu** są odbiciem lustrzanym struktury **S-MoCu**. Oba związki molekularne to jednowymiarowe polimery koordynacyjne biegnące wzdłuż osi krystalograficznej *a* (rys. 5.2). Składają się one z dwóch niezależnych łańcuchów: {Cu(chxn)₂(μ-NC)₂Mo(CN)₄((μ-CN)Cu(chxn)₂)₂}_n²ⁿ⁺ oraz {Cu(chxn)₂(μ-NC)₂Mo(CN)₆}_n²ⁿ⁺, w skrócie odpowiednio {Cu₃Mo}_n²ⁿ⁺ oraz {CuMo}_n²ⁿ⁻ (rys. 5.3).

Pierwszy z nich wykazuje śrubowe skręcenie równe 25°: prawoskrętne dla **R-MoCu** oraz lewoskrętne dla **S-MoCu**. Z kolei łańcuch {CuMo}_n²ⁿ⁻ jest niemal achiralny. W łańcuchu {Cu₃Mo}_n²ⁿ⁺, podobnie jak dla związku racemicznego, molekula [Mo(CN)₈]⁴⁻ wykazuje lekko zniekształconą geometrię antypryzmatu kwadratowego. Natomiast w łańcuchu {CuMo}_n²ⁿ⁻ dla [Mo(CN)₈]⁴⁻ zidentyfikowano zdeformowaną geometrię pryzmatu dwukrotnie nakrytego trygonalnego (ang. *bicapped trigonal prism*). Oba łańcuchy w każdym enancjomerze są od siebie dobrze odseparowane poprzez nieuporządkowane molekuły rozpuszczalnika, przypuszczalnie dzięki tworzeniu sieci wiązań wodorowych.

W przypadku **S-MoCu** odległości pomiędzy jonami Cu(II) a Mo(IV) wynoszą 5.388 Å (dla zewnętrznych jonów Cu(II)) i 5.213 Å (dla jonów Cu(II) wzdłuż łańcucha) oraz 5.325 Å dla odpowiednio łańcuchów {Cu₃Mo}_n²ⁿ⁺ oraz {CuMo}_n²ⁿ⁻. Natomiast dla **R-MoCu** odległości pomiędzy jonami Cu(II) a Mo(IV) wynoszą 5.386 Å (dla zewnętrznych jonów Cu(II)) i 5.209 Å (dla jonów Cu(II) wzdłuż łańcucha) oraz 5.323 Å dla odpowiednio łańcuchów {Cu₃Mo}_n²ⁿ⁺ oraz {CuMo}_n²ⁿ⁻. Podobnie jak w przypadku związku racemicznego, znaczne zgięcie mostków cyjankowych (126.65 – 146°) i duże odległości Cu-N w mostku Cu-N-C-Mo (2.363 – 2.548 Å) dla obu enancjomerów wskazują na względnie słabe mostkowanie.



Rys. 5.2. Widok w kierunku osi krystalograficznej a dwóch łańcuchów tworzących **S-CuMo** (z tej perspektywy nie można rozróżnić obu łańcuchów). Atomy wodoru oraz krystaliczne molekuly wody zostały pominięte dla przejrzystości.



Rys. 5.3. Ilustracja dwóch łańcuchów tworzących **S-CuMo** w kierunku osi krystalograficznej c^* (oś prostopadła do płaszczyzny ab). Atomy wodoru oraz krystaliczne molekuly wody zostały pominięte dla przejrzystości.

5.2. Właściwości magnetyczne

Właściwości magnetyczne **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** zostały zmierzone za pomocą magnetometru SQUID MPMS-3 Quantum Design wyposażonego w światłowód połączony z lampą ksenonową o mocy 300 W (LOT Quantum Design) jako źródło światła oraz filtr pasmowoprzepustowy 436 nm (szerokość pasma 20 nm). Mocno rozdrobnione próbki badanych związków molekularnych rozproszano na kawałku taśmy samoprzylepnej o średnicy 5 mm umieszczonym około 2 cm od końca światłowodu. Efektywna moc światła padającego na próbkę wynosiła 0.9 mW·cm⁻².

Procedura pomiarowa dla każdej próbki wyglądała następująco. Dla objętościowej proszkowej próbki (bez taśmy) zmierzono termiczną podatność magnetyczną $\chi(T)$ w zakresie temperatur 1.8 – 300 K dla **R-MoCu** i **S-MoCu** i 2 – 300 K dla **rac-MoCu** oraz ustalonym polu magnetycznym 1000 Oe, a następnie izotermiczną magnetyzację $M(H)$ w zakresie pól magnetycznych 0 – 70 kOe w temperaturze 2 K. Pomiaru te określono w niniejszym rozdziale jako „przed naświetlaniem” i posłużyły do określenia właściwości magnetycznych związków niewzbudzonych światłem. Masy badanych próbek w postaci proszku wynosiły 13.5, 14.1 i 14.7 mg odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**. W kolejnym kroku rozsypano proszki na taśmie samoprzylepnej i powtórzono pomiary $\chi(T)$ w 1000 Oe dla 300 – 2 K (podczas chłodzenia) oraz $M(H)$ w 2 K dla 0 – 70 kOe dla każdej z próbek. Masę próbki ustalono na podstawie porównania otrzymanej magnetyzacji z magnetyzacją dla próbki objętościowej. Wynosiła ona 0.087, 0.31, 0.77 mg dla odpowiednio **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**. Następnie ustabilizowano temperaturę na poziomie 10 K i naświetlano próbkę za pomocą światła o długości fali $\lambda = 436$ nm jednocześnie mierząc jej podatność magnetyczną $\chi(t)$ w 1000 Oe w funkcji czasu t . Gdy sygnał pochodzący od próbki był bliski osiągnięcia plateau, naświetlanie zostawało zatrzymywane, a próbkę pozostawiono przez określony czas, by sygnał magnetyczny mógł się ustabilizować. Czas stabilizacji wynosił 4 min, 24 min i 12 h 13 min odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**.

Wygenerowany przez światło stan wzbudzony był następnie charakteryzowany poprzez pomiary magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego $M(H)$ w 2 K dla pól 0 – 70 kOe oraz pomiary podatności magnetycznej $\chi(T)$ w funkcji temperatury w 1000 Oe podczas ogrzewania próbki. Szybkości zmiany pola oraz temperatury wynosiły odpowiednio 26 – 64 Oe·s⁻¹ i 0.8 – 3 K·min⁻¹ w zależności od badanej próbki. Dwa ostatnie wspomniane pomiary oznaczono jako „po naświetlaniu”. Finalnym krokiem po ogrzaniu próbki do 300 K było powtórne ponowienie pomiarów, tj. $M(H)$ w 2 K i polach 0 – 70 kOe oraz $\chi(T)$ w 1000 Oe

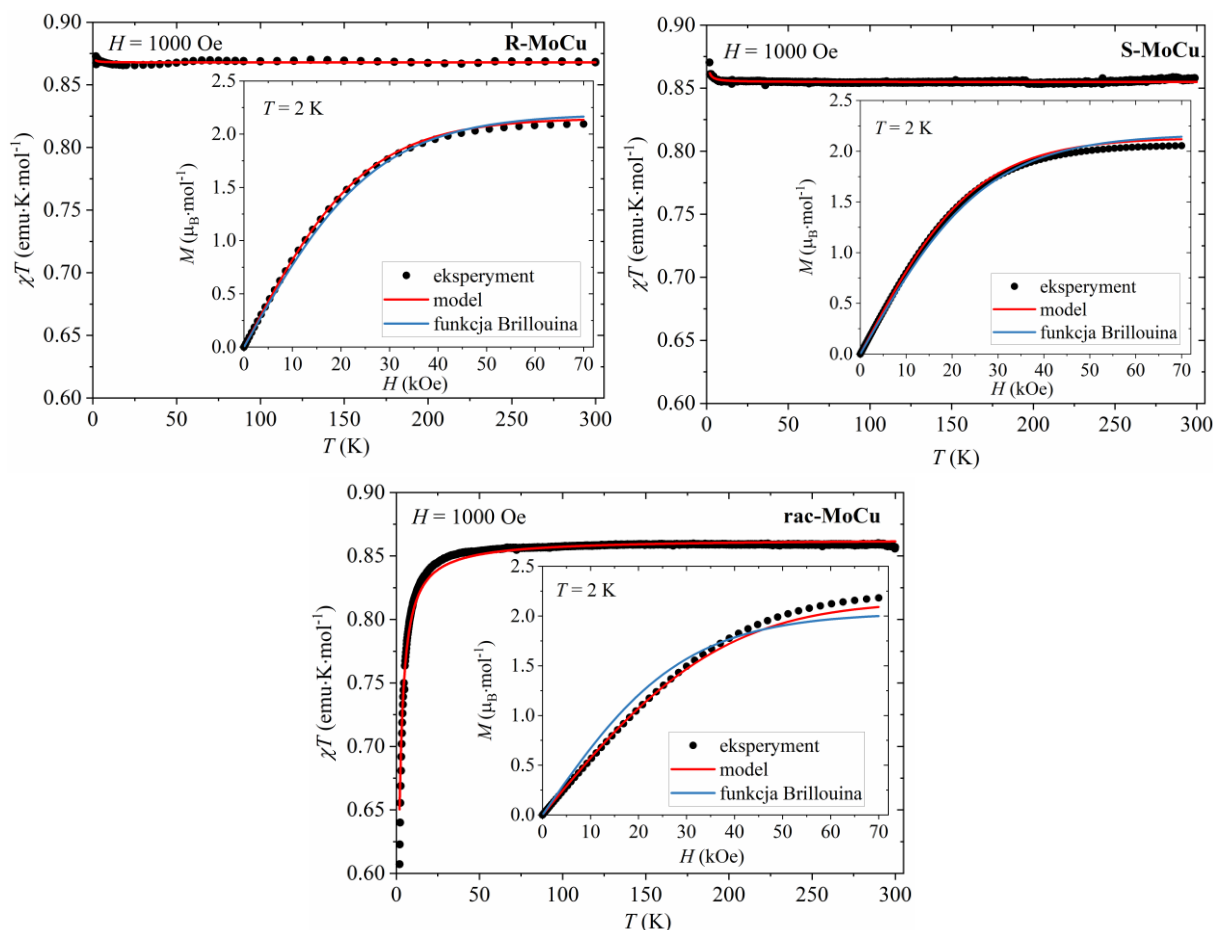
i temperaturach 2 – 300 K, które określono jako pomiary „po ogrzaniu”. We wszystkich danych eksperymentalnych, przed ich analizą, wprowadzono poprawkę dla diamagnetyzmu uchwytu na próbki określoną przed naświetlaniem oraz diamagnetyzmu samej próbki używając stałych Pascala [111].

5.2.1. Pomiary i analiza właściwości przed naświetleniem

Rys. 5.4. przedstawia wyniki pomiarów magnetycznych otrzymanych dla próbek **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** przed naświetleniem (czarne punkty). Dla **R-MoCu**, iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury χT zmienia się niemonotonicznie w całym zakresie temperatur osiągając minimalną wartość 0.866 emu·K·mol⁻¹ w 18 K oraz maksymalną wartość 0.873 emu·K·mol⁻¹ w 1.8 K. W temperaturze 300 K wartość χT wyniosła 0.868 emu·K·mol⁻¹. Dla **S-MoCu**, wartość χT ma również niemonotoniczny przebieg zmieniając się od około 0.858 emu·K·mol⁻¹ w 300 K do 0.87 emu·K·mol⁻¹ w 1.8 K. Dla obu powyższych enancjomerów wahania wartości χT są względnie niewielkie i wynoszą poniżej 2 procent odczytanych wartości minimalnych. Sygnał χT dla **R-MoCu** i **S-MoCu** ukazał niewielki, ale zauważalny wzrost po obniżeniu temperatury poniżej 10 K. Może być to związane ze słabym sprzężeniem o charakterze ferromagnetycznym pomiędzy jonami Cu(II).

W przypadku **rac-MoCu** zaobserwowano niemal monotoniczny wzrost wartości χT wraz ze wzrostem temperatury od 0.607 emu·K·mol⁻¹ w 2 K do około 0.860 emu·K·mol⁻¹ w 290 K, a następnie spadek do 0.856 emu·K·mol⁻¹ w 300 K. Największy wzrost χT występował w zakresie temperatur od 2 do 30 K sugerując, że w układzie istnieje niezaniechanialne oddziaływanie o charakterze antyferromagnetycznym.

Wszystkie trzy układy wykazały paramagnetyczne zachowanie (dla **rac-MoCu** w temperaturach powyżej 30 K) związane z obecnością jonów Cu(II) ze spinem $S_{Cu} = 1/2$, które są odseparowane poprzez diamagnetyczne jednostki $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$, gdzie jon Mo(IV) w stanie niskospinowym ma zerowy spin. Teoretyczna stała Curie (4.1) dla układu dwóch jonów Cu(II) wynosi $C \approx 0.125 \times 2g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu} + 1) = 0.75 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ zakładając czynnik $g_{Cu} = 2.0$. Jest to wartość niższa niż otrzymane wartości eksperymentalne χT w 300 K co może być spowodowane wyższą rzeczywistą wartością g_{Cu} . Teoretyczna wartość stałej C byłaby zgodna z eksperymentem dla g_{Cu} równego 2.15 dla **R-MoCu** oraz 2.14 dla **S-MoCu** i **rac-MoCu**.



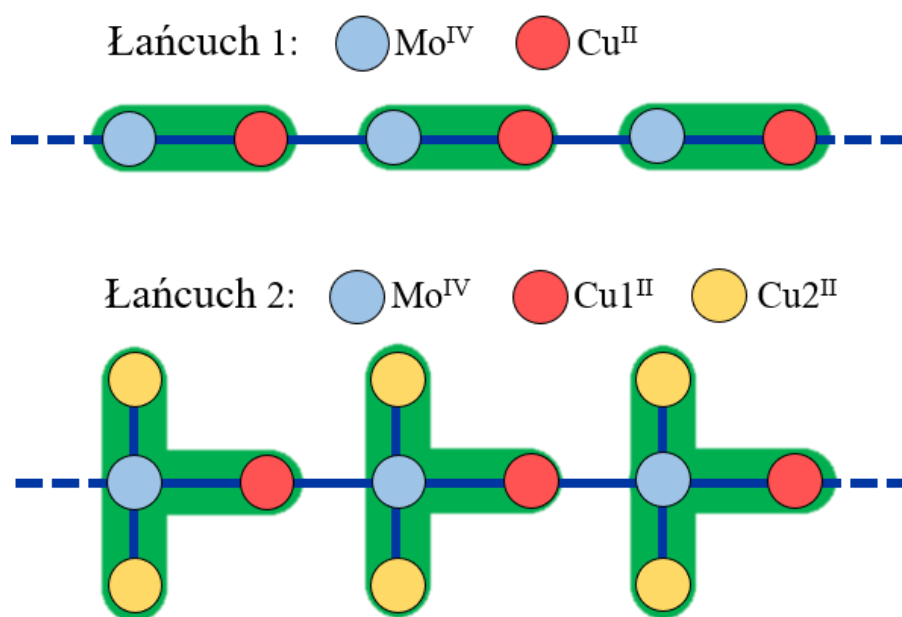
Rys. 5.4. Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury χT w funkcji temperatury w polu 1000 Oe i zależność molowej magnetyzacji M od pola w temperaturze 2 K dla **R-MoCu** (góra po lewej), **S-MoCu** (góra po prawej), **rac-MoCu** (dół). Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne, niebieska linia to magnetyzacja wyznaczona z dopasowanej funkcji Brillouina dla dwóch spinów $S_{\text{Cu}} = 1/2$, a czerwona linia to najlepsze dopasowanie do rozważanego w pracy modelu.

Pomiary molowej magnetyzacji w temperaturze 2 K dla pól magnetycznych 0 – 70 kOe (wstawki w rys. 5.4) pozwoliły otrzymać krzywe izotermicznej magnetyzacji, których kształt jest bliski idealnemu paramagnetyzmowi dwóch jonów Cu(II) opisywanego za pomocą funkcji Brillouina (3.48). Wartości molowej magnetyzacji w polu 70 kOe wyniosły 2.096, 2.055 oraz 2.183 $\mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** i są większe niż spodziewane namagnesowanie nasycenia 2 $\mu_{\text{B}} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla dwóch jonów Cu(II) ze spinem $S_{\text{Cu}} = 1/2$ oraz czynnikiem $g_{\text{Cu}} = 2.0$. Po dopasowaniu do danych eksperymentalnych funkcji Brillouina (niebieska linia na wykresie magnetyzacji) ze swobodnym parametrem g_{Cu} otrzymano g_{Cu} równe 2.1905(67), 2.1695(50) oraz 2.034(15) odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**. Wszystkie związki wykazały pewne odstępstwa krzywych $M(H)$ od krzywej Brillouina, wskazując na istnienie oddziaływań pomiędzy jonami Cu(II) w badanych układach przed naświetleniem; w szczególności dotyczy to związku racemicznego.

Właściwości magnetyczne **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** w niewzbudzonym stanie zostały przeanalizowane za pomocą przybliżenia pola molekularnego. Model ten został przedyskutowany w rozdziale 3.2, gdzie wyprowadzono odpowiednie ogólne wzory odpowiadające badanym układom. W dalszej części pracy model przygotowany dla próbek przed naświetleniem będzie nazywany modelem 0.

5.2.1.1. R-MoCu oraz S-MoCu

Magnetyki molekularne **R-MoCu** oraz **S-MoCu** są enancjomerami i, z punktu widzenia przybliżenia pola molekularnego, posiadają taki sam układ jonów magnetycznych (rys. 5.5). Z uwagi na powyższe ich opis będzie identyczny. Oba związki zawierają dwa rodzaje niezależnych łańcuchów: łańcuch pierwszy składa się z na przemian ułożonych jonów Cu(II) oraz Mo(IV) , a łańcuch drugi z powtarzających się jednostek $\text{Cu(II)}_3\text{Mo(IV)}$. W drugim łańcuchu założono istnienie dwóch różnych podsieci jonów Cu(II) . Podsieć Cu1 tworzą jony Cu(II) , które są naprzemiennie ułożone z jonami Mo(IV) . Natomiast podsieć Cu2 tworzą dodatkowe dwa jony Cu(II) oddziałujące tylko z jednym jonem Mo(IV) . Zielone pole na rys. 5.5 pozwala określić postać odpowiednich jednostek asymetrycznych, które dla łańcucha pierwszego obejmuje jeden jon Cu(II) oraz jeden jon Mo(IV) , a dla drugiego łańcucha jeden jon Cu1(II) , dwa jony Cu2(II) (oznaczone innym kolorem) oraz jeden jon Mo(IV) .



Rys. 5.5. Schematyczna reprezentacja jednostek łańcuchów budujących strukturę **R-MoCu** oraz **S-MoCu** w stanie niewzbudzonym. Zielone połączenia oznaczają jednostki asymetryczne.

Obie próbki **R-MoCu** oraz **S-MoCu** w stanie niewzbudzonym wykazywały odstępstwa od właściwości magnetycznych czysto paramagnetycznego materiału w niskich temperaturach (rys. 5.4). Ponieważ jon Mo(IV) jest w stanie niskospinowym ze spinem $S_{Mo} = 0$, należy uwzględnić istnienie pewnego sprzężenia pomiędzy jonami Cu(II). Założono, że takie sprzężenie istnieje pomiędzy jonami Cu(II), które tworzą łańcuch, a oddziaływania są pośredniczone przez diamagnetyczne mostki -N-C-Mo(IV)-C-N- i określone przez całkę wymiany J_{CuCu} . W szczególności w drugim łańcuchu oddziałują ze sobą wszystkie podsieci: Cu1 i Cu1, Cu1 i Cu2 oraz Cu2 i Cu2.

Pierwszy łańcuch tworzy układ typu $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$ gdzie $A = Cu$, $\nu_A = 1$, $B = Mo$, $\nu_B = 1$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.65)

$$\hat{\mathcal{H}}_{CuMo} = -J_{CuCu} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{Cui} \cdot \hat{S}_{Cuj} + g_{Cu} \mu_B \sum_{i=1}^N \hat{S}_{Cui} \cdot \vec{H} \quad (5.1),$$

gdzie zakładając $J_{CuMo} = 0$ pominięto elementy związane z oddziaływaniem jonów Mo(IV) z jonami Cu(II). W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.66)

$$\hat{\mathcal{H}}_{CuMo} = \mu_B g_{Cu} \hat{S}_{Cu} \cdot \vec{H}_{Cu} \quad (5.2),$$

gdzie pole molekularne wyrażone jest wzorem (3.67)

$$\vec{H}_{Cu} = \vec{H} + \Lambda_{CuCu} \vec{M}_{Cu} \quad (5.3)$$

a współczynnik pola molekularnego - wzorem (3.68)

$$\Lambda_{CuCu} = \frac{J_{CuCu} Z_{CuCu}}{N_A \mu_B^2 g_{Cu}^2} \quad (5.4).$$

Liczba najbliższych sąsiadów dla jonu Cu(II) w rozpatrywanym modelu wynosi $Z_{CuCu} = 2$. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{CuCu} \ll k_B T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.71)

$$\chi_{CuMo} = \frac{N_A \mu_B^2 g_{Cu}^2}{4k_B T} \frac{1}{1 - \frac{J_{CuCu}}{2k_B T}} \quad (5.5).$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.72, 3.73)

$$M_{\text{CuMo}} = N_A \mu_B g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \quad (5.6),$$

gdzie wartość $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów g_{Cu} i J_{CuCu} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle = \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \right) \quad (5.7),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Drugi łańcuch tworzy układ typu $A1_{\nu A1} A2_{\nu A2} B_{\nu B}$ gdzie $A1 = \text{Cu1}$, $\nu A1 = 1$, $A2 = \text{Cu2}$, $\nu A2 = 2$, $B = \text{Mo}$, $\nu B = 1$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.76)

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu1Cu2Mo}} = & -J_{\text{CuCu}} \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{\text{Cu1}i} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}j} + \hat{S}_{\text{Cu1}i} \cdot \hat{S}_{\text{Cu1}j} + \hat{S}_{\text{Cu2}i} \cdot \hat{S}_{\text{Cu2}j}) \\ & + g_{\text{Cu}} \mu_B \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{\text{Cu1}i} + \hat{S}_{\text{Cu2}i}) \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (5.8),$$

gdzie podobnie jak dla pierwszego łańcucha założono $J_{\text{CuMo}} = 0$. W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.77)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu1Cu2Mo}} = \mu_B g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu1}} \cdot \vec{H}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} \cdot \vec{H}_{\text{Cu2}}) \quad (5.9)$$

gdzie pola molekularne są dane wzorami (3.78)

$$\begin{aligned} \vec{H}_{\text{Cu1}} &= \vec{H} + \Lambda_4 \vec{M}_{\text{Cu1}} + \Lambda_3 \vec{M}_{\text{Cu2}} \\ \vec{H}_{\text{Cu2}} &= \vec{H} + \Lambda_3 \vec{M}_{\text{Cu1}} + \Lambda_5 \vec{M}_{\text{Cu2}} \end{aligned} \quad (5.10),$$

a współczynniki pola molekularnego - wzorami (3.79)

$$\Lambda_4 = \frac{J_{\text{CuCu}} Z_{\text{Cu1Cu1}}}{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}, \quad \Lambda_5 = \frac{J_{\text{CuCu}} Z_{\text{Cu2Cu2}}}{2N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}, \quad \Lambda_3 = \frac{J_{\text{CuCu}} Z_{\text{Cu1Cu2}}}{2N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2} \quad (5.11),$$

gdzie Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . Wynoszą one kolejno: $Z_{\text{Cu1Cu1}} = 2$, $Z_{\text{Cu2Cu2}} = 1$, $Z_{\text{Cu1Cu2}} = 4$ oraz $Z_{\text{Cu2Cu1}} = 2$. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{\text{CuCu}} \ll k_B T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.82)

$$\chi_{\text{Cu1Cu2Mo}} = \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{3k_B T} \frac{\frac{9}{4} + \frac{9}{16} \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T}}{1 - \frac{3}{4} \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} - \frac{3}{8} \left(\frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \right)^2} \quad (5.12),$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.85, 3.86)

$$M_{\text{Cu1Cu2Mo}} = N_A \mu_B g_{\text{Cu}} (\langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle + 2 \langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle) \quad (5.13),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle$ i $\langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów J_{CuCu} i g_{Cu} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle + 2 \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle + \frac{J_{\text{CuCu}}}{2k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.14),$$

gdzie $B_5(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Molowa podatność magnetyczna dla obu łańcuchów jest sumą wyznaczonych podatności magnetycznych (5.5, 5.12) podzieloną przez dwa dla uwzględnienia stechiometrii związku (w molu materiału są dwa jony Cu(II), a w obu łańcuchach rozpatrywano sumarycznie cztery jony Cu(II)). Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury dla obu łańcuchów wynosi

$$\chi_{\text{RS},0} T = \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{3k_B} \left[\frac{\frac{3}{4}}{1 - \frac{J_{\text{CuCu}}}{2k_B T}} + \frac{\frac{9}{4} + \frac{9}{16} \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T}}{1 - \frac{3}{4} \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} - \frac{3}{8} \left(\frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \right)^2} \right] \quad (5.15).$$

Podobnie, molowa magnetyzacja dla obu łańcuchów po znormalizowaniu do jednego mola materiału wynosi (5.6, 5.13)

$$M_{\text{RS},0} = \frac{1}{2} N_A \mu_B g_{\text{Cu}} (\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle + \langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle + 2 \langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle) \quad (5.16),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Cu1}} \rangle$ oraz $\langle \hat{S}_{\text{Cu2}} \rangle$ otrzymuje się po iteracyjnym rozwiązaniu dwóch układów równań (5.7, 5.14).

Obliczona podatność magnetyczna (5.15) została dopasowana do danych eksperymentalnych $(\chi T)_{\text{eksp}}(T)$ w zakresie temperatur 2 – 300 K z parametrami J_{CuCu} oraz g_{Cu} przy minimalizacji poniższego współczynnika rozbieżności

$$R_{\chi T} = \frac{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T) - \chi_{\text{RS},0}(T)T]^2}{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T)]^2} \quad (5.17).$$

W przypadku **R-MoCu** najlepsze dopasowanie otrzymano dla $J_{\text{CuCu}} = 0.0036(13)$ K i $g_{\text{Cu}} = 2.1510(2)$ z $R_{\chi T} = 2.8 \cdot 10^{-6}$, a w przypadku **S-MoCu** dla $J_{\text{CuCu}} = 0.0187(19)$ K i $g_{\text{Cu}} = 2.13483(4)$ z $R_{\chi T} = 1.2 \cdot 10^{-6}$. Wynik dopasowania pokazuje, że pomiędzy jonami Cu(II) istnieje ferromagnetyczne oddziaływanie, które jest względnie słabe co wiąże się z długimi odległościami Cu–Cu przekraczającymi 5.7 Å. Czynniki żyromagnetyczne jonów Cu(II) dla obu związków przekraczają $g_{\text{Cu}} = 2.1$ tak jak się tego spodziewano ze wstępnej analizy właściwości magnetycznych.

