

**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI  
FACULTATEA DE FIZICĂ  
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ**

**STUDIUL TEORETIC AL HISTEREZISULUI  
CINETIC INDUS DE LUMINĂ ÎN SUBSTANȚELE  
CU TRANZIȚIE DE SPIN**

*- Rezumatul tezei de doctorat -*

**Doctorand,  
Alexandra Drancă (căs. Andriesei)**

**Conducător științific,  
Prof. univ. dr. habil. Cristian Enăchescu**

Iași, 2023



## Cuprins

Introducere .....	5
Capitolul I - NOȚIUNI TEORETICE.....	9
I.1 Noțiuni generale de histerezis.....	9
I.2 Compuși cu tranziție de spin.....	10
I.3 Histerezis termic (TH) .....	13
I.4 Histerezis termic indus de lumină (LITH) .....	15
I.5 Modelarea prin aproximația câmpului mediu (Mean Field).....	16
I.6 Metode informatice utilizate în obținerea simulărilor .....	21
Capitolul II- METODA FORC .....	25
II.1 Curbe de întoarcere de ordinul I.....	25
II.2 Diagrame FORC cinetice.....	27
CAPITOLUL III - OBȚINEREA ȘI ANALIZA CURBELOR ȘI DIAGRAMELOR FORC PENTRU LITH.....	35
III.1 Identificarea distribuțiilor statice ale parametrilor de intrare pe baza diagramelor FORC .....	35
III.1 Simularea curbelor și diagramelor FORC pentru LITH static .....	41
III.3 Efectul tunel .....	43
III.4 Diferențe între LITH static și LITH dinamic .....	47
III.5 Compuși cu tranziție de spin formați din două subrețele.....	53
CONCLUZII .....	58
LISTĂ DE LUCRĂRI.....	61
BIBLIOGRAFIE .....	62

## *Mulțumiri*

Doresc să aduc sincere mulțumiri și deosebită recunoștință coordonatorului meu științific, domnului **prof. univ. dr. habil. Cristian Enăchescu** pentru sprijinul, îndrumarea, răbdarea și încurajările acordate pe parcursul pregătirii și elaborării acestei teze de doctorat.

De asemenea, pentru timpul, sfaturile și sugestiile oferite, doresc să îmi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de îndrumare: domnului **prof. univ. dr. Alexandru Stancu**, domnului **prof. univ. dr. habil. Laurențiu Stoleriu** și domnului **conf. univ. dr. Radu-Andrei Tanasă**.

Aduc mulțumiri distinșilor referenți: doamnei **conf. univ. dr. Marilena Cimpoșu**, domnului **CS dr. Tibor-Adrian Ovari** și domnului **conf. univ. dr. Ioan Dumitru** pentru onoarea de a face parte din comisia de susținere publică și de a recenza această teză.

Alese mulțumiri tuturor colectivelor cu care am avut onoarea de a colabora.

În mod deosebit vreau să mulțumesc soțului și copiilor mei pentru dragostea necondiționată, suportul, înțelegerea și încurajările oferite ori de câte ori am avut nevoie.

# Introducere

Compușii cu tranziție de spin, substanțe anorganice care aparțin clasei magneților moleculari, au o importanță semnificativă datorită proprietăților lor unice și interesante. În acești compuși, ionul metalic central suferă o schimbare reversibilă a configurației sale electronice, în special în starea sa de spin, ca răspuns la diverși stimuli externi. Ei sunt comutabili între două stări aflate în competiție termodinamică: cea diamagnetică - starea LS cu spin jos (low-spin) și starea paramagnetică - stare HS cu spin înalt (high-spin). Acestea prezintă o multitudine de proprietăți diferite, de la cele magnetice și optice până la cele structurale - volume și lungimi ale legăturilor metal-ligand diferite (considerabil mai mari pentru starea HS)[1].

Magneții moleculari cu tranziție de spin au fost studiați în ultimii ani datorită aplicațiilor lor potențiale în cadrul senzorilor termici și de presiune, afișajelor optice, actuatorilor sau în stocarea datelor. Pentru eficientizarea utilizării lor în cadrul acestor aplicații, este necesară o înțelegere profundă a modului în care interacțiunile dintre unitățile individuale cu tranziție de spin se propagă în materialele masive și conduc la apariția fenomenelor neliniare și a histerezisurilor multiple – în temperatură, presiune sau lumină, iar în această teză ne-am dorit să studiem un astfel de aspect, legat de prezența efectelor cinetice în urma variației vitezei finite a unui parametru de intrare – în cazul nostru temperatura.

Teza este structurată în trei capitole, primele două fiind dedicate prezentării ipotezelor și metodelor de lucru, în timp ce ultimul capitol conține rezultatele obținute și analiza acestora.

Primul capitol începe cu câteva informații generale referitoare la fenomenul de histerezis, noțiuni teoretice specifice compușilor cu tranziție de spin și continuă cu prezentarea detaliată a caracteristicilor unui histerezis termic și a unui histerezis termic indus de lumină (LITH). În continuare este prezentată modelarea prin aproximarea câmpului mediu, procedură de bază care permite simularea rapidă atât a curbelor de histerezis cu diferiți parametri input, cât și a altor curbe de interes în studiul substanțelor cu tranziție de spin, precum fotoexcitarea sau relaxarea. Am justificat apoi necesitatea introducerii unor distribuții a parametrilor intrinseci (energie de barieră și interacțiuni) în acești compuși și am prezentat modul de obținere a distribuției gaussiene necesare. Ultima parte a acestui capitol este dedicată prezentării algoritmilor și metodelor informatice utilizate în cadrul acestei teze pentru realizarea simulărilor.

Al doilea capitol surprinde descrierea metodei FORC (**F**irst **O**rdere **R**eversal **C**urve), cu explicarea modului de obținere a curbelor, dar și a diagramelor aferente acestora. După prezentarea mai multor metode matematice de obținere a diagramelor, am optat pentru folosirea unei formule matematice simple, care permite obținerea unor rezultate clare în contextul folosirii unui număr suficient de particule în distribuție (zece mii). De menționat faptul că diagramele FORC au fost transformate în coordonate de bias și coercitivitate, deoarece acestea permit o analiză mai detaliată a proprietăților magnetice ale materialului, a interacțiunilor și a comportamentului de comutare.

În al treilea capitol sunt redate rezultatele originale obținute în urma realizării simulărilor pentru histerezisul indus de lumină static, cinetic, cu efect tunel sau în prezența unei distribuții diferite de distribuția Gaussiană simplă inițială. De asemenea în cadrul acestui capitol, datele obținute în urma simulărilor au fost prelucrate, interpretate și corelate cu alte date experimentale sau teoretice prezente în literatura de specialitate

În cadrul acestei teze au fost realizate mai multe obiective. Un prim obiectiv îl constituie **studiul diferențierii părții statice de cea dinamică în cazul unui histerezis termic indus de lumină** deoarece acest lucru ajută la înțelegerea și caracterizarea mecanismelor și proprietăților de bază asociate tranziției de spin. Prin simulări multiple, am găsit astfel o **corelație între distribuțiile parametrilor din diagrama FORC și distribuțiile inițiale**, corelație care este dificil de vizualizat în mod direct din cauza efectelor cinetice. În cadrul unui alt obiectiv am arătat că **luarea în considerare a efectului tunel în cazul relaxării prin activare termică** îmbunătățește considerabil simulările în cazul unui histerezis termic indus de lumină, iar rezultatele se apropie mai mult de datele experimentale dacă se ține cont de efectul tunel. Astfel într-un compus cu tranziție de spin, partea statică se referă la stările de echilibru, stări stabile la temperaturi scăzute și este asociată cu proprietățile electronice și structurale ale compusului în diferitele sale stări de spin, în timp ce partea cinetică poate ascunde aceste aspecte, prin limitarea timpului de relaxare a compușilor către starea staționară.

Puterea metodei FORC a fost pusă în evidență prin **considerarea rolului unei distribuții duble a parametrilor de intrare**: astfel, dacă în cazul static histerezisul termic indus de lumină prezintă trepte corespunzătoare fiecărui maxim al distribuțiilor considerate, în cazul unei dinamici suficient de rapide aceste trepte se estompează. Cu toate acestea, chiar și pentru dinamici rapide, distribuțiile FORC evidențiază existența unor distribuții inițiale duble – rezultat care arată rolul metodei FORC, ce permite o vizualizare corectă a parametrilor de material, indisponibilă în cazul analizei doar a ciclului major de histerezis. Aceste rezultate

teoretice urmează să fie completate în cadrul grupului CARPATH de analize experimentale ale unor compuși bistabili binucleari.

Teza se încheie cu o secțiune de concluzii generale rezultate din analiza și interpretarea simulărilor obținute, precum și cu prezentarea unor perspective pentru cercetările viitoare în domeniu.

Rezultatele originale obținute au fost certificate de prezentările din cadrul unor conferințe internaționale și de publicarea lor în cadrul unui articol într-o revistă de prestigiu în domeniu.





# Capitolul I - NOȚIUNI TEORETICE

## I.1 Noțiuni generale de histerezis

Histerezisul este un fenomen neliniar în care starea unui sistem indusă de un anumit factor nu depinde numai de mărimea factorului respectiv ci și de stările anterioare prin care a trecut sistemul (de istoricul acestuia). Acest fenomen de *histerezis* este observat și în viața de zi cu zi:

- în ritmuri biologice: cum ar fi în ritmul circadian al organismelor vii. Un ritm circadian este un proces natural, intern, care reglează funcții fiziologice și comportamentale, care acționează asupra coordonării timpului intern cu mediul extern într-un ciclu zilnic de 24 de ore, fiind adesea denumit ”ceas biologic”[2]. De exemplu ciclul somn-veghe prezintă histerezis, deoarece organismul are nevoie de timp pentru a se adapta la modificări. Dacă te culci, în mod constant târziu, pentru câteva zile, atunci poate dura ceva timp pentru ca organismul să se adapteze la o oră de culcare mai devreme, dacă începi să schimbi brusc rutina[3].
- în sisteme economice: histerezisul poate fi observat, de exemplu, în timpul unei recesiuni economice, când poate exista o întârziere în cazul ratelor de angajare deși economia începe să se îmbunătățească. Această întârziere/decalaj se poate datora unor factori precum scăderea încrederii consumatorilor, reducerea investițiilor sau schimbările structurale de pe piața muncii. Efectele recesiunilor economice pot persista chiar și după ce cauzele inițiale au fost abordate[4].
- în schimbările climatice: histerezisul poate fi observat în sistemele climatice prezintă un comportament de histerezis atunci când există o întârziere în răspunsul climei la modificările factorilor externi, cum ar fi concentrațiile de gaze cu efect de seră[5]. Aceasta înseamnă că, chiar dacă emisiile de gaze cu efect de seră ar fi reduse semnificativ, poate dura o perioadă considerabilă de timp pentru ca clima să se stabilizeze și să revină la condițiile preindustriale. Existența histerezisului în sistemele climatice determină complexitate predicției și atenuării efectelor schimbărilor climatice[6].
- în cazul științei materialelor: histerezisul este un concept des întâlnit în știința materialelor și inginerie. Acesta se referă la decalajul de răspuns observat atunci când un material este supus unor factori externi variabili, cum ar fi temperatura sau presiunea. Un exemplu comun este ciclul de histerezis observat în cazul materialelor feromagnetice[7].

Un exemplu de curbă (ciclu) de histerezis se regăsește în Figura I.2, în care se observă că relația dintre intensitatea câmpului  $H$  și magnetizarea  $M$  nu este liniară.

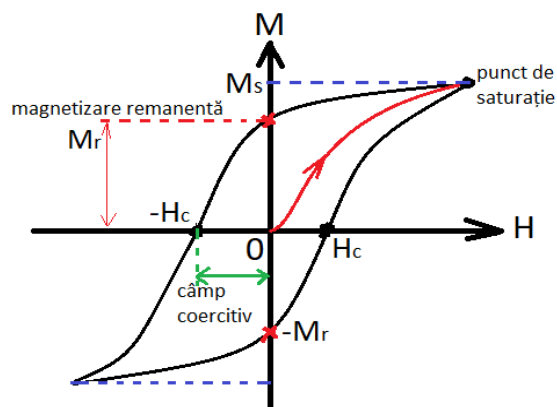


Figura I. 1 Exemplu de curbă histerezis magnetic, cu evidențierea mărimilor caracteristice ale histerezisului.

Această curbă de histerezis demonstrează faptul că materialele feromagnetice pot păstra un anumit nivel de magnetizare chiar și atunci când câmpul magnetic extern este îndepărtat. De asemenea, arată că procesul de magnetizare nu este instantaneu și implică pierderi de energie[8].

## I.2 Compuși cu tranziție de spin

Comutarea la nivel molecular a substanțelor care conțin ioni metalici depinde adesea de mobilitatea vibrației unității moleculare [9]. Substanțele cu tranziție de spin sunt compuși formați dintr-un ion al unui metal de tranziție care prezintă pe ultimul strat  $d$  de la 4 până la 7 electroni precum Fe(II), Co(II), Mn(II), Mn(III), Cr(III)[10], înconjurat de liganzi așezați în jurul ionului metalic într-o structura octaedrică. În chimia coordinativă, liganzii definesc ioni sau molecule (eventual grupe funcționale) care se leagă de un metal central printr-o legătură covalentă sau ionică. Acești compuși moleculari prezintă două stări comutabile între ele: starea de spin jos (starea *low spin* -LS) și starea de spin înalt (starea *high spin*- HS), caracterizate prin proprietăți optice și magnetice diferite. Starea de spin jos, cu grad de degenerescență mai mică și volum mai mic, este favorizată de temperaturi scăzute și presiune ridicată.

Există situații în care cei cinci orbitali de tip  $d$  nu mai rămân echivalenți din punct de vedere energetic, ci se scindează în două niveluri energetice: dublu degenerat ( $e_g$ ) și triplu degenerat ( $t_{2g}$ )[11], diferența de energie numindu-se parametru de scindare ( $\Delta_0$ ). Acesta este

și cazul unui compus cu tranziției de spin cu un ion metalic central înconjurat de șase liganzi dispuși într-o geometrie octaedrică.

De exemplu, pentru ionul de fier(II) cu  $Z = 26$ , aranjarea electronilor pe orbitalii  $d$  poate fi reprezentată ca în Figura I.7.

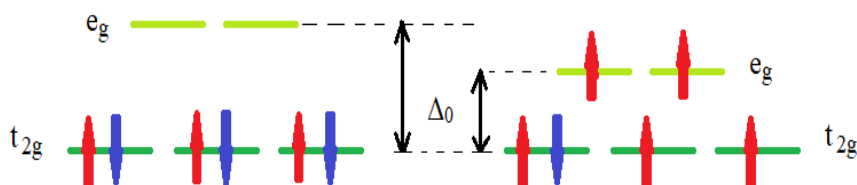


Figura I. 2 Aranjarea electronilor pe orbitalii de tip  $d$  pentru ionul de Fe

Dacă  $\Delta_0$  este mai mare decât energia de împerechere, electronii vor ocupa orbitalii cu energia mai mică ( $t_{2g}$ ), încălcând regula lui Hund (care precizează că electronii ocupă straturile astfel încât numărul electronilor necuplați să fie cât mai mare), spinul total va fi  $S=0$ , iar ionul se va afla în starea de spin jos LS. În acest caz materialul prezintă proprietăți *diamagnetice*. Dacă  $\Delta_0$  este mai mic decât energia de împerechere, electronii vor ocupa orbitalii respectând regula lui Hund, spinul total va fi maxim ( $S = 2$ ), iar ionul se va afla în starea de spin înalt HS. Materialul astfel caracterizat prezintă de proprietăți *paramagnetice*[12].

Un material cu tranziție de spin poate comuta între cele două stări (LS și HS) sub acțiunea unor factori externi (temperatură, presiune, câmp magnetic) sau o iradiere de natură electromagnetică.

Tranziția dintre cele două stări poate fi însoțită, în cazul în care interacțiunile intermoleculare sunt suficient de mari, de *fenomenul de histerezis*.

Un histerezis important și la care ne vom referi cu precădere în cadrul acestei teze, este histerezisul termic indus de lumină (*LITH – Light Induced Thermal Hysteresis*), care apare ca urmare a variației temperaturii în momentul în care compusul este supus unei iradiere luminoase[13]. În acest caz, prin creșterea temperaturii, starea stabilă devine starea LS, datorită relaxării mai rapide dinspre starea HS spre starea LS.

Pentru a măsura din punct de vedere cantitativ proprietățile substanțelor cu tranziție de spin se folosește parametrul macroscopic fracțiune de spin înalt, notată în această lucrare cu  $n_{HS}$ , care reprezintă proporția moleculelor aflate în starea HS din totalul moleculelor cu tranziție de spin din sistem (în mod similar se poate folosi fracțiunea de spin jos  $n_{LS}$ ).

Din considerente termodinamice, având în vedere minimizarea energiei sistemului, dacă temperatura sistemului este mai mică decât o valoare critică, atunci starea de bază a sistemului este starea LS.

Temperatura de echilibru a sistemului numită și temperatura critică și notată cu  $T_c$  este temperatură la care numărul de molecule aflate în starea HS este egal cu numărul de molecule aflate în starea LS.

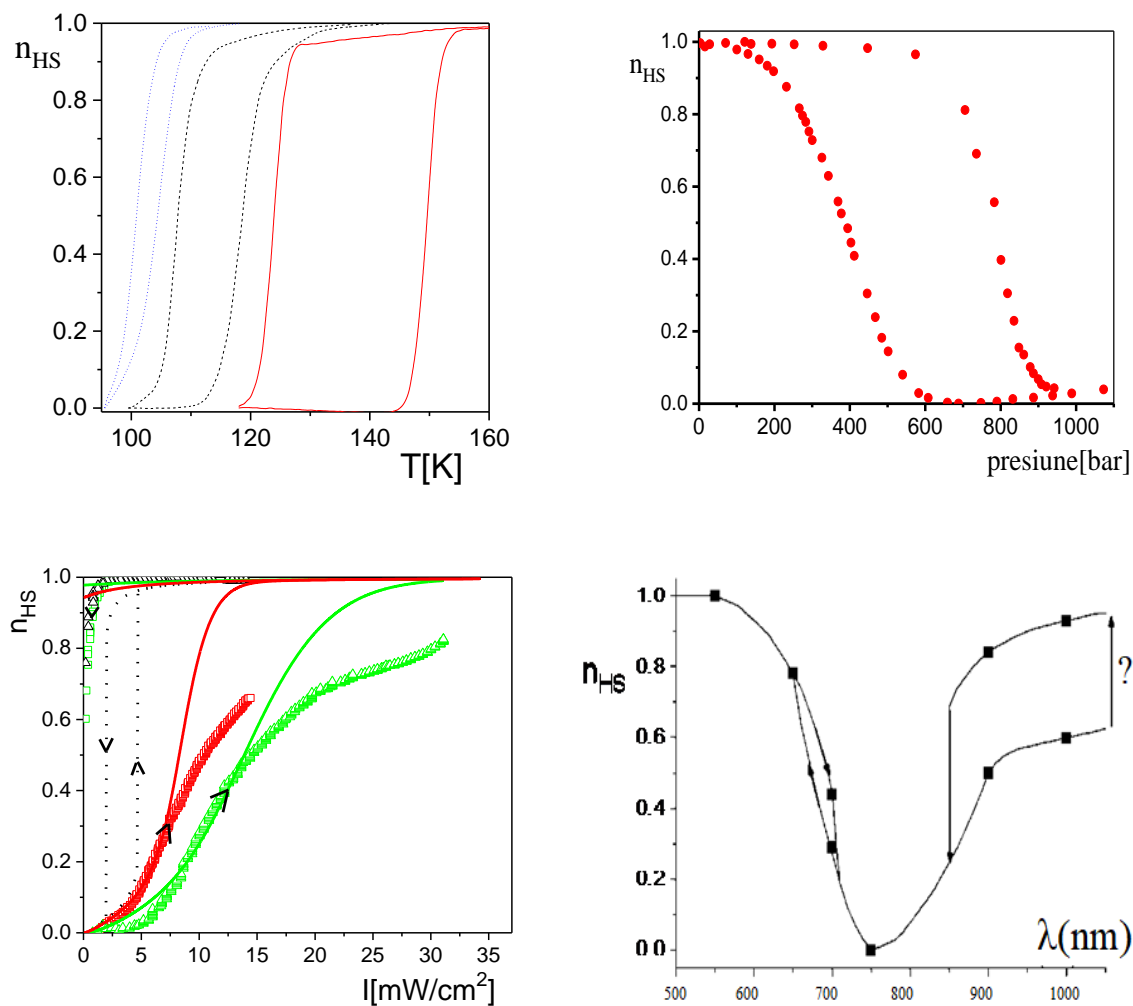


Figura I. 3 (stânga sus) Histerezis termic pentru  $[Fe_xZn_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ , cu  $x=1$  (compus pur),  $x=0.6$  și  $x=0.4$  de la dreapta (ciclu mai larg) la stânga (ciclu mai îngust), adaptare din Ref.[14]); (dreapta sus) Un ciclu de histerezis tipic în presiune obținut în cazul compusului  $[Fe_{0.66}Ni_{0.34}(btr)_2(NCS)_2]H_2O$  la  $T=147K$  (adaptat din Ref.[15]); (stânga jos) Histerezis optic indus de lumină pentru compusul  $Fe_{0.52}Ni_{0.48}(btr)_2(NCS)_2 H_2O$  la  $33K$ ,  $550$  nm. Viteze de variație ale intensității:  $5$  și  $0.07$   $mW/cm^2/oră$ . Punctat: curbă estimare cvasistatică (adaptat din Ref.[16]); (dreapta jos) Histerezis spectral indus de lumină pentru compusul  $[FeZn(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  (adaptat din Ref.[16])

În cazul unui sistem în care există interacțiuni și ținând cont de gradul de impuritate din acesta, forma generală pentru variația energiei libere Gibbs este dată de ecuația:

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_0 - 2\Gamma x n_{HS} - \Delta M(1-x) \quad (1)$$

unde  $\Delta H_0$  și  $\Delta S_0$  reprezintă variația entalpiei și entropiei corespunzătoare sistemului pur,

$T$  este temperatura în Kelvin,

$\Gamma$  este parametrul de interacțiune,

$\Delta M$  indică mișcarea rețelei cristaline și este o corecție utilizată pentru sistemele impure

$x$  este gradul de impuritate[17].

Pentru sistemele pure,  $x = 1$ , iar variația energiei libere Gibbs va fi dată de ecuația:

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_0 - 2\Gamma n_{HS} \quad (2),$$

ecuație care devine în cazul utilizării parametrului de interacțiune  $\alpha$  pentru sisteme statice, numit și parametru de cooperativitate,  $\alpha = \frac{2\Gamma}{T}$

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_0 - \alpha n_{HS} \quad (3)$$

### I.3 Histerezis termic (TH)

O curbă de histerezis termic se obține atunci când temperatura variază între două valori extreme. Astfel, la temperaturi mai înalte, toate moleculele se află în starea HS ( $n_{HS} = 1$ ) și pe măsură ce temperatura scade, fracțiunea  $n_{HS}$  scade gradual pentru un sistem în care nu există interacțiuni până când toate moleculele ajung în starea LS, iar tranziția va fi una continuă, anhisteretică (vezi Figura I.10 b).

