



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Υπολογιστική μελέτη των παραγόντων που
επηρεάζουν την μαγνητική συμπεριφορά
συστημάτων σιδηριμαγνητικών
νανοσωματιδίων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Φεβρωνίας Γεμενετζή

Ερευνητική Επιβλέπουσα:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:
Καλλιόπη Τροχίδου Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»	Κωστής Παρασκευαΐδης Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος, 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της απόκτησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές». Πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την καθοδήγηση της Ερευνήτριας Α' βαθμίδος του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» Δρ. Καλλιόπης Ν. Τροχίδου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω την Δρ. Κ. Ν. Τροχίδου για την πολύτιμη βοήθειά της, το ενδιαφέρον και την υπομονή της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, χωρίς την καθοδήγηση της οποίας θα ήταν αδύνατο να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής ομάδας Υπολογιστικής Φυσικής του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης για το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας, τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και την βοήθειά τους σε τεχνικά ζητήματα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές» για τις γνώσεις που μου προσέφεραν και για την άψογη συνεργασία που είχαμε. Νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου και ιδιαίτερα την μητέρα μου για την στήριξή της σε αυτό το όμορφο ταξίδι της γνώσης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	2
Περιεχόμενα.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract.....	6
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....	8
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	8
1.2 Εισαγωγικές έννοιες.....	9
1.3 Μαγνητικά υλικά.....	10
1.3.1 Διαμαγνητικά υλικά.....	10
1.3.2 Παραμαγνητικά υλικά.....	11
1.3.3 Αντισιδηρομαγνητικά υλικά.....	12
1.3.4 Σιδηριμαγνητικά υλικά.....	13
1.3.5 Σιδηρομαγνητικά υλικά.....	13
1.3.6 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των spin.....	18
1.3.7 Μαγχεμίτης (maghemite).....	23
1.4 Νανοσωματίδια και συλλογές νανοσωματιδίων.....	24
1.4.1 Νανοσωματίδια.....	24
1.4.2 Συλλογές νανοσωματιδίων.....	26
1.4.3 Υπερπαραμαγνητισμός στα μαγνητικά νανοσωματίδια.....	27
1.4.4 Μοντέλο Stoner-Wohlfarth.....	30
1.5 Περιγραφή εργασίας.....	37
Κεφάλαιο 2 : Προσομοιώσεις.....	38
2.1 Ιστορική αναδρομή.....	38
2.2 Περιγραφή του στατιστικού συστήματος.....	39
2.3 Η μέθοδος Monte-Carlo.....	41
2.4 Ο αλγόριθμος Metropolis.....	45
2.5 Παραγωγή τυχαίων αριθμών.....	49
2.6 Δυνάμεις μακράς εμβέλειας.....	51
Κεφάλαιο 3 : Μοντέλο και παράμετροι.....	57
3.1 Πειραματικά δεδομένα.....	57
3.2 Το μοντέλο.....	60
3.3 Διαδικασίες προσομοίωσης.....	64
Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα.....	68
4.1 Εισαγωγή.....	68
4.2 Μελέτη της θερμοκρασίας φραγμού.....	70
4.3 Βρόχοι υστέρησης. Μελέτη του μεγέθους του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης.....	84
Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα.....	94
Βιβλιογραφία.....	96

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα νανοσωματίδια είναι σύνθετα συστήματα στην νανοκλίμακα τα οποία έχουν μοναδικές φυσικές ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των ατόμων, αλλά και των συμπαγών (bulk) υλικών. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον για την μελέτη των μαγνητικών νανοσωματιδίων έχει αυξηθεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρέως σαν μέσα μαγνητικής εγγραφής και αποθήκευσης, σε εφαρμογές που έχουν σχέση με το περιβάλλον (πχ κατάλυσις), με την ενέργεια και πρόσφατα υπάρχει μεγάλη δραστηριότητα που σχετίζεται με βιοϊατρικές εφαρμογές.