Powyższe parametry zostały wykorzystane do sprawdzenia analogicznego współczynnika rozbieżności dla molowej magnetyzacji:

$$R_M = \frac{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H) - M_{\text{RS},0}(H)]^2}{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H)]^2} \quad (5.18)$$

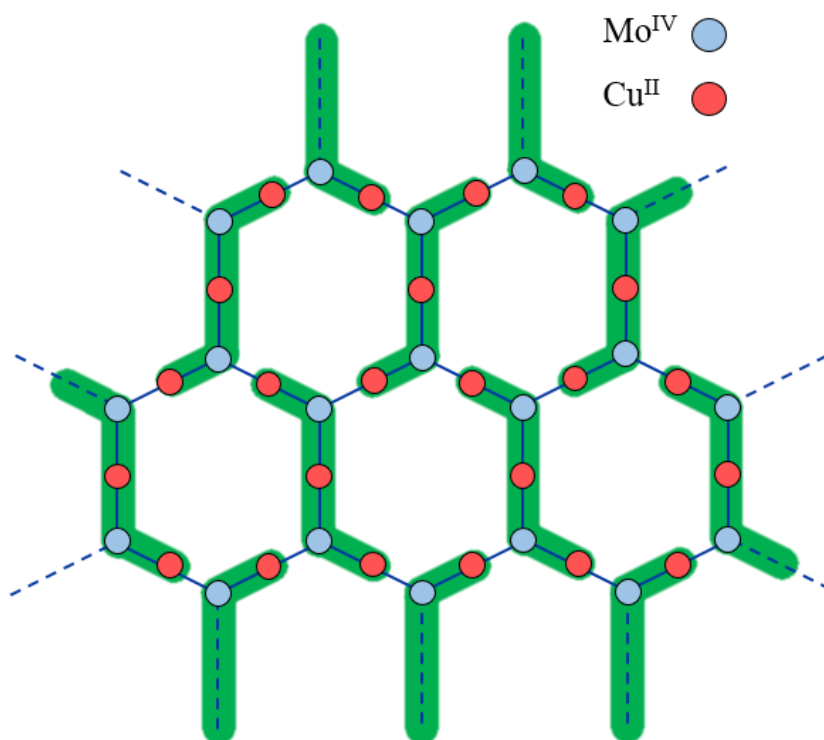
który wyniósł $1.9 \cdot 10^{-4}$ oraz $4.9 \cdot 10^{-4}$ odpowiednio dla **R-MoCu** oraz **S-MoCu**. Zgodność zbioru najlepszych parametrów z danymi eksperymentalnymi jest zadowalająca (rys. 5.4, czerwona linia) i będzie on wykorzystany w analizie właściwości magnetycznych po naświetlaniu.

Dodatkowo, względnie niewielkie wartości J_{CuCu} pozwalają zaniedbać elementy zawierające ten parametr we wzorach na średnie termodynamiczne operatorów spinów (5.7, 5.14) efektywnie redukując problem obliczenia molowej magnetyzacji z układu równań do obliczenia funkcji Brillouina. Porównując wartości otrzymane z pełnego modelu (5.16) z wartościami dla funkcji Brillouina dla dwóch jonów Cu(II) z parametrami najlepszego dopasowania modelu 0, stwierdzono, że średnie odchylenie procentowe dla obu podejść wynosi 0.07 % i 0.33 % odpowiednio dla **R-MoCu** i **S-MoCu**, a największa rozbieżność nie przekraczała odpowiednio 0.2 % i 1 %.

5.2.1.2. rac-MoCu

Układ jonów magnetycznych magnetyku molekularnego **rac-MoCu** składa się z dwóch części: lekko zniekształcone warstwy heksagonalne zawierające naprzemiennie ułożone jony Cu(II) oraz Mo(IV) oraz odizolowane jony Cu(II). Jony Cu(II) oraz Mo(IV) tworzące warstwę zlokalizowane są odpowiednio na wierzchołkach (węzłach) i bokach sześciokątnych oczek

sieci. Zielonym polem na schemacie warstwy (rys. 5.6) określono postać odpowiednich jednostek asymetrycznych zawierających trzy jony $\text{Cu}(\text{II})$ oraz dwa jony $\text{Mo}(\text{IV})$ (Cu_3Mo_2). Próbką **rac-MoCu** w stanie niewzbudzonym wykazywała odstępstwa od właściwości magnetycznych czysto paramagnetycznego materiału w niskich temperaturach (rys. 5.4). Ponieważ jon $\text{Mo}(\text{IV})$ jest w stanie niskospinowym ($S_{\text{Mo}} = 0$), należy uwzględnić istnienie pewnego sprzężenia pomiędzy jonami $\text{Cu}(\text{II})$. Założono, że takie sprzężenie istnieje pomiędzy jonami $\text{Cu}(\text{II})$ wewnątrz warstwy, a oddziaływania następują przez diamagnetyczne mostki $-\text{N}-\text{C}-\text{Mo}(\text{IV})-\text{C}-\text{N}-$ i określone są przez całkę wymiany J_{CuCu} . Dodatkowo założono, że jony $\text{Cu}(\text{II})$ znajdujące się poza warstwą nie oddziałują z innymi jonami $\text{Cu}(\text{II})$ poza warstwą ani z jonami $\text{Cu}(\text{II})$ wewnątrz warstwy.



Rys. 5.6. Schematyczna reprezentacja heksagonalnej warstwy **rac-MoCu** w stanie niewzbudzonym. Zielone połączenia oznaczają jednostki asymetryczne.

Warstwa **rac-MoCu** tworzy układ typu $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$, gdzie $A = \text{Cu}$, $\nu_A = 3$, $B = \text{Mo}$, $\nu_B = 2$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.65)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = -J_{\text{CuCu}} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{\text{Cui}} \cdot \hat{S}_{\text{Cuj}} + g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Cui}} \cdot \vec{H} \quad (5.19),$$

gdzie zakładając $J_{\text{CuMo}} = 0$ pominięto elementy związane z oddziaływaniem jonów Mo(IV) z jonami Cu(II). W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.66)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = \mu_B g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cu}} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}} \quad (5.20),$$

gdzie pole molekularne dane jest wzorem (3.67)

$$\vec{H}_{\text{Cu}} = \vec{H} + \Lambda_{\text{CuCu}} \vec{M}_{\text{Cu}} \quad (5.21)$$

a współczynnik pola molekularnego - wzorem (3.68)

$$\Lambda_{\text{CuCu}} = \frac{J_{\text{CuCu}} Z_{\text{CuCu}}}{3 N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2} \quad (5.22).$$

Liczba najbliższych sąsiadów dla jonu Cu(II) w rozpatrywanym modelu wynosi $Z_{\text{CuCu}} = 4$. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{\text{CuCu}} \ll k_B T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.71)

$$\chi_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{4 k_B T} \frac{3}{1 - \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T}} \quad (5.23).$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.72, 3.73)

$$M_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = 3 N_A \mu_B g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \quad (5.24),$$

gdzie wartość $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów J_{CuCu} i g_{Cu} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle = \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2 k_B T} H + 2 \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \right) \quad (5.25),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Całkowita molowa podatność magnetyczna jest sumą wyznaczonej podatności magnetycznej dla warstwy (5.23) oraz dla odizolowanego jonu (3.25) podzieloną przez dwa dla uwzględnienia stechiometrii związku (w mołu materiału są dwa jony Cu(II), a w warstwie i dodatkowym odizolowanym jonie rozpatrywano sumarycznie cztery jony Cu(II)). Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury dla warstwy oraz paramagnetycznego jonu Cu(II) dany jest przez

$$\chi_{\text{rac},0}T = \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{4k_B} \left[\frac{3}{1 - \frac{J_{\text{CuCu}}}{k_B T}} + \frac{1}{\cosh^2(g_{\text{Cu}} \mu_B H / 2k_B T)} \right] \quad (5.26).$$

Molowa magnetyzacja dla warstwy i dodatkowego jonu Cu(II) po znormalizowaniu do jednego mola materiału wynosi (5.24, 3.24)

$$M_{\text{rac},0} = \frac{1}{2} N_A \mu_B g_{\text{Cu}} \left[3 \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle + \frac{1}{2} \text{tgh} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B H}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.27),$$

gdzie wartość $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ otrzymuje się po iteracyjnym rozwiązaniu równania (5.25).

Obliczona podatność magnetyczna (5.26) została dopasowana do danych eksperymentalnych $(\chi T)_{\text{eksp}}(T)$ w zakresie temperatur 2 – 300 K z parametrami J_{CuCu} oraz g_{Cu} przy minimalizacji poniższego współczynnika rozbieżności

$$R_{\chi T} = \frac{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T) - \chi_{\text{rac},0}(H_0, T)T]^2}{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T)]^2} \quad (5.28)$$

dla ustalonego pola magnetycznego $H = H_0 = 1000$ Oe. Najlepsze dopasowanie otrzymano dla $J_{\text{CuCu}} = -0.9716(43)$ K i $g_{\text{Cu}} = 2.1457(1)$ z $R_{\chi T} = 1.5 \cdot 10^{-5}$. Analogiczny współczynnik rozbieżności dla molowej magnetyzacji dla tych samych parametrów w ustalonej temperaturze $T = T_0 = 2$ K dany przez poniższe wyrażenie

$$R_M = \frac{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H) - M_{\text{rac},0}(H, T_0)]^2}{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H)]^2} \quad (5.29)$$

został wykorzystany do sprawdzenia teoretycznej magnetyzacji z danymi eksperymentalnymi i wyniósł on $1.3 \cdot 10^{-3}$. Pomiędzy jonami Cu(II) istnieje więc względnie słabe, ale niezaniebdywalne oddziaływanie antyferromagnetyczne, a czynnik g_{Cu} tych jonów jest wyższy niż 2.0. Krzywe $\chi T(T)$ oraz $M(H)$ otrzymane z dopasowania przedstawiono za pomocą czerwonej linii na rys. 5.4. Pojawiająca się trudność z wiarygodnym opisem $\chi T(T)$ w najniższych temperaturach może być związana z faktem wykorzystania przybliżenia pola molekularnego, które nie jest w stanie odpowiednio uwzględnić magnetycznej frustracji geometrycznej trójkątnej podsięci jonów Cu(II) wewnątrz warstwy.

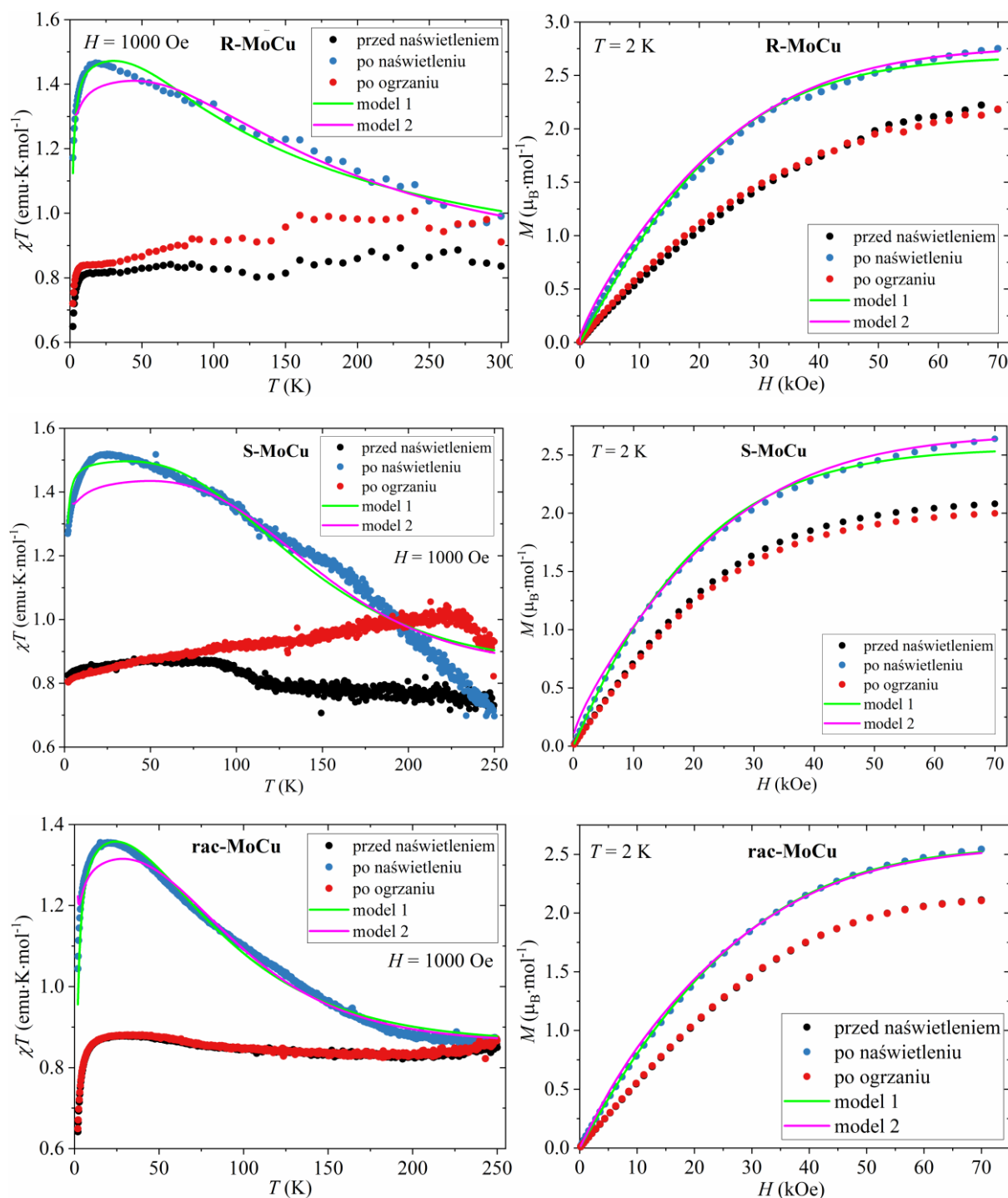
Odstępstwo wartości obliczonej magnetyzacji od punktów eksperymentalnych wynika z kolei z dobrze znanej skłonności procedury iteracyjnej modelu pola molekularnego, danej przez (5.25), do zaniżania wyniku dla względnie wysokich wartości magnetyzacji. Zbiór

otrzymanych najlepszych parametrów zostanie wykorzystany podczas analizy danych sygnału magnetycznego próbki po naświetleniu.

5.2.2. Pomiary i analiza właściwości po naświetleniu

Przed rozpoczęciem właściwych pomiarów po naświetlaniu, ponownie zmierzono podatność magnetyczną χT w 1000 Oe w temperaturach 2 – 300 K oraz magnetyzację M w polach 0 – 70 kOe, ale tym razem dla próbek **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** rozproszonych na taśmie samoprzylepnej (rys. 5.7, czarne punkty). Różnice występujące pomiędzy właściwościami magnetycznymi obserwowanymi dla próbek objętościowych (rys. 5.4) i próbek na taśmie samoprzylepnej wynikają ze względnie niewielkiej masy badanych materiałów w porównaniu z masą diamagnetycznej taśmy. Dodatkowo, stosunek powierzchni do objętości tych próbek jest względnie wysoki w związku z rozdrobnieniem próbek przed pomiarem. Może to powodować mierzalną zmianę charakteru oddziaływania pomiędzy jonami Cu(II) z ferromagnetycznego do antyferromagnetycznego na powierzchni krystalitów. Innym wytłumaczeniem zmiany widocznych oddziaływań może być efekt tłumienia podatności magnetycznej pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego o wartości 1000 Oe. Mała masa próbek zwiększała błąd pomiaru sygnału magnetycznego, przez co widoczne są szумы w wyższych temperaturach. W szczególności dla **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** błąd był na tyle duży, że zdecydowano się pokazać i analizować punkty pomiarowe jedynie dla temperatur poniżej 250 K.

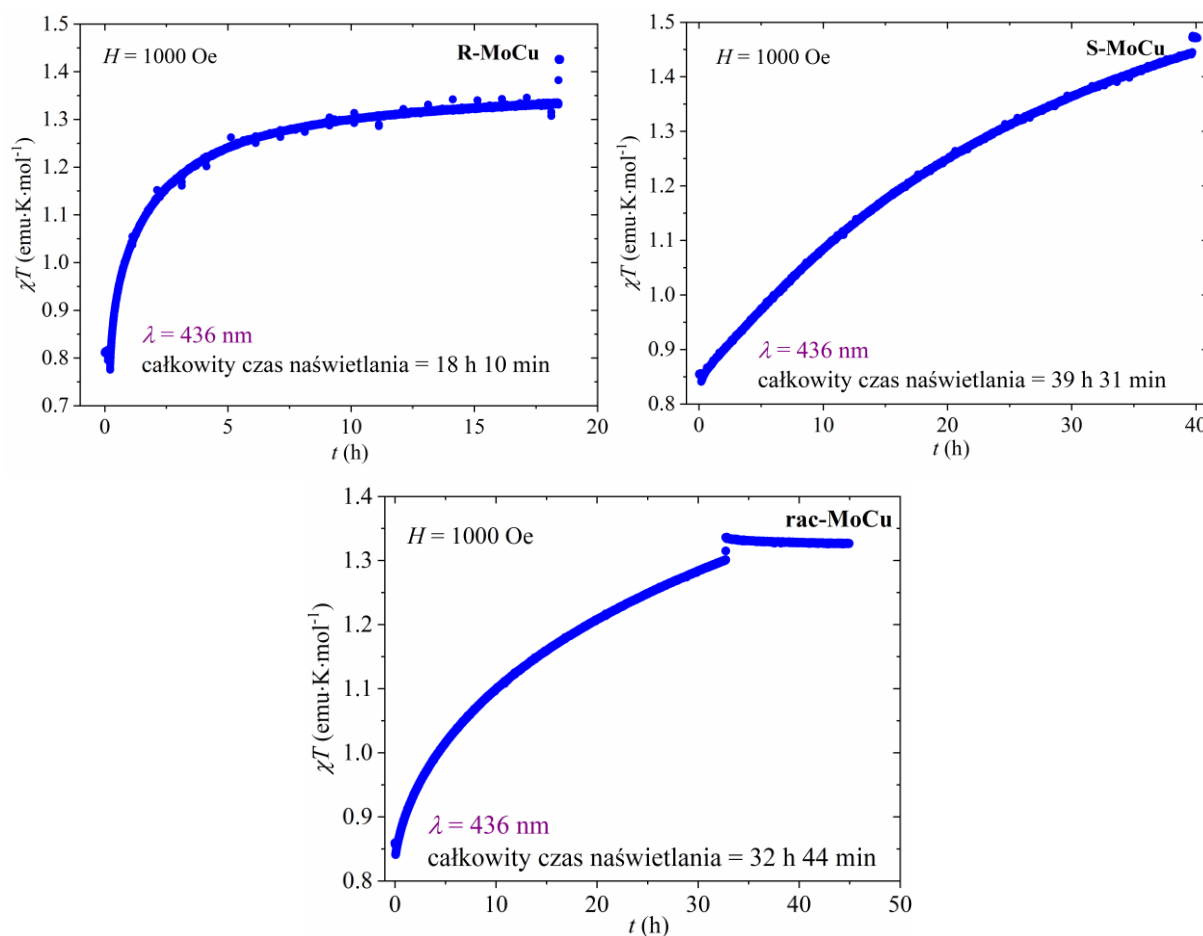
Powtórnie wykonano procedurę pomiaru i analizy właściwości magnetycznych dla próbek na taśmie samoprzylepnej, ale tym razem po naświetlaniu, co jest przedmiotem kolejnych akapitów tego rozdziału. Na końcu te same próbki zostały ogrzane do temperatury pokojowej celem kondycjonowania i ponownie schłodzone do 2 K, gdzie wykonano ostatnie pomiary $M(H)$ i $\chi T(T)$ dla takich samych parametrów jak poprzednio. Przedstawione na rysunku 5.7. dane przed naświetleniem (czarne punkty) oraz po ogrzaniu (czerwone punkty) były wykorzystane jedynie w celu wizualnego porównania i pokazania, że badane układy relaksują do pierwotnego stanu przed naświetleniem w odpowiednio wysokich temperaturach. Głębsza analiza została przeprowadzona tylko dla danych eksperymentalnych po naświetleniu (niebieskie punkty).



Rys. 5.7. Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury χT w funkcji temperatury w polu 1000 Oe (po lewej) oraz zależność molowej magnetyzacji M od pola w temperaturze 2 K (po prawej) **R-MoCu** (górze), **S-MoCu** (środek), **rac-MoCu** (dół). Punkty przedstawiają dane eksperymentalne przed naświetleniem (czarne), po naświetleniu (niebieskie) oraz po ogrzaniu (czerwone). Ciągłe linie to najlepsze dopasowanie do modelu 1 (zielona) oraz modelu 2 (różowa).

Wszystkie trzy badane magnetyki molekularne zostały poddane naświetlaniu światłem fioletowym o długości fali $\lambda = 436$ nm w temperaturze 10 K i 1000 Oe z jednoczesnym pomiarem sygnału podatności magnetycznej. Czas naświetlania różnił się w zależności

od próbki i określono go poprzez jakościową ocenę momentu przechodzenia sygnału do plateau (rys. 5.8). Wyniósł on 18 h 10 min, 39 h 31 min i 32 h 44 min dla odpowiednio **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**. Ze względu na długi czas osiągnięcia właściwego plateau dla **R-MoCu** i **S-MoCu**, naświetlanie zdecydowano się zatrzymać odpowiednio wcześniej. Widoczny skok sygnału na wykresie χT po rozpoczęciu naświetlania związany jest z ogrzaniem się próbki pod wpływem natężenia światła. Dla **R-MoCu** wartość χT zmieniła się w ciągu kilku sekund z początkowej wartości 0.815 do 0.775 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla **S-MoCu** z 0.854 do 0.841 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ i dla **rac-MoCu** z 0.858 do 0.841 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Rys. 5.8. Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury χT w funkcji czasu t naświetlania światłem o długości $\lambda = 436 \text{ nm}$ dla **R-MoCu** (górze po lewej), **S-MoCu** (górze po prawej), **rac-MoCu** (dół). Widoczne skoki na wykresach $\chi T(t)$ związane są z rozpoczęciem i zatrzymaniem naświetlania, a tym samym ogrzaniem i ochłodzeniem próbki.

Podczas naświetlania wartość χT stopniowo wzrastała aż do momentu wyłączenia źródła światła osiągając wartość 1.331, 1.45 i 1.301 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** i **rac-MoCu**. Po wyłączeniu światła nastąpił kolejny skok χT związany tym razem z nagłym ochłodzeniem się próbki i po stabilizacji sygnał χT osiągnął ostatecznie wartości

1.425, 1.47 i 1.327 emu·K·mol⁻¹ odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** i **rac-MoCu** co przekłada się na względny procentowy wzrost pomiędzy pierwotnym stanem przed naświetleniem a końcowym stanem po naświetlaniu równy odpowiednio 75.2, 72.1, 54.6 %. Zaobserwowano więc znaczny wzrost sygnału magnetycznego po naświetleniu, który jest związany ze wzbudzeniem jonu Mo(IV) do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV) o niezerowym spinie $S_{Mo} = 1$, szczególnie w związkach chiralnych. Badania spektroskopii elektronowej związków **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** przedstawione w pracy [119] wykluczyły możliwość zachodzenia zjawiska przeniesienia ładunku pomiędzy jonami metali (ang. *metal-to-metal charge transfer*, MMCT), ponieważ nie zaobserwowano zmiany stopnia utleniania jonów Cu(II). Wynika z tego, że zmiana spinu jonu Mo(IV), który zawiera dwa elektrony na orbitalu 4d, związana jest z przejściem spinowym (ang. *spin crossover*) i towarzyszącym mu zjawiskiem pułapkowania wzbudzonego stanu spinowego indukowanego światłem (ang. *Light-Induced Excited Spin-State Trapping*, LIESST) opisanym szerzej w rozdziale 3.2 niniejszej pracy.

Zaraz po zakończeniu naświetlania próbkę ochłodzono do 2 K i zmierzono izotermiczną magnetyzację (rys. 5.7, niebieskie punkty) dla pól magnetycznych 0 – 70 kOe obserwując wzrost sygnału magnetycznego dla całego zakresu pól w porównaniu do odpowiednich pomiarów przed naświetleniem (rys. 5.4), a szczególnie dla wysokich wartości pól magnetycznych co może być przypisane obecności stanów trypletowych Mo_{HS}(IV), które są sprzężone ferromagnetycznie z jonami Cu(II). W 70 kOe magnetyzacja wzrosła z 2.096, 2.055, 2.183 μ_B·mol⁻¹ do 2.75, 2.638 oraz 2.542 μ_B·mol⁻¹ odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** i **rac-MoCu**.

Następnie przeprowadzono pomiar podatności magnetycznej w czasie ogrzewania od 2 K do 300 K w polu magnetycznym 1000 Oe z ustaloną szybkością zmiany temperatury. Dla **R-MoCu** i **S-MoCu** była ona równa 1.98 K·min⁻¹ podczas całego pomiaru. W przypadku **rac-MoCu** szybkość zmiany temperatury była różna dla kilku zakresów temperatur: 0.2 K·min⁻¹ dla 2 – 10 K, 0.8 K·min⁻¹ dla 10 – 30 K, 1.7 K·min⁻¹ dla 30 – 90 K i 3 K·min⁻¹ dla 90 – 300 K (średnia w czasie szybkość ogrzewania wyniosła 1.75 K·min⁻¹). Dla każdej próbki wartość χT początkowo rosła od 1.172, 1.269, 1.044 emu·K·mol⁻¹ w temperaturze 2 K, osiągając wartość maksymalną około 1.465, 1.517, 1.355 emu·K·mol⁻¹ w 18, 23, 19.5 K odpowiednio dla **R-MoCu**, **S-MoCu** i **rac-MoCu**. Następnie wartości malały wraz ze wzrostem temperatury osiągając w najwyższych zmierzonych temperaturach poziom otrzymany dla stanu niezbudzonego. Dla **R-MoCu** spadek wartości χT był niemal liniowy i w temperaturze 250 K wartość χT wyniosła 1.038 emu·K·mol⁻¹ a w 300 K wartość

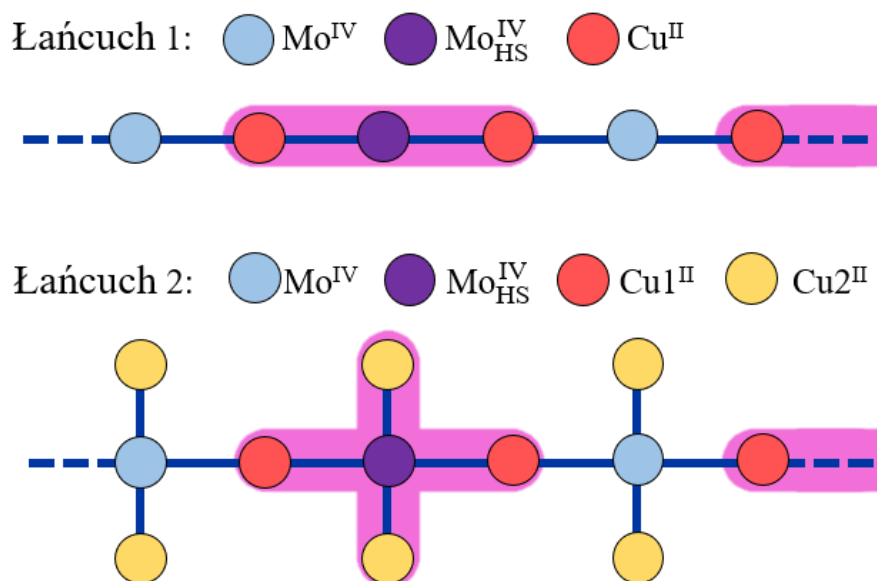
0.99 emu·K·mol⁻¹. Dla **S-MoCu** zaobserwowano spadek wartości χT z przegięciem krzywej $\chi T(T)$ w temperaturze około 158 K do wartości 0.697 emu·K·mol⁻¹ w 250 K. Z kolei dla **rac-MoCu**, wartość χT spadała w sposób eksponencjalny do wartości 0.869 emu·K·mol⁻¹ w 250 K. Pojawienie się widocznego maksimum na wykresach χT jest wynikiem ferromagnetycznego sprzężenia wygenerowanych jonów Mo_{HS}(IV) z centrami Cu(II). Natomiast spadek χT podczas ogrzewania jest spowodowany przez termiczną relaksację wzbudzonych stanów oraz zaniknięcie oddziaływań wymiany pomiędzy wyindukowanymi spinami.