Interacțiunile de origine elastică care apar în compoziții de tranziție de spin sub efectul variației unui parametru extern precum temperatura, presiunea sau lumina induc comportamente de cooperativitate și tranziții abrupte de fază, însoțite de o ciclu de histerezis a cărui lățime depinde de intensitatea interacțiunii.

Tranziția  $HS \rightarrow LS$  este caracterizată de o pantă mai abruptă (vezi Figura I.10.a) dacă în sistem există interacțiuni, interacțiuni care pot fi cu rază de acțiune scurtă (interacțiunile dintre molecule care determină schimbarea stării de spin) sau cu rază de acțiune lungă (interacțiuni elastice datorate presiunii din sistem în urma schimbării mărimii și formei). Altfel spus, interacțiunile de rază lungă sunt interacțiuni care au loc între o anumită particulă

și toate celalalte particule din sistem și apar ca o interacțiune mediată a acestora, iar interacțiunile de rază scurtă sunt interacțiuni ce se petrec doar între particula testată și vecinii acesteia.

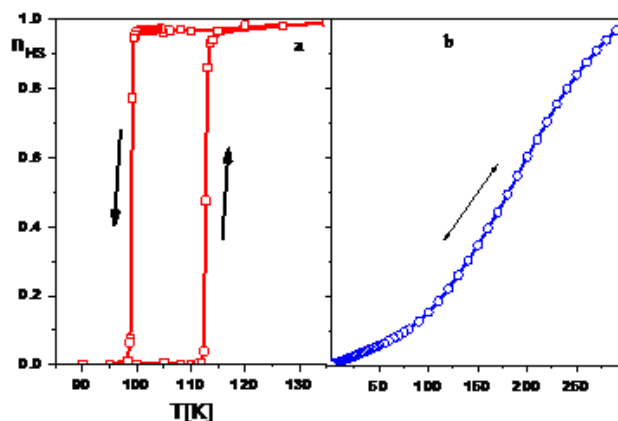


Figura I. 4 Histerezis termic în compus cu tranziție de spin: (a) Histerezis termic pentru  $[Fe(btr)_2](NCS)_2$  (b) Conversie treptată de spin pentru compusul diluat  $[Fe_{0.3}Co_{0.7}(btr)_2](NCS)_2$ , imagine preluată din Ref.[18]

Din figură se observă că pe măsură ce temperatura începe să crească, moleculele aflate acum în starea LS, ajung în starea HS fiind influențate de starea vecinilor, determinând astfel fenomenul de tranziție în avalanșă - *histerezis termic (TH)* obținut de obicei din punct de vedere formal ca rezultat al competiției relaxării  $HS \rightarrow LS$  și  $LS \rightarrow HS$  [19].

În cazul în care în sistem există interacțiuni puternice, chiar dacă și 5% dintre molecule își schimbă starea, atunci restul moleculelor (95%) își vor schimba și ele starea [20]. În Figura I.11 este redat schematic un exemplu al efectului de cooperativitate în sistemele cu tranziții de spin.

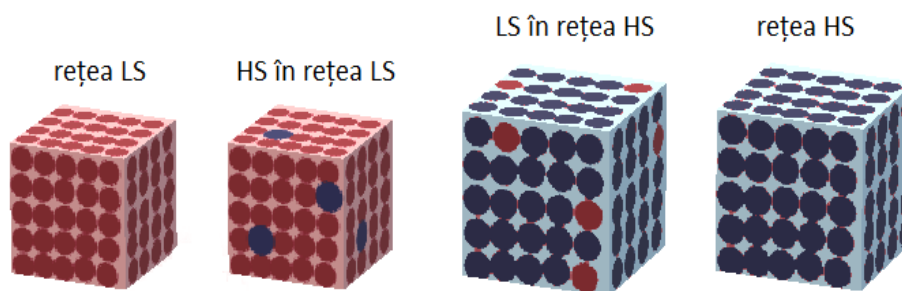


Figura I. 5 Exemplu al efectului de cooperativitate în substanțele cu tranziție de spin

## I.4 Histerezis termic indus de lumină (LITH)

În această lucrare ne vom ocupa de un alt tip de histerezis termic, obținut în prezența unei iradierii luminoase și numit histerezisul termic indus de lumină (LITH).

Ținând cont de absorbția diferită a luminii de către cele două stări, sub acțiunea iradierii cu o radiație luminoasă de lungime de undă corespunzătoare provenită de la o sursă cu bandă largă sau un laser, compusul poate trece la temperaturi joase din starea fundamentală LS în starea HS, o stare care este metastabilă la aceste temperaturi. Fenomenul se realizează datorită efectului LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping).

Acest fenomen implică faptul că lumina permite populației unei stări metastabile excitate să aibă o durată lungă de viață la temperaturi criogenice.

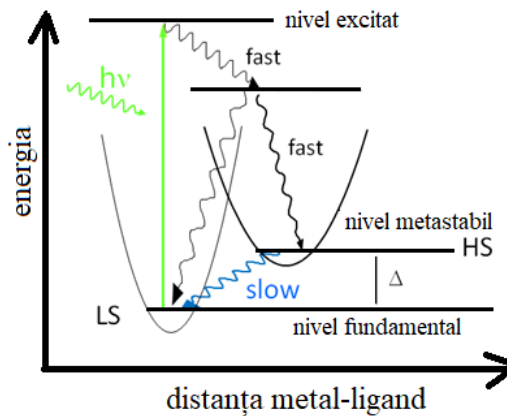


Figura I. 6- Reprezentarea efectului LIESST  $LS \rightarrow HS$ , preluată din Ref.[21]

Astfel, dacă compusul este iradiat cu o lungime de undă adecvată, atomii de fier vor trece din starea lor fundamentală (starea LS) într-o stare excitată cu o durată de viață foarte scurtă[22]. În funcție de numărul de fotoni, poate apărea o încălzire puternică, care duce la efecte foto-termice ce permit apariția tranziției de spin induse de temperatură, dar acest lucru se întâmplă destul de rar și în anumite condiții de transfer termic extern[23]. Prin urmare, utilizarea luminii permite comutarea selectivă și reversibilă a stării de spin deschizând un câmp larg de creativitate de la materiale funcționale spre aplicații. Lumina funcționează la o scară de timp ultrarapidă, astfel că fotocomutarea poate fi realizată în mai puțin de o picosecundă[24], producând fenomene speciale cum ar fi apariția unui pas elastic ulterior fotoexcitării[25], în care fracția  $n_{HS}$  crește în absența vreunui stimul exterior.

O dată ajunși în starea HS, compușii rămân în această stare atât timp cât iradierea continuă, altfel, compușii cu tranziție de spin se întorc în starea LS printr-un proces numit *relaxare*.

La temperaturi mai mari (de obicei peste 40K), procesul de relaxare se activează termic, iar la temperaturi mai mici (10K-20K), relaxarea se realizează prin efect de tunel, efect mai mult sau mai puțin lent, în funcție de înălțimea barierei de energie[26].

După cum am menționat anterior, histerezisul termic indus de lumină este rezultatul competiției dintre procesul de fotoexcitare și cel de relaxare  $HS \rightarrow LS$ .

Viteza cu care se schimbă temperatura are un impact major asupra formei curbei de histerezis. Când viteza de variație a temperaturii se modifică, aceasta afectează cinetica tranzițiilor sau a modificărilor structurale care au loc în material. Aceste modificări, la rândul lor, influențează forma și caracteristicile curbei de histerezis.

## I.5 Modelarea prin aproximația câmpului mediu (MeanField)

Modelarea prin aproximația câmpului mediu este cea mai simplă tehnică pentru a caracteriza compușii cu tranziție de spin. Cu ajutorul acestui model se aproximează evoluția unui număr mare de componente individuale care interacționează între ele în interiorul rețelei, înlocuind interacțiunile individuale cu o singură interacțiune medie și transformând o problemă multi-particulă într-o problemă cu o singură particulă. Astfel, comportamentul întregului sistem în cazul variației temperaturii este dat de media tuturor componentelor sistemului.

Compușii cu tranziție de spin prezintă de obicei fenomene dinamice datorate naturii intrinseci (fotoexcitare, relaxare), dar sunt puternic influențați de efectele cinetice.

În general, pentru modelarea comportamentului dinamic al compușilor cu tranziție de spin, în aproximația câmpului mediu, se folosește ecuația master macroscopică:

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = I_0\sigma(1 - n_{HS}(t)) - k_{HL}(T)n_{HS}(t) + k_{LH}(T)(1 - n_{HS}(t)) \quad (4),$$

unde

$I_0\sigma$  - termenul de fotoexcitare în care:

$I_0$  - reprezintă intensitatea luminii utilizate



$\sigma$  - secțiunea eficace de absorbție a luminii, care depinde de natura substanței și de lungimea de undă folosită

$k_{HL}$  - rata de tranziție  $HS - LS$  la temperatura  $T$

$k_{LH}$  - rata de tranziție  $LS - HS$  la temperatura  $T$

Pentru un proces cooperativ, rata de tranziție HS-LS la temperatura  $T$  se scrie conform ecuației de mai jos în funcție de bariera de energie  $E$  și de parametrul de autoaccelerare corespunzător efectului de cooperativitate  $\alpha$

$$k_{HL}(T) = k_{\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E+\alpha T \cdot n_{HS}}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

unde  $k_{\infty}$  este rata de relaxare la o temperatură foarte mare, iar  $k_B$  este constanta lui Boltzmann.

Un histerezis termic (TH) poate fi simulat folosind ultimii doi termeni din ecuația (7) (corespunzători proceselor de relaxare  $HS \rightarrow LS$  și  $LS \rightarrow HS$ ), dar de cele mai multe ori relaxarea LS-HS poate fi neglijată pentru simularea tranzițiilor induse de lumină și a histerezisului corespunzător. În schimb, de multe ori, analiza curbelor de relaxare la temperaturi cuprinse între 10-20K arată prezența efectului de tunel, care va fi discutat mai pe larg în capitolul următor. Astfel pentru o tratare corectă a acestui tip de histerezis trebuie să ținem cont de teoria proceselor non-adiabatică multifonon (fononii sunt particule fictive atașate mișcării vibraționale a particulelor care interacționează între ele, din cadrul unei structuri) elaborată de Bukhs și al. [27], iar în ecuația (8) va trebui să conțină un termen corespunzător acestui efect:

$$k_{HL}(T) = \left( k_{tun} + k_{\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \right) e^{(-\alpha n_{HS})} \quad (6),$$

unde  $k_{tun}$  reprezintă rata de tranziție prin efectul de tunel.

Dacă temperatura nu este prea scăzută, atunci relaxarea realizată prin efect de tunel se poate neglija comparativ cu relaxarea activată termic, iar termenul corespunzător acesteia se neglijează și el, iar procesele pot fi caracterizate de ecuația master (10):

$$\frac{dn_{HS}(t)}{dt} = I_0 \sigma (1 - n_{HS}(t)) - k_{HL}^{\infty} \cdot n_{HS}(t) e^{\left(-\frac{E+\alpha T \cdot n_{HS}}{k_B T}\right)}. \quad (10)$$

Starea de echilibru (starea staționară) are loc atunci când factorul de fotoexcitare este egal cu cel de relaxare[28]:

$$I_0 \sigma (1 - n_{HS}(t)) = k_{HL}^{\infty} \cdot n_{HS}(t) e^{\left(-\frac{E + \alpha T \cdot n_{HS}}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

Când  $\alpha$  are valori mici înseamnă că nu sunt interacțiuni în sistem (este cazul sistemelor diluate, dar și sistemelor care conțin ioni de Co sau Mn sau în anumite cazuri și Fe(II), iar pentru valori mari ale lui  $\alpha$  avem interacțiuni între particulele sistemului ceea ce duce la apariția efectului de cooperativitate.

Din analiza celor două grafice din figura I.14 se poate observă că procesul de relaxare are loc mai rapid cu cât temperatura este mai ridicată și cu cât energia de activare este mai mică.

Interacțiunile cu rază de acțiune scurtă din sistem introduc o barieră de energie suplimentară care creează fenomenul numit "efect de coadă" ce determină o scădere a ratei de tranziție la sfârșitul relaxării[18].

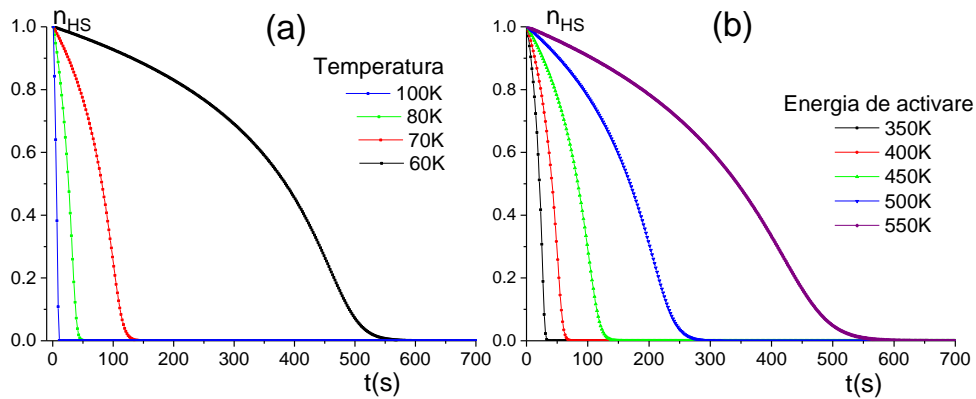


Figura I.7 Exemple de curbe de relaxare în funcție de temperatură (a) cu  $E = 450K$  constant și în funcție de energia de activare (b) cu  $T = 70K$  constant

Forma curbelor de relaxare în urma fotoexcitației oferă informații importante despre natura mecanismului de relaxare. În general, pentru un compus cu  $Fe(II)$  foarte diluat, relaxarea este exponențială simplă, în timp ce odată cu creșterea concentrației de  $Fe(II)$ , relaxarea devine sigmoidală[29]. Prin urmare, forma curbelor de relaxare reflectă direct gradul de cooperativitate dintre moleculele compuşilor cu tranziție de spin.

Pentru a putea fi observat doar procesul de fotoexcitare, am simulat diferite curbe, folosind ecuația macroscopică corespunzătoare fenomenului de fotoexcitare, neglijând relaxare (ceea ce este valabil la temperaturi scăzute, de 10 K sau mai mici):

$$\frac{dn_{HS}(t)}{dt} = I_0\sigma(1 - n_{HS}(t)) \quad (7),$$

unde factorul de fotoexcitare este dat de  $I_0\sigma$ .

În figura I.15 prezentăm rezultatele obținute pentru valori diferite ale parametrului  $I_0\sigma$  pentru un interval de timp suficient de larg pentru a permite obținerea unei conversii totale a sistemului în starea HS.

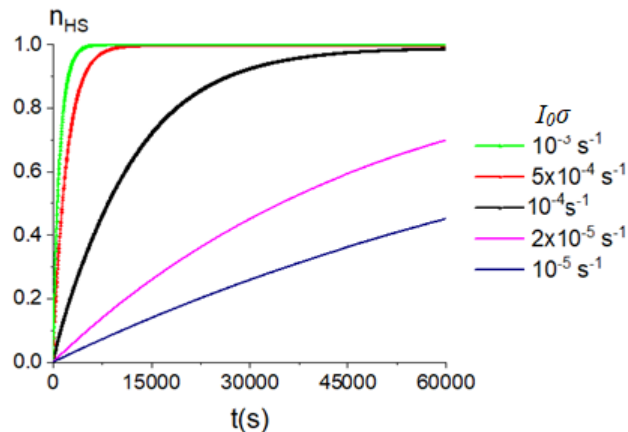


Figura I. 8- Exemple de curbe de fotoexcitare în funcție de valoarea parametrului  $I_0\sigma$

Așa cum era de așteptat, curbele de fotoexcitare depind de intensitatea luminii folosite. Astfel procesul are loc mai repede cu cât intensitatea luminii crește, sau dacă secțiunea eficace de absorbție a luminii crește în cazul schimbării lungimii de undă a luminii utilizate în iradiere (crește valoarea parametrului  $I_0\sigma$ ). În mod evident însă, în cazul neglijării relaxării, mai devreme sau mai târziu se va ajunge la o stare saturată, indiferent de intensitatea luminii folosite.

Să revenim acum la ecuația care include și termenul de relaxare și să vedem care este evoluția sistemului dacă valoarea parametrului  $I_0\sigma$  se menține constantă și se variază temperatura. În acest caz, se observă că pe măsură ce temperatura crește, sistemul nu mai reușește să ajungă la o stare de saturație tocmai datorită competiției între fenomenul de fotoexcitare și cel de relaxare (vezi figura I.16).

Așadar, menținând acțiunea radiației luminoase asupra compusului, acesta poate fi adus în totalitate sau parțial în stare excitată, în funcție de intensitatea luminoasă. Acest proces are loc la temperaturi joase, când în mod normal compusul este în starea  $LS$ , dar sub acțiunea radiației luminoase trece în stare excitată, starea  $HS$ . Apare o competiție între fenomenele de

fotoexcitare, care favorizează tranziția  $LS \rightarrow HS$  și cel de relaxare care favorizează tranziția  $HS \rightarrow LS$ , ultimul fenomen fiind puternic dependent de temperatură[30].

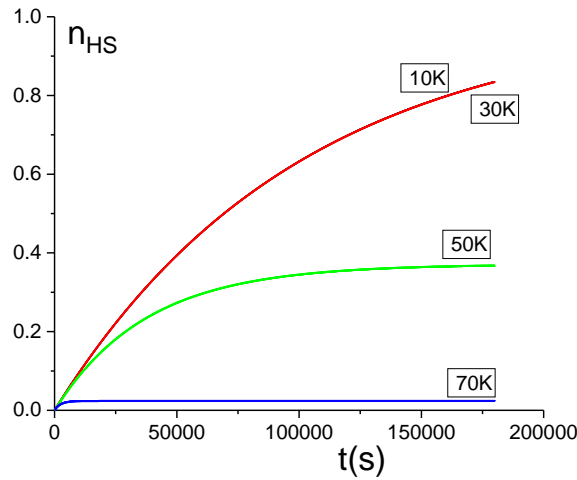


Figura I. 9 Exemple de curbe de fotoexcitare în funcție de variația temperaturii ( $\alpha=6$ ,  $E=550K$ ,  $w=0.00001$ )

În absența interacțiunilor, această competiție conduce la o singură stare fotostaționară, cu o valoare intermediară a populației stării metastabile care scade continuu odată cu creșterea temperaturii. Temperatura pentru care populația stării HS este egală cu populația stării LS se numește „temperatura de echilibru indusă de lumină”. Din punct de vedere practic, pentru substanțe cooperative care prezintă histerezis termic indus de lumină se definesc temperaturile critice  $T_{up}$  și  $T_{down}$ .

Cu ajutorul acestui model și ținând cont de fenomenul de competiție dintre fotoexcitare și relaxare, se poate simula histerezisul termic indus de lumină. În cazul ecuației ce descrie acest fenomen trebuie să se țină cont atât de factorul de fotoexcitare (primul termen) cât și de cel de relaxare  $HS \rightarrow LS$  (cel de al doilea termen). Termenul de relaxare  $LS \rightarrow HS$  se poate neglija de cele mai multe ori pentru studiul fenomenelor la temperaturi joase (mult sub temperatura termică de tranziție).

$$\frac{dn_{HS}(t)}{dt} = I_0\sigma(1 - n_{HS}(t)) - k_{HL}(T)n_{HS}(t) \quad (8)$$

Având în vedere că experimentele în prezența luminii presupun o variație a temperaturii cu o anumită rată, la această ecuație se adaugă ecuația de variație a temperaturii în timp:

$$\frac{dT}{dt} = c \quad (9)$$

unde cu  $c$  am notat viteza de variație a temperaturii, exprimată de obicei în K/s și experimental în K/ min.

Prin combinarea celor două ecuații precedente, se poate găsi o ecuație simplă, care ne dă în mod direct variația lui  $n_{HS}$  în funcție de viteza de variație a temperaturii:

$$\frac{dn_{HS}(T)}{dT} = \frac{1}{c} (I_0 \sigma (1 - n_{HS}(T)) - k_{HL}(T) n_{HS}(T)) \quad (10)$$

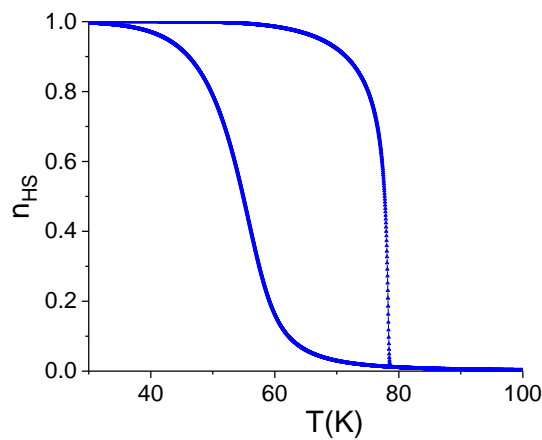


Figura I. 10 Exemplu de simulare a unei curbe de histerezis termic indus prin lumină - LITH

$$(E = 550K, \alpha = 6, c = 5 \cdot 10^{-5} K/s, I\sigma = 0.00001 s^{-1})$$

## I.6 Metode numerice utilizate în simulări

Din cele descrise în secțiunea anterioară, deoarece se urmărește studiul efectelor cinetice în cazul histerezisului termic indus de lumină, ecuația diferențială de mai sus, pentru temperaturi scăzute va fi:

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = I_0 \sigma (1 - n_{HS}(t)) - k_{HL}^\infty \cdot e^{\left( -\frac{E + \alpha T n_{HS}}{k_B T} \right)} \cdot n_{HS}(t) \quad (16)$$

Pentru a obține curbele de histerezis termic indus de lumină, în aproximația câmpului mediu am folosit metoda Runge Kutta,

Metoda Runge-Kutta (RK de ordinul 4)[31] pentru ecuații diferențiale oferă soluții numerice și produce un rezultat mai bun în mai puțini pași, comparativ cu metoda Euler, unde se utilizează un interval mic pentru a obține un rezultat suficient de precis[30].

Din rezultatele experimentale se poate observa că micșorând valoarea ratei de variație a temperaturii ( $dT/dt = c$  în cadrul simulărilor) putem să micșorăm efectul cinetic, iar pentru a nu avea efecte cinetice ar trebui ca  $c=0$ , condiție ce presupune obținerea unui histerezis static. Acest lucru ar presupune ca la fiecare punct de măsurare să așteptăm un timp infinit. Experimental, această situație nu este posibilă, dar teoretic se poate simula un histerezis static termic indus de lumină folosind o altă metodă numită *metoda bisection* (de înjumătățire a intervalului).