Στην παρούσα εργασία γίνεται με χρήση της τεχνικής προσομοίωσης Monte-Carlo (MC) η μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς μιας συλλογής από νανοσωματίδια μαγχεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemite), στην οποία κάθε σωματίδιο περιβάλλεται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Η συλλογή των νανοσωματιδίων προσομοιάστηκε σαν ένα σύνολο κλασικών spins καθένα από τα οποία είχε τυχαία μονοαξονική ανισοτροπία. Τα νανοσωματίδια αυτά τοποθετήθηκαν στις πλεγματικές θέσεις ενός κυβικού πλέγματος. Καθώς τα νανοσωματίδια είναι καλά διαχωρισμένα λόγω του SiO_2 που τα περιβάλλει, η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ τους μπορεί να αγνοηθεί. Έτσι λαμβάνονται υπόψη μόνο οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των νανοσωματιδίων. Οι καμπύλες μαγνήτισης με την διαδικασία ψύξης χωρίς πεδίο (Zero Field Cooled) και με πεδίο (Field Cooled) (ZFC/FC) και οι βρόχοι υστέρησης έχουν υπολογιστεί για ένα μεγάλο εύρος τιμών του πάχους του φλοιού SiO_2 .

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι η θερμοκρασία φραγμού (blocking temperature) μειώνεται καθώς η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται. Ενώ, το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου και η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μεγέθη που δεν επηρεάζονται αισθητά από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν επίσης φαινόμενα που σχετίζονται με το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση δύο συλλογών από νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ με μέγεθος μαγνητικού πυρήνα 10 nm και 12.5 nm αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων

τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία φραγμού της συλλογής και το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου. Αντίθετα, η παραμένουσα μαγνήτιση είναι μεγαλύτερη για την συλλογή νανοσωματιδίων μικρότερου μεγέθους.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα για μια συλλογή τυχαία διατεταγμένων νανοσωματιδίων με μορφολογία πυρήνα $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / φλοιού SiO_2 .

ABSTRACT

Nanoparticles are complex nanoscale systems that have unique physical properties which differ markedly from those of atoms and also bulk materials. In recent years, the interest for the study of magnetic nanoparticles has increased. This is due to the fact that they are widely used as magnetic recording and storage media, environmental (e.g. catalysis) and energy applications. More recently there is a great interest for magnetic nanoparticles for biomedical applications.

In the present work, we studied the magnetic behaviour of an assembly of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles, each of them surrounded by SiO_2 , using the Monte-Carlo (MC) simulation technique. The nanoparticles assembly was simulated as a set of classic spins each of which had random uniaxial anisotropy. These nanoparticles were placed at the lattice sites of a cubic lattice. As the nanoparticles are well separated due to the SiO_2 shell surrounding them, the exchange interaction between them can be ignored. Thus, only the dipole-dipole interactions between nanoparticles are taken into account. The magnetization curves of the cooling process without field (Zero Field Cooled) and with field (Field Cooled) (ZFC / FC magnetization curves) and the hysteresis loops have been calculated for a wide range of shell thickness SiO_2 .

The results of this study showed that the blocking temperature is decreasing as the distance between the nanoparticles in the assembly increases. Also they showed that the size of coercive field and the remanence magnetization at a constant temperature are very little affected by the distance between the nanoparticles. At very big distances they behave as a non-interacting assembly.

In the present study, phenomena related to the size of the nanoparticles were also studied. In particular, two assemblies of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with a magnetic core size of 10 nm and 12.5 nm respectively were compared. It was observed that the larger magnetic core size results in bigger blocking temperature of the assembly and bigger coercive field. The remanence magnetization is bigger for the assembly of smaller core size nanoparticles.

The results of this study are in good agreement with the corresponding experimental results for randomly oriented nanoparticles $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ which are surrounded by a shell of SiO_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία του μαγνητισμού χάνεται στα βάθη των αιώνων. Στην αρχαιότητα ανακαλύφθηκε ένα ορυκτό, ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), που είχε την ιδιότητα να έλκει τον σίδηρο. Εφαρμόζοντας την ιδιότητά του αυτή, οι άνθρωποι κατασκεύασαν πυξίδες που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στην ναυσιπλοΐα. Χειρόγραφα εκείνης της εποχής, μας πληροφορούν για την χρήση πυξίδων στην Μεσόγειο ήδη από τον 5^ο αιώνα π.Χ., στην Κίνα και στην Αμερική (πριν την ανακάλυψη της από τον Κολόμβο) [1]. Αποθέματα του ορυκτού μαγνητίτη βρίσκονται σε όλον τον κόσμο, όμως ο μαγνητισμός πήρε το όνομά του από την Μαγνησία της Μικράς Ασίας, καθώς στην αρχαιότητα ήταν η περιοχή με τα περισσότερα κοιτάσματα μαγνητίτη [2].