Nie można z góry przewidzieć efektywności procesu naświetlania, tj., molowej frakcji jonów Mo(IV) w metastabilnym stanie wysokospinowym Mo_{HS}(IV). Z tego powodu dla próbek po naświetleniu rozważono dwa niezależne modele odpowiadające dwóm ekstremalnym przypadkom stanu wzbudzonego. W modelu 1. wzbudzana jest względnie mała frakcja jonów Mo(IV), a w modelu 2. zakładana jest 100 % efektywność, czyli wzbudzane są wszystkie jony Mo(IV).

5.2.2.1. R-MoCu oraz S-MoCu

Model 1. Częściowe wzbudzenie jonów Mo(IV)

Podobnie jak wcześniej, przedstawiane modele dla enancjomerów **R-MoCu** oraz **S-MoCu** są identyczne, więc oba związki będą rozpatrywane jednocześnie. W pierwszym rozważanym modelu (model 1) niewielka frakcja Mo(IV) jest wzbudzona do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV) w taki sposób, że elementy budujące strukturę **R-MoCu** oraz **S-MoCu** mogą być traktowane jako odizolowane jednostki, [Cu(II)]₂Mo_{HS}(IV) oraz [Cu(II)]₄Mo_{HS}(IV), dla odpowiednio łańcucha pierwszego i drugiego (rys. 5.9). W każdej jednostce wszystkie jony Cu(II) oddziałują nadwymienne poprzez mostki CN⁻ z jonem Mo_{HS}(IV) z całą wymianą J_{CuMo} , która w założeniu jest na tyle duża, że można zaniedbać oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami Cu(II). Jest to uzasadnione założenie ze względu na około dwukrotnie większą odległość pomiędzy jonami Cu(II) niż pomiędzy jonami Mo_{HS}(IV) i Cu(II) w łańcuchach, oraz ze względu na wynik analizy właściwości magnetycznych związków przed naświetleniem, w której stwierdzono, że wartość całki wymiany J_{CuCu} jest względnie niewielka.



Rys. 5.9. Schematyczna reprezentacja jednostek łańcuchów budujących strukturę **R-MoCu** oraz **S-MoCu** w stanie wzbudzonym zakładając, że tylko część jonów Mo(IV) jest wzbudzana do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV). Różowe połączenia wyróżniają odizolowane wzbudzone jednostki [Cu(II)]₂Mo_{HS}(IV) dla pierwszego łańcucha oraz [Cu(II)]₄Mo_{HS}(IV) dla drugiego.

Opisane powyżej podejście nie pozwala jednak odtworzyć stechiometrii dla jednej jednostki formuły chemicznej, tj. jednego jonu Mo(IV) oraz dwóch jonów Cu(II), tak jak dla modelu dla pomiarów przed naświetleniem. Połowa odpowiednich wkładów od [Cu(II)]₂Mo_{HS}(IV) oraz [Cu(II)]₄Mo_{HS}(IV) daje jeden jon Mo(IV) oraz trzy jony Cu(II). Z tego powodu zdecydowano się zastosować dwa podejścia nazywane w dalszej części tekstu dokładnym oraz przybliżonym.

W dokładnej metodzie od końcowego wyniku odejmuje się wkład paramagnetyczny odpowiadający dwóm jonom Cu(II). Z kolei w przybliżonej metodzie pierwszy łańcuch podzielony jest na odizolowane klastry [Cu(II)]Mo_{HS}(IV) zamiast [Cu(II)]₂Mo_{HS}(IV), natomiast drugi łańcuch na odizolowane klastry [Cu(II)]₃Mo_{HS}(IV) zamiast [Cu(II)]₄Mo_{HS}(IV). W przybliżonej metodzie połowa sumy wkładów od obu łańcuchów dokładnie zgadza się ze stechiometrią formuły chemicznej. Iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury w dokładnej metodzie jest równa (3.25)

$$\chi_{RS,1d}T = \frac{1}{2} \left[\chi_{d1}(H, T)T + \chi_{d2}(H, T)T - \frac{N_A \mu_B^2 g_{Cu}^2}{2k_B} \frac{1}{\cosh^2(g_{Cu} \mu_B H / 2k_B T)} \right] \quad (5.30),$$

gdzie $\chi_{d1}(H, T)$ oraz $\chi_{d2}(H, T)$ to wkłady do molowej podatności magnetycznej odpowiednio jednostek [Cu(II)]₂Mo_{HS}(IV) oraz [Cu(II)]₄Mo_{HS}(IV), które należy wyznaczyć za pomocą

ściśle obliczeń konstruując odpowiednie hamiltoniany (rozdział 3.1). Hamiltoniany te mają odpowiednio postacie

$$\hat{\mathcal{H}}_{d1} = -J_{\text{CuMo}}\hat{S}_{\text{Mo}} \cdot (\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}}) + \mu_{\text{B}}[g_{\text{Mo}}\hat{S}_{\text{Mo}} + g_{\text{Cu}}(\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}})] \cdot \vec{H} \quad (5.31),$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{d2} = & -J_{\text{CuMo}}\hat{S}_{\text{Mo}} \cdot (\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}} + \hat{S}_{\text{Cu4}}) \\ & + \mu_{\text{B}}[g_{\text{Mo}}\hat{S}_{\text{Mo}} + g_{\text{Cu}}(\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}} + \hat{S}_{\text{Cu4}})] \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (5.32).$$

W reprezentacji macierzowej $\hat{\mathcal{H}}_{d1}$ oraz $\hat{\mathcal{H}}_{d2}$ są macierzami kwadratowymi odpowiednio 16×16 oraz 48×48, które należy zdiagonalizować wyznaczając ich wartości własne by móc obliczyć funkcje rozdziału $Z_L(H, T)$, $L = d1, d2$, za pomocą wzoru $Z_L(H) = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_L}]$ (3.11), a następnie molową magnetyzację (3.16) oraz molową podatność magnetyczną (3.17) korzystając z poniższych zależności

$$M_L(H) = \frac{N_A}{\beta} \frac{\partial \ln Z_L(H, T)}{\partial H}, \quad \chi_L(H) = \frac{N_A}{\beta} \frac{\partial^2 \ln Z_L(H, T)}{\partial H^2}, \quad L = d1, d2 \quad (5.33).$$

Analogicznie, molowa magnetyzacja w dokładnej metodzie jest dana przez (3.24)

$$M_{\text{RS},1d} = \frac{1}{2} \left[M_{d1}(H, T) + M_{d2}(H, T) - N_A \mu_{\text{B}} g_{\text{Cu}} \text{tgh} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}} H}{2k_{\text{B}} T} \right) \right] \quad (5.34),$$

gdzie $M_{d1}(H, T)$ oraz $M_{d2}(H, T)$ to wkłady do molowej magnetyzacji odpowiednio jednostek [Cu(II)]₂MoHS(IV) oraz [Cu(II)]₄MoHS(IV). Dla metody przybliżonej iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury wynosi

$$\chi_{\text{RS},1p} T = \frac{1}{2} [\chi_{p1}(H, T) T + \chi_{p2}(H, T) T] \quad (5.35),$$

gdzie $\chi_{p1}(H, T)$ oraz $\chi_{p2}(H, T)$ to wkłady do molowej podatności magnetycznej odpowiednio jednostek [Cu(II)]MoHS(IV) oraz [Cu(II)]₃MoHS(IV), które należy wyznaczyć numerycznie diagonalizując poniższe hamiltoniany

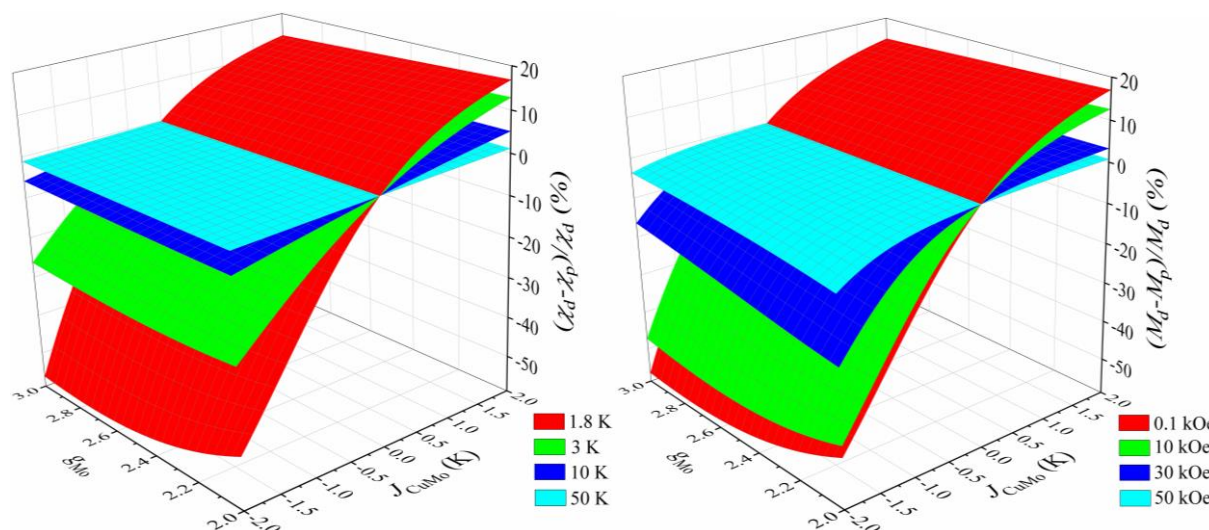
$$\hat{\mathcal{H}}_{p1} = -J_{\text{CuMo}}\hat{S}_{\text{Mo}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu1}} + \mu_{\text{B}}(g_{\text{Mo}}\hat{S}_{\text{Mo}} + g_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cu1}}) \cdot \vec{H} \quad (5.36),$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{p2} = & -J_{\text{CuMo}}\hat{S}_{\text{Mo}} \cdot (\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}}) \\ & + \mu_{\text{B}}[g_{\text{Mo}}\hat{S}_{\text{Mo}} + g_{\text{Cu}}(\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}})] \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (5.37),$$

których wymiar wynosi odpowiednio 6×6 oraz 24×24 . Procedura wyznaczania $\chi_L(H, T)$, $L = p1, p2$, oraz molowej magnetyzacji $M_L(H, T)$ jest analogiczna jak w przypadku metody dokładnej (5.33). W metodzie przybliżonej molowa magnetyzacja wynosi

$$M_{\text{RS},1p} = \frac{1}{2} [M_{p1}(H, T) + M_{p2}(H, T)] \quad (5.38).$$

Dokładność metody przybliżonej została określona poprzez wyznaczenie względnych odchyień wartości podatności magnetycznej oraz magnetyzacji obliczonych za pomocą metody przybliżonej od odpowiednich wartości otrzymanych metodą dokładną dla J_{CuMo} z przedziału $[-2, 2]$ K i g_{Mo} z przedziału $[2, 3]$. Względne odchylenie podatności magnetycznej zostało obliczone dla czterech temperatur (1,8, 3, 10, 50 K), a względne odchylenie magnetyzacji dla czterech wartości pól magnetycznych (0,1, 10, 30, 50 kOe). Wyniki przedstawiono na rys. 5.10.



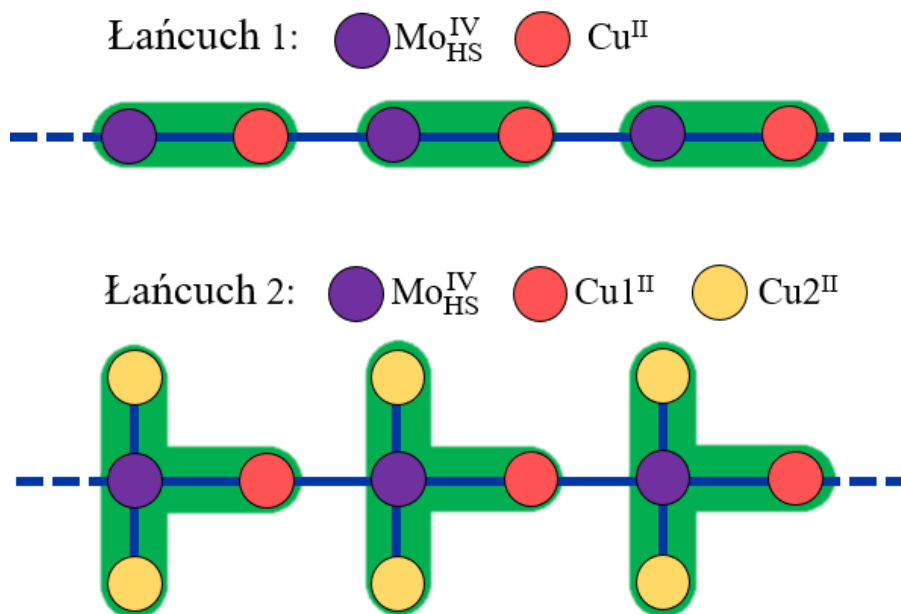
Rys. 5.10. Względne odchylenie wartości podatności magnetycznej (po lewej) i magnetyzacji (po prawej) obliczonej przez przybliżoną metodą od wartości otrzymanych przez dokładną metodą dla wybranych temperatur i wartości pola magnetycznego.

Zauważono, że względne odchylenie podatności magnetycznej maleje wraz ze wzrostem temperatury i jest tylko w małym stopniu zależne od wartości czynnika żyromagnetycznego g_{Mo} . Podatność magnetyczna jest zawyżona przez przybliżoną metodą dla ujemnych wartości J_{CuMo} i zaniżona dla dodatnich wartości J_{CuMo} . Podobnie odchylenie magnetyzacji jest mniejsze dla większych pól magnetycznych i nie zależy istotnie od czynnika g_{Mo} . Magnetyzacja jest zawyżona przez przybliżoną metodą dla ujemnych wartości J_{CuMo} i zaniżona dla dodatnich wartości J_{CuMo} . Odchylenie podatności magnetycznej oraz magnetyzacji w niskich temperaturach i polach może przekraczać nawet 50%. Z tego względu

w dalszej analizie teoretycznej postanowiono zrezygnować z metody przybliżonej na rzecz metody dokładnej.

Model 2. Całkowite wzbudzenie jonów Mo(IV)

W drugim modelu (model 2) wzbudzenie jonów Mo(IV) do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV) ze spinem $S_{Mo} = 1$ zachodzi ze 100 % efektywnością. Rozważane są dwa niezależne łańcuchy: łańcuch pierwszy tworzą jednostki asymetryczne Cu(II)Mo_{HS}(IV), a drugi jednostki asymetryczne Cu(II)₃Mo_{HS}(IV) jak to pokazano schematycznie na rys. 5.11 (jednostki asymetryczne oznaczono zielonym polem). Podobnie jak wcześniej, drugi łańcuch zawiera dwie podsieci jonów Cu(II): Cu1 naprzemiennie ułożonych z jonami Mo_{HS}(IV) oraz Cu2 oddziałujące tylko z jednym jonem Mo_{HS} (HS). Założono, że oddziaływanie pomiędzy jonami Cu(II) jest zaniedbywalne, a istotne jest tylko oddziaływanie pomiędzy jonami Cu(II) i Mo_{HS}(IV), które opisywane jest przez całkę wymiany J_{CuMo} .



Rys. 5.11. Schematyczna reprezentacja jednostek łańcuchów budujących strukturę **R-MoCu** oraz **S-MoCu** w stanie wzbudzonej zakładając, że wszystkie jony Mo(IV) są wzbudzone do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV). Zielone połączenia oznaczają jednostki asymetryczne.

Pierwszy łańcuch tworzy układ typu $A_{\nu_A}B_{\nu_B}$, gdzie $A = \text{Cu}$, $\nu_A = 1$, $B = \text{Mo}$, $\nu_B = 1$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.65)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CuMo}} = -J_{\text{CuMo}} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{\text{Cui}} \cdot \hat{S}_{\text{Moj}} + \mu_B \sum_{i=1}^N (g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cui}} + g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Moi}}) \cdot \vec{H} \quad (5.39),$$

gdzie zakładając $J_{\text{CuCu}} = 0$ pominięto elementy związane z oddziaływaniem jonów Cu(II) między sobą. W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.66)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CuMo}} = \mu_B g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cu}} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}} + \mu_B g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Mo}} \cdot \vec{H}_{\text{Mo}} \quad (5.40),$$

gdzie pola molekularne dane są wzorami (3.67)

$$\begin{aligned} \vec{H}_{\text{Cu}} &= \vec{H} + \Lambda \vec{M}_{\text{Mo}} \\ \vec{H}_{\text{Mo}} &= \vec{H} + \Lambda \vec{M}_{\text{Cu}} \end{aligned} \quad (5.41)$$

a współczynnik pola molekularnego - wzorem (3.68)

$$\Lambda = \frac{J_{\text{CuMo}} Z_{\text{CuMo}}}{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}}} \quad (5.42),$$

gdzie Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . Wartości Z_{CuMo} oraz Z_{MoCu} w rozważanym problemie są sobie równe i wynoszą 2. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{\text{CuMo}} \ll k_B T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.71)

$$\chi_{\text{CuMo}} = \frac{N_A \mu_B^2 \frac{3}{4} g_{\text{Cu}}^2 + 2g_{\text{Mo}}^2 + 2g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}}{3k_B T \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \right)^2 \right)} \quad (5.43).$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.72, 3.73)

$$M_{\text{CuMo}} = N_A \mu_B (g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle + g_{\text{Mo}} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle) \quad (5.44),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ i $\langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów g_{Cu} , g_{Mo} i J_{CuMo} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_{\text{B}}}{2k_{\text{B}}T} H + \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_{\text{B}}T} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle &= B_1 \left(\frac{g_{\text{Mo}} \mu_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T} H + 2 \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_{\text{B}}T} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \right)\end{aligned}\quad (5.45),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Drugi łańcuch tworzy układ typu $A1_{\nu A1} A2_{\nu A2} B_{\nu B}$ gdzie $A1 = \text{Cu}1$, $\nu A1 = 1$, $A2 = \text{Cu}2$, $\nu A2 = 2$, $B = \text{Mo}$, $\nu B = 1$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.76)

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}1\text{Cu}2\text{Mo}} &= -J_{\text{CuMo}} \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{\text{Cu}1i} \cdot \hat{S}_{\text{Mo}j} + \hat{S}_{\text{Cu}2i} \cdot \hat{S}_{\text{Mo}j}) \\ &+ \mu_{\text{B}} \sum_{i=1}^N [g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu}1i} + \hat{S}_{\text{Cu}2i}) + g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Mo}i}] \cdot \vec{H}\end{aligned}\quad (5.46),$$

gdzie podobnie jak dla pierwszego łańcucha założono $J_{\text{CuCu}} = 0$. W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.77)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}1\text{Cu}2\text{Mo}} = \mu_{\text{B}} g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu}1} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}1} + \hat{S}_{\text{Cu}2} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}2} + \hat{S}_{\text{Mo}} \cdot \vec{H}_{\text{Mo}}) \quad (5.47)$$

gdzie pola molekularne dane są wzorami (3.78)

$$\begin{aligned}\vec{H}_{\text{Cu}1} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{\text{Mo}} \\ \vec{H}_{\text{Cu}2} &= \vec{H} + \Lambda_2 \vec{M}_{\text{Mo}} \\ \vec{H}_{\text{Mo}} &= \vec{H} + \Lambda_1 \vec{M}_{\text{Cu}1} + \Lambda_2 \vec{M}_{\text{Cu}2}\end{aligned}\quad (5.48),$$

a współczynniki pola molekularnego - wzorami (3.79)

$$\Lambda_1 = \frac{J_{\text{CuMo}} Z_{\text{Cu}1\text{Mo}}}{N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2 g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}}}, \quad \Lambda_2 = \frac{J_{\text{CuMo}} Z_{\text{Cu}2\text{Mo}}}{N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2 g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}}}\quad (5.49),$$

gdzie Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . Wynoszą one kolejno: $Z_{\text{Cu}1\text{Mo}} = 2$, $Z_{\text{Cu}2\text{Mo}} = 1$, $Z_{\text{MoCu}1} = 2$ oraz $Z_{\text{MoCu}2} = 2$. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{\text{CuMo}} \ll k_{\text{B}}T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.82)

$$\chi_{\text{Cu}1\text{Cu}2\text{Mo}} = \frac{N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2}{3k_{\text{B}}T} \frac{\frac{9}{4} g_{\text{Cu}}^2 + 2g_{\text{Mo}}^2 + 4g_{\text{Cu}}g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_{\text{B}}T} - \frac{1}{4} g_{\text{Cu}}^2 \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_{\text{B}}T} \right)^2}{1 - \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_{\text{B}}T} \right)^2}\quad (5.50).$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.85, 3.86)

$$M_{\text{Cu}_1\text{Cu}_2\text{Mo}} = N_A \mu_B (g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle + 2g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle + g_{\text{Mo}} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle) \quad (5.51),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle$ i $\langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów g_{Cu} , g_{Mo} i J_{CuMo} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuMo}}}{2k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle &= B_1 \left(\frac{g_{\text{Mo}} \mu_B}{k_B T} H + 2 \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} [\langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle + \langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle] \right) \end{aligned} \quad (5.52),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Molowa podatność magnetyczna dla obu łańcuchów jest sumą wyznaczonych podatności magnetycznych (5.43, 5.50) podzieloną przez dwa dla uwzględnienia stechiometrii związku (w molu materiału są dwa jony Cu(II), a w obu łańcuchach rozpatrywano sumarycznie cztery jony Cu(II)). Końcowy wzór na iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury dla obu łańcuchów dany jest poprzez

$$\begin{aligned} \chi_{\text{RS},2} T &= \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \left[\frac{\frac{3}{4} g_{\text{Cu}}^2 + 2g_{\text{Mo}}^2 + 2g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}}{1 - \frac{2}{3} \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \right)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\frac{9}{4} g_{\text{Cu}}^2 + 2g_{\text{Mo}}^2 + 4g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} - \frac{1}{4} g_{\text{Cu}}^2 \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \right)^2}{1 - \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (5.53).$$

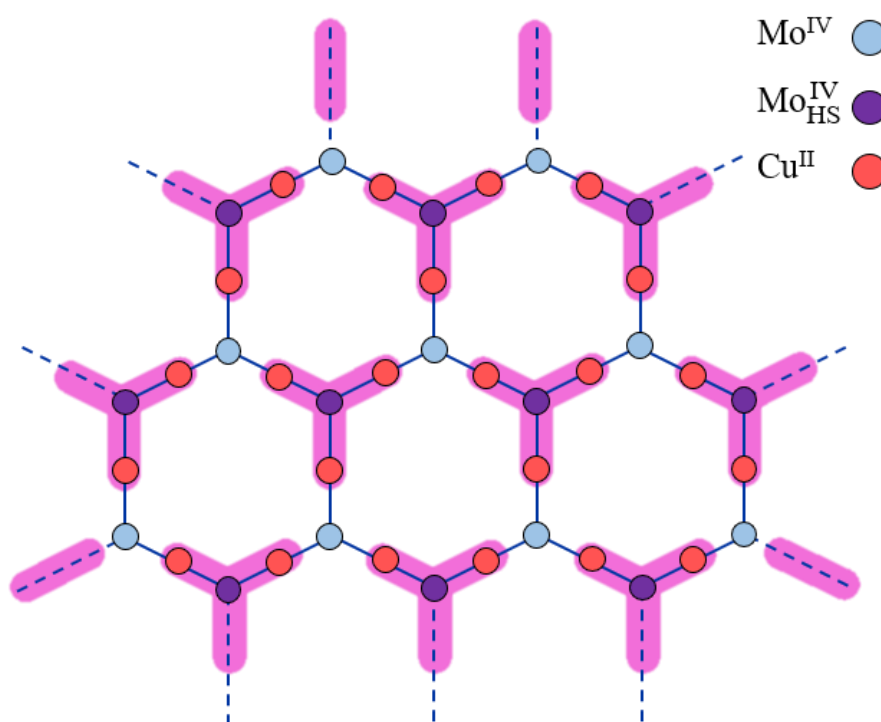
Podobnie, molowa magnetyzacja dla obu łańcuchów po znormalizowaniu do jednego mola materiału wynosi (5.44, 5.51)

$$M_{\text{RS},2} = \frac{1}{2} N_A \mu_B [g_{\text{Cu}} (\langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle + 2\langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle + \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle) + g_{\text{Mo}} (\langle \hat{S}_{\text{Mo},1} \rangle + \langle \hat{S}_{\text{Mo},2} \rangle)] \quad (5.54),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Cu}_1} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Cu}_2} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Mo},1} \rangle$, $\langle \hat{S}_{\text{Mo},2} \rangle$ otrzymuje się po iteracyjnym rozwiązaniu układów równań (5.45, 5.52). Symbole $\langle \hat{S}_{\text{Mo},1} \rangle$ oraz $\langle \hat{S}_{\text{Mo},2} \rangle$ wprowadzono dla odróżnienia $\langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle$ dla poszczególnych łańcuchów.

5.2.2.2. rac-MoCu Model 1. Częściowe wzbudzenie jonów Mo(IV)

Dla rac-MoCu również rozważono dwa modele. W pierwszym modelu (model 1) niewielka frakcja Mo(IV) jest wzbudzona do stanu wysokospinowego $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ w taki sposób, że elementy budujące strukturę rac-MoCu mogą być traktowane jako odizolowane zespoły $[\text{Cu(II)}]_3\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ (rys. 5.12). Podobnie jak wcześniej, jony Cu(II) znajdujące się poza warstwą traktowane są jako całkowicie odizolowane paramagnetyczne jony. W każdej jednostce $[\text{Cu(II)}]_3\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ jony Cu(II) oddziałują wymiennie poprzez mostki CN^- z jonem $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ z całką wymiany J_{CuMo} , która w założeniu jest na tyle duża, że można zaniedbać oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami Cu(II) . Jest to uzasadnione założenie biorąc pod uwagę około dwukrotnie większą odległość pomiędzy jonami Cu(II) niż pomiędzy $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ i Cu(II) w warstwie, oraz wynikiem analizy rac-MoCu przed naświetleniem, w której stwierdzono, że wartość całki wymiany J_{CuCu} jest względnie niewielka.



Rys. 5.12. Schematyczna reprezentacja jednostek budujących strukturę rac-MoCu w stanie wzbudzonym zakładając, że tylko część jonów Mo(IV) jest wzbudzana do stanu wysokospinowego $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$. Różowe połączenia wyróżniają odizolowane wzbudzone jednostki $[\text{Cu(II)}]_3\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$.