Astfel, starea de echilibru a sistemului (care corespunde sistemului cvasistatic sau static) este atinsă atunci când  $dT/dt = 0$ , iar acest lucru se întâmplă dacă parametrul de fotoexcitare este egal cu cel de relaxare  $HS \rightarrow LS$ :

$$I_0 \sigma (1 - n_{HS}(t)) = k_{HL}^\infty \cdot e^{\left( -\frac{E + \alpha T n_{HS}}{k_B T} \right)} \cdot n_{HS}(t) \quad (11)$$

*Metoda biseției (bisection method)* este o metodă folosită pentru a obține o aproximare pentru o soluție care este apoi utilizată ca punct de plecare.

Rezolvând ecuația (19) prin această procedură, se obțin soluțiile corespunzătoare (trei soluții: două corespund histerezisului iar cea din centru este doar o soluție matematică, instabilă, niciodată atinsă în experimente) și astfel se poate simula un histerezis static.

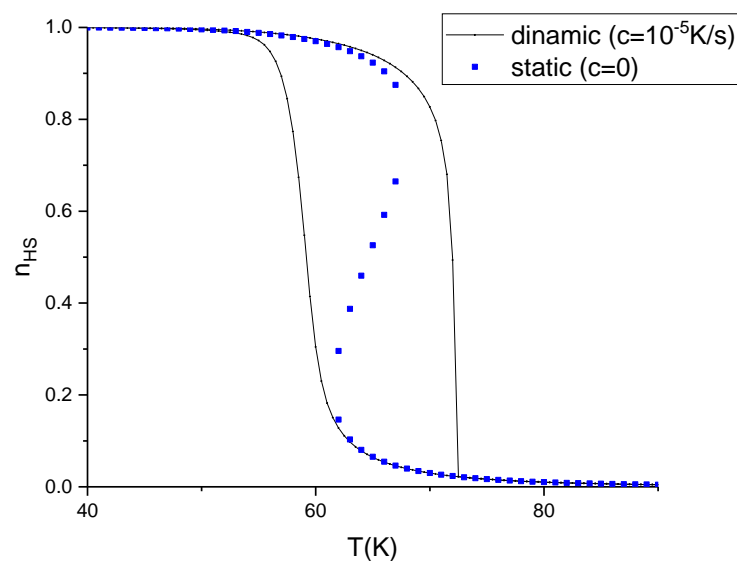


Figura I. 11 Simulare a LITH-ului static și dinamic

În figura I.20 se observă că histerezisul static este perfect inclus în histerezisul dinamic, ceea ce duce la concluzia că într-un histerezis dinamic vom găsi întotdeauna și partea statică a acestuia.

De asemenea pentru a vedea cum este influențată forma, poziția, mărimea unei curbe de histerezis termic indus de lumină (LITH) au fost realizate mai multe simulări în funcție de variația parametrilor: energie de activare  $E$ , parametru de interacțiune  $\alpha$ , rată de variație a temperaturii  $\left( c = \frac{dT}{dt} \right)$ .

În cazul variației energiei de activare, după cum era de așteptat, pe măsură ce valoarea acesteia crește, poziția curbei de histerezis se mută către temperaturi mai ridicate, în timp ce lărgimea histerezisului rămâne relativ constantă. Dacă se variază valoarea parametrului de interacțiune  $\alpha$ , de exemplu crește, atunci ciclurile de histerezis vor deveni din ce în ce mai largi, tocmai datorită interacțiunilor dintre particule și se vor deplasa ușor spre temperaturi mai ridicate, datorită relaxării inițiale din starea HS spre starea LS mai dificile în contextul formei sigmoidale a curbelor de relaxare.

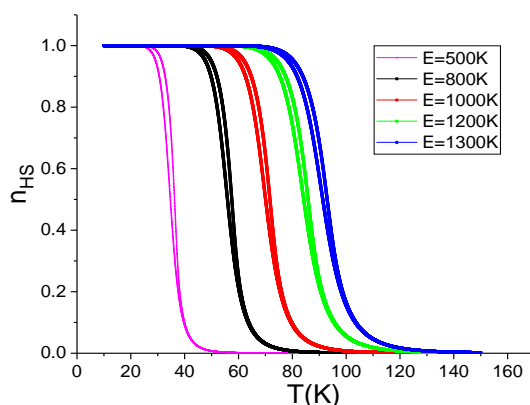


Figura I. 12 Curbe de histerezis static LITH în funcție de energia de activare ( $\alpha = 1.6$ )

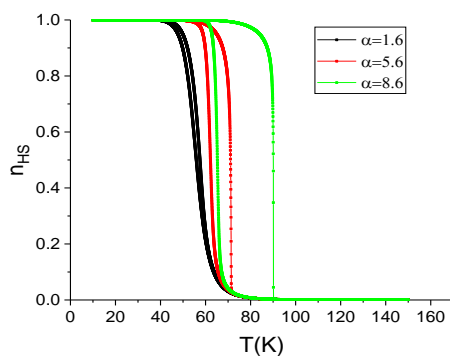


Figura I. 13- Curbe de histerezis static LITH în funcție de valoarea parametrului de interacțiune  $\alpha$  ( $E = 550K$ )

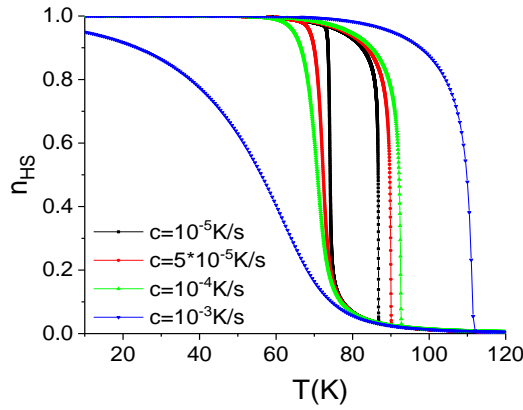


Figura I. 14 Curbe de histerezis LITH în funcție de rata de variație a temperaturii.

Parametrii relevanți sunt  $E = 550K$  și  $\alpha = 6$

La mărirea vitezei de variație a temperaturii se constată că deși lățimea histerezisului crește, poziția centrală a acestuia se menține relativ constantă.

Pentru obținerea curbelor din figura I.23, s-au folosit spre exemplu pentru parametrii de intrare valorile  $E = 550K$  (energia de activare) și  $\alpha = 6$  (parametrul de interacțiune), dar o abordare realistă trebuie să țină cont de distribuțiile acestor parametri de intrare pe care le vom considera ca și funcții Gaussiene cu deviațiile standard  $\sigma_\alpha$  și  $\sigma_E$ .

Deoarece în materialele cu tranziție de spin de tip pulbere, granulele micrometrice sunt de dimensiuni diferite, rezultând astfel bias-uri și coercivități diferite pentru fiecare grăunte, trebuie să luăm în considerare în ecuația master distribuții adecvate ale parametrilor intrinseci specifici materialelor ( $\alpha$  și  $E$ ).

O distribuție care se pretează pentru a fi folosită la simularea curbei de histerezis dinamic este *distribuția gaussiană multivariată* (distribuție normală multivariată).

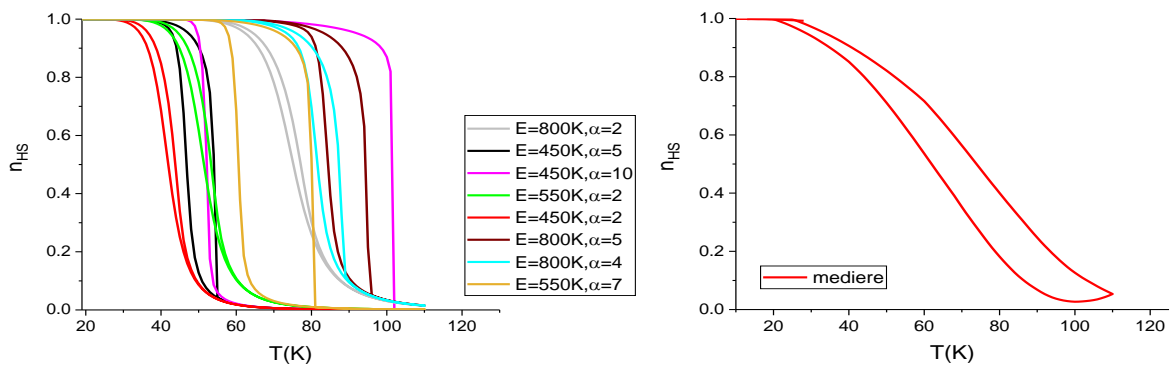


Figura I. 15- (stânga) Câțeva cicluri LITH statice obținute prin varierea parametrilor de intrare  $E$  și  $\alpha$ . Parametrul de fotoexcitare  $I_0\sigma = 10^{-5} s^{-1}$  a fost păstrat constant pentru toate curbele. (dreapta) Ciclul LITH static obținut prin medierea ciclurilor LITH prezentate în figura din stânga



## Capitolul II- METODA FORC

### II.1 Curbe de întoarcere de ordinul I

Astfel datorită aplicării acestei metode bazată pe analiza ciclurilor minore de histerezis au fost înțelese mai bine în ultimii ani proprietățile fizice ale sistemelor cu histerezis, fie feromagnetice, feroelectrice, elastice sau termice [32-35].

Informațiile oferite de ciclul major de histerezis sunt oarecum limitate. O analiză mai profundă a proprietăților histerezisului static și dinamic și a relațiilor dintre proprietățile histerezisului și proprietățile parametrilor intrinseci ale probei poate fi realizată doar dacă se lărgiște zona experimentelor, de exemplu prin studiul ciclurilor minore de histerezis[18]. Metoda poate oferi informații ce pot caracteriza domeniile de spin în timpul tranziției, dar și aspecte legate de partea cinetică a unui histerezis termic indus de lumină[36].

Aceste curbe de întoarcere de ordinul I sunt obținute prin inversarea variației parametrului de intrare, în cazul nostru temperatura, în timp ce tranziția este încă în curs de desfășurare. Cu alte cuvinte se obțin curbe parțiale de histerezis. În cadrul metodei sunt utilizate aceste curbe care au punctul de întoarcere pe ciclul principală de histerezis și punctul final la saturație[37].

O măsurătoare FORC, pentru un histerezis termic, începe la o temperatură suficient de ridicată, astfel încât sistemul aflându-se în starea HS este saturat (figura II.1) . Apoi temperatura scade până la așa numita temperatură de întoarcere  $T_b$  . Ulterior temperatura crește din nou, iar parametrul nostru de interes  $n_{HS}$  va fi măsurat la temperatura  $T_a$  [38].

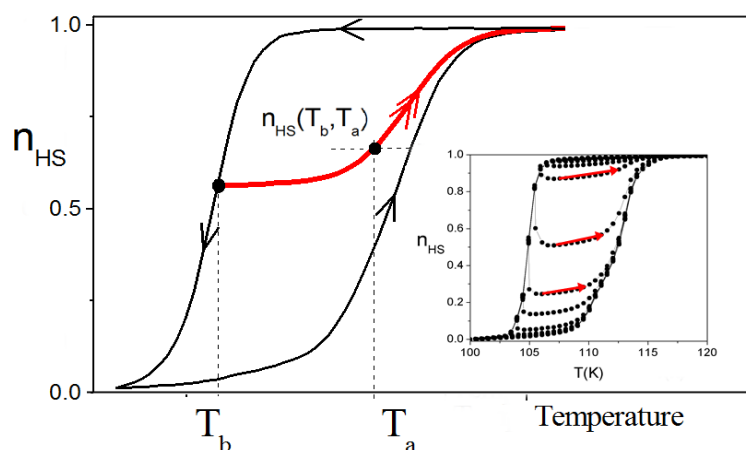


Figura II. 1 Exemplu de FORC pentru histerezis termic, preluat din referința [39]

În cazul histerezisului termic indus de lumină (LITH), situația este mai complexă. O inspecție rapidă a FORC-urilor arată comportamentul cinetic al sistemului, după cum vom vedea în cele ce urmează.

FORC-urile pentru histerezisul termic indus de lumină sunt definite în mod similar cu FORC-urile pentru histerezisul termic. O primă diferență majoră este că datorită efectelor cinetice și a valorilor diferite ale relaxării pentru cele două ramuri iar distribuțiile corespunzătoare ramurilor răcirii (cooling) și încălzirii (warming/heating) pot fi diferite, după cum rezultă din unele simulări anterioare[40].

Valoarea  $n_{HS}$  de pe un FORC din ramura inferioară crește mai întâi pe măsură ce sistemul încearcă să se apropie de starea staționară sub lumină, care evident ar fi la un  $n_{HS}$  mai mare decât cel măsurat, datorită timpului experimental finit (mai mic decât relaxarea la aceste temperaturi). Apoi, după ce starea staționară este atinsă, fracția  $n_{HS}$  va scădea spre ramura de histerezis de temperatură mai mare[40]. Astfel se vor realiza măsurători pentru FORC-uri la diferite temperaturi de întoarcere, iar în funcție de modul în care se trasează curbele vom avea FORC-uri UP – de pe ramura de răcire – cooling branch (de pe ramura descendentă în temperatură și ascendentă în  $n_{HS}$ ) și FORC-uri DOWN (de pe ramura de încălzire – heating branch - de pe ramura ascendentă în temperatură și decendentă în  $n_{HS}$ ).

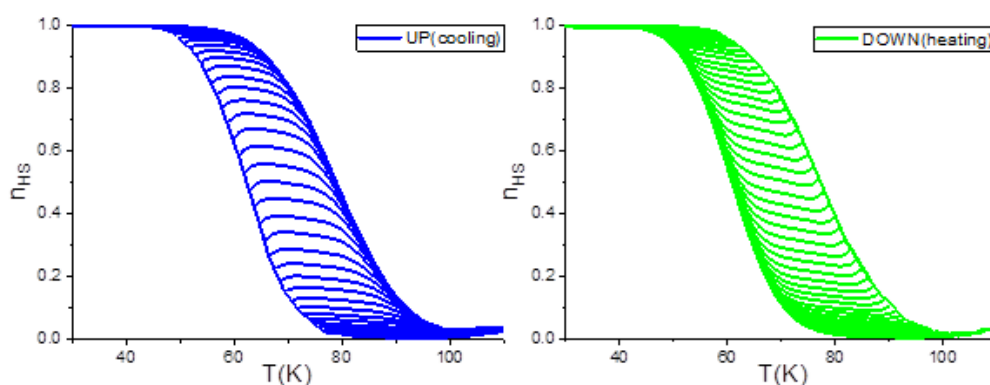
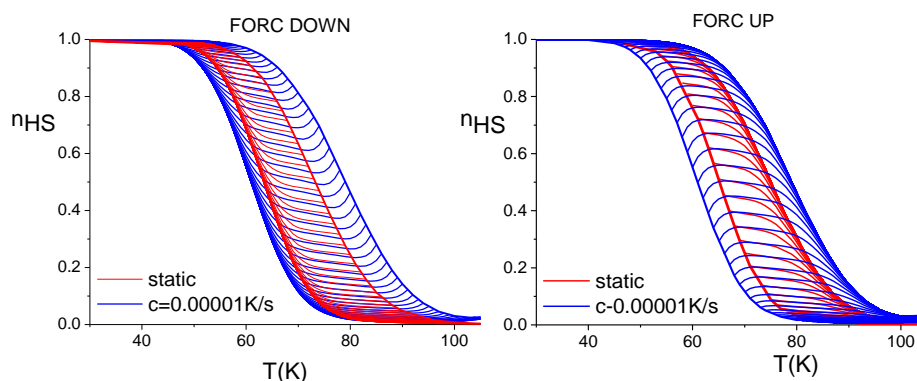


Figura II. 2 Exemple de FORC-uri UP și FORC-uri DOWN pentru LITH(  $c = 10^{-5} K / s$  ,

$$E = 550 K , \sigma_E = 60 K , \alpha = 7 , \sigma_\alpha = 0.5 , I_0 \sigma = 10^{-5} s^{-1} )$$

Datele necesare pentru reprezentarea FORC-uri din figura II.3 au fost pentru un număr de zece mii de particule. În acest scop s-au calculat valorile pentru energia de activare  $E$  și pentru parametrul de interacțiune  $\alpha$  folosindu-se algoritmul pentru generarea numerelor aleatoare menționat în capitolul anterior, folosind deviațiile standard  $\sigma_\alpha = 0.5$  și  $\sigma_E = 60K$

Pe măsură de viteza de variație a temperaturii este mai mică, histerezisul cinetic se apropie de histerezisul cvasistatic și cele două histerezisuri ar trebui să coincidă pentru o viteză de variație a temperaturii infinit mică. Mai mult din figura II.4 se observă că valorile extreme ale FORC-urilor cinetice se află în apropierea punctelor corespunzătoare de pe ciclul major de histerezis static; cu toate acestea o suprapunere perfectă a acestor puncte nu a putut fi demonstrată [36].



*Figura II. 3- FORC-uri statice ( $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$ ,  $\alpha = 7$ ,  $\sigma_\alpha = 0.5$ ,  $Iw = 10^{-5} s^{-1}$ ) și dinamice ( $c = 10^{-5} k / s$ ,  $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$ ,  $\alpha = 7$ ,  $\sigma_\alpha = 0.5$ ,  $I\sigma = 10^{-5} s^{-1}$ ). Se observă includerea FORCurilor statice în cele dinamice, cu valorile extreme ale FORC-urilor dinamice aflate în apropierea ciclului major de histerezis static*

## II.2 Diagrame FORC cinetice

Histerezisul termic indus de lumină (LITH) este în mare parte afectat de efectele cinetice. Natura cinetică a histerezisului se referă la fenomenul de întârziere a răspunsului unui sistem față de modificările parametrului de intrare. În aceste sisteme, comportamentul ieșirii depinde nu numai de intrarea curentă, ci și de istoricul intrării [41].

În această lucrare, evaluăm posibilitatea deosebirii dintre caracteristicile statice și cinetice ale distribuțiilor FORC, în cadrul modelului de câmp mediu prezentat anterior.

Se poate constata că în cadrul unei distribuții FORC dinamice se observă atât componenta cinetică cât și cea statică. Unul dintre obiectivele studiului nostru este obținerea unei proceduri, folosind diagramele FORC care să deosebească partea statică de cea cinetică a unui histerezis dinamic, pentru a separa efectele statice de cele cinetice care apar în acest tip de histerezis. Metoda diagramei FORC, propusă pentru prima dată de către Mayergoyz[42]

și apoi extinsă și generalizată pentru diverse tipuri de materiale care prezintă proprietăți hysteretice[43, 44] este frecvent utilizată pentru a descrie distribuțiile statistice ale interacțiunilor și coercitivității în sistemele de particule aflate în interacțiune[28].

Diagrama FORC este o reprezentare grafică care oferă informații detaliate despre comportamentul magnetic al unui material (de exemplu prezența diferitelor configurații magnetice, cum ar fi stările de domeniu și interacțiunile magnetice, coercivitatea, câmpurile de interacțiune și distribuțiile de interacțiune). Aceasta se obține prin metoda FORC, care implică măsurarea unei serii de curbe de inversare de ordinul întâi (curbe FORC), așa cum s-a menționat anterior. Diagramele curbei de inversare de ordinul întâi (FORC) oferă un mijloc sensibil de a investiga variațiile subtile ale comportamentului unui material care prezintă histerezis și pot ajuta la progresul înțelegerii noastre a mecanismelor care dau naștere histerezisului [43].

Diagramele FORC se obțin din curbele FORC corespunzătoare și sunt reprezentări ale densității de probabilitate  $\rho(T_a, T_b)$  în funcție de  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$  și  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$ , unde:

$$\rho(T_a, T_b) = \pm \frac{\partial^2 n_{HS}}{\partial T_a \partial T_b} \quad (12)$$

și reprezintă derivata mixtă de ordinul doi a fracțiunii  $n_{HS}$ . Semnul  $\pm$  face deosebire între FORC-urile UP ("+" pentru cooling) și cele DOWN ("-” pentru heating). [45].

În cazul histerezisului termic, trebuie să se calculeze derivata mixtă a fracției HS ca funcție de temperatura reală de pe FORC și temperatura de inversare. Principala problemă a derivatei de ordinul doi, necesară calculului distribuțiilor FORC, este că derivata unei funcții, pentru care sunt disponibile numai valori discrete de date, dar contaminate cu zgomot, mărește zgomotul care este inevitabil prezent în măsurători. Interpretarea caracteristicilor observate pe diagramele FORC obținute din date experimentale zgomotoase necesită atenție deoarece uneori se pot vedea „structuri fluture” numai ca rezultat al FORC-urilor zgomotoase.

Pentru a evita posibila influență a erorilor experimentale aleatoare asupra derivatei mixte, poate fi utilizat un algoritm special pentru a calcula această derivată. Deși zgomotul poate să nu fie deosebit de evident în datele originale, acesta poate deveni mai vizibil în derivată, perturbări relativ mici în datele ducând la variații mari ale rezultatelor.

Presupunând că punctele de date sunt distanțate aproximativ egal în cadrul sistemului de coordonate ( $H_{\text{aplicat}}$ ,  $H_{\text{invers}}$ ), Pike și colab.[43] au definit o grilă pătrată locală de  $(2SF + 1)^2$

puncte care înconjoară un punct dat, iar magnetizarea este determinată folosind metoda celor mai mici pătrate împreună cu o funcție polinomială locală de ordinul doi. „Factorul de netezire”, notat de obicei cu SF, indică numărul de vecini din grilă (numărul este  $(2SF + 1)^2$ ), în jurul punctului în care este calculată derivata mixtă (și distribuția FORC) utilizată în algoritm [18]. Gradul de netezire crește odată cu valoarea SF: un SF mare înseamnă că fiecare punct este mai interconectat cu punctele învecinate, producând o suprafață mai netedă, dar poate duce la o netezire excesivă ceea ce determină lipsa unor caracteristici importante ale datelor, în timp ce un SF mic poate duce la o potrivire prea zgomotoasă.

Valoarea distribuției FORC la punctul dat este egală cu derivata a doua mixtă a polinomului. Astfel pot fi folosite valori experimentale ale parametrului de ieșire ( $z$ ) în funcție de două variabile independente (valoarea reală și valoarea inversă a intrării,  $x$  și  $y$ ), iar cu un algoritm (metoda celor mai mici pătrate) se poate calcula cea mai bună potrivire a funcției  $z(x, y)$  în jurul fiecărui punct în grilă, cu o funcție:

$$z(x, y) = a_1 + a_2x + a_3x^2 + a_4y + a_5y^2 + a_6xy \quad (13)$$

Se poate observa că  $-a_6$  este derivata mixtă  $-\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ .

Astfel o metodă de netezire constă în ajustarea globală a punctelor de date cu un polinom care depinde de parametrii ajustabili. Un instrument pentru calcularea diagramelor FORC provenite din curbe zgomotoase este doFORC, care este o aplicație autonomă realizată de cercetători din cadrul Facultății de Fizică a Universității Alexandru Ioan Cuza din Iași și pusă la dispoziția comunității științifice[46].

Diagramele calculate pentru FORC-urile prezentate în figura II.3 sunt incluse în figura II.5 folosind atât derivarea directă cât și interpolarea cu ajutorul programului doFORC disponibil pe pagina de internet <https://stoner.phys.uaic.ro/forc/doforc.html>.

Din figura II.5 se observă că diagramele FORC sunt practic identice indiferent de metoda cu care au fost calculate, ceea ce este cumva de așteptat având în vedere faptul că datele provin din simulări în câmp mediu corespunzătoare unui număr mare de particule. De aceea, în cea mai mare parte a lucrării de față, pentru calculul distribuțiilor FORC am folosit derivarea directă.