Στην σύγχρονη εποχή, ο W.Gilbert, τον 16^ο αιώνα, ήταν ο πρώτος που μελέτησε τον μαγνητισμό και διατύπωσε την άποψη ότι το εσωτερικό της Γης αποτελείται από σίδηρο και επίσης διαπίστωσε ότι ένας μαγνήτης εξακολουθεί να έχει δύο πόλους σε όσα τμήματα και αν τμηθεί. Από τότε και μέχρι τον 19^ο αιώνα πολλοί επιστήμονες ασχολήθηκαν με τον μαγνητισμό. Αξίζει να αναφέρουμε τους: Καρτέσιο, Aepinus, Brugmans, Wilcke, Coulomb και Poisson. Το 1819 ο Oersted ανακάλυψε ότι μαγνητικό πεδίο μπορεί να παραχθεί από ρευματοφόρους αγωγούς [3]. Τα επόμενα χρόνια οι ανακαλύψεις που σχετίζονταν με τον μαγνητισμό διαδέχονταν η μια την άλλη. Οι Ampere, Biot, Savart και Faraday μελέτησαν τον μαγνητισμό και διατύπωσαν τους μαθηματικούς νόμους που τον χαρακτηρίζουν. Το 1842 ανακαλύφθηκε η μαγνητοσυστολή από τον Joule, ενώ το 1845 ο Faraday ανακάλυψε τον διαμαγνητισμό. Το 1865 ο James Clerk Maxwell εξέδωσε την εργασία του με τίτλο "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field" όπου συνέδεσε τον ηλεκτρισμό, τον μαγνητισμό και την οπτική μέσω των εξισώσεών του, θεμελιώνοντας έτσι την θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού. Η υστέρηση ανακαλύφθηκε από τον Ewing το 1890 και γύρω στο 1898 ο Curie διατύπωσε τον ομώνυμο νόμο. Στις αρχές της δεκαετίας του 1930 ο Néel ανακάλυψε τον αντισιδηρομαγνητισμό και το 1948 τον σιδηριμαγνητισμό [1]. Οι πρώτοι που επιχείρησαν να μελετήσουν θεωρητικά τον μαγνητισμό ήταν οι

Langevin και Weiss. Ο Langevin ασχολήθηκε με τον παραμαγνητισμό, ενώ ο Weiss με τον σιδηρομαγνητισμό.

1.2 Εισαγωγικές έννοιες

Θεμελιώδης έννοια στον μαγνητισμό είναι το *μαγνητικό πεδίο*. Μαγνητικό πεδίο παράγεται είτε λόγω της κίνησης ηλεκτρικού φορτίου (για παράδειγμα ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει έναν αγωγό) είτε από υλικά που είναι μόνιμοι μαγνήτες. Μέσα στους μόνιμους μαγνήτες υπάρχουν τα λεγόμενα Αμπεριανά ρεύματα που οφείλονται στις τροχιακές κινήσεις και τα spin των ηλεκτρονίων. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την μαγνήτιση του εσωτερικού του υλικού και τη δημιουργία μαγνητικού πεδίου έξω από αυτό. Το πιο απλό ηλεκτρικό κύκλωμα που μπορεί να παράγει μαγνητικό πεδίο είναι ένας επίπεδος βρόχος δηλαδή μια σπείρα ενός αγωγού που διαρρέεται από ρεύμα έντασης I . Η *μαγνητική ροπή* του διπόλου που δημιουργείται είναι [4]:

$$\mathbf{m} = I \cdot \mathbf{A} \quad (1.1)$$

όπου \mathbf{A} το διάνυσμα με μέτρο ίσο με το εμβαδόν της επιφάνειας στην οποία εκτείνεται ο βρόχος, κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο του βρόχου και φορά τέτοια ώστε η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τον βρόχο να ακολουθεί τον κανόνα του δεξιόστροφου κοχλίου.