Iloczyn molowej podatność magnetycznej i temperatury po uwzględnieniu wkładu paramagnetycznego jednego jonu Cu(II) (3.25) oraz dostosowaniu wzoru do stechiometrii związku (wprowadzono czynnik 1/2) dany jest wzorem

$$\chi_{\text{rac},1}T = \frac{1}{2} \left[\chi_L(H, T)T + \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{4k_B} \frac{1}{\cosh^2(g_{\text{Cu}} \mu_B H / 2k_B T)} \right] \quad (5.55).$$

Aby obliczyć wkład warstwy $\chi_L(H, T)$ do podatności magnetycznej należy skonstruować, a następnie numerycznie zdiagonalizować hamiltonian (rozdział 3.1) odpowiadający odizolowanej jednostce [Cu(II)]₃MoHS(IV) z uwzględnieniem oddziaływania wymiennego pomiędzy jonami Cu(II) i MoHS(IV). Odpowiedni hamiltonian ma następującą postać

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_L = & -J_{\text{CuMo}} \hat{S}_{\text{Mo}} \cdot (\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}}) \\ & + \mu_B [g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Mo}} + g_{\text{Cu}} (\hat{S}_{\text{Cu1}} + \hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu3}})] \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (5.56).$$

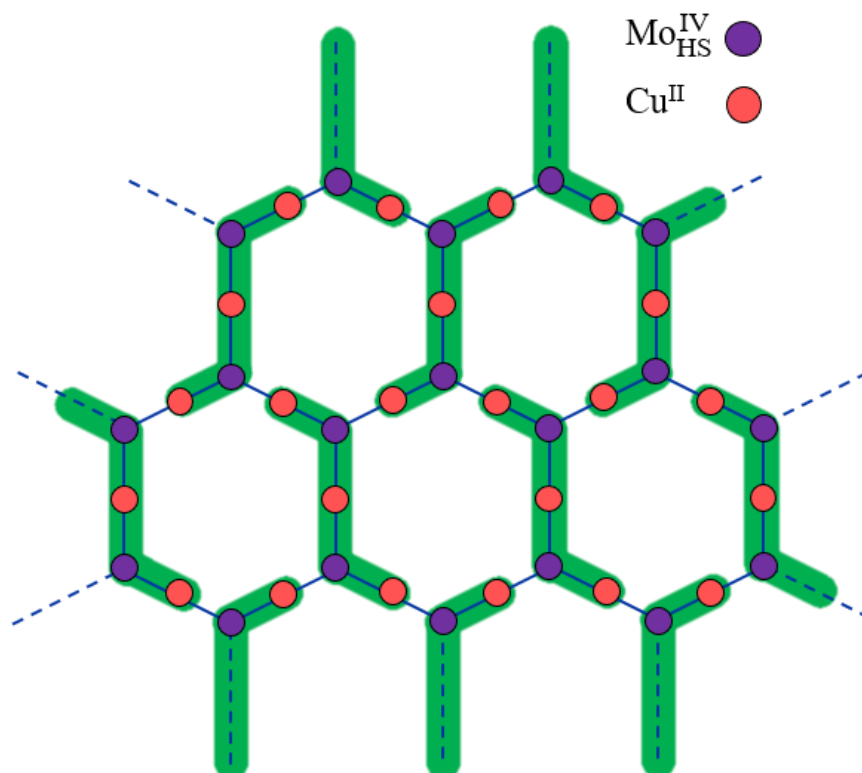
W reprezentacji macierzowej $\hat{\mathcal{H}}_L$ jest macierzą 24×24, która po diagonalizacji pozwoli wyznaczyć wartości własne $\hat{\mathcal{H}}_L$, by móc obliczyć funkcje rozdziału $Z_L(H, T)$ za pomocą wzoru (3.11), a następnie molową magnetyzację (3.16) oraz molową podatność magnetyczną (3.17) analogicznie jak dla przypadku enancjomerów **R-MoCu** i **S-MoCu** (5.33). Natomiast molowa magnetyzacja jest równa (3.24)

$$M_{\text{rac},1} = \frac{1}{2} \left[M_L(H, T) + \frac{1}{2} N_A \mu_B g_{\text{Cu}} \operatorname{tgh} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B H}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.57),$$

gdzie $M_L(H, T)$ to wkład do molowej magnetyzacji jednostki [Cu(II)]₃MoHS(IV) (3.16).

Model 2. Całkowite wzbudzenie jonów Mo(IV)

W drugim modelu (model 2) wzbudzenie jonów Mo(IV) do stanu wysokospinowego MoHS(IV) zachodzi ze 100 % efektywnością, a w strukturze można wyróżnić jednostki asymetryczne Cu(II)₃MoHS(IV) (rys. 5.13). Dodatkowo założono, że oddziaływanie pomiędzy jonami Cu(II) jest zaniedbywalne.



Rys. 5.13. Schematyczna reprezentacja heksagonalnej warstwy **rac-MoCu** w stanie wzbudzonym zakładając, że wszystkie jony Mo(IV) są wzbudzone do stanu wysokospinowego Mo_{HS}(IV). Zielone połączenia oznaczają jednostki asymetryczne.

Warstwa **rac-MoCu** tworzy układ typu $A_{\nu_A} B_{\nu_B}$, gdzie $A = \text{Cu}$, $\nu_A = 3$, $B = \text{Mo}$, $\nu_B = 2$ i jest opisywany przez poniższy hamiltonian (3.65)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = -J_{\text{CuMo}} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_{\text{Cui}} \cdot \hat{S}_{\text{Moj}} + \mu_B \sum_{i=1}^N (g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cui}} + g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Moi}}) \cdot \vec{H} \quad (5.58),$$

gdzie zakładając $J_{\text{CuCu}} = 0$ pominięto elementy związane z oddziaływaniem pomiędzy jonami Cu(II). W przybliżeniu pola molekularnego powyższy hamiltonian ma następującą postać (3.66)

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = \mu_B g_{\text{Cu}} \hat{S}_{\text{Cu}} \cdot \vec{H}_{\text{Cu}} + \mu_B g_{\text{Mo}} \hat{S}_{\text{Mo}} \cdot \vec{H}_{\text{Mo}} \quad (5.59),$$

gdzie pola molekularne są dane wzorami (3.67)

$$\begin{aligned} \vec{H}_{\text{Cu}} &= \vec{H} + \Lambda_{\text{CuMo}} \vec{M}_{\text{Mo}} \\ \vec{H}_{\text{Mo}} &= \vec{H} + \Lambda_{\text{MoCu}} \vec{M}_{\text{Cu}} \end{aligned} \quad (5.60),$$

a współczynnik pola molekularnego - wzorem (3.68)

$$\Lambda = \frac{J_{\text{CuMo}} Z_{\text{CuMo}}}{2N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}}} \quad (5.61),$$

gdzie Z_{XY} to liczba najbliższych sąsiadów, jonów typu Y , wokół jonu typu X . W rozważanym problemie $Z_{\text{CuMo}} = 2$ oraz $Z_{\text{MoCu}} = 3$. Zakładając, że oddziaływania wymiany są izotropowe oraz $J_{\text{CuMo}} \ll k_B T$, molowa podatność magnetyczna dana jest przez (3.71)

$$\chi_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T} \frac{\frac{9}{4} g_{\text{Cu}}^2 + 4g_{\text{Mo}}^2 + 6g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}}{1 - \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}\right)^2} \quad (5.62).$$

Molowa magnetyzacja wynosi (3.72, 3.73)

$$M_{\text{Cu}_3\text{Mo}_2} = N_A \mu_B (3g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle + 2g_{\text{Mo}} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle) \quad (5.63),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ i $\langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle$ należy określić rozwiązując iteracyjnie poniższe równanie dla zadanych parametrów g_{Cu} , g_{Mo} i J_{CuMo} w danej temperaturze T i polu magnetycznym H

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle &= \frac{1}{2} B_{1/2} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B}{2k_B T} H + \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle \right) \\ \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle &= B_1 \left(\frac{g_{\text{Mo}} \mu_B}{2k_B T} H + 3 \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.64),$$

gdzie $B_S(x)$ to funkcja Brillouina (3.49).

Całkowita molowa podatność magnetyczna jest sumą wyznaczonej podatności magnetycznej dla warstwy (5.62) oraz dla odizolowanego jonu (3.25) podzieloną przez dwa dla uwzględnienia stechiometrii związku (w mołu materiału są dwa jony Cu(II), a w warstwie i dodatkowym odizolowanym jonie rozpatrywano sumarycznie cztery jony Cu(II)). Końcowy wzór na iloczyn molowej podatności magnetycznej i temperatury dla warstwy oraz paramagnetycznego jonu Cu(II) dany jest przez

$$\chi_{\text{rac},2} T = \frac{1}{2} \frac{N_A \mu_B^2 g_{\text{Cu}}^2}{12k_B} \left[\frac{9g_{\text{Cu}}^2 + 16g_{\text{Mo}}^2 + 24g_{\text{Cu}} g_{\text{Mo}} \frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}}{1 - \left(\frac{J_{\text{CuMo}}}{k_B T}\right)^2} + \frac{3}{\cosh^2(g_{\text{Cu}} \mu_B H / 2k_B T)} \right] \quad (5.65).$$

Molowa magnetyzacja dla warstwy i dodatkowego jonu Cu(II) po znormalizowaniu do jednego mola materiału wynosi (5.63, 3.24)

$$M_{\text{rac},2} = \frac{1}{2} N_A \mu_B g_{\text{Cu}} \left[3g_{\text{Cu}} \langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle + 2g_{\text{Mo}} \langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle + \frac{1}{2} \text{tgh} \left(\frac{g_{\text{Cu}} \mu_B H}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.66),$$

gdzie wartości $\langle \hat{S}_{\text{Cu}} \rangle$ i $\langle \hat{S}_{\text{Mo}} \rangle$ otrzymuje się po iteracyjnym rozwiązaniu układu równań (5.64).

5.2.3. Symulacja efektu fotomagnetycznego

Rozważając efekt fotomagnetyczny należy pamiętać o dwóch istotnych faktach. Po pierwsze stan Mo_{HS}(IV) jest stanem wzbudzonym, a więc metastabilnym, który wraz z upływem czasu będzie relaksował z powrotem do diamagnetycznego stanu podstawowego Mo(IV). Po drugie tylko pewna część jonów Mo(IV) jest poddana procesowi przejścia spinowego, a pozostałe jony znajdują się w stanie niewzbudzonym opisywanym za pomocą modelu dla pomiarów przed naświetleniem (model 0). Sposób symulacji efektu fotomagnetycznego był przedyskutowany w rozdziale 2.2, gdzie wyprowadzono poniższy wzór (2.20)

$$f_1(T) = f_i \exp \left[-e^{-\frac{\Delta}{k_B T} \frac{t(T)}{\tau_0}} \right] \quad (2.20),$$

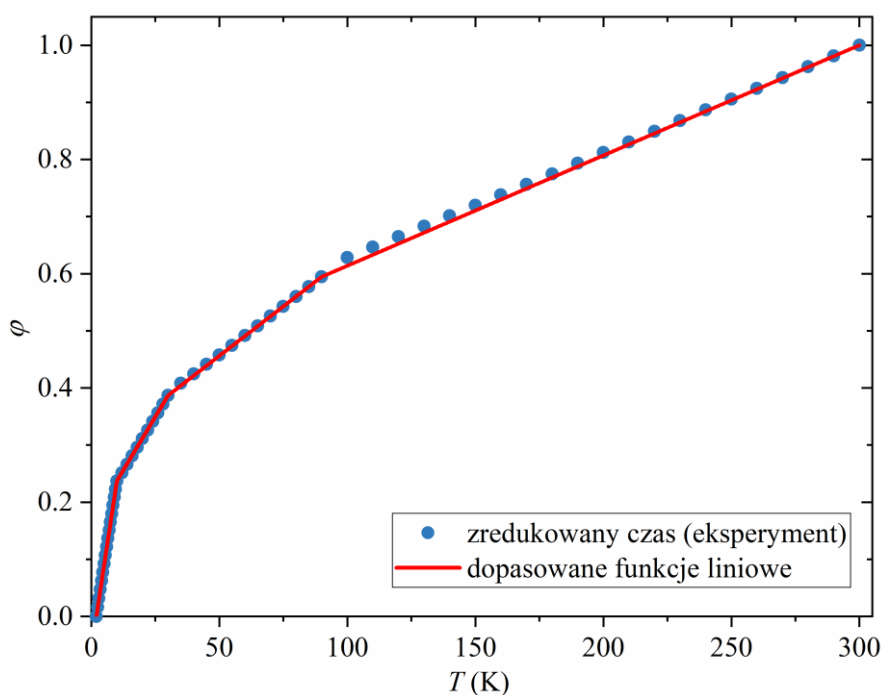
w którym $f_1(T)$ to molowa frakcja jonów znajdujących się w stanie wzbudzonym, f_i to początkowa molowa frakcja stanu wzbudzonego w momencie czasu $t = 0$ (tj. momencie rozpoczęcia pomiarów), Δ to wysokość bariery energetycznej utrudniającej powrót wzbudzonych jonów do stanu podstawowego, a τ_0 to średni czas życia jonów wzbudzonych w granicy wysokotemperaturowej. Czas jest zdefiniowany jako funkcja temperatury $t \equiv t(T)$ by zredukować ilość zmiennych w funkcji $f_1(T)$. Wewnętrzna eksponenta jest związany ze średnim czasem życia stanu metastabilnego (2.19)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (2.19).$$

Dla **R-MoCu** zmiana temperatury dla pomiarów podatności magnetycznej od temperatury $T_{\text{min}} = 2$ K do temperatury $T_{\text{max}} = 300$ K przebiegała liniowo z różnym nachyleniem $t(T)$ na czterech odcinkach w okresie czasu $\Delta t_m = 2$ h 49 min 56 s (ze średnią szybkością 1.75 K·min⁻¹). Zmiany temperatury opisuje funkcja zredukowanego czasu $\varphi(T) = t(T)/\Delta t_m$, którą uzyskano poprzez dopasowanie funkcji liniowych do danych

eksperymentalnych opisujących szybkość zmiany temperatury (rys. 5.14). Z uwagi na charakter pomiaru funkcja ta dana jest poniższym wyrażeniem

$$\varphi(T) = \begin{cases} -0.05939 + 0.02967T & \text{dla } 2 \text{ K} < T \leq 10 \text{ K} \\ 0.16256 + 0.00747T & \text{dla } 10 \text{ K} < T \leq 30 \text{ K} \\ 0.28285 + 0.00346T & \text{dla } 30 \text{ K} < T \leq 90 \text{ K} \\ 0.42072 + 0.00193T & \text{dla } 90 \text{ K} < T \leq 300 \text{ K} \end{cases} \quad (5.67).$$



Rys. 5.14. Temperaturowa zależność funkcji zredukowanego czasu dla **R-MoCu**. Niebieskie punkty uzyskano na podstawie eksperymentu poprzez kontrolowanie szybkości zmiany temperatury, a czerwona linia do najlepszego dopasowanie funkcji liniowych w czterech zakresach temperatur.

Pozwala to zapisać równanie (2.20) w następującej postaci

$$f_1(T) = f_i \exp \left[-e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \varphi(T) \rho \right] \quad (5.68),$$

gdzie wprowadzono $\rho = \Delta t_m / \tau_0$. Dla **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** szybkość zmiany temperatury była stała ($1.98 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) podczas całego pomiaru podatności magnetycznej od $T_{\min} = 2 \text{ K}$ do $T_{\max} = 250 \text{ K}$, a cały pomiar trwał $\Delta t_m = 2 \text{ h } 5 \text{ min } 15 \text{ s}$. Dzięki tej informacji czas w funkcji temperatury może być zapisany jako

$$t(T) = \frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \Delta t_m \quad (5.69),$$

co po podstawieniu do wzoru (5.68) daje

$$f_1(T) = f_i \exp \left[-e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \rho \right] \quad (5.70).$$

Fracja jonów Mo(IV) w stanie niewzbudzonym jest dana prostą zależnością $f_0(T) = 1 - f_1(T)$. Wtedy sygnał podatności magnetycznej zmierzony po naświetlaniu χ_{PN} dany jest poprzez odpowiednią kombinację sygnałów przewidzianych przez model 0 (przed naświetleniem) oraz model 1 lub 2 (po naświetleniu). Można to sformułować w następujący sposób (2.21)

$$\begin{aligned} \chi_{a,\text{PN}}(H, T) = & [1 - f_1(f_{10}, \Delta, \rho, T)] \times \chi_{a,0}(J_{\text{CuCu}}, g_{\text{Cu}}, H, T) \\ & + f_1(f_{10}, \Delta, \rho, T) \times \chi_{a,m}(J_{\text{CuMo}}, g_{\text{Cu}}, g_{\text{Mo}}, H, T) \end{aligned} \quad (5.71),$$

gdzie $a = \text{RS}$ lub rac oraz $m = 1, 2$. Indeksy te określają wszystkie wcześniej wprowadzone wzory końcowe na podatność magnetyczną dla trzech badanych związków molekularnych (5.15, 5.26, 5.30, 5.53, 5.55, 5.65). W nawiasach (5.71) wyrażono wprost wszystkie parametry oraz zmienne. Całkowita magnetyzacja była mierzona przed pomiarem podatności magnetycznej w niskich temperaturach, dla których średni czas życia jest na tyle długi, że można założyć, że frakcja jonów Mo_{HS}(IV) jest stała, tj. $f_1(T) = f_i$. Wtedy magnetyzacja po naświetlaniu (5.16, 5.27, 5.34, 5.54, 5.57, 5.66) wynosi

$$\begin{aligned} M_{a,\text{PN}}(H, T) = & [1 - f_i] \times M_{a,0}(J_{\text{CuCu}}, g_{\text{Cu}}, H, T) \\ & + f_i \times M_{a,m}(J_{\text{CuMo}}, g_{\text{Cu}}, g_{\text{Mo}}, H, T) \end{aligned} \quad (5.72).$$

Dopasowanie powyższych modeli do danych eksperymentalnych zostało przeprowadzone minimalizując poniższy współczynnik rozbieżności jednocześnie dla danych molowej podatności magnetycznej oraz magnetyzacji

$$R = \frac{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T) - \chi_{a,\text{PN}}(H_0, T)T]^2}{\sum_T [(\chi T)_{\text{eksp}}(T)]^2} + \frac{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H) - M_{a,\text{PN}}(H, T_0)]^2}{\sum_H [M_{\text{eksp}}(H)]^2} \quad (5.73),$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich zmierzonych temperaturach T oraz polach magnetycznych H odpowiednio dla pomiarów podatności magnetycznej i magnetyzacji, dla których ustalono $H_0 = 1000$ Oe i $T_0 = 2$ K. Parametry g_{Cu} oraz J_{CuCu} zostały ustalone podczas analizy pomiarów przed naświetleniem (pkt. 5.2.1 niniejszej pracy) i nie są zmieniane podczas minimalizacji współczynnika rozbieżności R (5.73) pozostawiając pięć niezależnych

parametrów dopasowania: Δ , ρ (lub τ_0), J_{CuMo} , g_{Mo} oraz f_i . Zestaw analizowanych danych był względnie duży, dostarczając 137 punktów eksperymentalnych na jeden parametr dla **R-MoCu** i **S-MoCu** oraz 139 dla **rac-MoCu**. Definicja współczynnika rozbieżności (5.73) została zaimplementowana w środowisku *Mathematica 8.0* oraz zminimalizowana za pomocą metody analizy głównych składowych oddzielnie dla modeli 1 i 2.

W tabeli 5.1. zestawiono wyniki otrzymane dla pomiarów przed naświetleniem (model 0), dzięki którym określono całość wymiany oddziaływania pomiędzy jonami Cu(II) dla układów w stanie niewzbudzonego oraz czynnik żyromagnetyczny g_{Cu} , który dodatkowo wykorzystano jako stałą wartość przy analizie modeli 1 oraz 2.

Procedura minimalizacji współczynnika rozbieżności R dla **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu** była zbieżna dla obu rozpatrywanych modeli, dla których wyznaczono zestaw najlepszych parametrów. Umieszczono je w tabeli 5.2. wraz ze względny błąd dopasowania określonych parametrów, a krzywe wykorzystujące otrzymane parametry zaznaczono na rys. 5.7. Zgodność obliczonych wartości (linie ciągłe) z danymi eksperymentalnymi (punkty) jest zadowalająca i wizualnie lepsza dla modelu 1.1.

Tab. 5.1. Wartości parametrów otrzymanych z dopasowania modelu 0 do danych eksperymentalnych przed naświetleniem, dla których otrzymano minimalną wartość współczynnika rozbieżności $R_{\chi T}$ dla pomiarów podatności magnetycznej w funkcji temperatury. Na tej podstawie obliczono współczynnik rozbieżności R_M dla pomiarów izotermicznej magnetyzacji.

układ (model 0)	$R_{\chi T}$	R_M	parametr	J_{CuCu} (K)	g_{Cu}
R-MoCu	2.8×10^{-6}	1.9×10^{-4}	wartość	0.0036	2.1510
			błąd wzgl. (%)	36.1	0.0093
S-MoCu	1.2×10^{-6}	4.9×10^{-4}	wartość	0.0187	2.13483
			błąd wzgl. (%)	10.2	0.0019
rac-MoCu	1.5×10^{-5}	1.3×10^{-3}	wartość	-0.9716	2.1457
			błąd wzgl. (%)	0.44	0.0047

Otrzymane błędy wyznaczenia parametrów pozwalają wyróżnić dwie grupy parametrów. Pierwsza grupa to trzy parametry (Δ , τ_0 , J_{CuMo}), które względnie słabo wpływają na współczynnik rozbieżności R (względny błąd jest znaczący, od 12.8 % do 68 %) z wyjątkiem J_{CuMo} w modelu 2 dla **R-MoCu** oraz **S-MoCu** (względne błędy wyniosły około 5 % w obu przypadkach). Z drugiej strony współczynnik rozbieżności jest czuły (mały względny błąd pomiędzy 3.9 % a 8.9 %) na wartości pary parametrów (g_{Mo} , f_i), z wyjątkiem wartości f_i ponownie dla modelu 2 dla **R-MoCu** i **S-MoCu** (względne błędy wyniosły odpowiednio 11.8 % oraz 18.2 %) i modelu 1 dla **S-MoCu** (względny błąd równy 12.2 %).

Tab. 5.2. Wartości parametrów otrzymanych z dopasowania modeli 1 oraz 2 do danych eksperymentalnych wraz z ich błędami względnymi, dla których otrzymano minimalną wartość współczynnika rozbieżności R .

układ	model	R	parametr	Δ (K)	τ_0 (min)	J_{CuMo} (K)	g_{Mo}	f_i
R-MoCu	1	8.5×10^{-4}	wartość	142	71	-1.86	4.8	0.112
			błąd wzgl. (%)	31.7	29.1	23.1	4.17	7.14
	2	2.9×10^{-3}	wartość	240	57	-2.14	3.7	0.17
			błąd wzgl. (%)	50	66.7	5.41	5.41	11.8
S-MoCu	1	2.2×10^{-3}	wartość	356	9	-1.43	5.8	0.074
			błąd wzgl. (%)	18.5	42.9	80	6.9	12.2
	2	4.3×10^{-3}	wartość	479	5	-2.09	4.5	0.11
			błąd wzgl. (%)	23.6	68	5.48	8.89	18.2
rac-MoCu	1	2.9×10^{-4}	wartość	75	27	-1.57	5.1	0.171
			błąd wzgl. (%)	18.7	12.8	27.3	3.92	5.26
	2	7.3×10^{-4}	wartość	104	25	-1.14	4.7	0.091
			błąd wzgl. (%)	26	20	62.5	4.26	8.79

Współczynnik rozbieżności R był 2 – 3.4 razy mniejszy dla modelu 1 niż dla modelu 2. Jest to w zgodzie z faktem, że oba modele zgodnie przewidują niską frakcję f_i jonów Mo(IV) wzbudzonych do Mo_{HS}(IV), ale to model 1 zakładał, że tylko niewielka część jonów jest wzbudzana podczas naświetlania. Dla modelu 1 wartości f_i wynosiły pomiędzy 7.4 % a 17.1 %, natomiast dla modelu 2 pomiędzy 9.1 % a 17 %. Warto zwrócić uwagę, że dla tak małej frakcji początkowo wzbudzonych jonów Mo_{HS}(IV) w połączeniu z niewielkimi masami próbek 0.087, 0.31, 0.77 mg dla odpowiednio **R-MoCu**, **S-MoCu** oraz **rac-MoCu**, sygnał podatności magnetycznej w średnich i wysokich temperaturach może być obciążony znaczącą niepewnością pomiarową co wpływa prawdopodobnie na względnie wysokie wartości współczynnika rozbieżności R oraz względnych błędów poszczególnych parametrów.

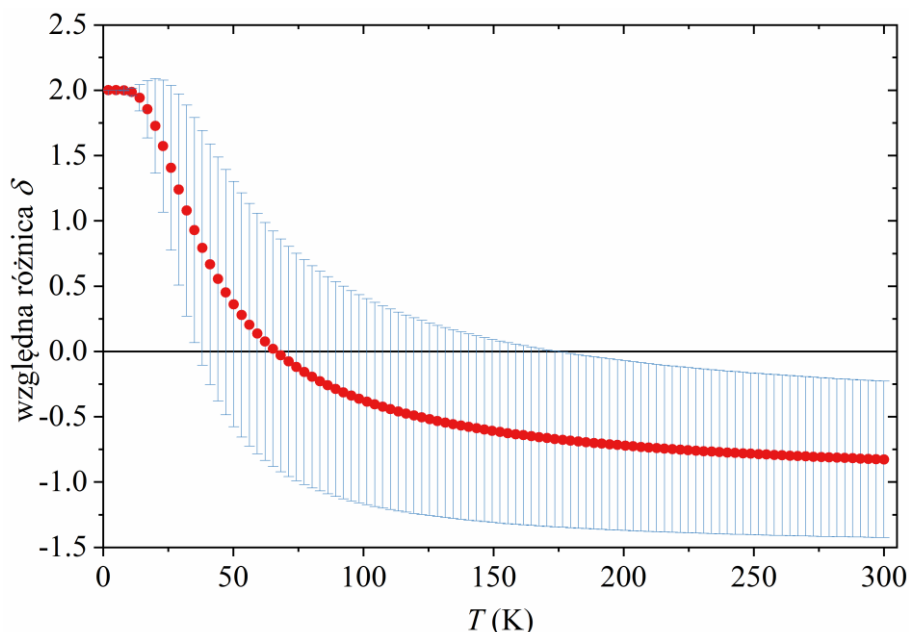
Wartość całki wymiany J_{CuMo} znajdująca się pomiędzy -1.14 a -2.14 K wskazuje na antyferromagnetyczny i względnie słaby charakter oddziaływania wymiennego dla wszystkich badanych magnetyków molekularnych, co jest spodziewane dla silnie zagiętych mostków cyjankowych łączących jony Mo(IV) oraz Cu(II). Dla **R-MoCu** i **S-MoCu** całki wymiany J_{CuMo} są znacząco większe niż dodatnie całki wymiany J_{CuCu} równe odpowiednio 0.0036 K i 0.0186 K otrzymane dla stanu niewzbudzonego. Natomiast J_{CuMo} otrzymana dla **rac-MoCu** jest porównywalna z całką wymiany $J_{\text{CuCu}} = -0.9716$ K z modelu 0, która również była ujemna.

Średni czas życia stanu metastabilnego w granicy wysokich temperatur τ_0 jest największy dla **R-MoCu** (57 – 71 min), następnie dla **rac-MoCu** (25 – 27 min), a najmniejszy dla **S-MoCu** (5 – 9 min) i jest on spójny ze skalą czasową eksperymentu (pomiaru dla każdej próbki po naświetleniu trwały 2 – 3 godziny). Otrzymane wartości bariery energetycznej Δ są mniejsze dla modelu 1, pomiędzy 75 K a 356 K, w porównaniu do modelu 2, dla którego uzyskano zakres wartości 104 – 479 K. Największe wartości Δ wykazał związek **S-MoCu** (356 – 479 K), następnie **R-MoCu** (142 – 240 K) i **rac-MoCu** (75 – 104 K), a energia Δ jest porównywalna do zakresu energii kąpieli cieplnej (do około 300 K).