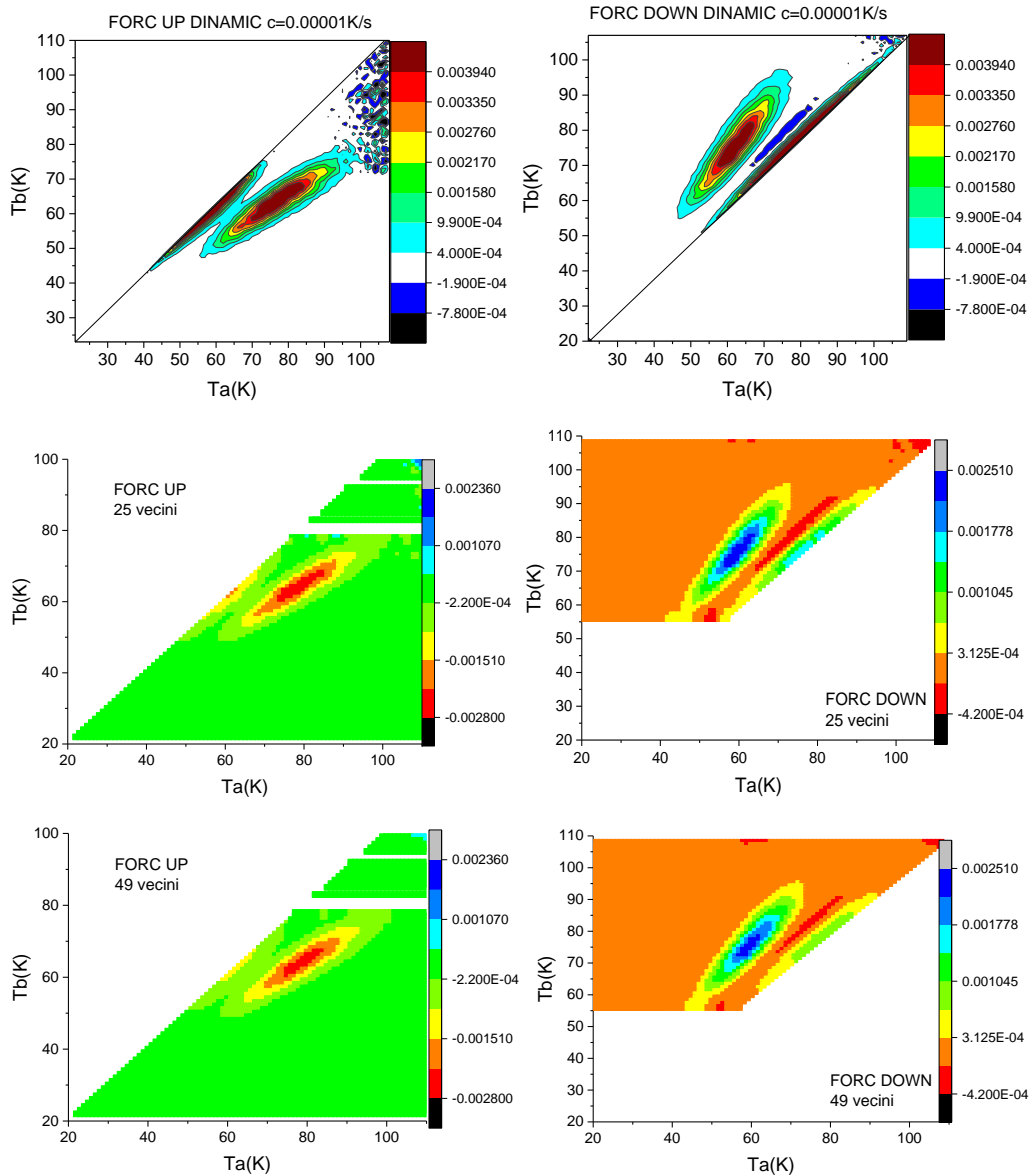


Figura II. 4 Exemple de diagramă FORC DOWN (diagramele din partea stângă) și FORC UP (diagramele din partea dreaptă) calculate folosind derivarea directă (sus) și programul doFORC cu interpolare pentru 25 de vecini (mijloc) și pentru 49 de vecini (jos)

Calitatea simulărilor depinde de numărul particulelor utilizate pentru generarea de distribuții. Pentru a estima numărul de particule necesare în distribuție, am evaluat calitatea curbelor și adistribuțiilor FORC obținute pentru 100, 1000 și 10000 de particule, iar rezultatele sunt prezentate în figura II.6.



Figura II. 5 Diferențe între FORC-urile pentru  $n=100$  de particule în distribuție și  $n=1000$  de particule în distribuție

Se observă că pentru un număr mic de particule, zgomotul obținut în curbele, respectiv a diagramelor FORC este suficient de mare încât să împiedice o analiză eficientă a rezultatelor, de aceea în restul simulărilor realizate în această lucrare am folosit un număr de zece mii de particule pentru distribuția Gaussiană.

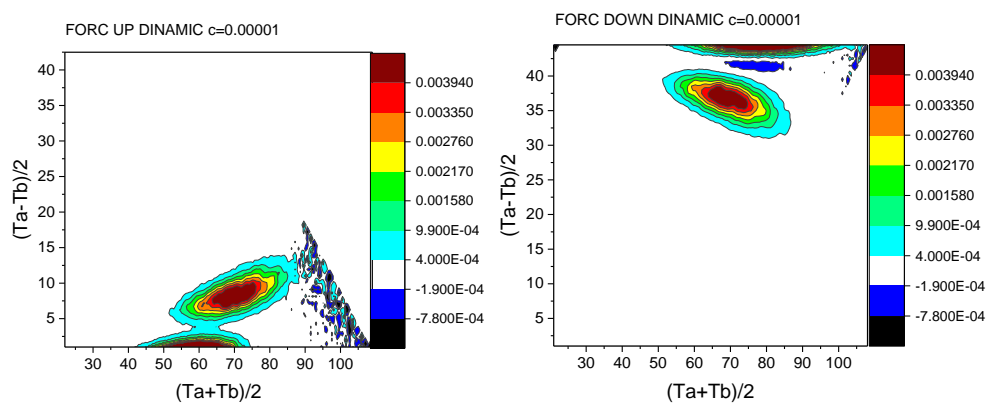


Figura II. 6 Diagrame în termeni de bias și coercitivitate corespunzătoare celor din figura II.5

Diagramele pot fi transformate, în urma unor calcule, în termeni de bias  $b = \frac{(T_a + T_b)}{2}$  și coercitivitate  $c = \frac{(T_a - T_b)}{2}$ , care pot fi asociați cu interacțiunile intradomenii și interacțiunile dintre micro-cristale.

Coercitivitatea sau semilățimea buclei de histererezis reflectă interacțiunile dintre domenii. Astfel, cu cât coercitivitatea este mai mare, interacțiunile din sistem sunt mai intense. Acest lucru se poate observa și în figura II.8, unde se variază valoarea centrală a distribuției parametrului de interacțiune.

Bias-ul sau temperatura medie de tranziție redă efectul tensiunilor interne din sistem, efect care este dat de diferența de energie dintre stările LS și HS). Cum tensiunile interne pot fi corelate cu interacțiunile elastice dintre domeniile de spin, se poate spune că acest bias este datorat de fapt interacțiunilor elastice din interiorul domeniilor.

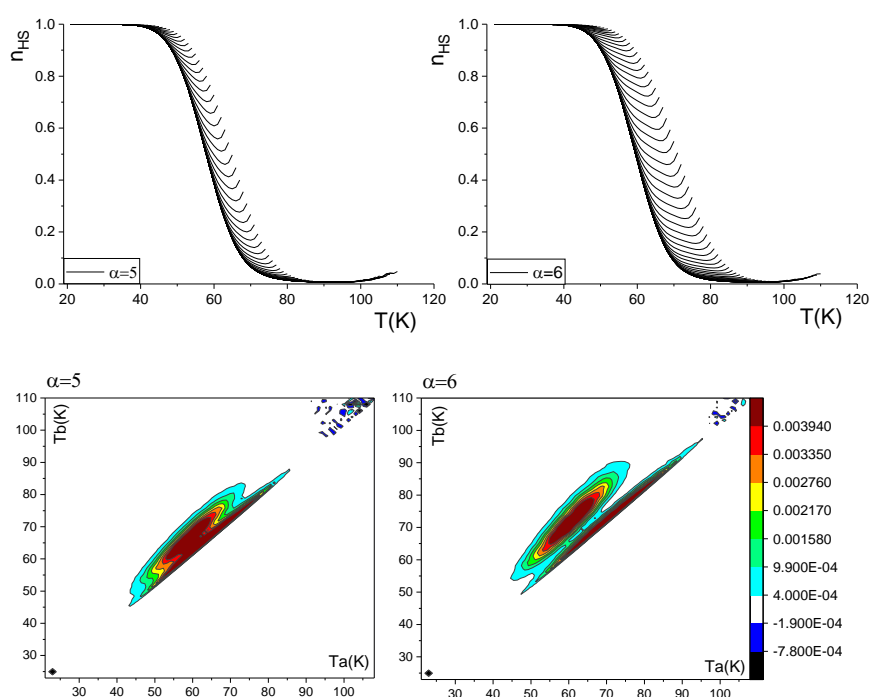


Figura II. 7- Rolul valorii centrului distribuției interacțiunii în distribuția FORC

Pe de altă parte, o variație a centrului distribuției energiilor de barieră, nu modifică în mod vizibil lărgimea distribuțiilor FORC, ci doar deplasează centrul acestora (Figura II.9).



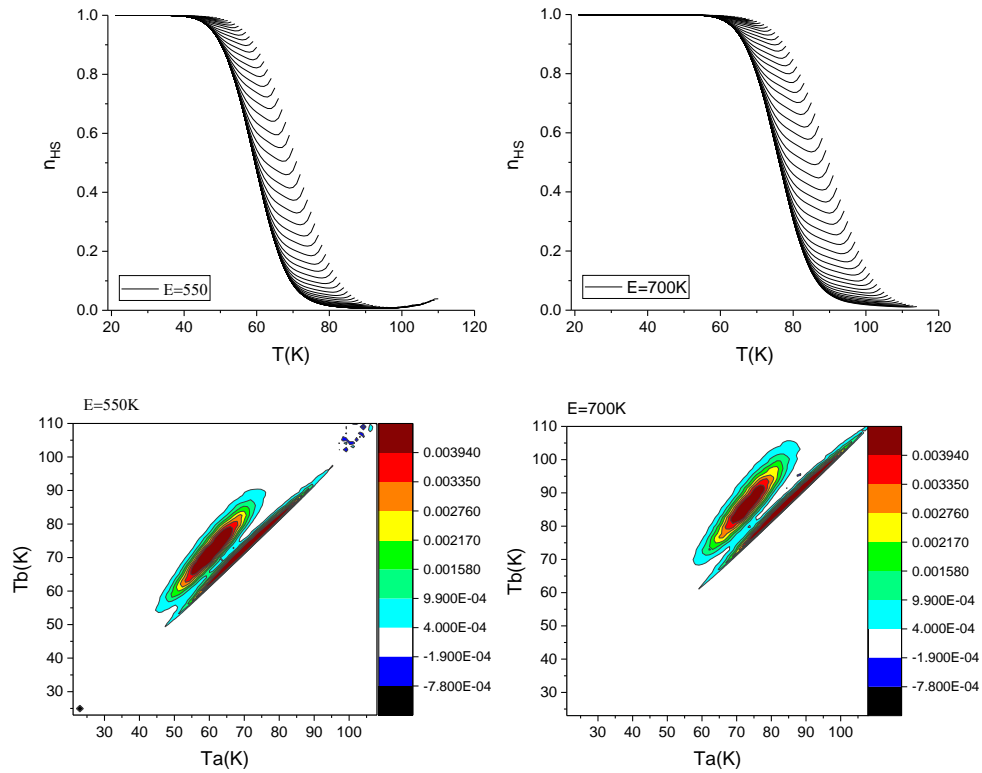


Figura II. 8 Rolul valorii centrului distribuției energiei de activare în diagramele FORC

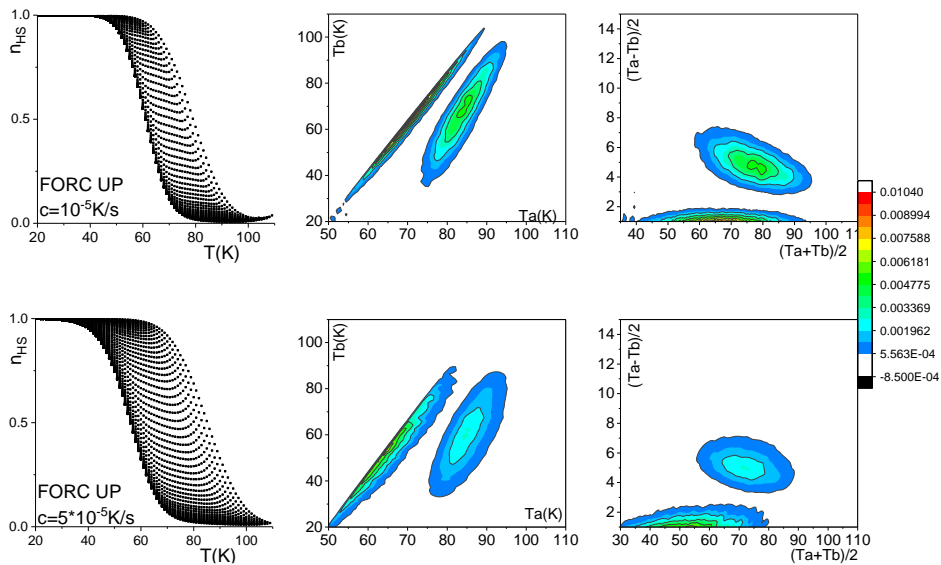


Figura II. 9 FORC-uri și diagramele corespunzătoare pentru  $c = 10^{-5} K / s$ , respectiv  $c = 5 \cdot 10^{-5} K / s$

Așa cum era de așteptat, curba de histerzis cinetic simulată pentru diferite valori ale ratei de variație a temperaturii devine mai îngustă pe măsură ce aceasta scade, rezultând o dependență mare a histerzisului de rata de variație a temperaturii.

În cazul LITH cinetic se pot identifica două distribuții: una statică în partea inferioară a figurii și alta cinetică de-a lungul primei bisectoare care include și componenta ireversibilă.

După cum s-a afirmat deja, efectul cinetic conduce la o formă alungită a distribuției. Pe măsură ce creștem rata de variație a temperaturii, putem observa că distribuția negativă de-a lungul liniei de inversare a temperaturii devine mai pronunțată. Originea acestei distribuții negative se datorează evoluției continue a sistemului spre starea stabilă, chiar și după ce direcția de variație a temperaturii s-a schimbat.

În plus, chiar și componenta statică a distribuției are o formă alungită, datorită aceluiași efecte cinetice, ceea ce face ca interpretarea diagramei LITH FORC în termeni de parametri fizici reali din sistem să nu fie una simplă.

Indiferent de tipul de FORC, up sau down, s-a folosit un program în Fortran care să returneze valorile acestei derivate mixte. În funcție de tipul de FORC, se vor obține valorile temperaturilor de întoarcere și de măsurare, cât și derivatele corespunzătoare.

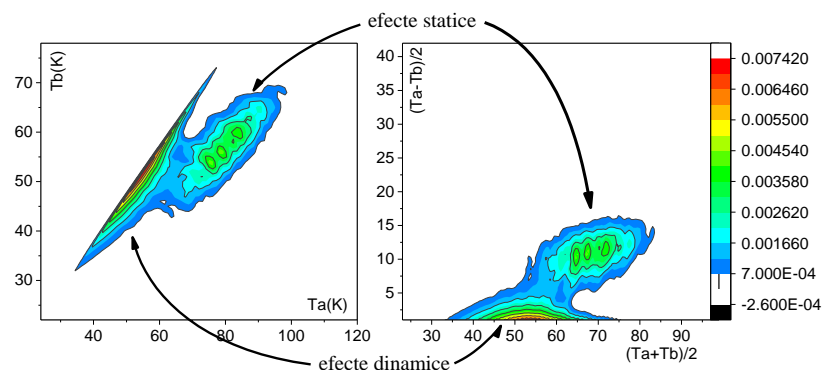


Figura II. 10- Exemple de diagrame FORC în care se observ distribuțiile statice și cinetice

# CAPITOLUL III - OBTINEREA ȘI ANALIZA CURBELOR ȘI DIAGRAMELOR FORC PENTRU LITH

## III.1 Identificarea distribuțiilor statice ale parametrilor de intrare pe baza diagramelor FORC

Cum nu putem obține informații directe despre distribuția parametrilor de intrare  $E$  și  $\alpha$  din distribuțiile experimentale FORC care sunt afectate de partea cinetică propunem aici o metodă inversă care constă în corelarea distribuțiilor cunoscute ale parametrilor de intrare cu distribuțiile FORC. Pentru început s-a urmărit a se găsi o modalitate ca plecând de la parametrii utilizați în experimente, care au dus la realizarea unor curbe de histerezis, să se obțină cu ajutorul simulărilor, curbe de histerezis.

În acest sens au fost simulate mai multe curbe de histerezis LITH static și dinamic, curbe și diagrame FORC folosind ecuația master macroscopică. În figura III.2 se observă cum lățimea curbei de histerezis se mărește pe măsură ce rata de variație a temperaturii crește.

S-a recurs la realizarea acestor simulări deoarece din datele experimentale, putem obține doar informații despre parametrii de distribuție FORC, dar din simulări cunoaștem parametrii de intrare (distribuțiile  $\sigma_E$  și  $\sigma_\alpha$ ) și le putem corela cu simularea parametrilor de distribuție

FORC (coercitivitatea dată de distribuția  $\frac{T_a - T_b}{2}$  și bias-ul dat de distribuția  $\frac{T_a + T_b}{2}$ ).

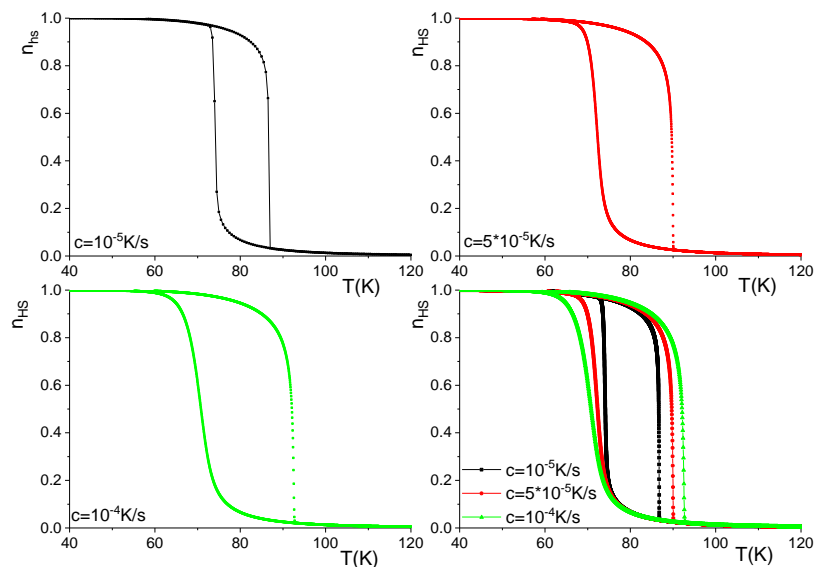


Figura III. 1- Simulări de curbe LITH dinamic la diferite valori ale ratei de variație a temperaturii  $c = 10^{-5} K / s$ ,  $c = 5 \cdot 10^{-5} K / s$  și  $c = 10^{-4} K / s$

Pentru simularea curbelor FORC și a diagramelor FORC corespunzătoare am folosit următorii parametri:  $I_0\sigma = 0.00001s^{-1}$ ,  $k = 1$ ,  $E = 550K$  cu  $\sigma_E = 60K$ ,  $\alpha = 6$  cu  $\sigma_\alpha = 0.5$  pe care i-am menținut constanți, în timp ce am modificat rata de variație a temperaturii la valorile  $c = 10^{-5} K/s$  și  $c = 10^{-4} K/s$ . Aceste simulări sunt redată în figura III.3:

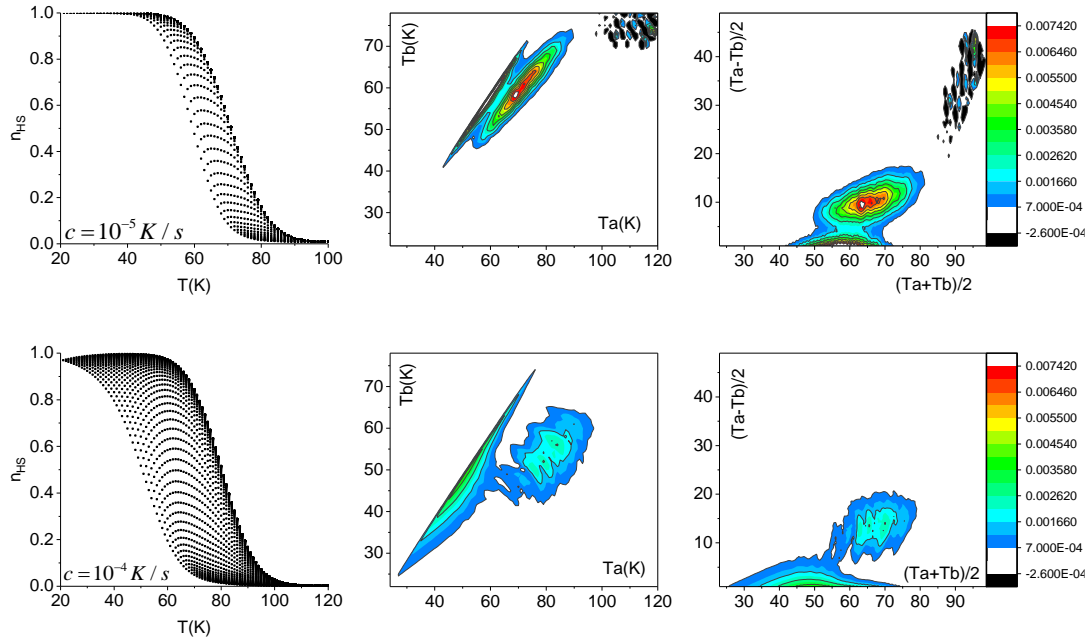
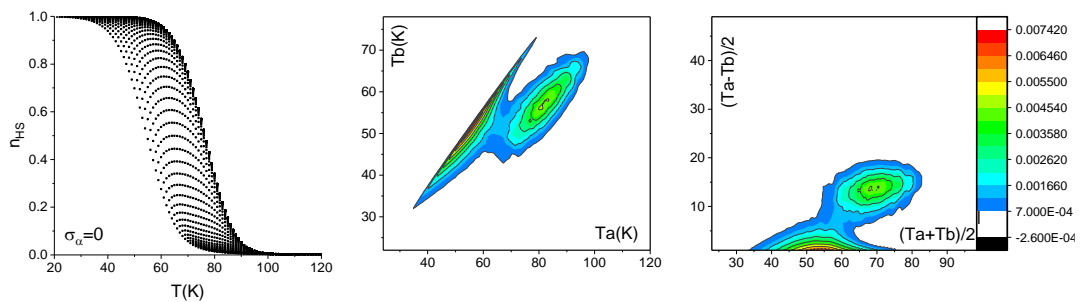


Figura III. 2 Simulări de curbe FORC și distribuțiile lor la diferite valori ale ratei de variație a temperaturii  $c = 10^{-5} K/s$  și  $c = 10^{-4} K/s$ .