Ένα άλλο θεμελιώδες μέγεθος στη μελέτη του μαγνητισμού είναι η *μαγνήτιση*. Ως μαγνήτιση ορίζεται η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου ενός υλικού:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad (1.2)$$

Η σχέση που συνδέει τη μαγνήτιση και την ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι [5]:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.3)$$

Όπου χ η *μαγνητική επιδεκτικότητα* του υλικού. Η σχέση (1.3) αποτελεί και τον ορισμό της μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Η ένταση του μαγνητικού πεδίου μέσα στην ύλη ονομάζεται *μαγνητική επαγωγή* και συμβολίζεται με \mathbf{B} . Η σχέση που συνδέει την μαγνητική επαγωγή με το μαγνητικό πεδίο είναι:

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (1.4)$$

Όπου μ είναι η *μαγνητική διαπερατότητα* του υλικού. Η σχέση (1.4) αποτελεί τον ορισμό της μαγνητικής διαπερατότητας και δεν είναι εν γένει γραμμική. Πολλές φορές αντί της μ είναι πιο βολική η χρήση της *σχετικής μαγνητικής διαπερατότητας* (μ_r) που ορίζεται ως:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.5)$$

Όπου $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/m είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα σχετίζεται άμεσα με την μαγνητική επιδεκτικότητα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (1.6)$$

Αν ένα μαγνητικό υλικό, το οποίο είναι γραμμικό και ισότροπο, βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο τότε στον υπολογισμό της μαγνητικής επαγωγής (\mathbf{B}) η συνεισφορά του πεδίου και της μαγνήτισης θα αθροιστεί, οπότε έχουμε:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.7)$$

Τα κρυσταλλικά υλικά, γενικά, δεν είναι ισότροπα οπότε η επιδεκτικότητα και η μαγνητική διαπερατότητα δίνονται από τανυστές δευτέρας τάξης.

1.3 Μαγνητικά υλικά

Κριτήριο για την ταξινόμηση των διάφορων μαγνητικών υλικών αποτελεί η επιδεκτικότητα (χ). Τα μαγνητικά υλικά διακρίνονται σε διαμαγνητικά, παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά.

1.3.1 Διαμαγνητικά υλικά

Τα υλικά που έχουν μικρό και αρνητικό $\chi \approx -10^{-5}$ ονομάζονται *διαμαγνητικά* (*diamagnetic*). Χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι ότι τα άτομα των στοιχείων τους έχουν συμπληρωμένες τις ηλεκτρονικές τους στιβάδες οπότε δεν έχουν μόνιμα μαγνητικά δίπολα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην παρουσιάζουν μαγνητική ροπή. Όπως αναφέραμε παραπάνω, η τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων ισοδυναμεί με ένα ρεύμα βρόχου (Αμπεριανά ρεύματα). Όταν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στο υλικό τότε η

μαγνητική ροή που διαπερνά τον βρόχο μεταβάλλεται και, σύμφωνα με τον νόμο του Lenz, επάγει μια ηλεκτρεγερτική δύναμη που αντιτίθεται στην μεταβολή της μαγνητικής ροής [1]. Επομένως το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από το επαγόμενο ρεύμα καθώς και η μαγνητική ροπή είναι αντίθετα με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Συνεπώς η μαγνήτιση του υλικού έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οπότε σύμφωνα με την σχέση (1.3) η επιδεκτικότητα είναι αρνητική και μικρή. Είναι προφανές από την σχέση (1.6) ότι για τα διαμαγνητικά υλικά η σχετική μαγνητική διαπερατότητα μ_r θα έχει τιμή λίγο μικρότερη από την μονάδα ($\mu_r < 1$). Παραδείγματα διαμαγνητικών υλικών είναι ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, το βισμούθιο και το βηρύλλιο. Μια υποκατηγορία των διαμαγνητικών υλικών είναι οι *υπεραγωγοί*. Η επιδεκτικότητά τους δεν οφείλεται στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων, αλλά οφείλεται στα μακροσκοπικά ρεύματα υψηλής έντασης μέσα στο υλικό, τα οποία αντιτίθενται στο εξωτερικό πεδίο. Η επιδεκτικότητα των υπεραγωγών ισούται περίπου με $\chi \approx -1$ και εξαρτάται από την θερμοκρασία [5].