Względnie małą wartość Δ dla **rac-MoCu** można wytłumaczyć wysoką zwartością przestrzenną warstw powodującą ich zwiększoną kooperatywnością, tzn. warstwy budujące strukturę **rac-MoCu** będą wykazywały większą tendencję do wzajemnych oddziaływań ze względu na zwiększoną gęstość i efektywność kontaktów supramolekularnych oraz oddziaływań niekowalencyjnych, a przez to też magnetycznych. Z drugiej strony różnica energii Δ pomiędzy enancjomerami **R-MoCu** i **S-MoCu** jest problematyczna, ponieważ oczekiwano podobnych wyników dla obu związków. Aby to dogłębniej zbadać, obliczono średni czas życia τ metastabilnego stanu $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ dla **R-MoCu** i **S-MoCu**, który można określić na podstawie otrzymanych z dopasowania parametrów τ_0 i Δ (2.19) w całym zakresie badanych temperatur. Do porównania wyników dla obu enancjomerów wykorzystano względną różnicę δ pomiędzy średnim czasem życia dla **R-MoCu** ($\tau_{\text{R-MoCu}}$) oraz **S-MoCu** ($\tau_{\text{S-MoCu}}$) zdefiniowaną poniższym wzorem i przedstawioną na rys. 5.15 wraz ze słupkami błędów:

$$\delta = \frac{\tau_{\text{S-MoCu}} - \tau_{\text{R-MoCu}}}{\frac{1}{2}(\tau_{\text{S-MoCu}} + \tau_{\text{R-MoCu}})} \quad (5.74).$$

Różnica δ jest równa zero w granicy błędu w szerokim zakresie temperatur od około 50 K do około 200 K implikując, że w tym zakresie $\tau_{\text{R-MoCu}}$ oraz $\tau_{\text{S-MoCu}}$ są ze sobą zgodne, tak jak spodziewano się dla obu enancjomerów.



Rys. 5.15. Temperaturowa zależność względnej różnicy δ pomiędzy średnimi czasami życia stanu wzbudzonego $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ dla enancjomerów **R-MoCu** i **S-MoCu** wraz ze słupkami błędów jej wyznaczenia.

Otrzymane wartości czynnika żyromagnetycznego g_{Mo} dla wzbudzonego jonu $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ mają zwiększone wartości 4.8 – 5.8 dla modelu 1 oraz 3.7 – 4.7 dla modelu 2 z niewielkimi względnymi błędami. Jest to równoważne z istnieniem istotnej anizotropii magnetycznej jonu $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$, co jest uzasadnione biorąc pod uwagę uczestnictwo orbitali d-elektronowych w tworzeniu stanu wysokospinowego oraz względne słabe mostki cyjankowe. Podobne wartości czynnika żyromagnetycznego $g_{\text{Mo}} = 4$ dla $\text{Mo}_{\text{HS}}(\text{IV})$ zaobserwowano w pracy [121] dla innej rodziny związków cyjankowych molibden-miedź, gdzie wykorzystano spektroskopię EPR (spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego) w celu badania efektu fotomagnetycznego. W tej samej pracy określono także izotropowy czynnik g dla jonu $\text{Cu}(\text{II})$ równy $g_{\text{Cu}} = 2.13$ dla analizowanych tam związków, co jest bliskie otrzymanym wartościom 2.151, 2.135, 2,148 dla odpowiednio **R-MoCu**, **S-MoCu**, **rac-MoCu**.

Rozdział 6

Odwrotny efekt magnetokaloryczny w dwuwarstwie **WCu-t**

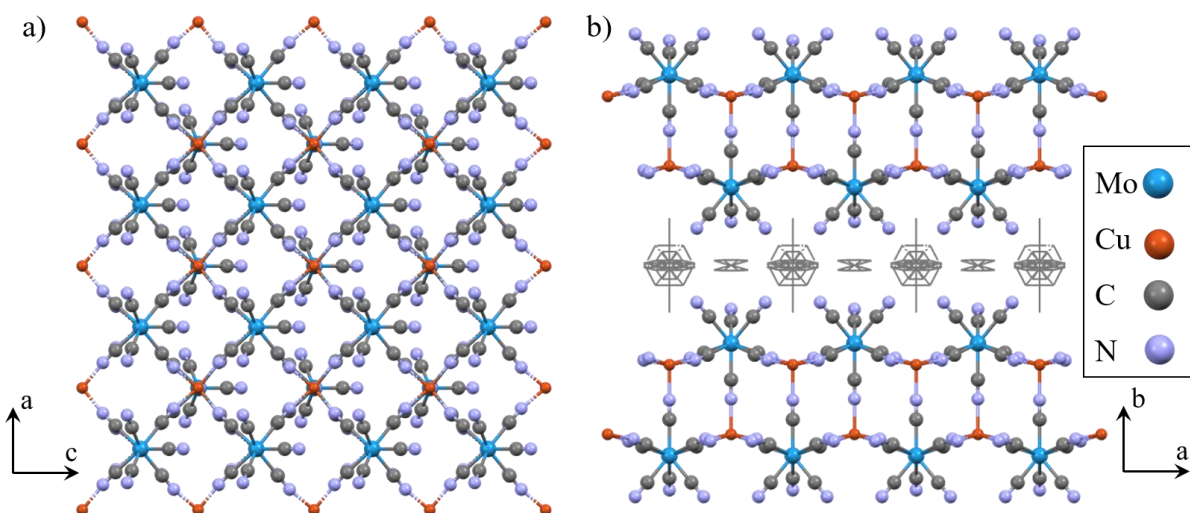
Ostatnim rozważanym w niniejszej pracy tematem jest efekt magnetokaloryczny w quasi-dwuwymiarowym polimerze koordynacyjnym o wzorze strukturalnym $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4\}\cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$, gdzie (tetren) to tetraetylenopentamina, w skrócie przedstawiany jako **WCu-t**. Strukturę tego związku tworzą dwuwarstwy zawierające jony miedzi(II) oraz wolframu(V) wprowadzając silną jednoosiową anizotropię magnetyczną typu XY z płaszczyzną łatwego namagnesowania oraz osią trudnego namagnesowania. Anizotropowe właściwości magnetyczne umożliwiły badania monokryształu **WCu-t** pod kątem rotacyjnego efektu magnetokalorycznego (RMCE), a uzyskane wyniki zostały przedstawione oraz przedyskutowane w artykule [55]. W szczególności, w **WCu-t** zaobserwowano odwrotny efekt magnetokaloryczny w kierunku trudnym, który pozwala na zwiększenie efektywności RMCE.

Głównym celem poniższych rozważań jest jakościowe wyjaśnienie źródła odwrotnego efektu magnetokalorycznego w **WCu-t** w kierunku prostopadłym do dwuwarstwy wykorzystując przybliżenie pola molekularnego (MFA), a następnie wariacyjną metodę klastrów w przybliżeniu par (CVMPA). W tym celu przedstawiona zostanie struktura badanego magnetyka molekularnego, wyniki pomiarów magnetycznych w kierunku trudnym i łatwej płaszczyźnie, określenie zmiany entropii magnetycznej pod wpływem zmiany pola magnetycznego oraz przedyskutowanie problemu pod kątem dwóch rozważanych modeli.

Synteza **WCu-t** została przeprowadzona przez dr. hab. Roberta Podgajnego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, a eksperymentalne badania właściwości magnetycznych, w tym analizę rotacyjnego efektu magnetokalorycznego, wykonał dr. inż. Piotr Konieczny z Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie z udziałem autora niniejszej rozprawy.

6.1. Struktura związku

Struktura WCu-t została są szerzej opisana w komunikacie [122] z 2002 roku. Związek ten charakteryzuje się masą molową $526.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej $Cmc2_1$. Składa się on z anionowych dwuwarstw $\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4^{4-}\}_n$ zlokalizowanych wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej ac (rys. 6.1a), których ładunek jest kompensowany przez kationy tetren H_5^{5+} (rys. 6.1b). Każda jednostka $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ łączy się z pięcioma centrami Cu(II) poprzez mostki cyjankowe tworząc strukturę przypominającą ostrosłup czworokątny prawidłowy. Konsekwentnie dwuwarstwa składa się z ostrosłupów czworokątnych Cu-(NC-W) $_5$ o antyrównoległej orientacji. Cztery mostki CN $^-$ w pojedynczej warstwie są lekko zagięte ($169.3 - 169.4^\circ$), natomiast mostek CN $^-$ łączący dwie warstwy jest niemal liniowy (174°).



Rys. 6.1. Struktura dwuwarstwy $\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4^{4-}\}_n$. a) Widok wzdłuż osi krystalograficznej b z pominięciem tetren H_5^{5+} . b) Widok wzdłuż osi krystalograficznej c , gdzie zaznaczono obecność kationów tetren H_5^{5+} pomiędzy warstwami (szare kreski). Atomy wodoru oraz molekuly wody zostały pominięte dla przejrzystości.

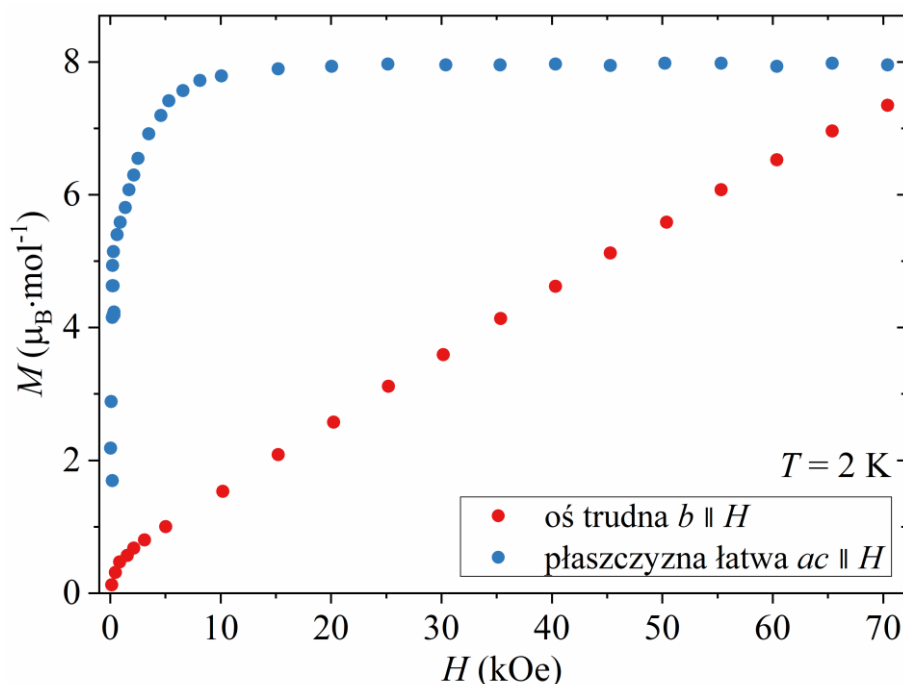
Odległości pomiędzy jonami W(V) oraz Cu(II) w pojedynczej warstwie są różne dla dwóch par jonów Cu(II) i wynoszą 5.235 \AA oraz 5.262 \AA , a odległość pomiędzy jonami W(V) oraz Cu(II) łączącymi warstwy wynosi 5.437 \AA . Najmniejsza odległość pomiędzy jonami W(V) z sąsiadujących warstw jest równa 9.973 \AA . Dwuwarstwy są rozdzielone poprzez kationy tetren H_5^{5+} oraz 7.2 krystalicznych molekuł wody, które są nieuporządkowane. Trzy ligandy CN, które nie tworzą połączeń mostkowych W-C-N-Cu są skierowane na zewnątrz

dwuwarstwy i są prawdopodobnie zaangażowane w rozległą sieć wiązań wodorowych łączących dwuwarstwy poprzez krystaliczne molekuly wody.

6.2. Właściwości magnetyczne

Pomiary właściwości magnetycznych zostały wykonane na magnetometrze SQUID MPMS XL Quantum Design na próbce składającej się z 11 monokryształów o sumarycznej masie ok. 0.5 mg. Każdy z kryształów był zorientowany w ten sam sposób, tak, by osie krystalograficzne b każdego z monokryształów były do siebie równoległe. Pomiary przeprowadzono w dwóch orientacjach: oś krystalograficzna b równoległa do zewnętrznego pola magnetycznego, $b \parallel H$, oraz płaszczyzna krystalograficzna ac równoległa do zewnętrznego pola magnetycznego, $ac \parallel H$. Zmierzono między innymi izotermiczną magnetyzację w funkcji pola magnetycznego $M(H)$ w zakresie pól 0-70 kOe w temperaturze 2 K oraz magnetyzację w funkcji temperatury $M(T)$ podczas ochładzania próbki od 50 do 2 K w zewnętrznym polu magnetycznym 50 Oe. W celu określenia zmiany entropii magnetycznej wykonano pomiary magnetyzacji w zakresie temperatur 2 – 80 K oraz pól magnetycznych 0 – 70 kOe. Aby wyeliminować wpływ remanencji na wynik, w każdej wybranej temperaturze zmieniano pole magnetyczne od maksymalnego (70 kOe) do zera. Dane eksperymentalne zostały skorygowane o wkład diamagnetyczny za pomocą dopasowania malejącej funkcji liniowej do danych $M(H)$ dla wysokich pól magnetycznych w ustalonej temperaturze.

W badanych próbkach WCu-t zaobserwowano silną anizotropię magnetyczną uwidaczniającą się na wykresie izotermicznej magnetyzacji w temperaturze 2 K (rys. 6.2). Dla orientacji łatwej $ac \parallel H$ sygnał magnetyzacji nasyca się do wartości około $7.93 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ powyżej pola magnetycznego 10 kOe co jest bliskie oczekiwanej wartości nasycenia równej $8 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ dla czterech jonów Cu(II) o spinie $S_{\text{Cu}} = 1/2$ oraz czterech jonów W(V) o spinie $S_{\text{W}} = 1/2$ zakładając wartość czynnika g równego 2.0 dla obu jonów. Z kolei dla orientacji $b \parallel H$ nie zaobserwowano nasycenia w całym zakresie mierzonych pól magnetycznych. Zamiast tego, sygnał $M(H)$ dla $b \parallel H$ rośnie niemal liniowo od około 5 kOe, gdzie magnetyzacja wyniosła $1.04 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$ do 70 kOe gdzie osiągnięto maksymalną wartość magnetyzacji równą $7.35 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$. Taki przebieg zależności $M(H)$ wskazuje, że w układzie istnieje znacząca anizotropia magnetyczna.



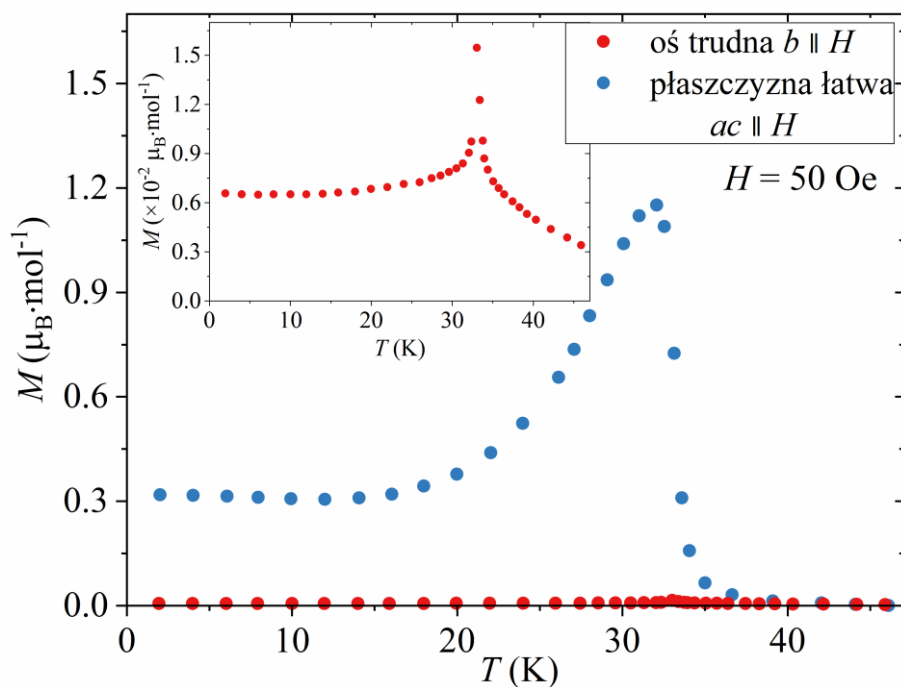
Rys. 6.2. Molowa magnetyzacja **WCu-t** w funkcji pola magnetycznego w temperaturze 2 K dla orientacji $b \parallel H$ (czerwone punkty) oraz $ac \parallel H$ (niebieskie punkty).

Na rysunku 6.3. przedstawiono magnetyzację **WCu-t** zmierzoną dla obu badanych orientacji podczas chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym 50 Oe. Sygnał pochodzący od próbki w orientacji trudnej $b \parallel H$ jest niemal stukrotnie mniejszy od sygnału odpowiadającego w orientacji łatwej $ac \parallel H$ (wstawka na rys. 6.3 pokazuje stukrotnie powiększone dane eksperymentalne dla $b \parallel H$). W obu związkach zaobserwowano nagły wzrost wartości magnetyzacji przy ochładzaniu, szczególnie widoczny dla $b \parallel H$, wskazując na pojawienie się ferromagnetycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Odpowiadająca temu przejściu temperatura krytyczna została określona jako $T_C = 33$ K.

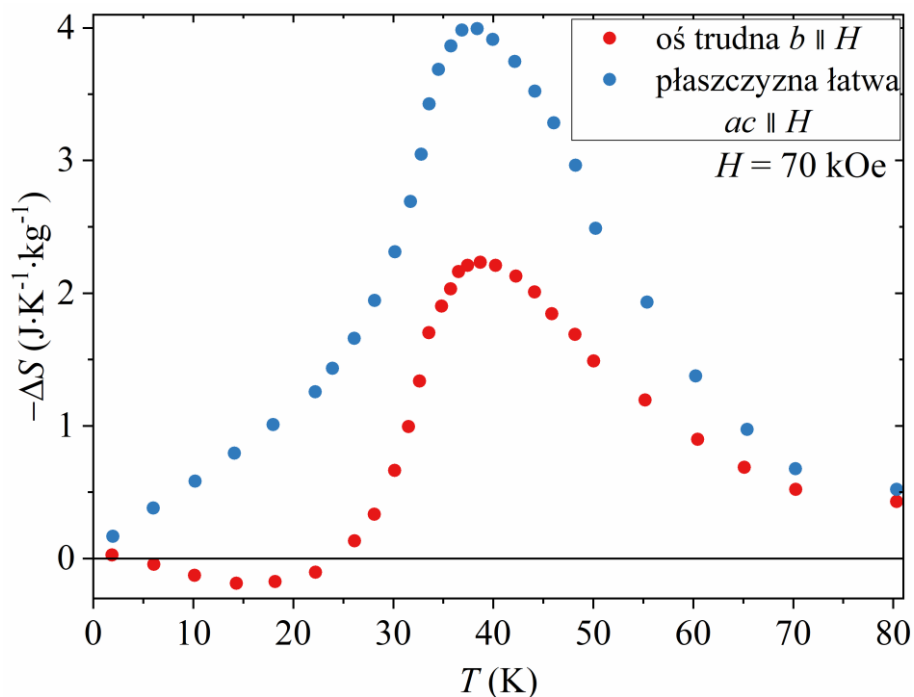
Zmiana entropii magnetycznej $\Delta S(T, \Delta H)$ związana ze zmianą pola magnetycznego ΔH w danej temperaturze T została określona na podstawie poniższej zależności Maxwella (2.12)

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (6.1),$$

gdzie ΔH oznacza wartość zmiany pola magnetycznego od zera do wartości maksymalnej H_{\max} . Wynik otrzymany dla orientacji $b \parallel H$ oraz $ac \parallel H$ dla $\Delta H = 70$ kOe pokazano na rys. 6.4. Dla obu orientacji zaobserwowano maksymalną wartość zmiany entropii magnetycznej powyżej temperatury krytycznej w temperaturach 38.5 K z wartością $-\Delta S = 2.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}$ dla $b \parallel H$ oraz 38 K z niemal dwukrotnie większą wartością $-\Delta S = 4.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}$ dla $ac \parallel H$.



Rys. 6.3. Molowa magnetyzacja **WCu-t** w funkcji temperatury podczas chłodzenia próbki w polu magnetycznym 50 Oe dla orientacji $b \parallel H$ (czerwone punkty) oraz $ac \parallel H$ (niebieskie punkty). Wstawka jest stukrotnym powiększeniem danych eksperymentalnych dla $b \parallel H$.



Rys. 6.4. Temperaturowa zależność zmian entropii magnetycznej dla **WCu-t** przy zmianie pola magnetycznego od 0 do 70 kOe dla orientacji $b \parallel H$ (czerwone punkty) oraz $ac \parallel H$ (niebieskie punkty).

Istotną obserwacją jest pojawienie się odwrotnego efektu magnetycznego dla $b \parallel H$ w zakresie temperatur 5 – 24.5 K oraz minimalną wartością $-\Delta S = -0.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}$ w temperaturze około 16 K. Taki sam efekt nie został zaobserwowany dla $ac \parallel H$. Obecność odwrotnego efektu magnetokalorycznego dla jednej orientacji monokryształu pozwala uzyskać zwiększone wartości zmian entropii magnetycznej w RMCE za pomocą obrotu próbki o 90° względem osi leżącej w płaszczyźnie ac . Same badania RMCE zostały szczegółowo opisane w artykule [55], natomiast próbę wyjaśnienia problemu pochodzenia odwrotnego efektu magnetokalorycznego przedstawiono w kolejnych punktach niniejszej pracy rozważając dwa modele: MFA oraz CVMPA.

6.2.1. Przybliżenie pola molekularnego

Oba podejścia, MFA oraz CVMPA, rozpatrywane dla warstwy spinów $1/2$ zostały już wcześniej opisane w części teoretycznej niniejszej pracy w rozdziale 3. w odpowiednio punktach 3.2.5 oraz 3.3. Dla WCu-t dla orientacji $b \parallel H$, dla której pojawił się odwrotny efekt magnetokaloryczny rozważono uproszczony układ opisywany przez poniższy hamiltonian

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj}) + g \mu_B H \sum_{i=1}^N \hat{S}_{zi} \quad (3.87),$$

gdzie pierwszy człon odpowiada sprzężeniu pomiędzy spinami z całą wymiany J o charakterze ferromagnetycznym ($J > 0$) zgodnie z obserwacjami podczas eksperymentu. W założeniu jest to oddziaływanie anizotropowe typu XY, co oznacza, że nie ma sprzężenia pomiędzy składowymi z spinu. Oddziaływanie jest również ograniczone do najbliższych sąsiadów $\langle ij \rangle$, po których przebiega sumowanie w pierwszym członie hamiltonianu.

Spiny znajdują się na dwuwarstwie składającej się z dwóch oddziałujących ze sobą jednoatomowych płaszczyzn, w których można wyodrębnić prosty kwadratowy układ. Spiny $S = 1/2$ pochodzące od jonów Cu(II) oraz W(V) są traktowane równoważnie i posiadają czynnik $g = 2.0$, a liczba najbliższych sąsiadów takiej siatki jonów jest równa $Z = 5$, gdzie czterech sąsiadów znajduje się w tej samej monowarstwie, a piąty w drugiej monowarstwie (rys. 6.1b). Drugi człon (3.87) odpowiada oddziaływaniu Zeemana z zewnętrznym polem magnetycznym przyłożonym w kierunku z .

Hamiltonian (3.87) można przedstawić w przybliżeniu pola molekularnego jako hamiltonian dla pojedynczego jonu w następujący sposób

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}} = g\mu_{\text{B}}\hat{S} \cdot (H_{\text{MFx}}, H_{\text{MFy}}, H) \quad (3.88),$$

gdzie pole molekularne \vec{H}_{MF} zdefiniowane jest jako dwuwymiarowy wektor

$$\vec{H}_{\text{MF}} = (H_{\text{MFx}}, H_{\text{MFy}}) \equiv \left(-\frac{JZ}{g\mu_{\text{B}}} \langle \hat{S}_x \rangle, -\frac{JZ}{g\mu_{\text{B}}} \langle \hat{S}_y \rangle \right) \quad (3.89).$$

Efektywnie rozpatrywany jest więc rozprężony układ spinów $S = 1/2$, na które działa pole molekularne \vec{H}_{MF} . Średnie termodynamiczne operatorów spinu dane są poprzez poniższy ślad

$$\langle \hat{S}_a \rangle = \text{Tr}[\hat{S}_a \hat{\rho}_{\text{MF}}], \quad a = x, y, z \quad (3.90),$$

gdzie macierz gęstości rozmiaru 2×2 wynika z następującego wzoru

$$\hat{\rho}_{\text{MF}} = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}}{\text{Tr}[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_{\text{MF}}}] \quad (3.91).$$

Dla uproszczenia kolejnych rozważań wprowadzono następujące bezwymiarowe zmienne wyrażające temperaturę T , moduł pola molekularnego $|\vec{H}_{\text{MF}}|$ oraz zewnętrzne pole magnetyczne H

$$t = \frac{k_{\text{B}}T}{J}, \quad h_{\text{MF}} = \frac{g\mu_{\text{B}}|\vec{H}_{\text{MF}}|}{J}, \quad h = \frac{g\mu_{\text{B}}H}{J} \quad (6.2).$$

Wykorzystując wzory (3.89 - 3.91) można pokazać, że kwantowo-mechaniczne średnie operatorów spinu wynoszą (3.99 - 3.101)

$$\langle \hat{S}_x \rangle = -\frac{h_{\text{MFx}}}{2\sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2}} \text{tgh} \left(\frac{1}{2t} \sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2} \right) \quad (6.3),$$

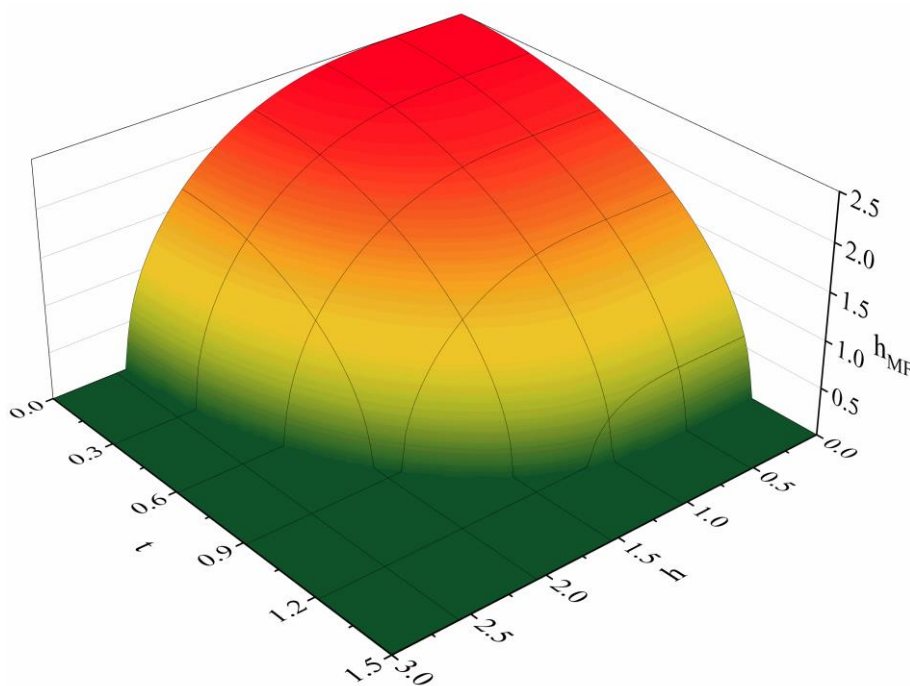
$$\langle \hat{S}_y \rangle = -\frac{h_{\text{MFy}}}{2\sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2}} \text{tgh} \left(\frac{1}{2t} \sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2} \right) \quad (6.4),$$

$$\langle \hat{S}_z \rangle = -\frac{h}{2\sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2}} \text{tgh} \left(\frac{1}{2t} \sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2} \right) \quad (6.5),$$

gdzie wartości h_{MFx} oraz h_{MFy} zdefiniowane analogicznie do h_{MF} (6.2) dla odpowiadających współrzędnych wektora \vec{H}_{MF} . Równania (3.89) oraz (6.3) lub (6.4) implikują następujące niejawne równanie na h_{MF} (3.102)

$$2\sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2} = Z \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2t}\sqrt{h_{\text{MF}}^2 + h^2}\right) \quad (6.6).$$

Powyższy wzór zawiera zależność jedynie od wartości h_{MF} , a co za tym idzie modułu pola molekularnego \vec{H}_{MF} . Jest to związane z symetrią XY rozpatrywanego modelu, w której spiny w stanie uporządkowania magnetycznego, tj. gdy $h_{\text{MF}} \neq 0$, mogą wskazywać dowolny kierunek w dwuwarstwowej płaszczyźnie (xy). Równanie (6.6) zostało rozwiązane dla siatki wartości (t , h) i przedstawione na rys. 6.5. Widać na nim, że uporządkowanie wewnątrz warstwy jest destabilizowane poprzez zewnętrzne pole magnetyczne h ustawione prostopadłe do dwuwarstwy. Powoduje to przesunięcie wartości temperatury t , w której występuje spontaniczne uporządkowanie w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem wartości pola magnetycznego.