În continuare am simulat curbe FORC pentru LITH dinamic cu diagramele corespunzătoare, folosind pentru parametrul de interacțiune  $\alpha = 6$  cu distribuțiile  $\sigma_\alpha = 0, 0.3, 1.5$ , menținând energia de activare cu distribuția sa constante ( $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$ ) și valorile pentru  $w = 0.00001$ ,  $k = 1$  pentru cazurile  $c = 5 \cdot 10^{-5} K/s$  și  $c = 10^{-4} K/s$ .



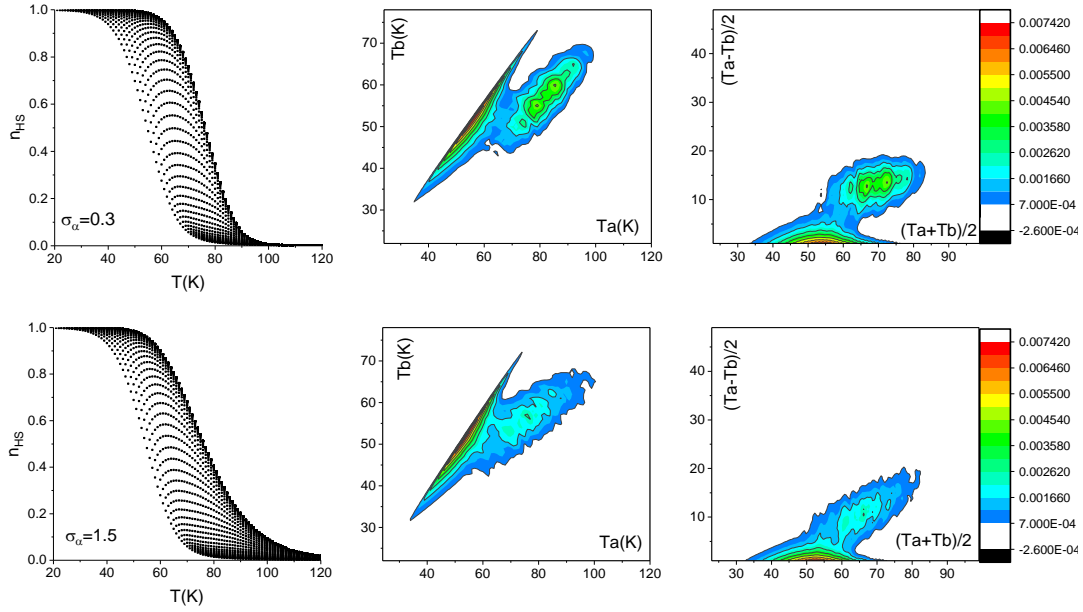
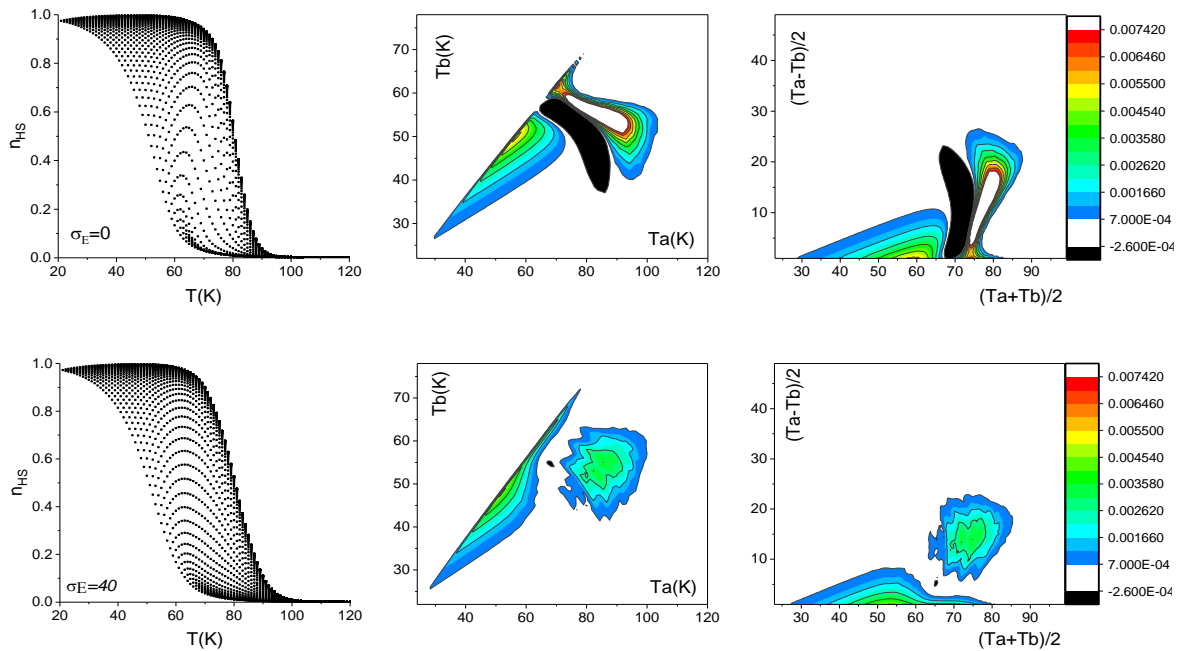


Figura III. 3 Simulări de curbe FORC și distribuțiile lor la diferite valori pentru  $\sigma_\alpha = 0, 0.3, 1.5$  cu  $c = 5 \cdot 10^{-5} K / s$ ,  $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$  constante

În continuare se pot observa rezultatele simulărilor curbelor FORC cu distribuțiile FORC corespunzătoare, simulări la care valorile parametrilor folosiți au fost:  $I_0\sigma = 0.00001$ ,  $k = 1$ , parametrul de interacțiune cu distribuția lui au fost menținuți constanți  $\alpha = 6$  și  $\sigma_\alpha = 0.5$ , energia de activare a fost  $E = 550K$  dar s-a variat distribuția sa  $\sigma_E = 0, 40K, 60K, 100K$ , atât pentru  $c = 5 \cdot 10^{-5} K / s$ , cât și pentru  $c = 10^{-4} K / s$ .



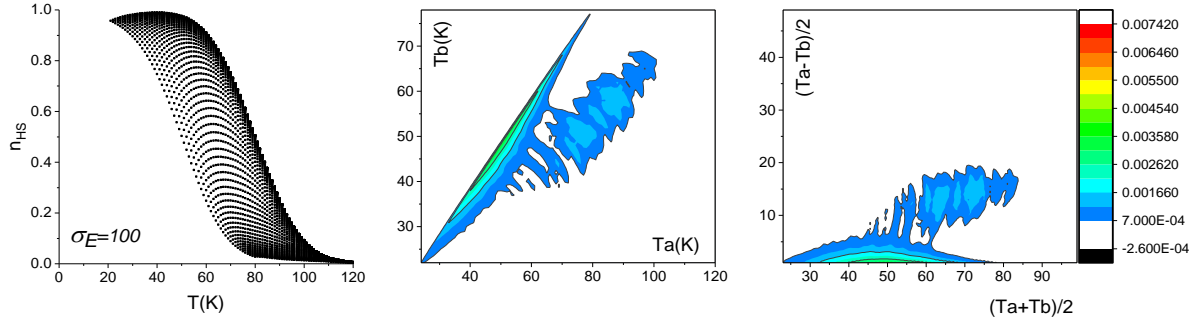


Figura III. 4 Simulări de curbe FORC și distribuțiile lor la diferite valori pentru

$$\sigma_E = 0, 40K, 100K \text{ cu } c = 10^{-4} K / s, \alpha = 6 \text{ și } \sigma_\alpha = 0.5 \text{ constante}$$

De fapt, o intensitate mai mare are același efect ca o rată de variație mai mică și diminuează efectele cinetice, deoarece ”mișcă” echilibrul indus de lumină la temperaturi mai ridicate unde relaxarea este mai rapidă (anexa).

Deoarece distribuțiile experimentale FORC sunt afectate de cinetică nu putem obține informații directe despre distribuția parametrilor de intrare ( $E$  și  $\alpha$ ). Astfel se propune o metodă inversă constând în corelarea distribuțiilor cunoscute ale parametrilor de intrare cu distribuțiile  $\left(\frac{T_a + T_b}{2}\right)$  și  $\left(\frac{T_a - T_b}{2}\right)$ .

S-au realizat toate aceste simulări deoarece din diagramele FORC reprezentate în coordonatele  $\left(\frac{T_a - T_b}{2}\right)$  și  $\left(\frac{T_a + T_b}{2}\right)$ , pentru fiecare valoare a parametrului intrinsec de distribuție ( $\sigma_\alpha$  și  $\sigma_E$ ), am găsit punctul de intensitate maximă, din distribuția statică a diagramelelor. Am determinat distribuția bias menținând coercitivitatea constantă, apoi am determinat distribuția coercitivității menținând distribuția bias constantă, pentru acel punct de intensitate maximă. Folosind funcția Gaussiană, dată de ecuația

$$y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (14)$$

am determinat lărgimea acestor distribuții.

În figura III.6 este prezentat un exemplu de astfel de distribuție. Datele acestor distribuții FORC obținute (folosind funcția Gaussiană) din diagramele FORC simulate, pentru valori diferite ale distribuțiilor  $\sigma_\alpha$  și  $\sigma_E$  și la ratele de variație a temperaturii de 0.00005 și 0.0001 sunt redată în următorul capitol.

Rolul acestor simulări și calcule este de a corela distribuțiile parametrilor de intrare ( $\sigma_\alpha$  și  $\sigma_E$ ) cu distribuțiile parametrilor FORC  $\sigma_{\left(\frac{T_a+T_b}{2}\right)}$  și  $\sigma_{\left(\frac{T_a-T_b}{2}\right)}$ .

Folosind datele din funcția Gaussiană pentru mai mulți parametri de intrare ( $\alpha$ ,  $E$  și  $c$ ), am analizat modul în care parametrii de intrare și abaterile lor standard influențează biasul și coercitivitatea în distribuțiile cinetice FORC și abaterile standard ale acestora în funcție de rata de variație a temperaturii.

În cele ce urmează sunt prezentate în tabele datele acestor distribuții FORC (obținute folosind funcția Gaussiană) din diagramele FORC simulate, pentru valori diferite ale distribuțiilor  $\sigma_\alpha$  și  $\sigma_E$  la rata de variație a temperaturii de  $c = 5 \cdot 10^{-5} K/s$  și  $c = 10^{-4} K/s$ .

Tabel III.1- Valori ale distribuțiilor FORC pentru valori diferite ale lui  $\sigma_\alpha$

$E = 550K$ $\sigma_E = 60K$		Histerezis dinamic ( $c = 10^{-4} K/s$ )		Histerezis dinamic ( $c = 5 \cdot 10^{-5} K/s$ )	
$\alpha$	$\sigma_\alpha$	$\sigma_{\left(\frac{T_a+T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a-T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a+T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a-T_b}{2}\right)}$
6	0	6.57	3.92	6.66	2.26
6	0.3	6.62	3.42	6.75	2.22
6	0.5	6.82	4.04	6.83	2.20
6	0.8	7.12	3.83	6.89	2.66
6	1	7.24	4.05	7.00	2.89
6	1.3	7.59	3.99	7.10	3.05
6	1.5	7.72	3.92	7.13	3.00

Tabel III.2- Valori ale distribuțiilor FORC pentru valori diferite ale lui  $\sigma_E$

$\alpha = 6$ $\sigma_\alpha = 0.5$		Histerezis dinamic ( $c = 10^{-4} K/s$ )		Histerezis dinamic ( $c = 5 \cdot 10^{-5} K/s$ )	
$E(K)$	$\sigma_E(K)$	$\sigma_{\left(\frac{T_a+T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a-T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a+T_b}{2}\right)}$	$\sigma_{\left(\frac{T_a-T_b}{2}\right)}$
550	0	0.96	2.99	1.42	1.76
550	40	4.38	4.14	4.68	2.35
550	60	6.73	4.04	6.73	2.22
550	80	9.14	3.78	8.85	2.40

550	100	11.72	3.85	10.68	2.47
-----	-----	-------	------	-------	------

Se poate observa că s-a găsit o legătură între parametrii de intrare ca de exemplu distribuțiile parametrului de interacțiune ( $\sigma_\alpha$ ) și cea a energiei de activare ( $\sigma_E$ ) și distribuțiile parametrilor FORC, mai exact distribuțiile bias-ului ( $\sigma_{(T_a+T_b)/2}$ ) și a coercitivității ( $\sigma_{(T_a-T_b)/2}$ ).

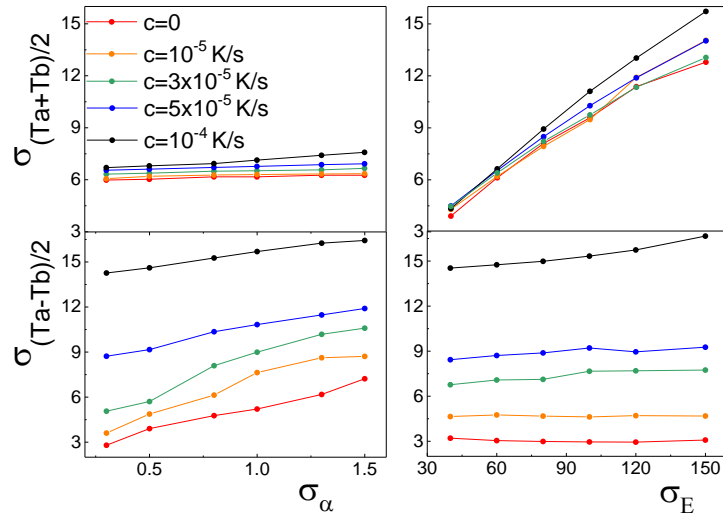


Figura III. 5- Corelarea distribuțiilor parametrilor de intrare ( $\sigma_E$  și  $\sigma_\alpha$ ) cu distribuțiile parametrilor FORC ( $\sigma_{(T_a+T_b)/2}$  și  $\sigma_{(T_a-T_b)/2}$ )

Astfel parametrul de interacțiune  $\alpha$  are o influență asupra lărgimii histerezisului, adică asupra  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ , care este legat de distribuția coercitivității ( $\sigma_{(T_a-T_b)/2}$ ). Prin urmare, de regulă, o distribuție mai largă de alpha va furniza o distribuție mai largă de  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ . Bineînțeles că menținând aceiași parametri de intrare, dar crescând temperatura, histerezisul devine mai îngust, iar dacă valoarea parametrului de interacțiune tot crește este posibil să nu obținem o lărgime importantă a histerezisului. Se mai observă că o creștere a lui  $\sigma_\alpha$  determină o ușoară creștere și a lui  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$ , fapt ce explică situația în care pentru  $\sigma_\alpha=0$ , distribuția  $\sigma_{(T_a-T_b)/2}$  este diferită de zero.



Energia de activare este legată de locul histerezisului, adică de  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$ . Se observă că mărind valoarea distribuției energiei,  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$  va crește, ceea ce determină și o creștere a distribuției  $\sigma_{(T_a + T_b)/2}$ , adică a bias-ului.

### III.1 Simularea curbelor și diagramelor FORC pentru LITH static

În cazul histerezisului static, distribuțiile FORC pot fi corelate cu ușurință cu prezența domeniilor în interiorul materialului și cu distribuțiile de bias și coercitivități sau interacțiuni inter și intradomenii. În sistemele care nu sunt în echilibru, proprietățile intrinseci pot fi influențate de efectele cinetice care induc deformarea și lărgirea distribuțiilor FORC [14, 36].

Din simulările realizate se poate observa că micșorând valoarea ratei de variație a temperaturii ( $\frac{dT}{dt}$  notată cu  $c$  în cadrul simulărilor) putem să micșorăm efectul cinetic, iar pentru a nu avea efecte cinetice ar trebui ca  $c = 0$ .

În acest scop s-a folosit programul FORTRAN (vezi anexa I) pentru a obține soluțiile ecuației

$$I_0 \cdot \sigma \cdot (1 - n_{HS}(t)) = k_{HL}^{\infty} \cdot e^{\left(\frac{E + \alpha \cdot T \cdot n_{HS}}{k_B T}\right)} \cdot n_{HS}(t) \quad (15),$$

soluții necesare simulării unui histerezis static.

Metoda folosită pentru a obține o aproximare pentru o soluție a acestei ecuații a fost metoda biseției (bisection method - de înjumătățire a intervalului) prezentată în capitolul II. care a fost modificată (conform reprezentării schematice din figura III.8) pentru a ține cont de distribuțiile utilizate, după cum urmează:

1) Calculăm ciclurile de histerezis statice pentru fiecare set de parametri  $E$  și  $\alpha$ . Înregistrăm pentru fiecare caz temperaturile critice (pe care le definim ca temperaturile la care cele două ramuri - încălzire și răcire - se despart, atât la partea superioară, cât și la cea inferioară a curbei de histerezis -  $T_R$  și  $T_{down}$ );

2) Calculăm media  $n_{HS}$  pe ambele ramuri de încălzire și de răcire la fiecare temperatură pentru toate particulele, obținând curba medie de histerezis termic;

3) Pentru fiecare temperatură de inversare aleasă  $T_R$  și pentru fiecare particulă din distribuție:

a) (FORC UP) dacă  $T_R < T_{down} \Rightarrow$  pentru calculul curbei FORC medii, considerăm ramificația descendentă a curbei corespunzătoare particulei date; în caz contrar, considerăm ramificația ascendentă a sa;

b) (FORC RĂCIRE) dacă  $T_R > T_{down} \Rightarrow$  pentru calculul curbei FORC medii, considerăm ramificația ascendentă a curbei corespunzătoare particulei date; în caz contrar, considerăm ramificația descendentă a sa.

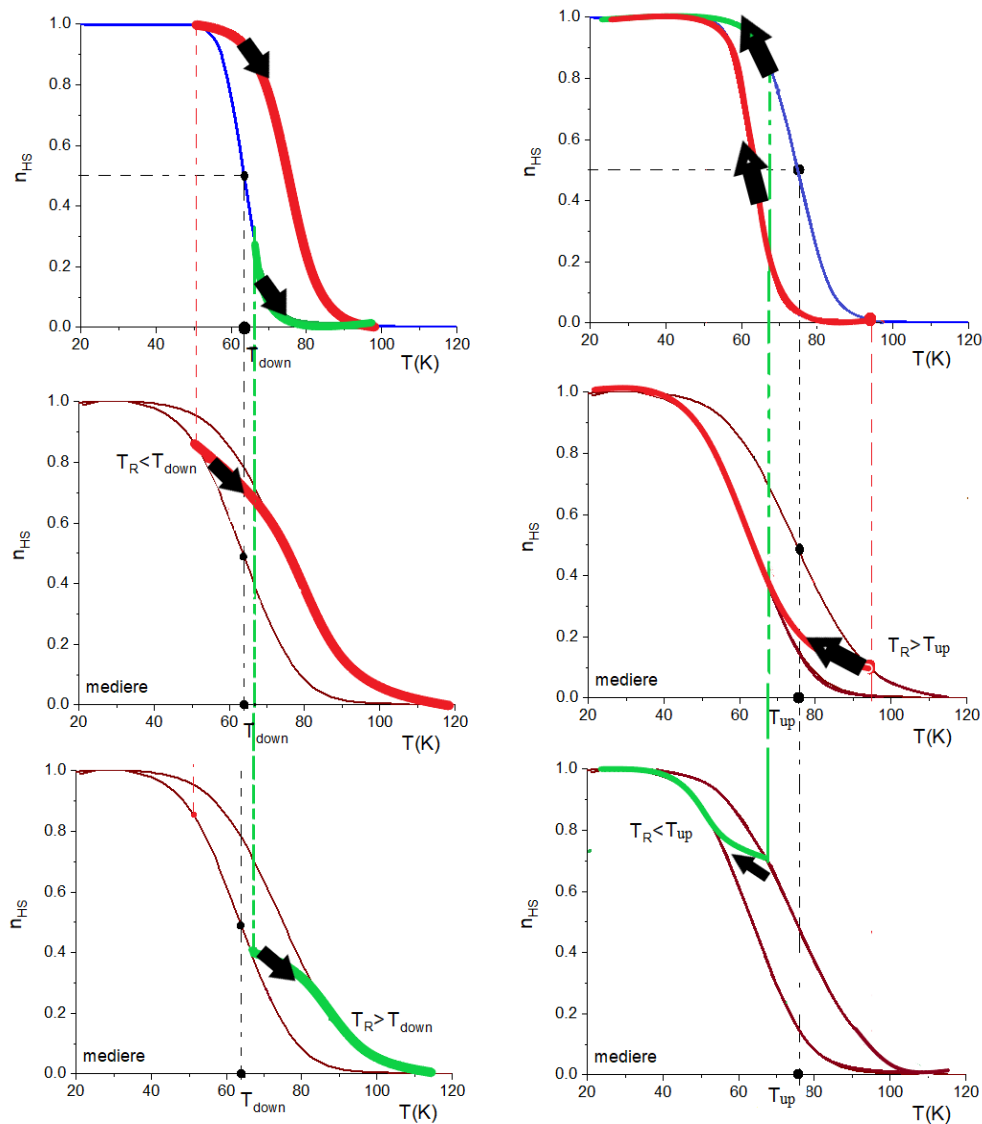


Figura III. 6 Exemplificarea schematică a modului de utilizare a ciclurilor de histerezis pentru stabilirea contribuției la ciclurile FORC medii, pentru FORC-uri up (stânga) și pentru FORC-uri down (dreapta), conform explicațiilor din text

Dacă cele două diagrame FORC DOWN și UP se suprapun se observă o simetrie a acestora, precum se poate vedea în figura III.11

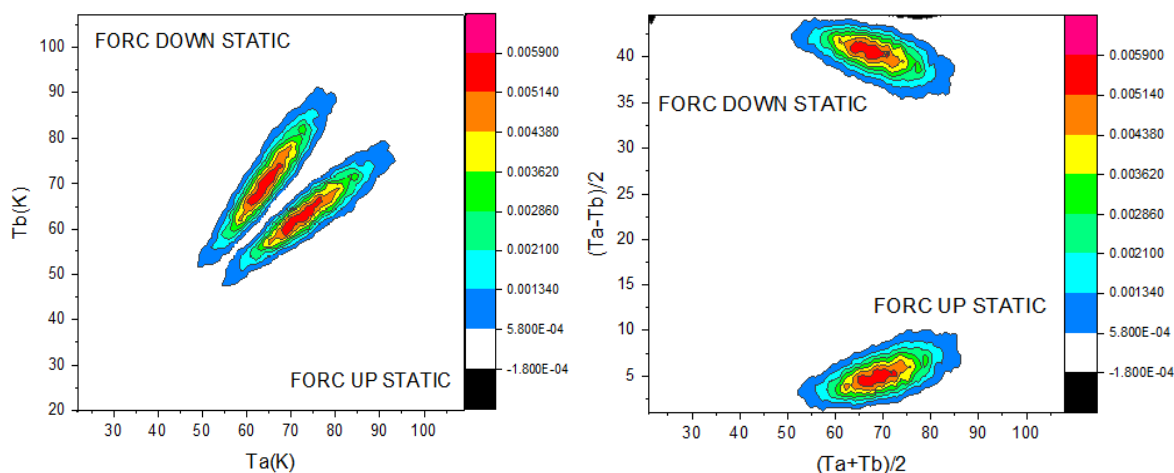


Figura III. 7 Suprapunerea diagramelor FORC DOWN și UP static

### III.3 Efectul tunel

La temperaturi scăzute, când barierele energetice dintre stările de spin HS și LS sunt relativ mari, efectul de tunel poate deveni relevant. Tunelul cuantic permite particulelor să treacă prin bariere energetice care ar necesita de obicei o energie mai mare pentru a le depăși, pe baza fizicii clasice. Conform mecanicii cuantice, particulele nu au poziții precis definite, ci există ca o distribuție de probabilitate descrisă de o funcție de undă. Când o particulă întâlnește o barieră energetică, există o probabilitate limitată ca aceasta să poată „tunela” prin barieră, ocolind-o efectiv [47].