1.3.2 Παραμαγνητικά υλικά

Μια άλλη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι τα *παραμαγνητικά* υλικά (paramagnetic). Τα υλικά αυτά αποτελούνται από άτομα που έχουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Το spin του κάθε ασύζευκτου ηλεκτρονίου δημιουργεί μαγνητική ροπή. Λόγω της θερμικής ενέργειας ο προσανατολισμός αυτών των μαγνητικών ροπών είναι τυχαίος. Επομένως, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η ολική μαγνητική ροπή μιας μεγάλης περιοχής του δείγματος, αλλά και η ολική μαγνήτιση είναι μηδενικές, δηλαδή τα παραμαγνητικά υλικά δεν παρουσιάζουν μαγνήτιση. Αντίθετα, όταν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τα δίπολα προσανατολίζονται παράλληλα με αυτό. Όμως, ακόμα και τότε η μαγνήτιση που επάγεται είναι μικρή, επειδή μόνο ένα μικρό κλάσμα των spin θα προσανατολιστεί από το πεδίο. Στην πράξη, απαιτούνται πεδία πολύ υψηλών εντάσεων ώστε τα δίπολα των ατόμων να ευθυγραμμιστούν πλήρως. Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η επιδεκτικότητα των παραμαγνητικών υλικών θα είναι θετική και θα έχει τιμές κοντά στο μηδέν. Πράγματι είναι:

$$10^{-5} < \chi < 10^{-3}.$$

Παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών είναι: το αλουμίνιο, ο λευκόχρυσος και το μαγγάνιο [5].

1.3.3 Αντισιδηρομαγνητικά υλικά

Μία άλλη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά (antiferromagnetic). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ελάχιστη ή καθόλου μαγνήτιση όταν δεν εφαρμοστεί σε αυτά μαγνητικό πεδίο. Για τον λόγο αυτό συγχέονταν για πολλά χρόνια με τους παραμαγνήτες [4]. Όμως στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά οι γειτονικές διπολικές ροπές είναι ίσες κατά μέτρο, αλλά προσανατολίζονται αντιπαράλληλα η μία από την άλλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου να προκαλεί μικρή μαγνήτιση στα υλικά αυτά. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών ροπών οι οποίες διατηρούν τις αντίθετες διευθύνσεις των διπόλων και εμποδίζουν την αλλαγή του προσανατολισμού τους. Συνεπώς οι σχετικές μαγνητικές διαπερατότητες των υλικών αυτών είναι λίγο μεγαλύτερες από την μονάδα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα δίπολα μπορούν να κινηθούν πιο εύκολα λόγω της θερμικής ενέργειας που τους προσφέρεται. Υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία, που ονομάζεται θερμοκρασία Néel (T_N), στην οποία τα δίπολα αποκτούν τυχαίους προσανατολισμούς και είναι εντελώς ασυσχέτιστα μεταξύ τους. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_N το υλικό συμπεριφέρεται ως παραμαγνήτης. Επομένως τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα θα ακολουθεί τον νόμο Curie [6]:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.8)$$

για $\theta \gg T_N$. και C: η σταθερά Curie

$$C = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g^2}{3k_B} J(J + 1) \quad (1.9)$$

Όπου

- N: ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου
- μ_0 : η μαγνητική διαπερατότητα του κενού ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/m)

- μ_B : η μαγνητόνη του Bohr ($\mu_B=9.274 \cdot 10^{-24} \text{J/T}$)
- g : ο παράγοντας *Landé*
- k_B : η σταθερά του Boltzmann ($k_B=1.380 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$)
- J : κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής.