Rys. 6.5. Wartości pola molekularnego h_{MF} w zależności od pola magnetycznego oraz temperatury. Stan uporządkowania magnetycznego w dwuwarstwie (tj. $h_{\text{MF}} \neq 0$) jest destabilizowany poprzez pole magnetyczne h działające wzdłuż kierunku prostopadłego do dwuwarstwy.

Dla $h = 0$, krytyczna temperatura wynosi około $t_c = 1.25$, co po uwzględnieniu obserwowanej podczas eksperymentu wartości temperatury przejścia $T_c = 33$ K umożliwia oszacowanie całki wymiany pomiędzy spinami w warstwie (6.2), która wyniosła $J = 26.4$ K.

Głównym celem rozważanego modelu jest opis efektu magnetokalorycznego układu. Aby obliczyć izotermiczną zmianę entropii spowodowaną zmianą pola magnetycznego od H_i do H_f wykorzystano termodynamiczną relację Maxwella w postaci całkowej (2.12)

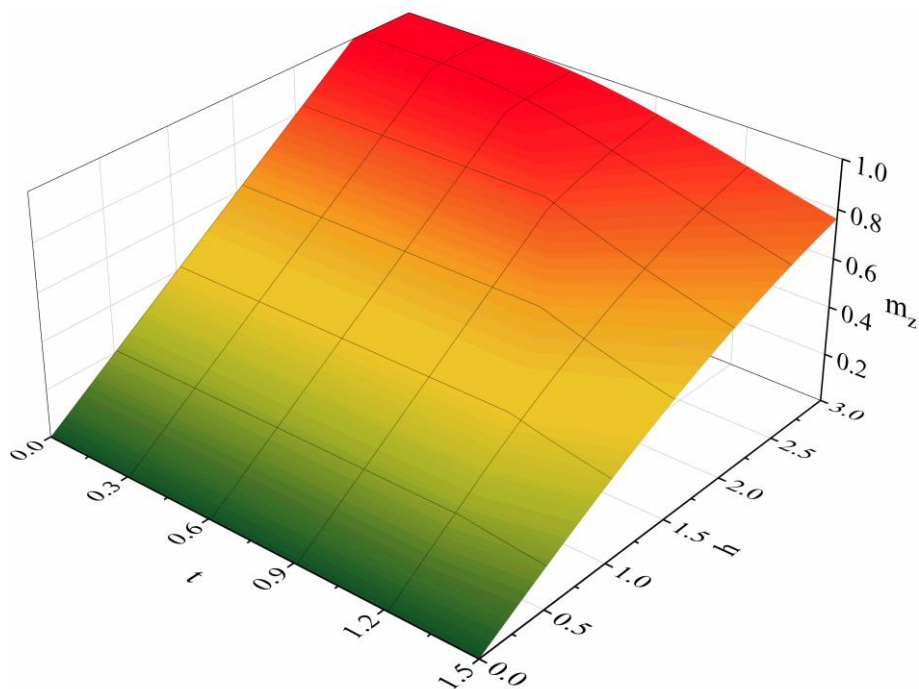
$$\Delta S(\Delta H = H_f - H_i) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M_z}{\partial T} \right)_H dH = \frac{1}{2} R \int_{h_i}^{h_f} \left(\frac{\partial m_z}{\partial t} \right)_h dh \quad (6.7),$$

gdzie bezwymiarowa składowa z magnetyzacji zdefiniowana jest poprzez poniższe równanie (3.103)

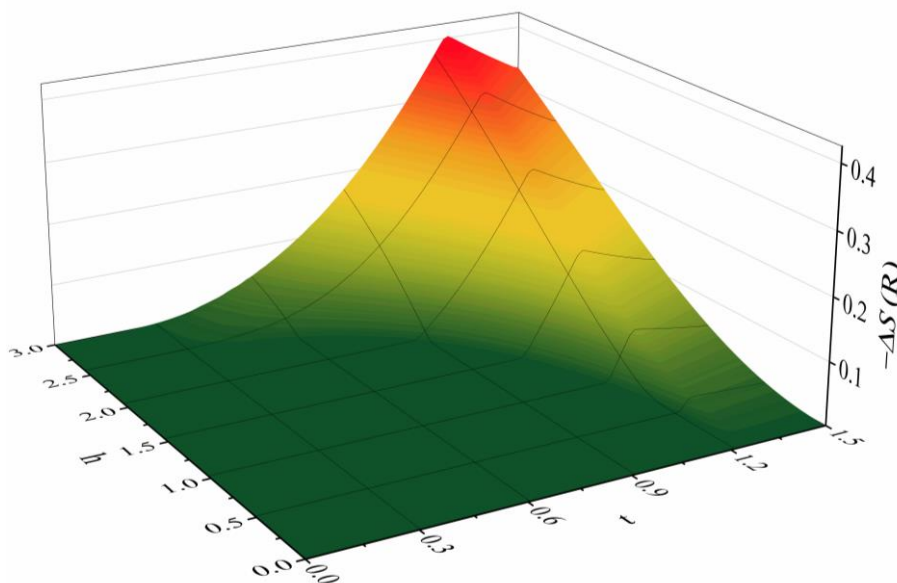
$$m_z = \frac{M_z}{1/2 N_A g \mu_B} = \frac{h}{\sqrt{h_{MF}^2 + h^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2t} \sqrt{h_{MF}^2 + h^2} \right) \quad (6.8).$$

Wzór ten wynika z wykorzystania zależności $M_z = -N_A g \mu_B \langle \hat{S}_z \rangle$ (3.38) oraz wcześniej określonej średniej termodynamicznej operatora spinu $\langle \hat{S}_z \rangle$ (6.5). Wartość $1/2 N_A g \mu_B$ w mianowniku to molowe namagnesowanie nasycenia dla spinu 1/2, więc m_z można interpretować jako znormalizowaną magnetyzację w kierunku z . Rys. 6.6 przedstawia wartości m_z obliczone dla gęstej siatki zmiennych (t, h) , które następnie zostały wykorzystane w zdyskretyzowanej wersji równania (6.7), gdzie zmianę pola magnetycznego określono od $h_i = 0$ do $h_f = h$. Uzyskane wartości magnetyzacji ukazują liniowy wzrost m_z w funkcji pola magnetycznego h w niskich temperaturach t co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi (rys. 6.2). Dodatkowo wartość m_z jest stała dla ustalonego pola magnetycznego w szerokim zakresie temperatur, w szczególności dla niskich pól magnetycznych i niskich temperatur.

Na rysunku 6.7. pokazano uzyskane wartości zmiany entropii $-\Delta S$ w zależności od temperatury oraz zmiany pola magnetycznego. Warto zwrócić uwagę, że przedstawiona na rysunkach pola molekularnego (rys. 6.5) oraz zmian entropii (rys. 6.7) perspektywa jest odwrócona, tj. punkt $(0, 0)$ znajduje się po przeciwległych stronach płaszczyzny (h, t) . Maksymalną wartość $-\Delta S$ otrzymano dla temperatury bliskiej temperatury przejścia $t_C = 1.25$, natomiast w obszarze występowania spontanicznego uporządkowania wewnątrz warstwy ($h_{MF} \neq 0$) zmiana entropii jest równa zero.



Rys. 6.6. Wartości znormalizowanej magnetyzacji w kierunku z w zależności od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego oraz temperatury określone na podstawie przybliżenia pola molekularnego.



Rys. 6.7. Izotermiczna zmiana entropii odpowiadająca zmianie pola magnetycznego od $h_i = 0$ do $h_f = h$ z polem przyłożonym w kierunku prostopadłym do dwuwarstwy otrzymana na podstawie przybliżenia pola molekularnego. Ciemnozielony region odpowiada przestrzeni fazowej, w której istnieje spontaniczne uporządkowanie magnetyczne wewnątrz warstwy ($h_{MF} \neq 0$), a zmiana entropii jest równa zero.

W szczególności oznacza to, że nie otrzymano odwrotnego efektu magnetokalorycznego poniżej temperatury przejścia do stanu uporządkowanego jak to zaobserwowano podczas eksperymentu. Przybliżenie pola molekularnego okazało się w tej kwestii bezowocne, przypuszczalnie z powodu całkowitego zaniedbania korelacji kwantowych w układzie spinowym przez tą metodę. Z tego powodu zdecydowano się zastosować bardziej rozbudowaną metodę znaną jako wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par (CVMPA), która do pewnego stopnia uwzględnia wspomniane korelacje pomiędzy spinami.

6.2.2. Wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par (CVMPA)

Głównym celem w wariacyjnej metodzie klastrów w przybliżeniu par (CVMPA) jest wyrażenie energii swobodnej Gibbsa za pomocą pewnego parametru wariacyjnego, a następnie jej minimalizacja względem tego parametru. Umożliwia to określenie kolejnych własności badanego układu w stanie równowagi termodynamicznej. Energia swobodna Gibbsa dana jest równaniem (3.104)

$$G = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - ST \quad (6.9),$$

gdzie $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ jest średnią termodynamiczną hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}$ (entalpia magnetyczna), a S entropią układu. Uśrednienie skonstruowanego wcześniej hamiltonianu (3.87) dla dwuwarstwy (tego samego co dla metody MFA) daje

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = -\frac{NZJ}{2} \langle \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} \rangle + Ng\mu_B H \langle \hat{S}_{zi} \rangle \quad (3.105),$$

gdzie N to całkowita liczba spinów, tj. pozycji w sieci. Entalpia magnetyczna uwzględnia więc średnią dla funkcji korelacji par (pierwszy składnik w powyższym równaniu) oraz średnią dla pojedynczego spinu (drugi składnik w powyższym równaniu). Obie średnie można obliczyć korzystając z operatorów gęstości odpowiednio dla pojedynczej pozycji $\hat{\rho}_1$ oraz pary $\hat{\rho}_2$ zdefiniowanych w następujący sposób

$$\hat{\rho}_\alpha = e^{\beta(G_\alpha - \hat{\mathcal{H}}_\alpha)}, \quad \alpha = 1, 2 \quad (3.106),$$

gdzie w przybliżeniu pola molekularnego

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_1 &= g\mu_B(\Lambda_x\hat{S}_{xi} + \Lambda_y\hat{S}_{yi} + H\hat{S}_{zi}) \\ \hat{\mathcal{H}}_2 &= -J(\hat{S}_{xi}\hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi}\hat{S}_{yj}) + g\mu_B[\Lambda'_x(\hat{S}_{xi} + \hat{S}_{xj}) + \Lambda'_y(\hat{S}_{yi} + \hat{S}_{yj}) + H(\hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj})]\end{aligned}\quad (3.107).$$

Symbole Λ_a oraz Λ'_a ($a = x, y$) oznaczają współczynniki pola molekularnego działającego odpowiednio na pojedynczy spin oraz parę spinów. Dzięki symetrii XY (rotacyjnej symetrii wokół osi z) badanego układu można bez utraty ogólności założyć, że $\Lambda_y = \Lambda'_y = 0$, tj. rozpatrzyć przypadek, w którym kierunek spontanicznego uporządkowania spinów jest w kierunku osi x co też uczyniono w dalszych rozważaniach problemu. Pomocne jest również zdefiniowanie bezwymiarowych parametrów λ_x oraz λ'_x będących odpowiednikami współczynników Λ_x oraz Λ'_x w następujący sposób (3.108)

$$\begin{aligned}\lambda_x &\equiv \frac{g\mu_B\Lambda_x}{J} = Z\eta \\ \lambda'_x &\equiv \frac{g\mu_B\Lambda'_x}{J} = (Z - 1)\eta\end{aligned}\quad (6.10),$$

gdzie η jest bezwymiarowym parametrem, który można interpretować jako pole molekularne pochodzące od pojedynczego najbliższego sąsiada. Funkcje energii swobodnej Gibbsa G_1 dla pojedynczego spinu oraz G_2 dla pary są określone poprzez warunek normalizacji $\text{Tr}[\hat{\rho}_\alpha] = 1$ ($\alpha = 1, 2$), dając

$$G_\alpha = -\frac{1}{\beta} \ln\{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_\alpha}]\} \quad (3.113).$$

Funkcja G_1 może być określona analitycznie poprzez diagonalizację hamiltonianu $\hat{\mathcal{H}}_1$ o wymiarach 2×2 w reprezentacji macierzowej (3.114) i jest równa

$$G_1 = -\frac{1}{\beta} \ln\left\{2 \cosh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B \sqrt{\Lambda_x^2 + H^2}\right)\right\} \quad (6.11).$$

Z kolei funkcja G_2 wymaga obliczeń numerycznych, ponieważ hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_2$ o wymiarach 4×4 w reprezentacji macierzowej nie jest możliwy do jawnej diagonalizacji. Macierz ta jest następująca

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -2g\mu_B H & (Z-1)J\eta & (Z-1)J\eta & 0 \\ (Z-1)J\eta & 0 & -J & (Z-1)J\eta \\ (Z-1)J\eta & -J & 0 & (Z-1)J\eta \\ 0 & (Z-1)J\eta & (Z-1)J\eta & 2g\mu_B H \end{bmatrix} \quad (3.131)$$

i należy ją zdiagonalizować dla określonych parametrów g , J , Z oraz H . Wyznaczone w ten sposób wartości własne można wykorzystać do obliczenia funkcji G_2 (6.11) korzystając z zależności (3.12), tj. $\text{Tr}[e^{\hat{\mathcal{H}}_2}] = \sum_{i=1}^N e^{a_i}$, gdzie a_i to wartości własne macierzy $\hat{\mathcal{H}}_2$.

Dodatkowym założeniem jest, że magnetyzacja odpowiadająca średniej termodynamicznej $\langle \hat{S}_{ai} \rangle$ pojedynczego spinu jest równa połowie magnetyzacji odpowiadającej wartości $\langle \hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj} \rangle$ dla pary spinów dla $a = x, y, z$ (3.126), tj.

$$\frac{1}{2} \langle \hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj} \rangle = \langle \hat{S}_{ai} \rangle, \quad a = x, y, z \quad (3.126).$$

Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w rozdziale 3.3 ostateczny wzór wyrażający energię swobodną Gibbsa na jeden spin jest następujący (3.128)

$$\frac{G}{N} = \frac{Z}{2} G_2 - G_1(Z-1) \quad (3.128).$$

Jest to funkcja trzech bezwymiarowych zmiennych $G = G(t, h, \eta)$. Poszukiwany stan stabilnej równowagi termodynamicznej w danej temperaturze i polu magnetycznym można znaleźć poprzez minimalizację funkcji $G(t, h, \eta)$ względem parametru η . Warunek konieczny istnienia ekstremum funkcji $G(t, h, \eta)$ określa pierwsza pochodna

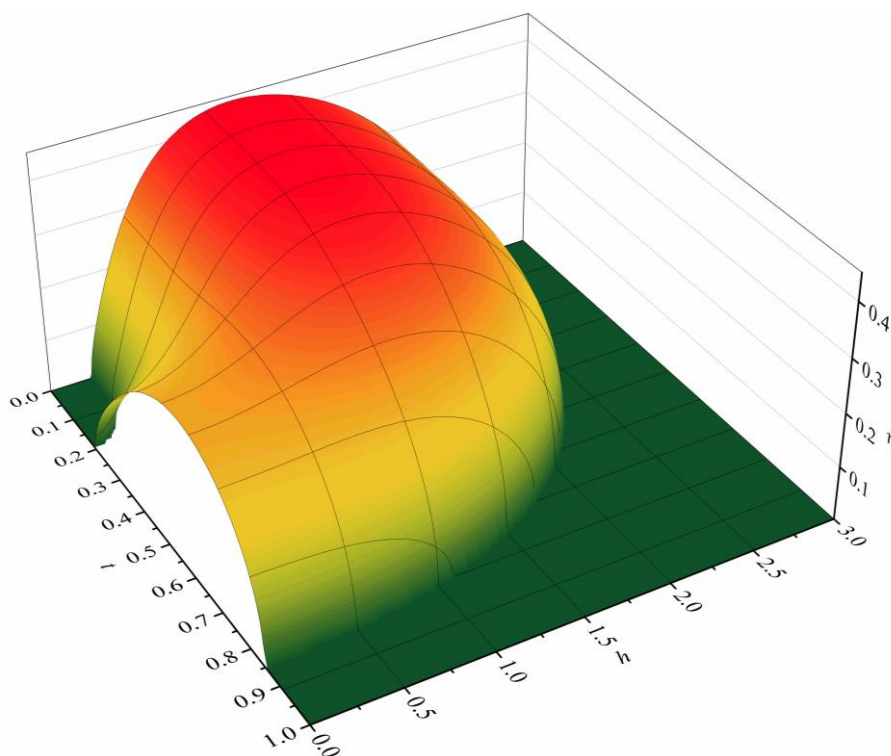
$$\frac{\partial G(t, h, \eta)}{\partial \eta} = 0 \quad (6.12),$$

a warunek wystarczający na istnienie minimum funkcji druga pochodna

$$\frac{\partial^2 G(t, h, \eta)}{\partial \eta^2} > 0 \quad (6.13).$$

Minimalizacja energii pozwala na wyznaczenie parametru η , dla którego układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Równanie dane przez warunek (6.12) zostało rozwiązane numerycznie dla siatki wartości (t, h) z uwzględnieniem warunku (6.13), a wynik przedstawiono na rys. 6.8. Zauważono, że podobnie jak w przypadku MFA, zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone wzdłuż kierunku z destabilizuje stan spontanicznego uporządkowania

w warstwie (uporządkowanie to występuje, gdy $\eta \neq 0$). Objawia się to poprzez zmniejszenie temperatury, dla której pojawia się uporządkowanie wraz ze wzrostem pola magnetycznego.



Rys. 6.8. Zależność wariacyjnego parametru η od temperatury oraz pola magnetycznego.

Dodatkowym obszarem pojawiającym się w CVMPA, a nieobecnym w MFA jest niewielki dodatkowy obszar, w niskich temperaturach oraz polach magnetycznych, w którym parametr η zanika. Sugeruje to możliwość wystąpienia krytycznego przejścia kwantowego w tym zakresie pól magnetycznych i temperatur. Dla $h = 0$, temperatura krytyczna wynosi $t_C = 0.849$ i jest znacznie niższa niż analogiczny wynik otrzymany wcześniej dla MFA. Korzystając z obserwowanej w eksperymencie temperatury przejścia $T_C = 33$ K całka wymiany pomiędzy spinami w dwuwarstwie uzyskuje zwiększoną wartość $J = 38.9$ K.

W pracy [123] na podstawie analizy temperatury przejścia typu Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) zachodzącego w **WCu-t** stwierdzono, że wartość całki wymiany J znajduje się w zakresie 61.8 – 84.2 K. W tej samej pracy zastosowano inną metodę oszacowania J polegającą na uwzględnieniu słabego antyferromagnetycznego oddziaływania pomiędzy dwuwarstwami określonego przez parametr J' oraz temperatury przejścia do stanu uporządkowanego T_C . Autorzy wykorzystali poniższy wzór

$$\frac{k_B T_C}{J} = \frac{4}{\ln(J/J')} \quad (6.14),$$

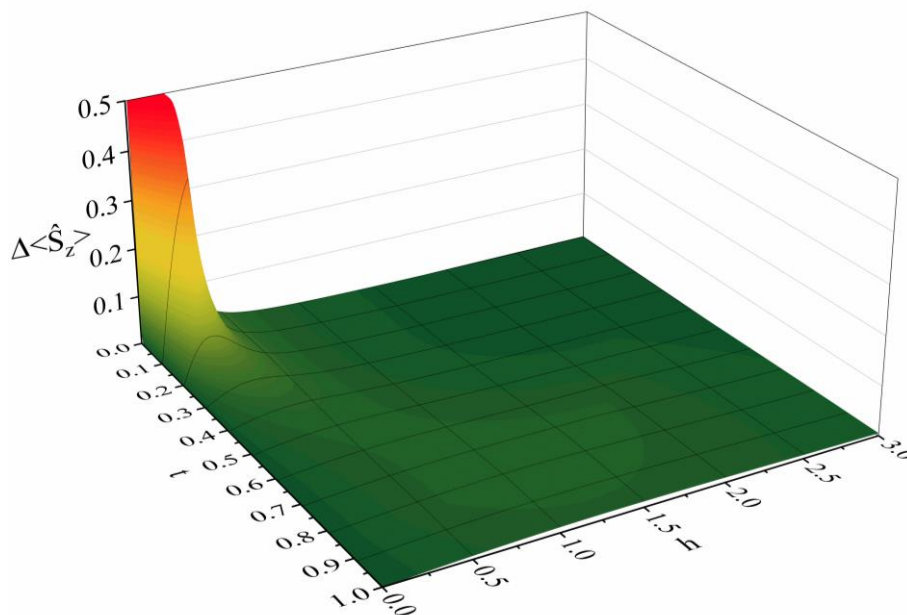
otrzymując $J = 77.5$ K oraz $J' = -7.5$ mK. Z kolei obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT) przeprowadzone dla WCu-t [124] dla pojedynczej dwuwarstwy pozwoliły określić dwie całki wymiany wewnątrz dwuwarstwy: $J_{\text{eq}} = 8.5$ meV = 98.6 K pomiędzy jonami w pojedynczej warstwie oraz $J_{\text{ax}} = 0.4$ meV = 4.6 K pomiędzy jonami z dwóch warstw tworzących dwuwarstwę. Odpowiednio uśredniając jest to wartość $J = 6.88$ meV = 79.8 K.

Rozbieżność pomiędzy wartościami literaturowymi a wynikiem otrzymanym z modelu CVMPA wynika prawdopodobnie z faktu, że rozważany model zakłada idealną anizotropię wymiany XY, a w hamiltonianie nie jest uwzględnione sprzężenie składowych z spinów. W rzeczywistym układzie zaniedbana składowa z sprzężenia wymiennego może nie tylko nie zanikać, ale nawet być porównywalna do składowych x oraz y [124]. W takiej sytuacji istnienie oddziaływania wymiennego spinów w kierunku z byłoby czynnikiem destabilizującym uporządkowanie w płaszczyźnie (xy) co wymagałoby większej wartości J by zapoczątkować przejście do fazy uporządkowania magnetycznego w eksperymentalnie obserwowanej temperaturze krytycznej.

Podczas obliczania wariacyjnego parametru η sprawdzano poprawność narzuconego warunku $\frac{1}{2}\langle\hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj}\rangle = \langle\hat{S}_{ai}\rangle$ (3.126) na średnie termodynamiczne operatorów spinów wykorzystując poniższe wzory (3.127)

$$\begin{aligned} \langle\hat{S}_{ai}\rangle &= \text{Tr}[\hat{S}_{ai}\hat{\rho}_1] \\ \langle\hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj}\rangle &= \text{Tr}[(\hat{S}_{ai} + \hat{S}_{aj})\hat{\rho}_2], \quad a = x, y, z \end{aligned} \quad (3.127).$$

Dla $a = y$ warunek ten jest trywialnie spełniony, ponieważ zakładano bez utraty ogólności problemu, że magnetyzacja w tym kierunku jest równa zero ($\Lambda_y = \Lambda'_y = 0$), a dla $a = x$ sprawdzany warunek był spełniony dla całej siatki analizowanych punktów (t, h) z nieistotnymi błędami numerycznymi. Natomiast w przypadku $a = z$ obliczenia numeryczne ukazały znaczącą różnicę zlokalizowaną w małym obszarze fazowym w niskich temperaturach i polach magnetycznych, dla którego parametr wariacyjny η (rys. 6.8) wynosił zero. Różnicę $\Delta\langle\hat{S}_z\rangle \equiv \frac{1}{2}\langle\hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj}\rangle - \langle\hat{S}_{zi}\rangle$ przedstawiono na rys. 6.9. Brak spełnienia powyższego warunku oznacza, że rozważany schemat obliczeń w metodzie CVMPA załamuje się w obszarze niskich temperatur i pól magnetycznych, więc otrzymane w tym rejonie wyniki powinny być traktowane ostrożnie. Z tego powodu faza magnetyczna, która stabilizuje się w układzie WCu-t w rozważanym obszarze niskich temperatur i pól magnetycznych wymaga dokładniejszego teoretycznego podejścia. W szczególności powinno ono uwzględnić jednocześnie $\langle\hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj}\rangle = 0$ oraz $\langle\hat{S}_{zi}\rangle \neq 0$ znalezione w opisywanym przybliżeniu CVMPA.

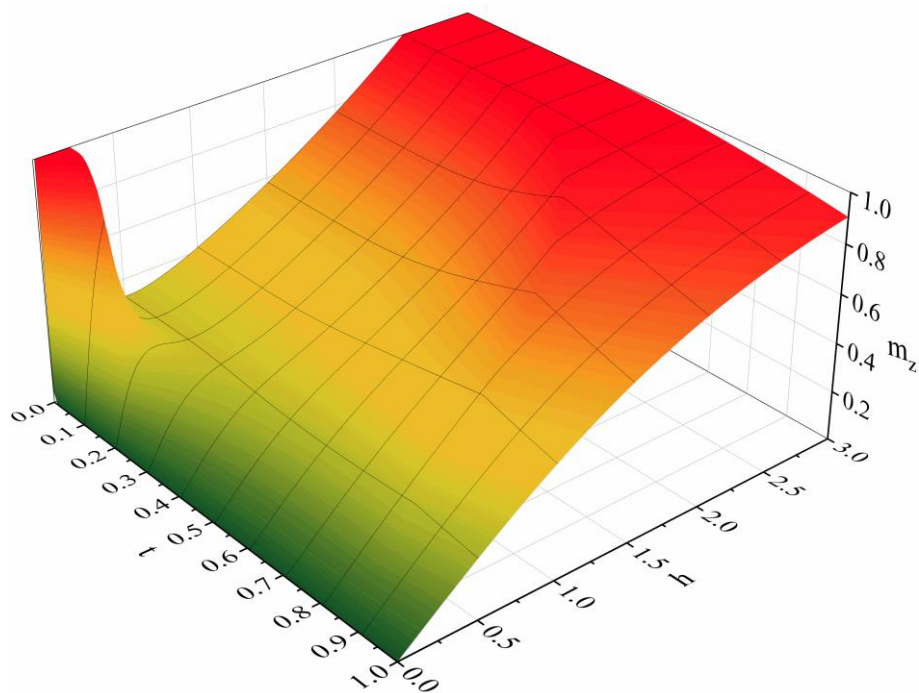


Rys. 6.9. Zależność różnicy $\Delta\langle\hat{S}_z\rangle \equiv \frac{1}{2}\langle\hat{S}_{zi} + \hat{S}_{zj}\rangle - \langle\hat{S}_{zi}\rangle$ od temperatury oraz pola magnetycznego. W obszarze, gdzie $\Delta\langle\hat{S}_z\rangle \neq 0$ przybliżenie CVMPA załamuje się, więc do jego opisu potrzebne są dokładniejsze metody teoretyczne. Zbiega się on z obszarem temperatur i pól magnetycznych, w którym pole molekularne dane przez parametr η zeruje się.