În compușii cu tranziție de spin, efectul de tunel poate influența cinetica și dinamica procesului de tranziție de spin, în special la temperaturi scăzute. Permite tranziții între diferite stări de spin chiar și atunci când barierele energetice sunt relativ mari [48]. Observațiile experimentale și studiile teoretice au furnizat dovezi ale efectului de tunel în diverși compuși cu tranziție de spin. De exemplu, în unii complecși de fier(II), tranzițiile de spin induse de tunel au fost observate la temperaturi scăzute, ducând la efecte de histerezis sporite.

Trebuie menționat faptul că efectul de tunel în compușii cu tranziție de spin este de obicei observat în cazuri specifice în care barierele energetice sunt relativ mici sau când compusul are caracteristici structurale sau electronice specifice care promovează tunelarea. Este posibil să nu fie un factor dominant în toate sistemele cu tranziție de spin.

Concordanța dintre datele experimentale și datele de simulare obținute cu ajutorul ecuației Master Macroscopice este doar una calitativă. Într-adevăr, cercetările anterioare au arătat că o ecuație simplă master se poate potrivi în mod adecvat numai pentru bucla majoră

de histerzis dar nu și pentru ciclurile minore datorită efectelor de absorbție în probele de pulbere [49] sau datorită neglijării contribuției relaxării prin efect de tunel [18].

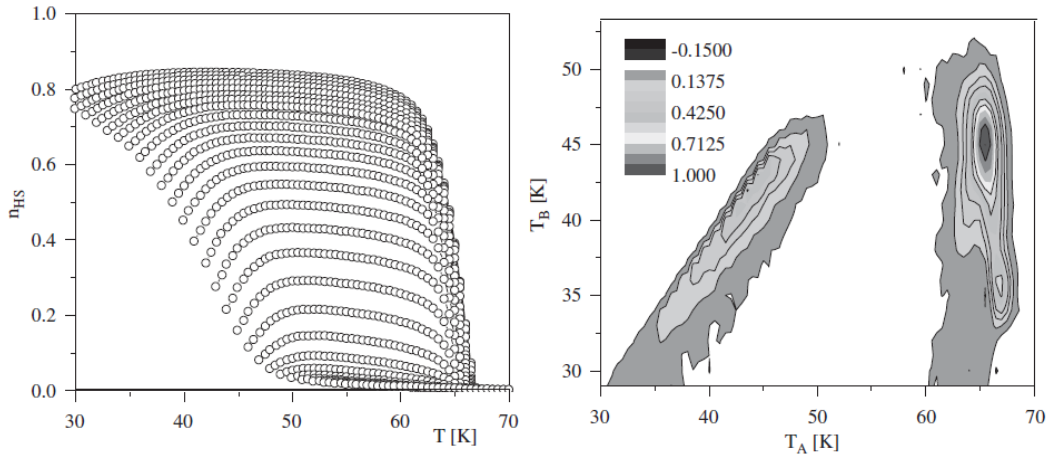
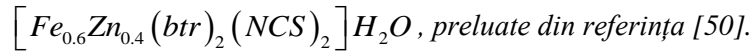


Figura III. 8 Date experimentale pentru FORC LITH și diagrama cospunzătoare pentru compusul



Când efectul de tunel este prezent, acesta introduce diferite efecte care nu pot fi surprinse numai prin aproximarea câmpului mediu. Efectul de tunel permite tranzițiile între stările de spin prin bariere energetice, chiar și la temperaturi scăzute. Acest comportament cuantic nu este luat în considerare în ecuația câmpului mediu, care presupune un comportament asemănător clasic al particulelor.

Astfel, simulările pot fi îmbunătățite dacă la termenul specific relaxării termice se adaugă un termen de relaxare prin efect tunel. Ne reamintim că pentru un LITH vom avea:

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = I_0\sigma(1-n_{HS}(t)) - k_{HL}^\infty \cdot e^{\left(-\frac{E+\alpha T n_{HS}}{k_B T}\right)} \cdot n_{HS}(t) \quad (16)$$

Pentru a ține cont de efectul tunel, la expresia termenului specific relaxării  $k_{HL}$  se adaugă contribuția efectului tunel prin  $k_{tun}$  și obținem ecuația următoare:

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = I_0\sigma(1-n_{HS}(t)) - \left( k_{tun} + k_{HL}^\infty \cdot e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \right) \cdot n_{HS}(t) \cdot e^{-\alpha n_{HS}(t)} \quad (17)$$

În figura III.13 am reprezentat valorile constantei  $k_{HL}$  pentru un interval larg de temperatură în prezența sau absența efectului tunel. Se observă deviații mai mari între cele două situații la temperaturi scăzute, atunci când relaxarea termică devine practic neglijabilă, în timp ce la temperaturi ridicate cele două curbe practic se suprapun.

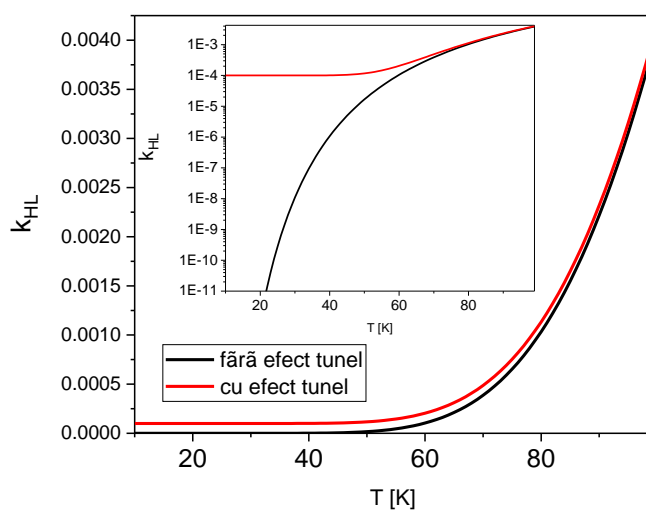


Figura III. 9 Exemplificarea variației constantei de relaxare luând sau nu în considerare efectul tunel. Se observă o diferență importantă la temperaturi mici, în timp ce la temperaturi ridicate valorile sunt identice

Rezultatele obținute în urma simulărilor, în cazul în care s-a ținut cont de efectul tunel, sunt redată în figurile de mai jos, pentru ambele situații.

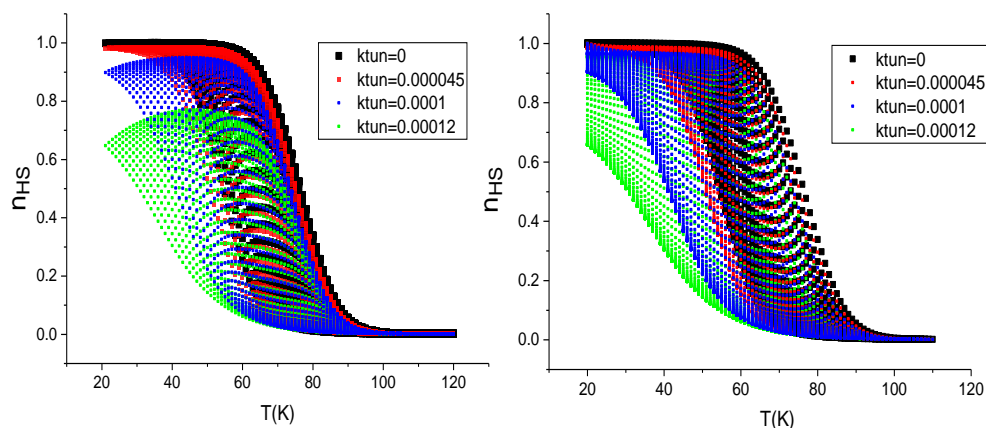


Figura III. 10 Efectul tunel în FORC-uri UP și DOWN

În figura III.14 se observă că în cazul FORC-urilor DOWN punctul de plecare este 1, valoare care nu e atinsă în FORC-ul UP.

În următoarea figură se poate observa influența efectului tunel asupra FORC-urilor UP și DOWN pentru LITH, obținute experimental (cercuri), simulări care includ relaxarea tunel (linie continuă) și simulări care nu includ relaxarea tunel (linii punctate).

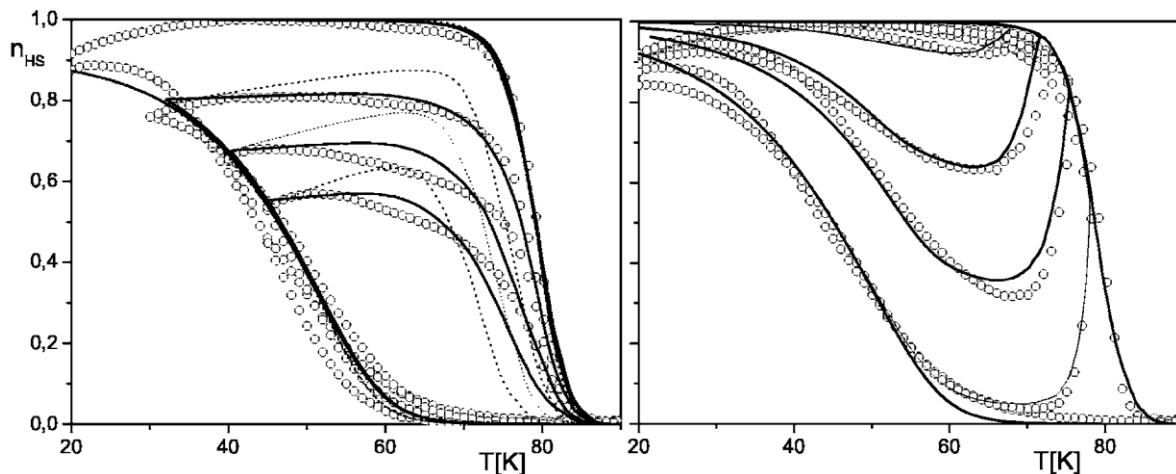


Figura III. 11 Comparație între FORC-uri experimentale pentru compusul  $[Fe^{II}(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  și FORC-uri simulate (cu și fără efect tunel), preluate din referința[51]

Dacă se face o comparație între FORC-ul experimental și cel simulat, se poate constata că adăugarea efectului tunel la termenul de relaxare din ecuația master diminuează pantele FORC-urilor în punctele de inversare, iar datele simulate devin mai apropiate de cele experimentale. Astfel valorile maxime atinse de FORC-uri sunt mai mici dacă se ia în considerare un termen de relaxare a efectului tunel (vezi Figura III. 16-III.20).

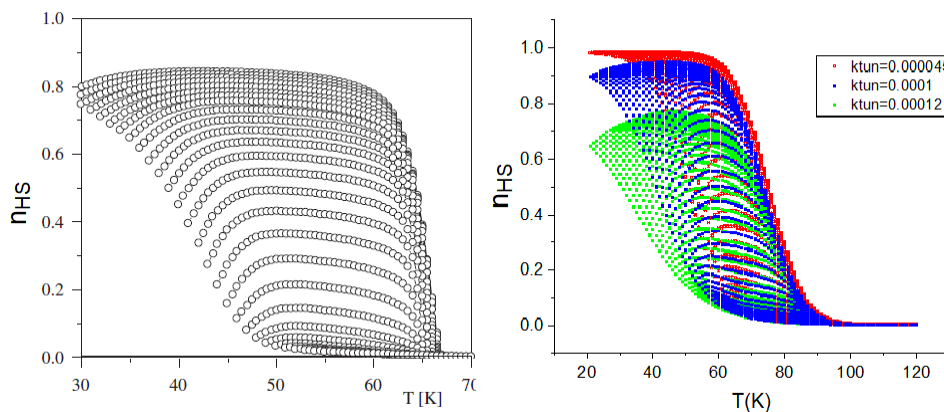


Figura III. 12 Comparație între FORC experimental și FORC simulat, ambele cu efect tunel

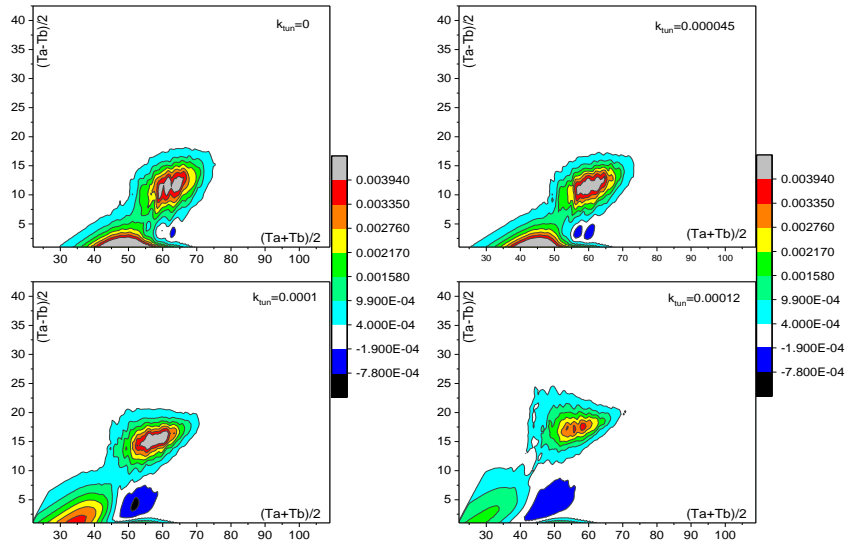


Figura III. 13- Efectul tunel în diagrame FORC UP. Reprezentare în sistem de coordonate bias/ coercitivități

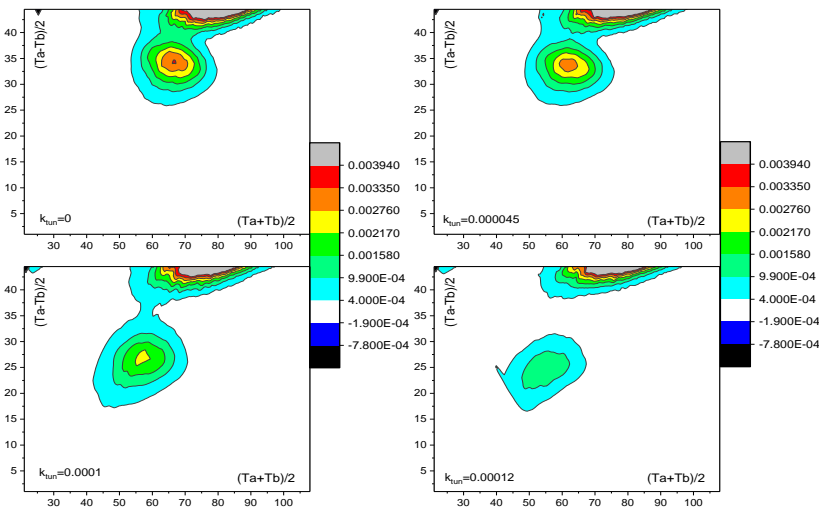


Figura III. 14 Efectul tunel în diagrame FORC DOWN. Reprezentare în sistem de coordonate bias/ coercitivități

### III.4 Diferențe între LITH static și LITH dinamic

În cele ce urmează, ne propunem să diferențiem între caracteristicile statice și cele cinetice ale distribuțiilor FORC, în cadrul modelului de câmp mediu prezentat în capitolele anterioare. Spre deosebire de histerezisul indus de lumină la temperaturi scăzute, histerezisul termic nu prezintă caracter cinetic, indiferent de viteza de variație a temperaturii, datorită

ratelor de relaxare mult mai ridicate decât la temperaturi scăzute, după cum discutăm în cele ce urmează.

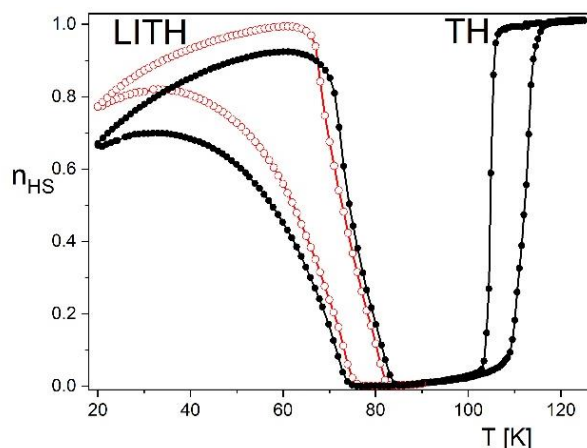


Figura III. 15 Date experimentale, preluate din referința [39], obținute pentru compusul cu tranziție de spin  $Fe(bbtr)_2(ClO_4)_2$  în care sunt redată TH și LITH pentru două rate de variație a temperaturii (1K/min: cercuri întregi; 0,3 K/min: cercuri deschise). Buclele TH sunt suprapuse pentru cele două rate de variație

Prin iradierea probei la temperatură scăzută cu o lumină cu o lungime de undă adecvată, se poate induce comutarea stării stabile LS către starea HS metastabilă. Competiția dintre iradierea constantă și relaxarea HS-LS activată termic, mai rapidă odată cu creșterea temperaturii, se află la baza histerezisului termic indus de lumină. În acest fel, păstrând o iradiere luminoasă constantă și variind temperatura, atât histerezisul termic cât și histerezisul termic indus de lumină pot fi obținute experimental în aceeași serie de măsurători [39]. În figura III.21 se observă efectul de oglindire ale celor două cicluri majore de histerezis.

Folosind metoda FORC pentru histerezisul termic, s-au obținut informații relevante despre proprietățile intrinseci ale compușilor moleculari, cum ar fi biasul și distribuțiile de coercitivitate ale domeniilor de spin similare[14, 40, 52]. În cazul histerezisului termic indus de lumină, parametrii relevanți sunt factorul de cooperativitate și distribuția energiei de activare [53].

În figura III.22 se pot observa diagrame FORC atât pentru TH, cât și pentru LITH. În cazul histerezisului TH static, putem observa o singură distribuție care poate fi conectată direct la distribuțiile de bias și de coercitivități în sistem, prin translatarea sistemului de axe  $(T_A, T_B)$ , în coordonate  $(T_A + T_B)/2$  (care corespund biasului) și  $(T_A - T_B)/2$  (reprezentând coercitivitatea).



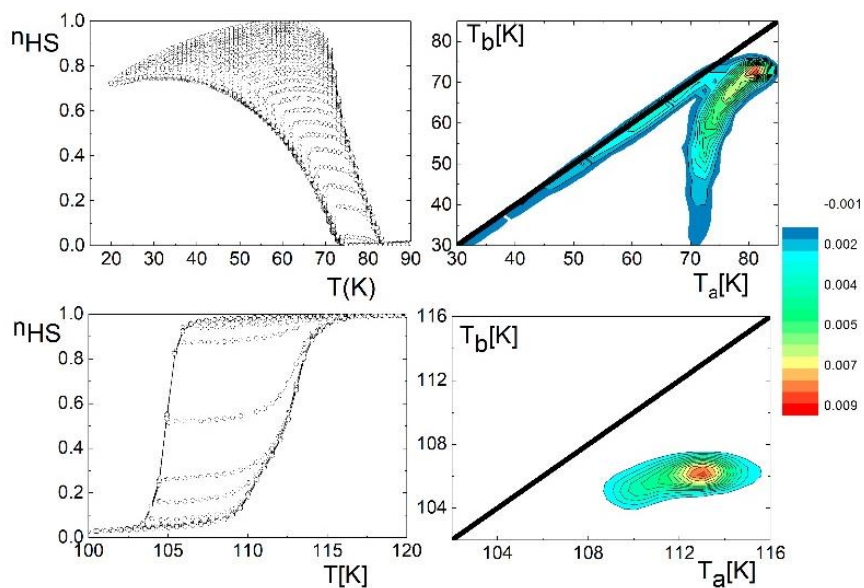


Figura III. 16- Curbe FORC experimentale și distribuția FORC în cazul TH (jos) și LITH (sus) pentru  $Fe(btr)_2(ClO_4)_2$

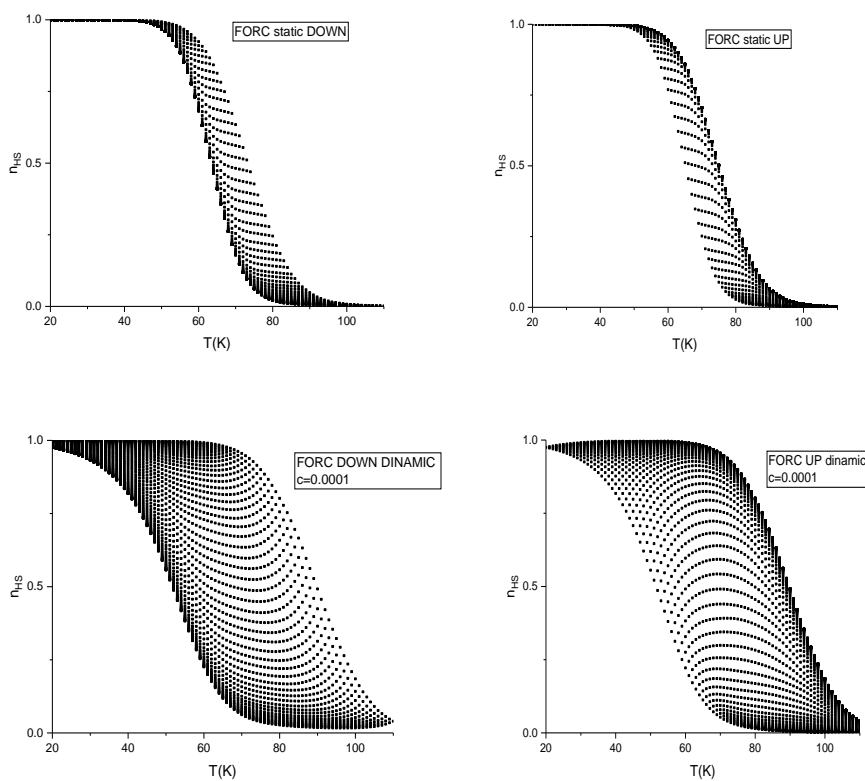


Figura III. 17 Comparație între curbe FORC statice și dinamice (parametrii sunt menționați în text)

În abordarea câmpului mediu, comportamentul modelelor stocastice complexe este studiat prin aproximarea unui număr mare de componente individuale mici care interacționează între ele în rețea, cu o singură interacțiune medie, reducând o problemă cu mai multe corpuri la o problemă cu un singur corp. Astfel, parametrul de interacțiune intermoleculară este identic pentru fiecare moleculă și este egal cu o interacțiune medie cu toate celelalte molecule din sistem. Pentru a obține un algoritm care deosebește partea statică de cea cinetică a unui histerezis dinamic și pentru a separa efectele statice de cele cinetice care apar în acest tip de histerezis vom folosi diagramele FORC.