Znormalizowana magnetyzacja w kierunku z została policzona wykorzystując wynik uzyskany dla przybliżenia pola molekularnego (6.8) zastępując pole molekularne h_{MF} polem molekularnym wyrażonym przez $Z\eta$. Jest ona równa

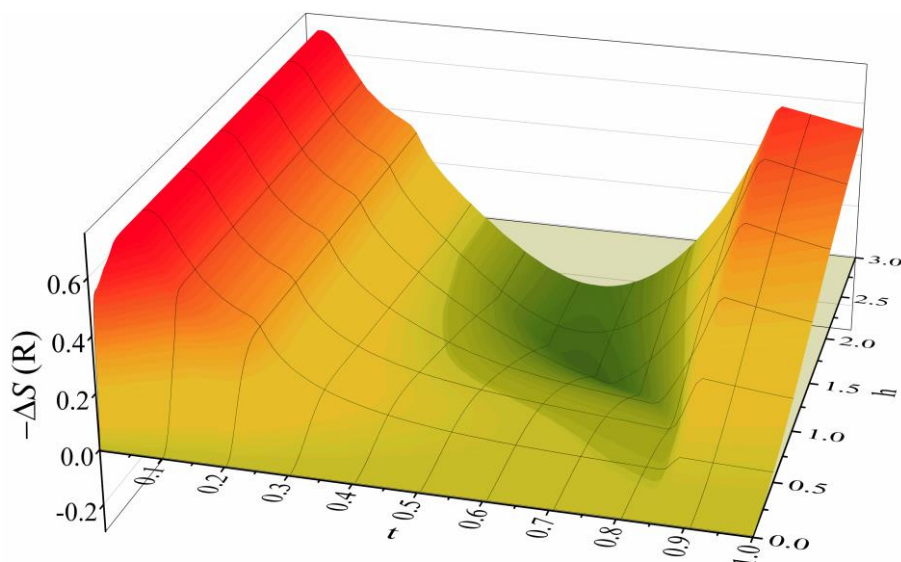
$$m_z = \frac{h}{\sqrt{(Z\eta)^2 + h^2}} \operatorname{tgh}\left(\frac{1}{2t} \sqrt{(Z\eta)^2 + h^2}\right) \quad (6.15)$$

i przedstawiono ją na rys. 6.10. W niskich temperaturach i polach magnetycznych m_z osiąga wysokie wartości związane z zerowaniem się parametru η , ale jak to przedyskutowano wcześniej, jest to obszar, w którym jeden z warunków metody CVMPA nie jest spełniony. W pozostałym zakresie temperatur i pól magnetycznych wartości m_z otrzymane metodą CVMPA są podobne do tych otrzymanych dzięki MFA, z tą różnicą, że w przypadku CVMPA wzrost wartości m_z w ustalonej temperaturze w funkcji pola magnetycznego jest nieliniowy.



Rys. 6.10. Wartości znormalizowanej magnetyzacji w kierunku z w zależności od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego oraz temperatury określone na podstawie metody CVMPA.

Analogicznie jak dla MFA skorzystano z termodynamicznej relacji Maxwella (6.7) aby obliczyć izotermiczną zmianę entropii przy zmianie pola magnetycznego od $h_i = 0$ do $h_f = h$. Wynik przedstawiono na rys. 6.11.

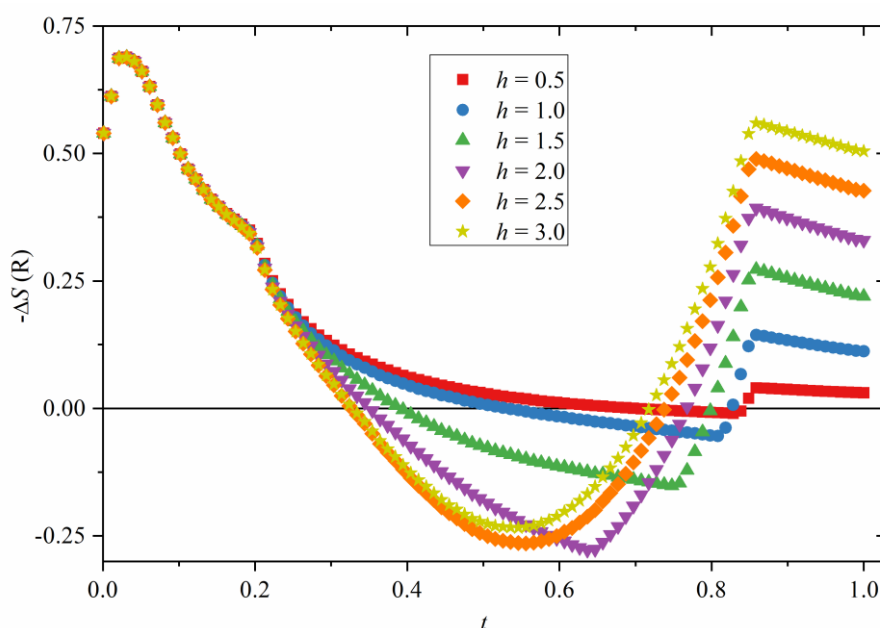


Rys. 6.11. Izotermiczna zmiana entropii odpowiadająca zmianie pola magnetycznego od $h_i = 0$ do $h_f = h$ z polem przyłożonym w kierunku prostopadłym do dwuwarstwy otrzymana dzięki wykorzystaniu podejścia CVMPA. Przezroczysta płaszczyzna (t, h) odpowiada wartościom $\Delta S = 0$ i pozwala wyróżnić obszar, w którym obserwowany jest odwrotny efekt magnetokaloryczny.

W porównaniu do poprzedniego wyniku otrzymanego dla MFA (rys. 6.7) można zaobserwować drastyczne zmiany obliczonego sygnału. Po pierwsze, nie istnieje obszar fazowy, dla którego izotermiczna zmiana entropii jest równa zero. Po drugie, zaobserwowano dwa maksima zmiany entropii $-\Delta S$ dla temperatury bliskiej temperaturze przejścia $t_C = 0.849$ oraz dla $t \approx 0.03$. Pierwsze z nich otrzymano również w MFA, w przeciwieństwie do drugiego maksimum. Jego wartość odpowiada temperaturze około $T \approx 1.2$ K i jest poniżej zakresu temperatur mierzonych w eksperymencie.

Co najważniejsze, dla pewnych wartości temperatur pomiędzy $t = 0.03$ a $t_C = 0.849$ pojawia się odwrotny efekt magnetokaloryczny. Obszar, w którym występuje to zjawisko zaznaczono na rys. 6.11 za pomocą przezroczystej płaszczyzny (t, h) ustawionej w $\Delta S = 0$. Pamiętając, że w MFA całkowicie pominięto korelacje pomiędzy spinami, a w podejściu CVMPA uwzględniono przynajmniej korelację par spin-spin, można wnioskować, że spinowe fluktuacje kwantowe odgrywają kluczową rolę dla efektu magnetokalorycznego w obszarze przestrzeni fazowej, w której istnieje stan uporządkowania magnetycznego.

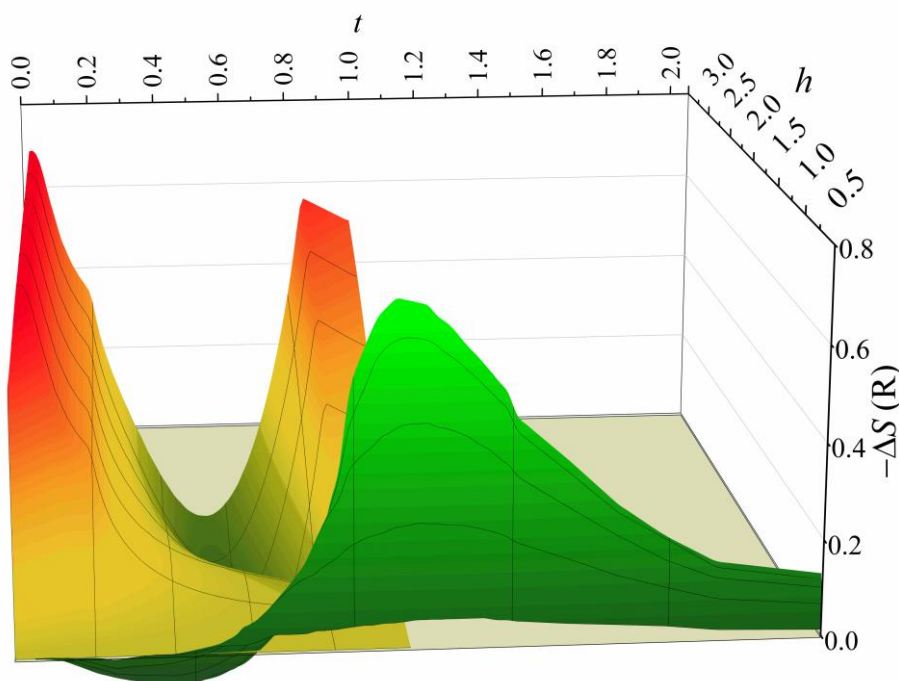
Na rys. 6.12 przedstawiono przekrój otrzymanych wartości $-\Delta S$ dla wybranych pól magnetycznych w całym zakresie rozpatrywanych temperatur. Z rys. 6.11 i 6.12 wynika, że gdy wzrasta pole magnetyczne, depresja $-\Delta S$ związana z odwrotnym efektem magnetokalorycznym najpierw się pogłębia osiągając minimalną wartość dla $h_{\max} \approx 2$, a następnie ulega spłyceniu dla wyższych pól magnetycznych.



Rys. 6.12. Temperaturowa zależność izotermicznej zmiany entropii odpowiadającej zmianie pola magnetycznego od $h_i = 0$ do $h_f = h$ dla wybranych pól magnetycznych h .

Warto w tym momencie zaznaczyć, że bezwymiarowe pole $h_{\max} \approx 2$ odpowiada polu magnetycznemu $H_{\max} \approx 580$ kOe co jest daleko poza standardowymi możliwościami eksperymentalnymi.

Rys. 6.13. przedstawia porównanie danych eksperymentalnych dla **WCu-t** oraz obliczonych wartości izotermicznej zmiany entropii odpowiadającej zmianie pola od zera do h w kierunku prostopadłym do dwuwarstwy (oś trudna) wykorzystując zredukowane zmienne t oraz h (6.2). Dodatkowo, wartości dla danych eksperymentalnych na wykresie zostały pięciokrotnie powiększone. Należy zwrócić uwagę, że badany w eksperymencie zakres pól magnetycznych ($\Delta H = 0 - 70$ kOe) obejmuje jedynie bardzo wąski przedział zredukowanego pola magnetycznego, $h = 0 - 0.24$, przez co dane eksperymentalne na rys. 6.13 są wizualnie jedynie płaską powierzchnią leżącą w płaszczyźnie $(t, -\Delta S)$. Jest oczywiste, że zgodność pomiędzy oboma zestawami danych jest jedynie jakościowa.



Rys. 6.13. Zależność izotermicznej zmiany entropii odpowiadającej zmianie pola magnetycznego od $h_i = 0$ do $h_f = h$ w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego dla wyniku otrzymanego dzięki metodzie CVMPA (kolorowa powierzchnia) oraz z eksperymentu (zielona powierzchnia). Wartości dla eksperymentalnego wyniku zostały pięciokrotnie zwiększone, żeby móc porównać je z wartościami z przybliżenia CVMPA. Zakres mierzonych pól magnetycznych w eksperymencie odpowiadał $h = 0 - 0.24$ przez co zielona powierzchnia dla zakresu pól na rysunku jest wizualnie jedynie płaską powierzchnią leżącą w płaszczyźnie $(t, -\Delta S)$.

W obu przypadkach istnieje maksimum wartości $-\Delta S$ w okolicy temperatury przejścia oraz ujemna depresja poniżej temperatury przejścia. Natomiast dla obliczonych wartości zarówno maksimum jak i depresja pojawiają się dla znacznie większych wartości zmiany zredukowanego pola magnetycznego h . Należy podkreślić, że głównym celem niniejszych teoretycznych rozważań nie było wierne odwzorowanie właściwości magnetycznych **WCu-t**, tylko zademonstrowanie, że anizotropowe oddziaływanie pomiędzy spinami preferujące ustawienie spinów wewnątrz warstwy (udowodnione eksperymentalnie dla badanego związku) prowadzi do występowania odwrotnego efektu magnetokalorycznego.

Rozdział 7

Podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono teoretyczne zagadnienia związane z fizyką magnetyków molekularnych o różnej wymiarowości oraz ich praktyczne zastosowanie w trzech rodzajach związków molekularnych opartych na metalach d-elektronowych. Praca ma w dużej mierze charakter teoretyczny i skupia się na szczegółowym wprowadzeniu niezbędnych wiadomości dotyczących wykorzystywanych metod w rozdziale 3. Umożliwia to zastosowanie wszystkich opisanych podejść również dla innych układów niż zawarte w niniejszej pracy, pod warunkiem, że spełniają odpowiednie założenia zdefiniowane dla każdej z metod.

Do opisu jednowymiarowego łańcucha FeCu_2 w rozdziale 4. wykorzystano cztery modele. Na początku zastosowano metodę ścisłych obliczeń kwantowych dla fragmentu łańcucha, który zamodelowano za pomocą układów składających się z trzech, a następnie sześciu jonów magnetycznych. Metoda ta przewidywała, że pomiędzy jonami Cu(II) istnieje silne antyferromagnetyczne oddziaływanie, ale nie udało się w zadowalający sposób opisać otrzymanej w eksperymencie krzywej podatności magnetycznej w funkcji temperatury.

Kolejnym krokiem było wykorzystanie przybliżenia pola molekularnego (MFA), które zastępuje zewnętrzne pole magnetyczne oraz oddziaływanie wymiany pomiędzy jonami magnetycznymi efektywnym polem molekularnym działającym na każdy jon. Podejście to pozwoliło dobrze opisać zależność eksperymentalną podatności magnetycznej, ale tylko w wysokich temperaturach, co ma najprawdopodobniej związek z zaniedbaniem fluktuacji termicznych spinów oraz niewystarczającym uwzględnieniem korelacji kwantowych.

Najlepsze odwzorowanie właściwości magnetycznych FeCu_2 otrzymano dzięki kwantowo-klasycznemu modelowi jednowymiarowego łańcucha, w którym jon Fe(III) potraktowano jako klasyczny wektor, a parę jonów Cu(II) jako podukład kwantowy. W wyniku teoretycznej analizy wyników eksperymentalnych stwierdzono, że jony Cu(II) oddziałują ze sobą oraz sąsiadującymi jonami Fe(III) antyferromagnetycznie z całkami wymiany odpowiednio -393 K oraz -5.4 K. Konsekwentnie powoduje to powstanie słabej frustracji

magnetycznej układu. Charakter oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami **FeCu₂** jest również antyferromagnetyczny, ale są one znacząco słabsze niż sprzężenia magnetyczne wewnątrz łańcuchów. W układzie zaobserwowano również niezależny od temperatury paramagnetyzm (TIP) pochodzący od jonów Co(III) o zerowym spinie, które znajdują się w klastrach wchodzących w skład struktury **FuCu₂**.

Kolejnym rozważanym problemem, będącym przedmiotem rozdziału 5., był opis efektu fotomagnetycznego obserwowanego w trzech związkach molekularnych **R-CuMo**, **S-CuMo**, oraz **rac-CuMo**. Pierwsze dwa związki są enancjomerami składającymi się z dwóch rodzajów jednowymiarowych łańcuchów, natomiast **rac-CuMo** jest związkiem racemicznym o dwuwymiarowej strukturze plastrów miodu oraz pojedynczym jonie Cu(II) znajdującym się w klastrze poza warstwą. Po naświetleniu próbek **R-CuMo**, **S-CuMo**, oraz **rac-CuMo** światłem z zakresu fioletu następowało wzbudzenie niskospinowego stanu jonu Mo(IV) o zerowym spinie do stanu wysokospinowego $S_{Mo} = 1$, co obserwuje się eksperymentalnie w zmianie wartości sygnału magnetycznego. Do ilościowego opisu wpływu naświetlania na właściwości magnetyczne wszystkich badanych związków wykorzystano trzy modele.

W modelu 0 rozpatrywano układ w stanie niewzbudzonym za pomocą metody MFA. W tym przypadku obserwowany sygnał magnetyczny pochodzi od oddziałujących ze sobą jonów Cu(II). Stwierdzono, że w przypadku **R-CuMo** i **S-CuMo** oddziaływanie to ma charakter ferromagnetyczny, a dla **rac-CuMo** antyferromagnetyczny, natomiast we wszystkich związkach całki wymiany J_{CuCu} pomiędzy jonami Cu(II) są względnie niskie, $|J_{CuCu}| < 1$ K. Wzory analityczne oraz czynnik żyromagnetyczny dla Cu(II) otrzymane z modelu 0 wykorzystano podczas symulacji efektu fotomagnetycznego.

W modelu 1 założono, że podczas naświetlania tylko niewielka część jonów Mo(IV) zostaje wzbudzona do stanu wysokospinowego. W ten sposób utworzone zostają odizolowane jednostki jonów Mo(IV) i Cu(II) zawierające od dwóch do pięciu jonów na jednostkę w zależności od analizowanego związku. Pozwoliło to na zastosowanie metody ścisłych obliczeń kwantowych do określenia właściwości magnetycznych poszczególnych jednostek.

W modelu 2 zakładana efektywność naświetlania wynosiła 100 %, tj. wszystkie jony Mo(IV) znalazły się w stanie wysokospinowym. W tym przypadku ponownie wykorzystano podejście MFA, analogicznie jak w modelu 0. W obu modelach, 1 i 2, zaniedbano oddziaływanie pomiędzy jonami Cu(II) i uwzględniono jedynie sprzężenie pomiędzy jonami Cu(II) oraz Mo(IV).

Symulację efektu fotomagnetycznego przeprowadzono dopasowując wyniki teoretycznej analizy do danych eksperymentalnych podatności magnetycznej w funkcji

temperatury oraz izotermicznej magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. Otrzymana początkowa frakcja wzbudzonych w wyniku naświetlania jonów Mo(IV) była względnie niewielka i wynosiła od 7 % do 17 % dla wszystkich badanych związków niezależnie od stosowanego modelu. Z tego względu uzasadnione jest wykorzystanie modelu 1, który opiera się na założeniu niskiej efektywności naświetlania, i który lepiej odwzorowywał krzywe eksperymentalne (dla zachowania zwięzłości, dalsza część podsumowania dotyczyć będzie jedynie modelu 1).

Całki wymiany oddziaływania pomiędzy jonami Cu(II) i Mo(IV) ujawniły względnie słabe antyferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy tymi jonami i znajdowały się w zakresie od -1.4 K do -1.9 K. Dla każdego badanego związku otrzymano zwiększone wartości czynnika żyromagnetycznego dla jonu Mo(IV), który wyniósł od 4.8 do 5.8 wskazując na istnienie istotnej anizotropii magnetycznej jonu Mo(IV) w stanie wzbudzonym. Średni czas życia stanu metastabilnego w granicy wysokich temperatur był najdłuższy dla **R-MoCu** (71 min), następnie dla **rac-MoCu** (27 min), a najkrótszy dla **S-MoCu** (9 min). Z kolei wyznaczona bariera energetyczna wynosiła 356 K dla **S-MoCu**, 142 K dla **R-MoCu** oraz 75 K dla **rac-MoCu**. Wątpliwości związane z różnicą pomiędzy wartościami barier energetycznych enancjomerów **S-MoCu** oraz **R-MoCu** zostały wyjaśnione pokazując, że ich czasy relaksacji są zgodne w granicach błędu w szerokim zakresie temperatur od około 50 K do 200 K.

Ostatnim poruszonym tematem, w rozdziale 6., był efekt magnetokaloryczny w quasi-dwuwymiarowym magnetyku molekularnym **WCu-t**, którego strukturę tworzą dwuwarstwy spinów $S = 1/2$ pochodzących od jonów Cu(II) oraz W(V). Związek ten był wcześniej badany w formie monokryształu pod kątem rotacyjnego efektu magnetokalorycznego (RMCE), gdzie w kierunku trudnym (wzdłuż osi krystalograficznej b) zaobserwowano odwrotny efekt magnetokaloryczny. Do wyjaśnienia źródła pochodzenia tego efektu wykorzystano dwie metody: MFA oraz jej drugie przybliżenie nazywane wariacyjną metodą klastrów w przybliżeniu par (CVMPA).

Wyjściowym założeniem dla obu podejść było określenie oddziaływania wymiany pomiędzy spinami $S = 1/2$ jako anizotropowe typu XY. Wykorzystując otrzymaną z eksperymentu temperaturę przejścia do stanu uporządkowanego $T_C = 33$ K wyznaczono całą wymiany oddziaływania pomiędzy spinami $S = 1/2$, która wyniosła $J = 26.4$ K oraz $J = 38.9$ K odpowiednio dla MFA oraz CVMPA. Dla porównania, w innych pracach dotyczących **WCu-t** wartości J znalazły się w zakresie 61.8 – 84.2 K. Rozbieżności pomiędzy wartościami literaturowymi a eksperymentalnymi wynikają prawdopodobnie z zaniedbania składowej z sprzężenia wymiennego, która w rzeczywistości może być porównywalna do składowych x i y .

Teoretyczna analiza układu dwuwarstwy spinów $S = 1/2$ za pomocą MFA nie wykazała istnienia odwrotnego efektu magnetokalorycznego. Natomiast efekt ten zaobserwowano wykorzystując CVMPA co wskazuje, że do prawidłowego opisu właściwości magnetokalorycznych kluczowe jest uwzględnienie korelacji pomiędzy spinami. Otrzymany wynik ma charakter jakościowy, głównie ze względu na duże różnice pomiędzy zakresem pól magnetycznych stosowanym w obliczeniach oraz eksperymencie. Założenia metody CVMPA nie zostały spełnione w obszarze fazowym odpowiadającym temperaturom poniżej 2 K, więc prawidłowy opis właściwości magnetycznych w tym obszarze wymagałby dokładniejszego teoretycznego podejścia. Jest to jednocześnie zakres leżący poza zakresem temperatur badanym w eksperymencie w pracach dotyczących **WCu-t**.

Podsumowując, niniejsza rozprawa doktorska szczegółowo przedstawia cztery metody teoretycznej analizy właściwości układów magnetycznych: metoda ścisłych obliczeń kwantowych, przybliżenie pola molekularnego (MFA), wariacyjna metoda klastrów w przybliżeniu par (CVMPA) oraz klasyczno-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha. Wszystkie podejścia zostały z powodzeniem wykorzystane do zbadania i zrozumienia właściwości magnetycznych, fotomagnetycznych oraz magnetokalorycznych trzech rodzajów rzeczywistych związków molekularnych, a ich opis opublikowano w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (*Thomson Scientific Master Journal List*). Autor niniejszej pracy ma nadzieję, że zawarte w rozprawie informacje staną się cennym zbiorem wiedzy o charakterze dydaktycznym oraz aplikacyjnym, który będzie mógł przysłużyć się dalszemu rozwojowi nauki.

Osiągnięcia doktoranta

W tej części pracy zebrano najważniejsze informacje dotyczące ścieżki naukowej oraz osiągnięć doktoranta w celu przedstawienia sylwetki autora niniejszej rozprawy doktorskiej.

Doktorant ukończył studia I i II stopnia na kierunku fizyka techniczna na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w 2018 roku. Z Instytutem Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) związany jest od 2016 roku, gdzie początkowo realizował praktyki pod opieką dr inż. Piotra Koniecznego w Zakładzie Materiałów Magnetycznych i Nanostruktur, który następnie został promotorem prac inżynierskiej i magisterskiej doktoranta. Doktorant od 2018 roku jest uczestnikiem Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich „Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej” (FCB) w Zakładzie Magnetyzmu Molekularnego IFJ PAN, gdzie realizował tematykę niniejszej rozprawy doktorskiej. Od 2018 roku doktorant jest również kierownikiem projektu *Diamantowy Grant* pt. „Właściwości magnetyczne magnetyków molekularnych z defektami indukowanymi poprzez napromieniowywanie niskoenergetycznymi jonami”, a od 2020 roku uczestnikiem projektu *SONATA* pt. „Obrotowy i ciśnieniowy efekt magnetokaloryczny w magnetykach molekularnych” pod kierownictwem dr inż. Piotra Koniecznego. Doktorant jest współautorem poniższych artykułów:

1. P. Konieczny, R. Pełka, D. Czernia, R. Podgajny *Rotating Magnetocaloric Effect in an Anisotropic Two-Dimensional $Cu^{II}[W^V(CN)_8]^{3-}$ Molecular Magnet with Topological Phase Transition: Experiment and Theory*, Inorg. Chem. **56** (2017) 2777 - 2783;
2. P. Konieczny, Ł. Michalski, R. Podgajny, S. Choraży, R. Pełka, D. Czernia, S. Buda, J. Młynarski, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, *Self-Enhancement of Rotating Magnetocaloric Effect in Anisotropic Two-Dimensional (2D) Cyanido-Bridged $Mn^{II}-Nb^{IV}$ Molecular Ferrimagnet*, Inorg. Chem. **56** (2017) 11971 - 980;
3. D. Czernia, R. Pełka, M. Zentková, P. Konieczny, D. Pinkowicz, *Powder Sample Susceptibility for Single Ion Magnets with $S=1, 3/2$ with Rhombic Anisotropy*, Acta Phys. Pol. A, **137** (2020) 948 - 951;

4. T. Korzeniak, S. Sasmal, D. Pinkowicz, W. Nitek, R. Pełka, D. Czernia, O. Stefańczyk, B. Sieklucka, *Chiral Photomagnets Based on Copper(II) complexes of 1,2-Diaminocyclohexane and Octacyanomolybdate(IV) Ions*, Inorg. Chem. **59** (2020) 5872 – 5882;
5. O. Pastukh, P. Konieczny, D. Czernia, M. Laskowska, M. Dulski, Ł. Laskowski, *Aging effect on the magnetic properties of Mn₁₂-stearate single-molecule magnets anchored onto the surface of spherical silica nanoparticles*, Mat. Sci. Eng. B-Solid., **261** (2020) 114670;
6. R. Pełka, P. Konieczny, D. Czernia, *Effective spectroscopic factor of the doublet ground state: a useful tool for comparison with outcome of EPR experiments*, Physica B, **581** (2020) 411960;
7. T. M. Musiał, N. Tereba, R. Podgajny, R. Pełka, D. Czernia, M. Wiśniewski, S. Koter, G. Wrzeszcz, *Sorption and Magnetic Properties of Oxalato-Based Trimetallic Open Framework Stabilized by Charge-Assisted Hydrogen Bonds*, Int. J. Mol. Sci., **23** (2022) 1556;
8. (w recenzji) D. Czernia, P. Konieczny, E. Juszyńska-Gałązka, J. Lekki, A. Berenice Gonzalez Guillen, W. Łasocha, *Effect of proton irradiation on magnetic properties of two-dimensional Ni(II) molecular magnet*;
9. (w recenzji) R. Pełka, M. Fitta, W. Sas, D. Czernia, A. Pacanowska, P. Konieczny, *Magnetic cooling: a molecular perspective*;
10. (w przygotowaniu) D. Czernia, K. Konieczny, D. Pinkowicz, *Effects of plasma irradiation on the three-dimensional cyanide-bridged network based on the Nb(IV) and Mn(II) ions*.

Doktorant przedstawił wyniki prowadzonych badań w formie **wystąpienia ustnego** na następujących konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym oraz seminariach:

1. XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, Rzeszów, Polska, lipiec 2017, *Obrotowy efekt magnetokaloryczny w anizotropowym, dwuwymiarowym (2D) ferrimagnetyku molekularnym*;
2. Seminarium Instytutu Fizyki, Wydział Nauki, Uniwersytet Pavol Jozef Šafárik w Koszycach, Słowacja, październik 2017, *X-ray Magnetic Circular Dichroism spectroscopy (XMCD) of Fe^{II} – Nb^{IV} molecular magnet*;
3. 16. Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków, Wrocław, Polska, listopad 2017, *Magnetyczny Dichroizm Kołowy promieniowania X (XMCD) w magnetyku molekularnym Fe^{II} - Nb^{IV}*;

4. Seminarium Oddziału Materii Skondensowanej (NO3), Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków, Polska, grudzień 2018, *Powolne magnetyczne relaksacje w SMM na bazie Dy*;
5. XVI Katowicko – Krakowskie Seminarium - Fizyka Fazy Skondensowanej, Kraków, Polska, maj 2019, *Klasyczo-kwantowy model jednowymiarowego łańcucha w magnetyku molekularnym Cu(II) – Fe(III)*;
6. LIV Zakopane School of Physics Breaking Frontiers: Submicron Structures in Physics and Biology, Zakopane, Polska, maj 2019, *Slow magnetic relaxations in Dy(III) single molecule magnet induced by an applied static magnetic field*;
7. Seminarium Oddziału Materii Skondensowanej (NO3), Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków, Polska, grudzień 2019, *Klasyczo – kwantowy model łańcucha w magnetyku molekularnym Cu^{II} - Fe^{III}*;
8. XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju, Lublin, Polska, marzec 2021, *Obrotowy efekt magnetokaloryczny w dwuwymiarowym magnetyku molekularnym*;
9. Young Multis – Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researches, Kraków, Polska, lipiec 2021, *Effect of proton irradiation on magnetic properties of two-dimensional Ni(II) molecular magnet*.

Doktorant przedstawił wyniki prowadzonych badań w formie **plakatu naukowego** na następujących konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym:

1. XIV Katowicko – Krakowskie Seminarium - Fizyka Fazy Skondensowanej, Kraków, Polska, kwiecień 2017, *Badania powolnych relaksacji magnetycznych na monokryształach [Mn^{III}F₄TPP][TCNE]*metanol*;
2. Multiscale Phenomena in Molecular Matter Multis 2017, Kraków, Polska, lipiec 2017, *Slow magnetic relaxations in monocrystalline [Mn^{III}F₄TPP][TCNE]*methanol*;
3. XXXVI Dynamical Properties of Solids DyProSo 2017, Kraków, Polska, sierpień 2017, *Magnetic relaxations in trinuclear complex [Tb^{III}(Zn^{II}L)₂]CF₃SO₃ induced by applied static magnetic field*;
4. 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism, Koszyce, Słowacja, czerwiec 2019, *Powder sample susceptibility for single ion magnets with S = 1 and 3/2 and with rhombic anisotropy*;

5. Multiscale phenomena in molecular matter Multis 2019, Kraków, Polska, lipiec 2019, *Zero-field magnetic susceptibility of molecular chain magnet Cu(II) - Fe(III) in the semiclassical model of isotropic chains*;
6. Joint European Magnetic Symposia (JEMS) 2019, Uppsala, Szwecja, sierpień 2019, *Magnetic properties of molecular chain magnet based on Cu(II) and Fe(III): a semiclassical approach*;
7. 7th European Conference on Molecular Magnetism 2019 (ECMM2019), Florencja, Włochy, wrzesień 2019, *Field-induced slow magnetic relaxations in a single molecule magnet based on Dy(III)*;
8. 4th International Conference on Functional Molecular Materials 2019 (FUNMAT2019), Kraków, Polska, listopad 2019, *MFA of magnetic properties of the chiral polymeric photomagnets based on Cu²⁺ and [Mo₂(CN)₈]⁴⁻ ions*;
9. 5th Italian School On Magnetism 2020, Rzym, Włochy, luty 2020, *MFA of magnetic properties of the chiral polymeric photomagnets based on Cu²⁺ and [Mo₂(CN)₈]⁴⁻ ions*;
10. 17th International Conference on Molecule Based Magnets (ICMM 2021), Manchester, Wielka Brytania, czerwiec 2021, *Effect of proton irradiation on magnetic properties of two-dimensional Ni(II) molecular magnet*;
11. The European Conference Physics of Magnetism 2021 (PM'21), Poznań, Polska, czerwiec 2021, *Effect of proton irradiation on magnetic properties of two-dimensional Ni(II) molecular magnet*.

Doktorant uczestniczył w następujących szkołach oraz warsztatach naukowych:

1. Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, Polska, czerwiec 2016, *Letnie warsztaty naukowe fizykochemii ciała stałego „Niskie łąki 2016”*;
2. Instytut Fizyki, Wydział Nauki, Uniwersytet Pavol Jozef Šafárik w Koszycach, Słowacja, listopad 2016, *Electron paramagnetic resonance (EPR)*;
3. European Photon & Neutron Science Campus, Grenoble, Francja, wrzesień 2017, *ILL/ESRF International Student Summer Programme on X-Ray and Neutron Science 2017*;
4. 2021 European School on Magnetism in Cluj-Napoca, Rumunia, wrzesień 2021, *From fundamental properties of matter to magnetic materials and applications*.

Doktorant prowadził następujące działania organizacyjne, dydaktyczne oraz popularyzujące naukę:

1. Pomoc w organizacji konferencji LIV Zakopane School of Physics 2019 i Multiscale Phenomena in Molecular Matter Multis 2019, oraz członek komitetu organizacyjnego konferencji Young Multis – Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researches 2021 i Multiscale Phenomena in Condensed Matter – Multis 2022 organizowanych przez IFJ PAN.
2. Pomoc przy organizacji Małopolskiej Nocy Naukowców na terenie IFJ PAN w Krakowie w latach 2018 - 2021. Prowadzenie programów pt.: „Horror Nauki” w 2020 roku oraz „Horror Nauki 2.0” w 2021 roku.
3. Aktywne członkostwo w Radzie Samorządu Doktorantów IFJ PAN w latach 2018 – 2019 jako członek Rady, 2020 – 2021 jako Zastępca Przewodniczącego Zarządu Rady Samorządu Doktorantów Instytutu, a w 2022 roku jako sekretarz Zarządu Rady Samorządu Doktorantów Instytutu.
4. Aktywne członkostwo w zespole HRS4R (Human Resources Strategy for Researchers) w IFJ PAN w grupie roboczej „Rozwój młodych pracowników naukowych i doktorantów, szkoła doktorska, pakiet startowy, ścieżki kariery” w latach 2020 - 2022.
5. Członek Komisji Doktoranckiej (2020 – 2022), Komisji Stypendialnej (2020 – 2022) oraz Komisji Dyscyplinarnej (2021 – 2022) w IFJ PAN.
6. Prowadzenie zajęć w ramach pracowni fizycznej dla studentów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej (2018 – 2022).
7. Współpraca z firmą Omni Calculator przy tworzeniu naukowych i dydaktycznych internetowych kalkulatorów oraz ich upowszechnianie w prasie, radiu i telewizji w Polsce i zagranicą.

Dodatkowo doktorant planuje uczestnictwo w trzech nadchodzących konferencjach o zasięgu międzynarodowym, na których zaprezentuje wyniki swoich badań naukowych:

1. Multiscale Phenomena in Condensed Matter – Multis 2022, Kraków, Polska, czerwiec 2022;
2. 8th European Conference on Molecular Magnetism (ECMM) 2022, Rennes, Francja, lipiec 2022;
3. 2022 Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Warszawa, Polska, lipiec, 2022.

Literatura

- [1] F.S. Guo, A.K. Bar, R.A. Layfield, *Chem. Rev.* 119 (2019) 8479–8505. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00103>.
- [2] K.X. Yu, J.G.C. Kragoskow, Y.S. Ding, Y.Q. Zhai, D. Reta, N.F. Chilton, Y.Z. Zheng, *Chem.* 6 (2020) 1777–1793. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.024>.
- [3] J. Wang, Q.W. Li, S.G. Wu, Y.C. Chen, R.C. Wan, G.Z. Huang, L. Yang, J.L. Liu, D. Reta, M.J. Giansiracusa, Z.X. Wang, N.F. Chilton, M.L. Tong, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 5299–5306. <https://doi.org/doi.org/10.1002/anie.202014993>.
- [4] M. Fitta, W. Sas, T. Korzeniak, *J. Magn. Magn. Mater.* 465 (2018) 640–645. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.053>.
- [5] P. Bhatt, S.S. Meena, M.D. Mukadam, S.M. Yusuf, *AIP Conf. Proc.* 1731 (2016) 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.4948203>.
- [6] C.S. Olson, S. Gangopadhyay, K. Hoang, F. Alema, S. Kilina, K. Pokhodnya, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 25036–25046. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06313>.
- [7] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* 252 (1991) 1415–1417. <https://doi.org/10.1126/science.252.5011.1415>.
- [8] C.S. Olson, C.L. Heth, F.L. Alema, S.H. Lapidus, P.W. Stephens, K.I. Pokhodnya, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/25/256004>.
- [9] X. Zhang, P. Willke, A. Singha, C. Wolf, T. Esat, M. Choi, A.J. Heinrich, T. Choi, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 5618–5624. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01281>.
- [10] K.H. Stone, P.W. Stephens, A.C. McConnell, E. Shurdha, K.I. Pokhodnya, J.S. Miller, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2514–2519. <https://doi.org/10.1002/adma.200904238>.
- [11] C.A. Gould, K.R. McClain, D. Reta, J.G.C. Kragoskow, D.A. Marchiori, E. Lachman, E.S. Choi, J.G. Analytis, R.D. Britt, N.F. Chilton, B.G. Harvey, J.R. Long, *Science* 375 (2022) 198–202. <https://doi.org/10.1126/science.abl5470>.
- [12] B. Sieklucka, D. Pinkowicz, eds., *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley, Weinheim, 2017.
- [13] A. Castro-Alvarez, Y. Gil, L. Llanos, D. Aravena, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 2478–2486. <https://doi.org/10.1039/d0qi00487a>.
- [14] Z. Zhu, X.L. Li, S. Liu, J. Tang, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 3315–3326. <https://doi.org/10.1039/d0qi00785d>.
- [15] G. Ke, C. Duan, F. Huang, X. Guo, *InfoMat.* 2 (2020) 92–112. <https://doi.org/10.1002/inf2.12068>.
- [16] E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 87–104. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>.
- [17] W.M. Wang, M.J. Wang, S.S. Hao, Q.Y. Shen, M.L. Wang, Q.L. Liu, X.F. Guan, X.T. Zhang, Z.L. Wu, *New J. Chem.* 44 (2020) 4631–4638. <https://doi.org/10.1039/c9nj05317d>.
- [18] X.Y. Zheng, X.J. Kong, Z. Zheng, L.S. Long, L.S. Zheng, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 517–525. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00579>.

- [19] B. Rodríguez-Barea, J. Mayans, R. Rabelo, A. Sanchis-Perucho, N. Moliner, J. Martínez-Lillo, M. Julve, F. Lloret, R. Ruiz-García, J. Cano, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 12719–12723. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01905>.
- [20] S. Chorąży, T. Charytanowicz, D. Pinkowicz, J. Wang, K. Nakabayashi, S. Klimke, F. Renz, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, *Angew. Chemie Int. Ed.* 59 (2020) 15741–15749. <https://doi.org/10.1002/anie.202007327>.
- [21] C. Lochenie, K. Schötz, F. Panzer, H. Kurz, B. Maier, F. Puchtler, S. Agarwal, A. Köhler, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 700–709. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10571>.
- [22] Y.J. Ma, J.X. Hu, S. De Han, J. Pan, J.H. Li, G.M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 2682–2689. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13461>.
- [23] S. Ghosh, S. Kamilya, T. Pramanik, M. Rouzières, R. Herchel, S. Mehta, A. Mondal, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 13009–13013. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02136>.
- [24] D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Gaweł, W. Nitek, W. Łasocha, M. Oszejca, M. Czapla, M. Makarewicz, M. Bałanda, B. Sieklucka, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 3973–3977. <https://doi.org/10.1002/anie.201100880>.
- [25] P. Hu, L. Yin, A. Kirchon, J. Li, B. Li, Z. Wang, Z. Ouyang, T. Zhang, H.C. Zhou, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7006–7014. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00703>.
- [26] M. Magott, M. Reczyński, B. Gaweł, B. Sieklucka, D. Pinkowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 15876–15882. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09322>.
- [27] B. Li, C.-Y. Kao, J.-W. Yoo, V.N. Prigodin, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3382–3386. <https://doi.org/10.1002/adma.201100903>.
- [28] A. Philip, J.P. Niemelä, G.C. Tewari, B. Putz, T.E.J. Edwards, M. Itoh, I. Utke, M. Karppinen, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 21912–21921. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04665>.
- [29] W. Sas, D. Pinkowicz, M. Perzanowski, M. Fitta, *Materials (Basel).* 13 (2020) 2–11. <https://doi.org/10.3390/ma13133029>.
- [30] M.B. Zakaria, A.A. Belik, T. Nagata, T. Takei, S. Tominaka, T. Chikyow, *J. Magn. Magn. Mater.* 486 (2019) 165276. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165276>.
- [31] X.L. Liu, D. Li, H.X. Zhao, X.W. Dong, L.S. Long, L.S. Zheng, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.1002/adma.202004542>.
- [32] Y. Huang, S. Zhang, G. Zhong, Y. Hu, H. Zhou, F. Hu, C. Li, R. Yang, Z. Li, J.N. Armstrong, S. Ren, *Matter.* 2 (2020) 1639–1650. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.04.018>.
- [33] H.R. Wen, J.J. Hu, K. Yang, J.L. Zhang, S.J. Liu, J.S. Liao, C.M. Liu, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 2811–2824. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03164>.
- [34] R. Marin, G. Brunet, M. Murugesu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 1728–1746. <https://doi.org/10.1002/anie.201910299>.
- [35] S. Chorazy, J.J. Zakrzewski, M. Magott, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 5945–6001. <https://doi.org/10.1039/d0cs00067a>.
- [36] P. Konieczny, R. Pełka, Y. Masuda, S. Sakata, S. Kayahara, N. Irie, T. Kajiwara, S. Baran, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 7930–7937. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11057>.
- [37] M. Rams, A. Jochim, M. Böhme, T. Lohmiller, M. Ceglarska, M.M. Rams, A. Schnegg, W. Plass, C. Näther, *Chem. – A Eur. J.* 26 (2020) 2837–2851. <https://doi.org/10.1002/chem.201903924>.

- [38] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [39] E. Palacios, R. Sáez-Puche, J. Romero, Y. Doi, Y. Hinatsu, M. Evangelisti, *J. Alloys Compd.* 890 (2022) 161847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161847>.
- [40] J. Tkaczuk, F. Millet, J.M. Duval, B. Rousset, *Phys. Rev. Accel. Beams.* 20 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.20.041001>.
- [41] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 2001.
- [42] M. Fitta, R. Pełka, P. Konieczny, M. Bałanda, *Crystals.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/cryst9010009>.
- [43] J. Bartolomé, F. Luis, J.F. Fernández, eds., *Molecular magnets: Physics and Applications*, Springer, New York, 2014.
- [44] Y.Z. Zheng, G.J. Zhou, Z. Zheng, R.E.P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1462–1475. <https://doi.org/10.1039/c3cs60337g>.
- [45] M. Evangelisti, E.K. Brechin, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 4672. <https://doi.org/10.1039/b926030g>.
- [46] Y. Shang, Y. Cao, Y. Xie, S. Zhang, P. Cheng, *Polyhedron.* 202 (2021) 115173. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115173>.
- [47] A. Mondal, M. Raizada, P.K. Sahu, S. Konar, *Inorg. Chem. Front.* 8 (2021) 4625–4633. <https://doi.org/10.1039/d1qi00781e>.
- [48] L.J. Han, W.M. Wang, X.W. Wang, L. Huai, N. Qiao, M. Fang, *Inorganica Chim. Acta.* 514 (2021) 120020. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120020>.
- [49] Z.Y. Liu, X.K. Huang, Z.L. Chen, D.C. Liu, H.H. Zou, F.P. Liang, *Appl. Organomet. Chem.* 35 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aoc.6325>.
- [50] W. Wen, Y.S. Meng, C.Q. Jiao, Q. Liu, H.L. Zhu, Y.M. Li, H. Oshio, T. Liu, *Inorg. Chem. Front.* 8 (2021) 4239–4246. <https://doi.org/10.1039/d1qi00593f>.
- [51] M. Ibrahim, Y. Peng, E. Moreno-Pineda, C.E. Anson, J. Schnack, A.K. Powell, *Small Struct.* 2 (2021) 2100052. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100052>.
- [52] Y.S. Ding, Y.Z. Zheng, *J. Rare Earths.* 39 (2021) 1554–1559. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.03.005>.
- [53] G. Lorusso, O. Roubeau, M. Evangelisti, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 3360–3363. <https://doi.org/10.1002/anie.201510468>.
- [54] P. Konieczny, Ł. Michalski, R. Podgajny, S. Chorazy, R. Pełka, D. Czernia, S. Buda, J. Młynarski, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 2777–2783. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02941>.
- [55] P. Konieczny, R. Pełka, D. Czernia, R. Podgajny, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 11971–11980. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01930>.
- [56] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, D. Dimitrov, (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4943109>.
- [57] Y. Ke, X. Zhang, Y. Ma, Z. Cheng, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep19775>.
- [58] H. Zhang, Y. Li, E. Liu, Y. Ke, J. Jin, Y. Long, B. Shen, *Nat. Publ. Gr.* (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep11929>.
- [59] C. Baglivo, P.M. Congedo, P.A. Donno, *Energies.* 14 (2021) 909. <https://doi.org/10.3390/en14040909>.
- [60] A. Kitanovski, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–34. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903741>.

- [61] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 33 (1994) 2024–2054. <https://doi.org/10.1002/anie.199420241>.
- [62] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York/Weinheim/Cambridge, 1993.
- [63] Y.S. Meng, O. Sato, T. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 12216–12226. <https://doi.org/10.1002/anie.201804557>.
- [64] B. Doistau, L. Benda, B. Hasenknopf, V. Marvaud, G. Vives, *Magnetochemistry.* 4 (2018). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry4010005>.
- [65] T. Pai, O. Stefanczyk, K. Kumar, C. Mathonière, B. Sieklucka, S.I. Ohkoshi, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 771–783. <https://doi.org/10.1039/d1qi01469b>.
- [66] O. Stefańczyk, R. Pełka, A.M. Majcher, C. Mathonière, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 8137–8145. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00545>.
- [67] S. Ivan, J. Pavlik, Light-induced excited spin state trapping, in: Z. Wang, U. Wille, E. Juaristi (Eds.), *Encycl. Phys. Org. Chem.*, 1st ed., Wiley, New York, 2017.
- [68] J. Torrico, J.A. Plascak, *J. Magn. Magn. Mater.* 552 (2022) 169151. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169151>.
- [69] H. Vargová, J. Strečka, N. Tomašovičová, *J. Magn. Magn. Mater.* 546 (2022) 168799. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168799>.
- [70] K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe, T. Kawakami, T. Nakajima, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 793 (2022) 139439. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139439>.
- [71] P. Dyszel, J.T. Haraldsen, *Magnetochemistry.* 7 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7020029>.
- [72] Y. Pavlyukh, *Phys. Rev. B.* 101 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.144408>.
- [73] P. Kowalewska, K. Szałowski, *J. Magn. Magn. Mater.* 496 (2020) 165933. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165933>.
- [74] A. Brumfield, J.T. Haraldsen, *Crystals.* 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.3390/cryst9020093>.
- [75] J.Q. Cheng, J. Li, Z. Xiong, H.Q. Wu, A.W. Sandvik, D.X. Yao, *Npj Quantum Mater.* 7 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00416-4>.
- [76] S.K. Saha, D. Maiti, M. Kumar, Z.G. Soos, *J. Magn. Magn. Mater.* 552 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169150>.
- [77] J.K. Fang, J.H. Huang, H.Q. Wu, D.X. Yao, *Front. Phys.* 17 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11467-021-1124-3>.
- [78] L.P. Kadanoff, 177 (2009) 777–797. <https://doi.org/10.1007/s10955-009-9814-1>.
- [79] D.C. Johnston, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 1–33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014421>.
- [80] E.E. Kokorina, M. V. Medvedev, *Phys. Met. Metallogr.* 119 (2018) 1050–1055. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18110091>.
- [81] P.A. Sayko, I.P. Shapovalov, *J. Magn. Magn. Mater.* 392 (2015) 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.117>.
- [82] F. Bai, B. Yao, R. Wang, W. Wang, Q. Wang, Y. Ma, L. Li, *J. Solid State Chem.* 298 (2021) 122115. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122115>.
- [83] V. Belokon, V. Kapitan, O. Dyachenko, *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.082>.

- [84] T. Zhang, B. Zhang, H. Wang, Y. He, C. Xu, X. Wang, W. Zhang, Z. Zhang, C. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.* 466 (2018) 38–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.048>.
- [85] J.S. Smart, 356 (1955). <https://doi.org/10.1119/1.1934006>.
- [86] D.J. Bukman, G. An, J.M.J. van Leeuwen, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 13352–13364.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.13352>.
- [87] T. Balcerzak, *Czechoslov. J. Phys.* 52 (2002) 113–118.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1014475918584>.
- [88] J.W. Tucker, *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (1999) 733–740.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00302-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00302-9).
- [89] J.W. Tucker, *J. Magn. Magn. Mater.* 71 (1987) 27–32. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90330-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90330-1).
- [90] J.W. Tucker, T. Balcerzak, M. Gzik, A. Sukiennicki, *J. Magn. Magn. Mater.* 187 (1998) 381–392. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00136-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00136-X).
- [91] K. Szałowski, T. Balcerzak, *Thin Solid Films.* 534 (2013) 546–552.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.044>.
- [92] K. Szałowski, T. Balcerzak, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/38/386003>.
- [93] K. Szałowski, T. Balcerzak, A. Bobák, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2095–2102.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.020>.
- [94] T. Balcerzak, I. Łuzniak, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 388 (2009) 357–369.
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2008.10.015>.
- [95] J. Curély, R. Georges, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 3520–3526.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3520>.
- [96] R. Podgajny, R. Pełka, C. Desplanches, L. Ducasse, W. Nitek, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, M. Rams, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 3213–3222. <https://doi.org/10.1021/ic101335a>.
- [97] R. Georges, O. Kahn, O. Guillou, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 3235–3242.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.3235>.
- [98] J. Curely, R. Georges, *Phys. B Condens. Matter.* 233 (1997) 43–59.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(97\)80002-U](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)80002-U).
- [99] D.A.R. Sakthivadivel, *SciPost Phys. Lect. Notes.* 35 (2022) 1–16.
<https://doi.org/10.21468/scipostphyslectnotes.35>.
- [100] R.K. Pathria, P.D. Beale, *Phase Transitions: Criticality, Universality, and Scaling*, 2011. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-382188-1.00012-8>.
- [101] J. Als-Nielsen, R.J. Birgeneau, *Am. J. Phys.* 45 (1977) 554–560.
<https://doi.org/10.1119/1.11019>.
- [102] H. Kleinert, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 286–289.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.286>.
- [103] R. Skompski, *Simple Models of Magnetism*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2008.
- [104] T. Balcerzak, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 317 (2003) 213–226.
[https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)01327-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)01327-4).
- [105] J.-L. Burgot, *The Notion of Activity in Chemistry*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-46401-5>.

- [106] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, Oxford University Press, 2021. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198834625.001.0001>.
- [107] T.M. Muzioł, N. Tereba, R. Podgajny, R. Pełka, D. Czernia, M. Wiśniewski, S. Koter, G. Wrzeszcz, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijms23031556>.
- [108] S. Sreekantan Nair Lalithambika, R. Golnak, B. Winter, K. Atak, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 4731–4740. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00167>.
- [109] N. Yaghoobi Nia, P. Farahani, H. Sabzyan, M. Zendehtdel, M. Oftadeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11481–11491. <https://doi.org/10.1039/c3cp55034f>.
- [110] M. Du, X.-J. Zhao, H. Cai, *Zeitschrift Für Krist. - New Cryst. Struct.* 219 (2004) 495–497. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2004.219.14.495>.
- [111] G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 532–536. <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.
- [112] A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J.A. Real, J. Faus, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 3209–3216. <https://doi.org/10.1039/DT9920003209>.
- [113] O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Román, *Polyhedron*. 18 (1999) 1235–1245. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00421-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00421-5).
- [114] M. Julve, A. Gleizes, L.M. Chamoreau, E. Ruiz, M. Verdaguer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 509–516. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700935>.
- [115] L. Kanižaj, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić, I. Lončarić, A. Šantić, M. Jurić, *Dalt. Trans.* 48 (2019) 7891–7898. <https://doi.org/10.1039/c9dt01195a>.
- [116] L. Kanižaj, L. Androš Dubraja, F. Torić, D. Pajić, K. Molčanov, E. Wenger, M. Jurić, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 3327–3335. <https://doi.org/10.1039/c9qi00926d>.
- [117] C. Pascanut, N. Dragoie, P. Berthet, J. Magn. Mater. 305 (2006) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.11.020>.
- [118] F. Setifi, Z. Setifi, P. Konieczny, C. Glidewell, S. Benmansour, C.J. Gómez-García, F. Grandjean, G.J. Long, R. Pelka, J. Reedijk, *Polyhedron*. 157 (2019) 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.021>.
- [119] T. Korzeniak, S. Sasmal, D. Pinkowicz, W. Nitek, R. Pełka, D. Czernia, O. Stefańczyk, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 5872–5882. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03511>.
- [120] Y. Wang, T.W. Wang, H.P. Xiao, Y.Z. Li, Y. Song, X.Z. You, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 7648–7655. <https://doi.org/10.1002/chem.200900578>.
- [121] N. Bridonneau, P. Quatremare, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, S. Pillet, E.E. Bendeif, V. Marvaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 370–377. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700983>.
- [122] R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Balanda, T. Wasiutynski, W. Errington, T.J. Kemp, N.W. Alcock, B. Sieklucka, *Chem. Commun.* 2 (2002) 1138–1139. <https://doi.org/10.1039/b202810g>.
- [123] M. Bałanda, R. Pełka, T. Wasiutyński, M. Rams, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Sieklucka, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174409>.
- [124] O. Zaharko, M. Pregelj, A. Zorko, R. Podgajny, A. Gukasov, J. Van Tol, S.I. Klokishner, S. Ostrovsky, B. Delley, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 87 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024406>.