În acest scop am simulat curbele FORC (down și up), atât statice cât și dinamice, și am calculat diagramele corespunzătoare acestora. Parametrii utilizați pentru au fost  $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$ ,  $\alpha_0 = 7$ ,  $\sigma_\alpha = 0.5$ ,  $I_0\sigma = 10^{-5} s^{-1}$  și am folosit două viteze de variație a temperaturii. FORC-urile astfel obținute se pot observa în figura III.23:

După cum am observat în capitolul II, dacă se suprapune o curbă FORC-statică peste o curbă FORC-dinamică, se observă că indiferent de valoarea ratei de variație a temperaturii ( $c$ ) în cazul LITH dinamic, curba FORC statică este întotdeauna în interiorul celei dinamice (vezi figura III.24)

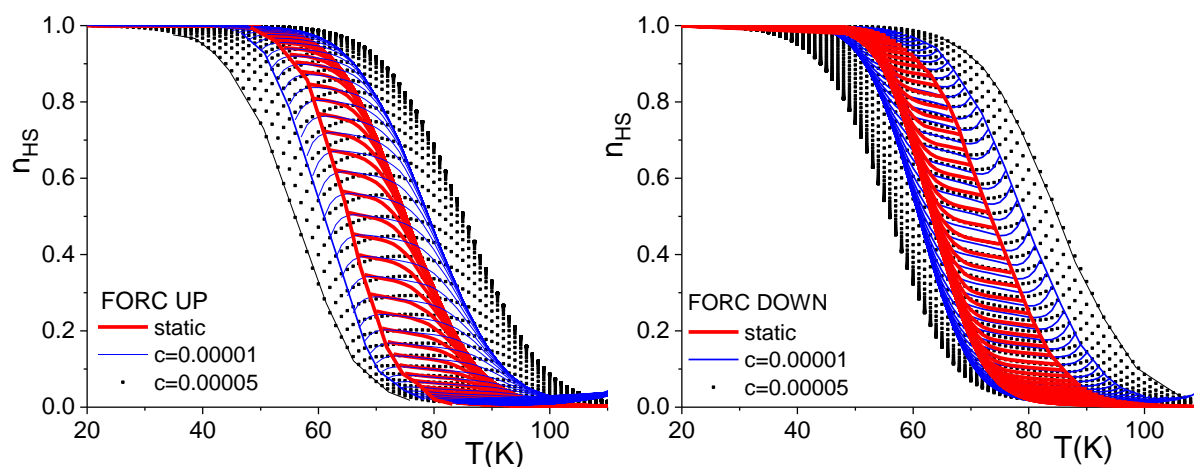
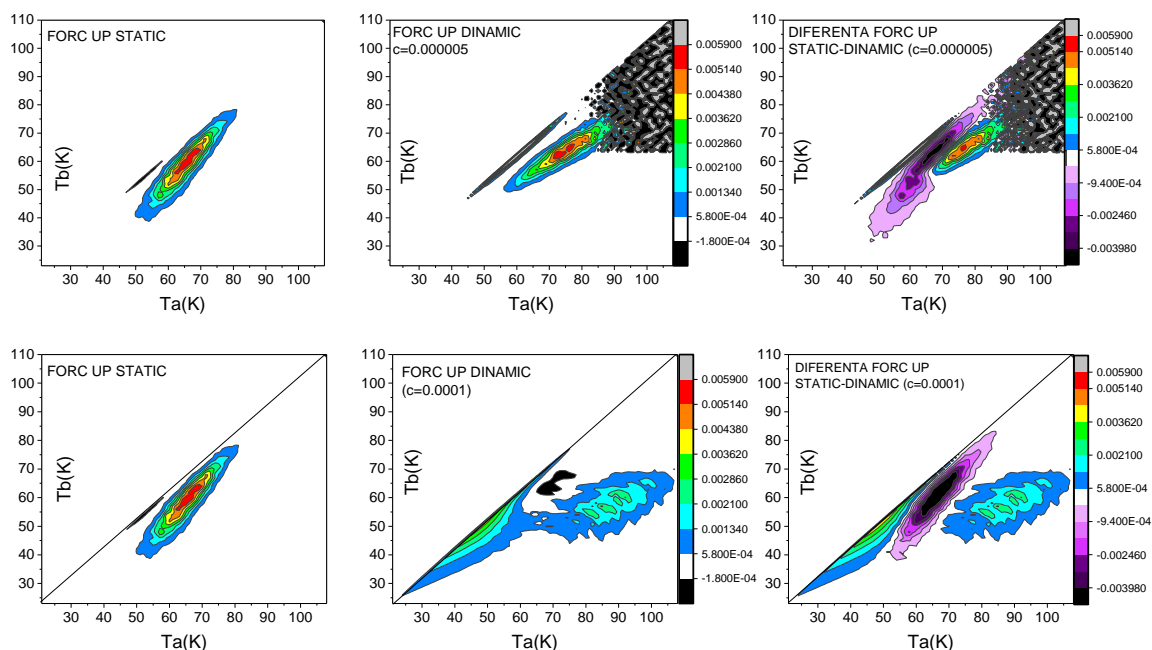


Figura III. 18 Încadrarea FORC-ului static în cel dinamic pentru curbele prezentate în figura III.22

Cu alte cuvinte, histerezisul cinetic se apropie de histerezisul cvasistatic dacă rata de variație a temperaturii este infinit mică.

În cazul histerezisului termic indus de lumnă, datorită naturii lui cinetice, pot fi identificate două distribuții: una statică în partea inferioară a figurii și alta cinetică de-a lungul primei bisectoare care include și componenta ireversibilă. Originea acestei distribuții negative

se datorează evoluției continue a sistemului spre starea stabilă, chiar și după ce direcția de variație a temperaturii s-a schimbat. În plus, chiar și componenta statică a distribuției are o formă alungită, datorită acelorași efecte cinetice, ceea ce face ca interpretarea diagramei LITH FORC în termeni de parametri fizici reali în sistem să nu fie una banală.



*Figura III. 19* Diagrame FORC UP statice și dinamice pentru  $\sigma_\alpha = 0.5$ . Ceilalți parametri sunt specificați în text

Pentru a observa diferențele dintre o diagramă FORC static și o diagramă FORC dinamic am folosit programul Origin, în care am calculat diferența dintre derivatele acestora, apoi valorile obținute au fost convertite în matrici cu rata de 100, respectiv de 200. Trebuie menționat faptul că s-a urmărit ca numărul datelor să fie același atât în cazul FORC-urilor statice cât și a celor dinamice, iar reprezentarea diagramelor s-a realizat la aceeași scală.

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele obținute în cazul diferențelor dintre diagramele FORC static și FORC dinamic, dar și a evidențierilor dintre acestea. Valorile parametrilor utilizați sunt  $E = 550K$ ,  $\sigma_E = 60K$ ,  $\alpha = 7$ ,  $\sigma_\alpha = 0.5$ ,  $I_0\sigma = 10^{-5} s^{-1}$ , la care se adaugă parametrul  $c$  -rata de variație a temperaturii, pe care l-am variat astfel  $5 \cdot 10^{-6} K/s$ ,  $10^{-5} K/s$ ,  $5 \cdot 10^{-5} K/s$ ,  $10^{-4} K/s$  și  $2 \cdot 10^{-3} K/s$  în cazul FORC-urilor UP (*Figura III.25*) și în cazul FORC-urilor DOWN (*Figura III.26*).

Se poate observa cum în funcție de rata de variație a temperaturii, poziția diagramei cinetice se schimbă. Astfel la viteze mici, diagramele (statică și dinamică) ar tinde să se

suprapună, dar pe măsură ce viteza crește, acestea se separă, cea dinamică mărindu-se și schimbându-și forma.

Deoarece diagramele statică și dinamică au poziții diferite, prin scăderea lor apare acea diferența care se poate observa.

Tot datorită ratei vitezei de variație a temperaturii ( $c$ ), se observă un decalaj al centrului, care lărgeste curba FORC în zona temperaturilor mai ridicate. Cu alte cuvinte se constată o curbă FORC asimetrică.

Analiza distribuțiilor FORC aduce câteva aspecte interesante. În figurile anterioare, am reprezentat diferența dintre diagramele curbelor LITH cinetice și statice, ceea ce corespunde practic contribuției cinetice în diagramele FORC. Observăm că partea cinetică nu este concentrată doar de-a lungul primei bisectoare, ci și în vecinătatea distribuției statice principale. Acest lucru sugerează că însăși distribuția statică este afectată de cinetica sistemului.

Un alt aspect poate fi observat atunci când FORC-urile sunt simulate având în vedere un timp de așteptare la temperatura de inversare  $T_B$ . După cum s-a menționat deja la  $T_B$ , sistemul se relaxează pentru a se apropia de punctul de stare staționară. Deoarece acest timp de relaxare este inerent datelor experimentale, este instructiv să comparăm simularea FORC-urilor pentru histerezisul indus de lumină și distribuțiile corespunzătoare cu și fără timp de relaxare în  $T_B$ . După cum putem observa din Figura III.28, un timp suplimentar de așteptare la  $T_B$  are ca rezultat scăderea efectelor cinetice în diagramele FORC. Aceste rezultate sugerează că, pentru a avea mai puține efecte cinetice asupra diagramelor FORC, ar trebui să așteptăm mai mult timp la temperatura de inversare.

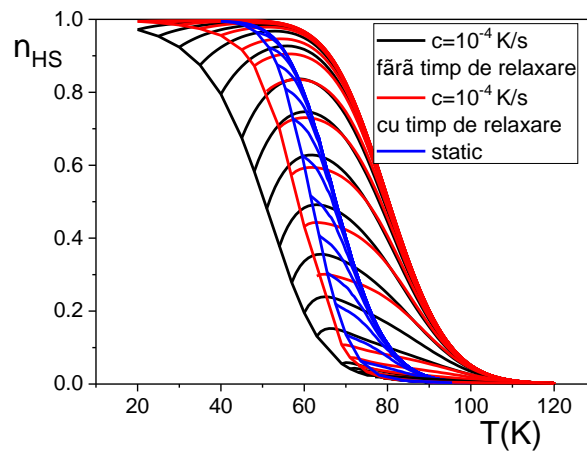


Figura III. 20 FORC-uri cu și fără timp adițional de așteptare la punctele de inversare,

$$\text{folosind } k_{\infty} = 1 \text{ s}^{-1} \quad I_0 \sigma = 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \quad E = 550 \text{ K}, \quad \sigma_E = 60 \text{ K}, \quad \alpha_0 = 6, \quad \sigma_{\alpha} = 0.8.$$

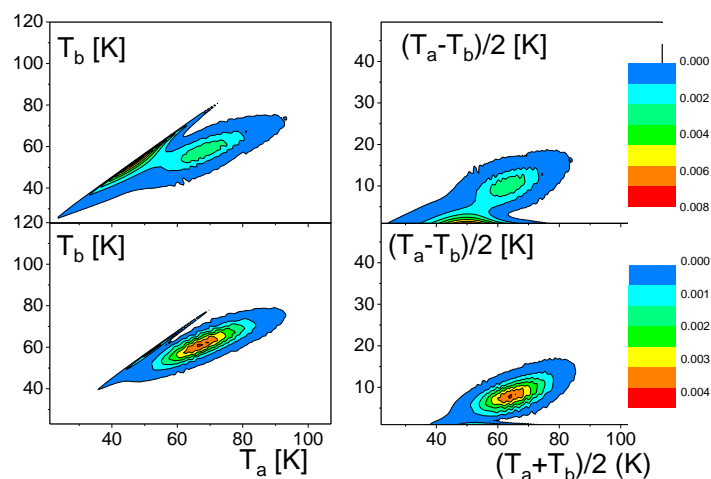


Figura III. 21 Distribuții FORCuri cu timp adițional de așteptare (sus) și fără timp adițional de așteptare la punctele de inversare, cu parametrii din figura III.25.

### III.5 Compuși cu tranziție de spin formați din două subrețele

Pentru unii compuși, tranziția de spin are loc în două etape, cu un platou mai mult sau mai puțin evidențiat. Acești compuși sunt formate fie din unități moleculare diferite ca proprietăți intrinseci, fie din unități similare, dar care se află în configurații structurale diferite sau în câmpuri de liganzi diferite. Este posibil și ca cele două subrețele să fie echivalente din punct de vedere structural departe de tranziție (din punct de vedere al barierelor de energie, ratelor de degenerare etc.) dar ca acestea să devină diferite la apropierea de tranziție din orice parte a sa.

În majoritatea unor astfel de compuși, ciclurile de histererezis au margini mai puțin ascuțite, iar efectul la temperatură scăzută este mai pronunțat decât cel de la temperatură înaltă [54].

În cazul de față, am considerat că cele două subspecii rezultă în urma unor distribuții duble gaussiene, iar rezolvarea informatică a sistemului se face în mod echivalent ca în cazul unei singure distribuții (practic coeficienții  $\alpha$  corespund fiecărei unități cu tranziție de spin în interacțiune cu toate celelalte de același fel), atât pentru găsirea curbelor statice cât și a celor dinamice.

O primă analiză constă în reprezentarea ciclurilor de histererezis induse de lumină statică și dinamice pentru o distribuție dublă Gaussiană reprezentată în Figura III.29. Histererezisul indus de lumină statică prezintă un platou accentuat la diminuarea temperaturii (curba ascendentă) și unul mai puțin accentuat la mărirea temperaturii – diferența este pusă pe

seama timpilor de relaxare diferiți.. Se observă că pe măsură ce rata de variație a temperaturii devine din ce în ce mai mare, platourile se atenuează, până dispar practic cu totul.

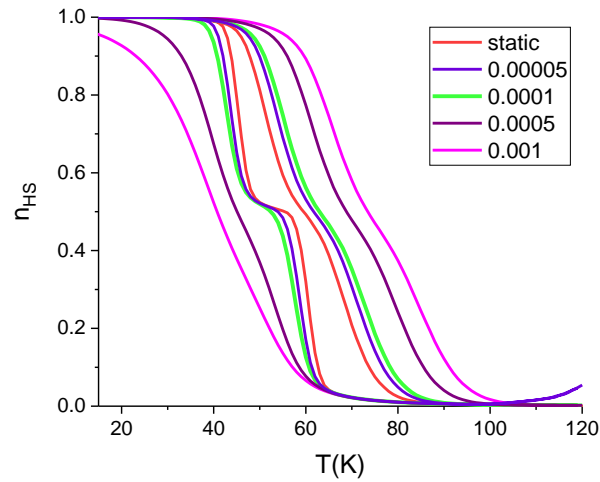


Figura III. 22 Curbe de histerezis indus de lumină static și dinamic cu diferite viteze, obținute pentru distribuția din Figura III. 27

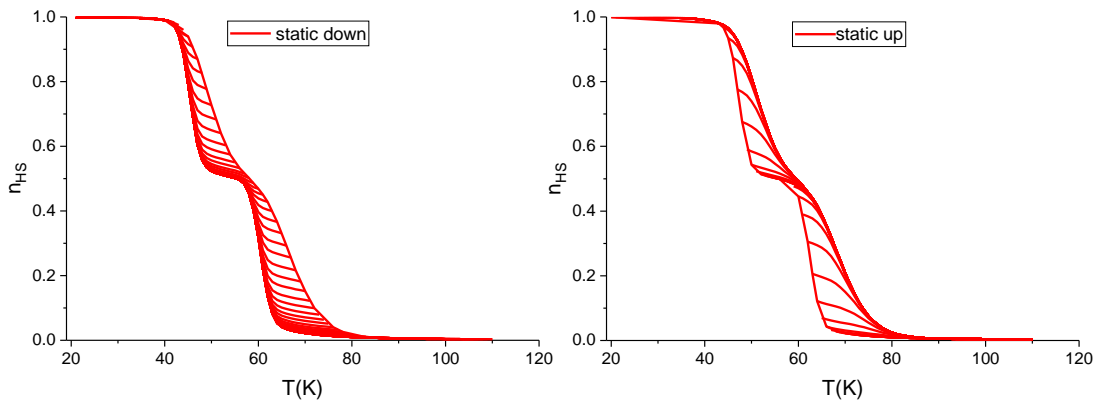


Figura III. 23 FORC-uri statice down și up pentru o distribuție dublă Gaussiană din Figura III.27

FORCurile statice down și up sunt reprezentate în figura III.31 în cazul static, iar platourile sunt bine evidențiate în ambele cazuri. În cazul dinamic însă (Figura III.32) platourile sunt din ce în ce mai puțin evidente până dispar aproape cu totul, în cazul cineticilor mari. Totuși, deși platourile dispar se observă o îndesire a FORC-urilor în preajma vechilor platouri.

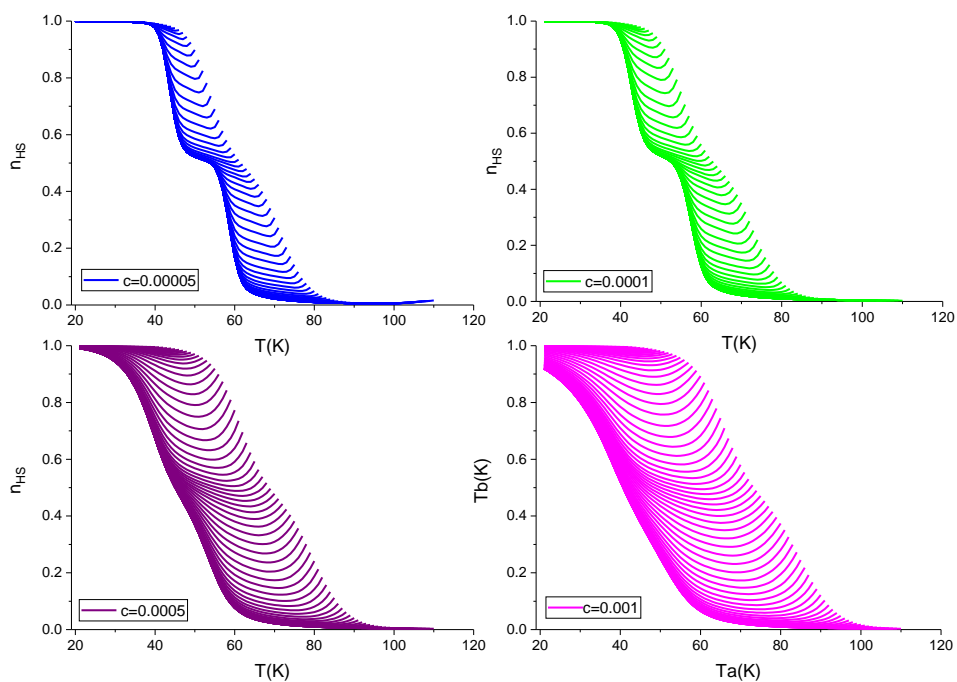


Figura III. 24 FORC down pentru diferite cinetici pentru distribuția dublă Gaussiană din Figura III.27

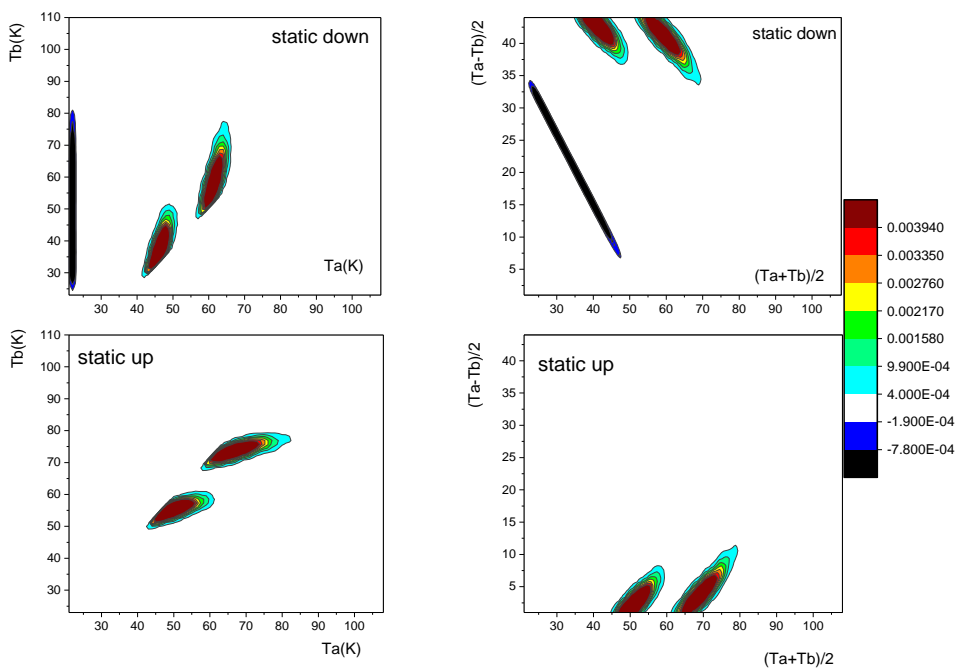


Figura III. 25 Distribuții statice FORC TH/LITH pentru distribuția dublă Gaussiană

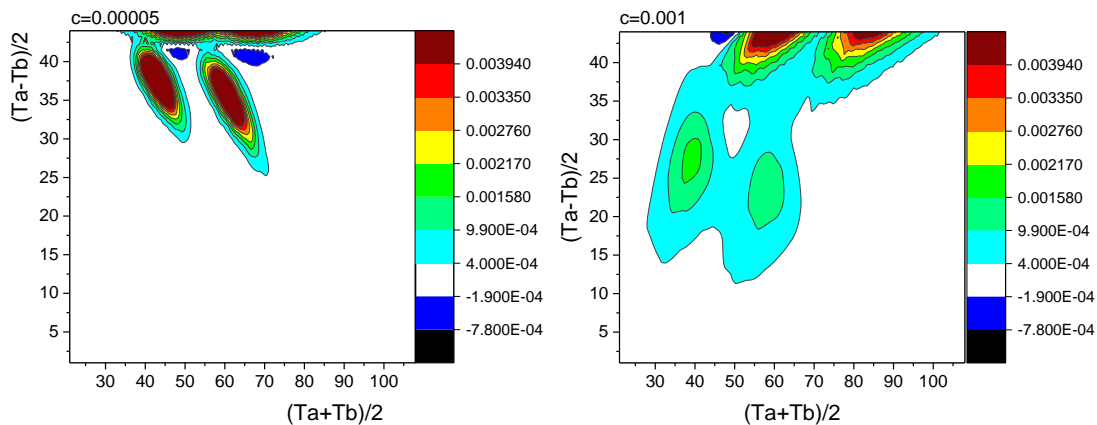


Figura III. 26 Distribuții FORC cinetic down în coordonate  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ ,  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$

În figurile III.35-III.36 sunt prezentate distribuțiile FORC în cazul unor distribuții duble ale energiilor de activare și parametrilor de interacțiune. Se observă prezența a două distribuții în diagramele FORC și în cazul static și în cazurile dinamice, indiferent de prezența sau nu a platourilor pe ciclul major - ciclul de histerezis. În cazul distribuțiilor down (obținute prin FORC-urile de pe ramura ascendentă în temperatură), cele două distribuții au tendința să se unească atunci când viteza de variație a temperaturii este mare, dar cu toate acestea ele sunt ușor de distins. În cazul distribuțiilor up (de pe ramura descendentă în temperatură), acolo unde platoul este cel mai bine evidențiat în cazul histerezisului static, aceste distribuții rămân bine separate până la valori mari ale vitezei de variație a temperaturii.

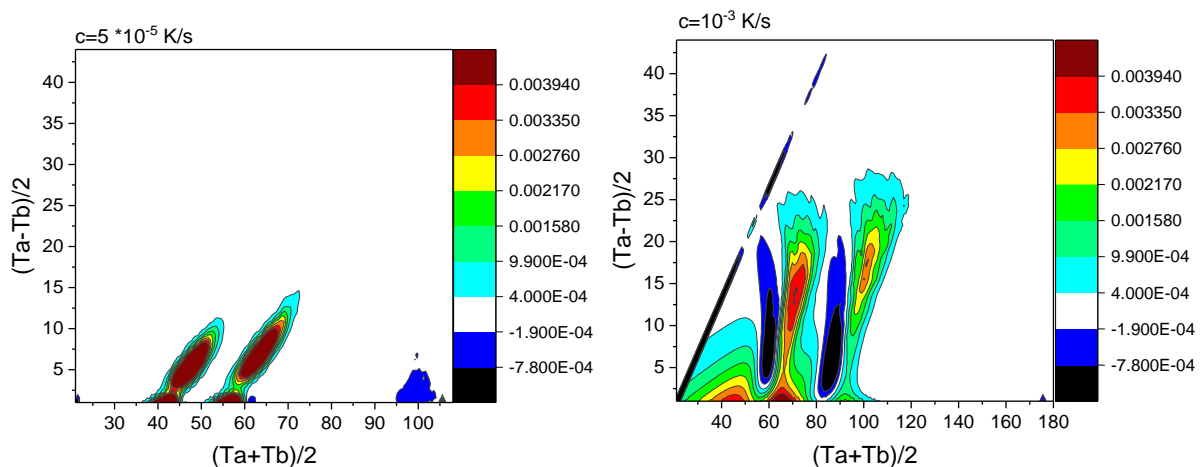


Figura III. 27 Distribuții FORC cinetice up în coordonate  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ ,  $\frac{(T_a + T_b)}{2}$  pentru distribuția dublă din figura III. 27 pentru diferite viteze de variație a temperaturii.



Concluziile enunțate mai sus ne conduc la următoarea posibilitate: se poate întâmpla ca un ciclu major de histerezis să nu prezinte vreo caracteristică specială ușor observabilă, dar cu toate acestea să fie rezultatul unei distribuții speciale a parametrilor intrinseci de materiale. Această distribuție este ascunsă de cinetica rapidă, dar este dezvăluită ușor în distribuțiile FORC (și într-o oarecare măsură în FORC-uri). În figura III.34 prezentăm un astfel de exemplu – histerezis cinetic în care ciclul major de histerezis nu evidențiază prezența vreunei caracteristici speciale a eșantionului, distribuții FORC unde se observă distribuția dublă inițială și curbe FORC în care se observă o dublă schimbare de pantă.

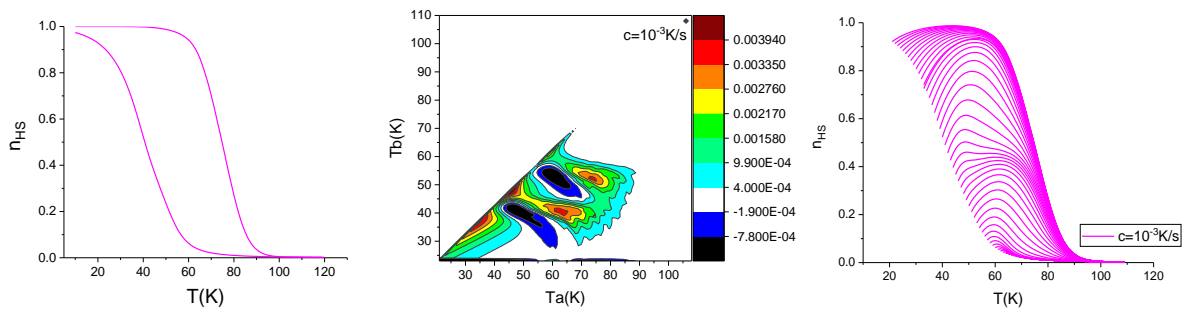


Figura III. 28 (stânga) Ciclu major de histerezis cinetic, obținut în cazul unei distribuții duble Gaussiene ( $E_{01} = 400 K$ ,  $E_{02} = 300 K$ ,  $\alpha_{01} = 5.5$ ,  $\alpha_{02} = 6.5$ ,  $\sigma_{E1} = \sigma_{E2} = 10 K$ ), cu o viteză de variație a temperaturii  $c = 10^{-3} K / s$ . Nu se observă vreun semn al unei distribuții duble; (mijloc, dreapta) Distribuții FORC și FORC-uri obținute cu aceiași parametri în care se observă prezența distribuției duble considerate

Exemplul din figura III.34 este sugestiv pentru puterea metodei FORC, care poate da acces la proprietăți insesizabile la analiza ciclului major de histerezis. Acesta este de fapt unul dintre motivele pentru care metoda FORC se bucură de o mare popularitate în rândul cercetătorilor preocupați de studiul histerezisului, după cum am menționat în primele pagini ale acestei teze.

## CONCLUZII

Magneții moleculari cu tranziție de spin sunt studiați în ultimii ani datorită potențialelor lor aplicații în cadrul senzorilor termici și de presiune, afișajelor optice, actuatorilor sau în stocarea datelor. Dintre substanțele cu tranziție de spin, cele mai interesante din punctul de vedere al studiilor teoretice și experimentale sunt acelea cu interacțiuni puternice care prezintă histerezis. Dintre multiplele tipuri de histerezis, având temperatura, lumina sau presiunea ca factor generator, ne-am oprit în această lucrare asupra histerezisului termic indus de lumină, histerezis care combină o componentă cinetică și una statică

Pentru a studia caracteristicile acestui tip de histerezis am folosit metoda curbelor de întoarcere de ordinul I, (FORC – firstorderreversalcurves), cunoscută pentru faptul că oferă o înțelegere avansată asupra proprietăților histeretice. Pentru a obține curbele de histerezis, am folosit un model bazat pe aproximația câmpului mediu, folosind o distribuție gaussiană a parametrilor intrinseci relevanți – energia de barieră și coeficientul de interacțiune.

Datele necesare pentru reprezentarea ciclurilor de histerezis, a FORC-urilor și a distribuțiilor, care au fost prezentate au fost realizate cu ajutorul limbajului de programare FORTRAN folosind algoritmi de tip Runge-Kutta pentru curbele cinetice și metoda înjumătățirii pentru cele statice. În funcție de viteza de variație a temperaturii, am obținut lărgimi ale ciclurilor majore de histerezis cu atât mai mari cu cât rata de variație este mai mare. Pentru viteze mici de variație a temperaturii, lărgimea ciclului se îngustează și se apropie asimptotic de ciclul de histerezis cvasistatic. Efectelor de cooperativitate conduc la tranziții mai mult sau mai puțin abrupte – lipsa cooperativității conduce la o tranziție graduală, fără histerezis. Cooperativitatea este rezultatul interacțiunilor elastice dintre molecule produse de modificarea volumului o dată cu desfășurarea tranziției de spin. (expansiune și contracție în stările HS și, respectiv, LS), Aceste interacțiuni acționează pe distanțe scurte sau lungi și în cazul unor valori moderate pot fi approximate cu succes de modelul în câmp mediu [55, 56]

Diagrama FORC în coordonate de bias și coercitivitate oferă informații despre reversibilitatea și stabilitatea proceselor din material. Pe măsură ce creștem viteza de variație a temperaturii, putem observa că distribuția negativă de-a lungul liniei de inversare a temperaturii devine mai pronunțată. Originea acestei distribuții negative se datorează evoluției continue a sistemului spre starea stabilă, chiar și după ce direcția de variație a temperaturii s-a

schimbat. În plus, chiar și componenta statică a distribuției are o formă alungită, datorită aceluiași efecte cinetice, ceea ce face ca interpretarea diagramei FORC pentru LITH în termeni de parametri fizici reali din sistem să nu fie una simplă.

Unul dintre obiectivele acestei lucrări este găsirea unei legături dintre parametrii din distribuțiile FORC, mai exact deviațiile standard ale bias-ului  $(\sigma_{(T_a+T_b)/2})$  și a coercitivității  $(\sigma_{(T_a-T_b)/2})$  și deviațiile standard ale parametrilor intrinseci ai materialului: coeficientul de interacțiune  $(\sigma_\alpha)$  și energia de activare  $(\sigma_E)$ . Astfel parametrul de interacțiune  $\alpha$  are o influență asupra lărgimii histerezisului, adică asupra  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ , care este legat de distribuția coercitivității  $(\sigma_{(T_a-T_b)/2})$ . Prin urmare, de regulă, o distribuție mai largă a lui  $\alpha$  va determina o distribuție mai largă a lui  $\frac{(T_a - T_b)}{2}$ . Dacă menținem aceiași parametri de intrare, dar creștem energia de activare (sau intensitatea luminii cu care iradiem) atunci temperatura de tranziție crește, histerezisul devine mai îngust, datorită vitezelor de relaxare mai mari, și histerezisul este îngust, chiar și în cazul unor valori importante ale interacțiunii.

Un punct important din studiul nostru a fost includerea efectului tunel în coeficienții de relaxare. Printr-o comparație între FORC-ul experimental și cel simulat, se poate constata că adăugarea efectului tunel la termenul de relaxare din ecuația master diminuează pantele FORC-urilor în punctele de inversare, iar datele simulate devin mai apropiate de cele experimentale.

Analiza distribuțiilor FORC pentru a diferenția partea statică de cea dinamică aduce câteva aspecte interesante în ce privește contribuția părții cinetice în diagramele FORC. Observăm că partea cinetică nu este concentrată doar de-a lungul primei bisectoare (așa cum se întâmplă de obicei în cazul substanțelor magnetice), ci și în vecinătatea distribuției statice principale. Acest lucru sugerează că însăși distribuția statică este afectată de cinetica histerezisului produsă de viteza de variație a temperaturii.

De asemenea se constată cum în funcție de rata de variație a temperaturii, poziția diagramei cinetice se schimbă. Astfel la viteze mici, diagramele (statică și dinamică) ar tinde să se suprapună, dar pe măsură ce viteza crește, acestea se separă, cea dinamică mărindu-se și schimbându-și forma. Tot datorită ratei de variație a temperaturii, se observă o modificare a poziției centrale a histerezisului, care se deplasează în zona temperaturilor mai ridicate. Cu alte cuvinte, în cazul cinetic obținem curbe FORC asimetriche.

O concluzie importantă din punct de vedere experimental este aceea că un timp de așteptare mai mare în punctele de inversare determină apariția unor efecte cinetice mai puțin vizibile în cadrul distribuțiilor FORC – astfel s-ar putea economisi timp experimental folosind o viteză de variație a temperaturii mai mare, coroborată cu un timp de așteptare mai mare în punctele de întoarcere.

O ultimă concluzie importantă a acestei lucrări se referă la puterea metodei FORC. Astfel în cazul utilizării unei distribuții duble a parametrului de intrare cu parametrii centrali suficient de depărtați, curbele de histerezis static prezintă platouri la jumătatea tranziției. Cu toate acestea, în cazul unei viteze de variație a temperaturii suficient de mari, aceste platouri dispar, iar ciclul major de histerezis se transformă într-unul obișnuit. Chiar și în acest caz, calculul diagramelor FORC dezvăluie prezența distribuțiilor duble ale parametrilor intrinseci, de unde rezultă puterea metodei FORC de a produce informații inaccesibile doar prin studiul ciclului major de histerezis.

## LISTĂ DE LUCRĂRI

1. **Alexandra Andriesei**, Diana Plesca, Roxana Capu, Raluca-Maria Stan, Radu Tanasa, Cristian Enachescu, Disentangling Between Static And Kinetic Effects In The Hysteresis Of Spin Crossover Molecular Magnets, Romanian Reports in Physics, acceptat (prevăzut pentru a fi publicat în nr. 3/ 2023) - Factor de impact ISI 2022: 2.7, AIS 2022: 0.245.
2. **Alexandra Dranca**, Diana Plesca, Roxana Capu, Radu Tanasa, Cristian Enachescu, Disentangling between static and kinetic effects in molecular magnets hysteresis, 21st International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 11-14 iulie 2023, prezentare orală
3. **Alexandra Drancă**, Cristian Enachescu - Static and dynamic effects in Light Induced Thermal Hysteresis in spin crossover compound, prezentare poster IEEE Magnetics Society Chapter of the Romanian Section Conference, iulie 2021

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Enachescu, C., et al., *Competition between photoexcitation and relaxation in spin-crossover complexes in the frame of a mechanoelastic model*. Phys. Rev. B, 2010. **82**: p. 104114.
2. Xie, Y., et al., *New Insights Into the Circadian Rhythm and Its Related Diseases*. Frontiers in Physiology, 2019. **10**.
3. Farhud, D. and Z. Aryan, *Circadian Rhythm, Lifestyle and Health: A Narrative Review*. Iran J Public Health, 2018. **47**(8): p. 1068-1076.
4. Cross, R., M. Grinfeld, and H. Lamba, *Hysteresis and economics*. IEEE Control Systems Magazine, 2009. **29**(1): p. 30-43.
5. Boucher, O., et al., *Reversibility in an Earth System model in response to CO<sub>2</sub> concentration changes*. Environmental Research Letters, 2012. **7**(2): p. 024013.
6. Jeltsch-Thömmes, A., T.F. Stocker, and F. Joos, *Hysteresis of the Earth system under positive and negative CO<sub>2</sub> emissions*. Environmental Research Letters, 2020. **15**(12): p. 124026.
7. Jiles, D.C. and D.L. Atherton, *Theory of ferromagnetic hysteresis*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1986. **61**(1): p. 48-60.
8. Parthasaradhy, P.P. and S.V. Ranganayakulu. *Hysteresis and eddy current losses of magnetic material by Epstein frame method-novel approach*. 2014.
9. Bousseksou, A., et al., Chem. Soc. Rev., 2011. **40**: p. 3313-3335.
10. Zarembowitch J. , "New J. Chem", 1992. **16**: p. 25.
11. Hauser, A., *Light-induced spin crossover and the high-spin→low-spin relaxation, in: Spin crossover in transition metal compounds II*. Top. Curr. Chem., 2004. **234**: p. 155-198.
12. Rotaru, A., et al., *Pressure effect investigated with first-order reversal-curve method on the spin-transition compounds [FexZn1-x(btr)2(NCS)2]H2O (x = 0.6,1)*. Phys. Rev. B, 2011. **83**(22): p. 224107.
13. Desaix, A., et al., *Light-induced bistability in spin transition solids leading to thermal and optical hysteresis*. Eur. Phys. J. B, 1998. **6**: p. 183-193.
14. Tanasa, R., et al., *First-order reversal curve analysis of spin-transition thermal hysteresis in terms of physical-parameter distributions and their correlations*. Phys. Rev. B, 2005. **71**: p. 014431.

15. Enachescu, C., et al., *Static and light induced hysteresis in spin-crossover compounds: experimental data and application of Preisach-type models*. Physica B, 2001. **306**: p. 155.
16. Varret, F., et al., *On the competition between relaxation and photoexcitations in spin crossover solids under continuous irradiation, in: Spin crossover in transition metal compounds II*. Top. Curr. Chem., 2004. **234**: p. 199-229.
17. Onishi, S. and S. Sugano, *Strain interaction effects on the high-spin-low-spin transition of transition-metal compounds*. J. Phys. C, 1981. **14**: p. 39-55.
18. A. Stancu, C.E., R. Tanasa, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret; , *FORC experimental method for physical characterization of spin crossover solids; “. Frontiers in Condensed Matter Physics Research”*- Nova Science Publishers, Inc, New York, , 2006: p. pp 59 -110
19. Hauser, A., *Cooperative effects on the HS→LS relaxation in the [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> spin-crossover system*. Chem. Phys. Lett., 1992. **192**: p. 65-70.
20. Jung, J., et al., *The cooperative spin transition in [FexZn1-x(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: II. Structural properties and calculation of the elastic interaction*. Z. Phys. B, 1996. **100**: p. 523-534.
21. Stan, R.-M., *Studiul fenomenelor de histerezis în sisteme cu tranziție de spin,. Lucrare de disertație, UAIC.*
22. Decurtins, S., et al., *Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: the hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system*. Chem. Phys. Lett., 1984. **10**: p. 1-4.
23. Freysz, E., et al., Chem. Phys. Lett., 2004. **394**: p. 318.
24. Briois, V., et al., *Full Multiple Scattering and Crystal Field Multiplet Calculations Performed on the Spin Transition FeII(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Complex at the Iron K and L<sub>2,3</sub> X-ray Absorption Edges*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(3): p. 1019-1026.
25. Bertoni, R., et al., *Elastically driven cooperative response of a molecular material impacted by a laser pulse*. Nature Materials, 2016. **15**: p. 606-610.
26. Enachescu, C., et al., J. Phys. Chem. Solids, 2001. **62**: p. 1409.
27. Buhks, E., et al., *Spin conversion processes in solution*. J. Am. Chem. Soc., 1980. **102**: p. 2918-2923.
28. Atitoaie, A.M., *Contribuții la studiul proceselor de histerezis și de relaxare în sisteme cu tranziție de spin,. Teza de doctorat, UAIC.*

29. Chakraborty, P., et al., *Optical microscopy imaging of the thermally-induced spin transition and isothermal multi-stepped relaxation in a low-spin stabilized spin-crossover material*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022. **24**(2): p. 982-994.
30. Enachescu, C., et al., *Study of the relaxation in diluted spin crossover molecular magnets in the framework of the mechano-elastic model*. *J. Appl. Phys.*, 2011. **109**: p. 07B111.
31. <https://www.intmath.com/differential-equations/12-runge-kutta-rk4-des.php>.
32. Arzuza, L.C., F. Beron, and K.R. Pirota, *High-frequency GMI hysteresis effect analysis by first-order reversal curve (FORC) method*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021. **534**.
33. Pierrot, A., F. Beron, and T. Blon, *FORC signatures and switching-field distributions of dipolar coupled nanowire-based hysterons*. *J. Appl. Phys.*, 2020. **128**(9).
34. Celano, U., et al., *Probing Magnetic Defects in Ultra-Scaled Nanowires with Optically Detected Spin Resonance in Nitrogen-Vacancy Center in Diamond*. *Nano Letters*, 2021. **21**(24): p. 10409-10415.
35. Ruta, S., et al., *First order reversal curves and intrinsic parameter determination for magnetic materials; limitations of hysteron-based approaches in correlated*. *Sci. Rep.*, 2017. **7**.
36. Enachescu, C., et al., *First-order reversal curves analysis of rate-dependent hysteresis: The example of light-induced thermal hysteresis in a spin-crossover solid*. *Phys. Rev. B*, 2005. **72**: p. 054413.
37. Stoleriu, L., et al., *Analysis of first order reversal curves in the thermal hysteresis of spin-crossover nanoparticles within the mechanoelastic model*. *Journal of Applied Physics*, 2015. **117**(17).
38. Pavlik, J. and R. Boca, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013. **2013**(5-6): p. 697–709.
39. Stan, R.M., et al., *Kinetic effects on double hysteresis in spin crossover molecular magnets analyzed with first order reversal curve diagram technique*. *J. Appl. Phys.*, 2015. **117**(17).
40. Enachescu, C., et al., *FORC method applied to the thermal hysteresis of spin transition solids: first approach of static and kinetic properties*. *Physica B*, 2004. **343**: p. 15-19.
41. Tanasa, R., et al., *Study of impurities effect in spin crossover compounds using first order reversal curves (FORC) method*. *Polyhedron*, 2007. **26**: p. 1820-1824.
42. Mayergoyz, D., *Mathematical models of hysteresis*. 1991: Springer, New York.



43. Pike, C.R., A.P. Roberts, and K.L. Verosub, *Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves*. J. Appl. Phys., 1999. **85**: p. 6660.
44. Pike, C.R., A.P. Roberts, and K.L. Verosub, *First-order reversal curve diagrams and thermal relaxation effects in magnetic particles*. Geophys. J. Int., 2001. **145**: p. 721.
45. Muxworthy, A.R. and A.P. Roberts, *First-Order Reversal Curve (FORC) Diagrams*, in *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, D. Gubbins and E. Herrero-Bervera, Editors. 2007, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 266-272.
46. Cimpoesu, D., I. Dumitru, and A. Stancu, *doFORC tool for calculating first-order reversal curve diagrams of noisy scattered data*. J. Appl. Phys., 2019. **125**(2).
47. Merzbacher, E., *The early history of quantum tunneling*. Physics Today, 2002. **55**(8): p. 44-50.
48. Heller, E.R. and J.O. Richardson, *Spin crossover of thiophosgene via multidimensional heavy-atom quantum tunneling*. Journal of the American Chemical Society, 2021. **143**(49): p. 20952-20961.
49. Enachescu, C., U. Oetliker, and A. Hauser, J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 9540.
50. Enachescu, C., et al., *Kinetic hysteresis in spin crossover solids analyzed using FORC diagrams*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **372**(1-2): p. 211-214.
51. Enachescu, C., et al., J. Appl. Phys., 2006. **99**(1): p. 08J504.
52. Tanasa, R., et al., Chem. Phys. Lett., 2007. **443**(4-6): p. 435-438.
53. Plesca, D., et al., *Unexpected Light-Induced Thermal Hysteresis in Matrix Embedded Low Cooperative Spin Crossover Microparticles*. Magnetochemistry, 2021. **7**(5).
54. Boukheddaden, K., et al., *Dynamical model for spin-crossover solids. I. Relaxation effects in the mean-field approach*. Phys. Rev. B, 2000. **62**: p. 14796-14805.
55. Kipgen, L., et al., *Evolution of cooperativity in the spin transition of an iron(II) complex on a graphite surface*. Nature Communications, 2018. **9**(1): p. 2984.
56. Spiering, H., *Elastic interaction in spin crossover compounds, in: Spin crossover in transition metal compounds III*. Top. Curr. Chem., 2004. **235**: p. 171-195.