1.3.4 Σιδηριμαγνητικά υλικά

Τα σιδηριμαγνητικά υλικά (ferrimagnetic) διαθέτουν και αυτά, όπως οι αντισιδηρομαγνήτες, αντιπαράλληλες γειτονικές μαγνητικές ροπές, όμως αυτές είναι άνισες. Επομένως, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα υλικά αυτά θα έχουν κάποια μαγνήτιση. Όμοια με τα προηγούμενα είδη μαγνητικών υλικών, στα σιδηριμαγνητικά υλικά η θερμική ενέργεια που προσφέρεται αν αυξήσουμε την θερμοκρασία θα καταφέρει να μηδενίσει την μαγνήτισή τους. Η θερμοκρασία για την οποία επιτυγχάνεται αυτό λέγεται θερμοκρασία Curie (T_C). Προφανώς για υψηλότερες θερμοκρασίες τα υλικά συμπεριφέρονται ως παραμαγνητικά, τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα ακολουθεί τον νόμο του Néel [3,4]:

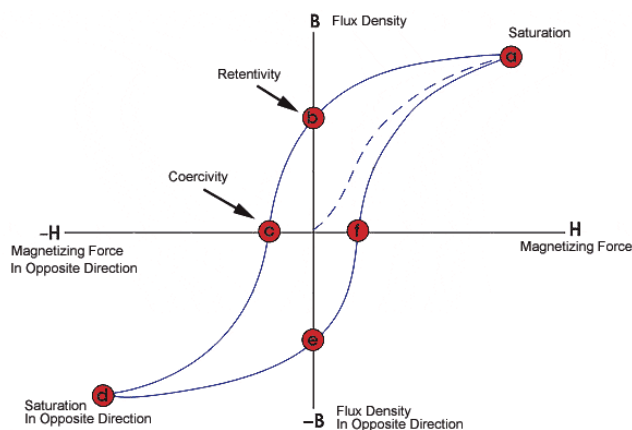
$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{T-\theta}{C} \right) - \left(\frac{W}{T-\theta_0} \right) \quad (1.10)$$

Όπου W, θ_0, C είναι σταθερές και η παράμετρος θ είναι $\theta < T_C$.

1.3.5 Σιδηρομαγνητικά υλικά

Η πιο διαδεδομένη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι τα *σιδηρομαγνητικά* υλικά (ferromagnetic). Όπως στα παραμαγνητικά υλικά έτσι και στα σιδηρομαγνητικά, υπάρχουν δίπολα τα οποία έχουν δημιουργηθεί εξαιτίας των τροχιακών κινήσεων των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με την θεωρία που προτάθηκε το 1907 από τον Weiss, σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό το οποίο δεν βρίσκεται υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου υπάρχουν μαγνητικές ροπές οι οποίες είναι ήδη προσανατολισμένες σε μικροσκοπική κλίμακα (*μαγνητικές περιοχές Weiss*) (magnetic domains) [4], αλλά σε μεγαλύτερη κλίμακα οι μαγνητίσεις των μαγνητισμένων περιοχών είναι τυχαία προσανατολισμένες. Επομένως, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα σιδηρομαγνητικά υλικά παρουσιάζουν ελάχιστη μαγνήτιση.

Η ιδιότητα που κάνει τους σιδηρομαγνήτες τόσο ξεχωριστούς και χρήσιμους στις τεχνολογικές εφαρμογές είναι ότι όταν βρεθούν σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μπορούν να αποκτήσουν μαγνήτιση και μαγνητική επαγωγή πολύ μεγαλύτερη από την τιμή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να ερμηνευτεί από την ύπαρξη των μαγνητικών περιοχών. Υπό την επίδραση του εξωτερικού πεδίου οι μαγνητικές περιοχές επαναπροσανατολίζονται έτσι ώστε είτε περισσότερες να προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του εξωτερικού πεδίου, είτε ο χώρος των μαγνητικών περιοχών που είναι προσανατολισμένες προς αυτό να είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο εκείνων που αντιτίθενται στο πεδίο. Μια ακόμη εντυπωσιακή και χρήσιμη ιδιότητα των σιδηρομαγνητών είναι η ικανότητά τους να διατηρούν την μαγνήτισή τους ακόμα και αν απομακρυνθούν από το πεδίο που τα μαγνήτισε. Η μαγνήτιση αυτή ονομάζεται *παραμένουσα μαγνήτιση* και συμβολίζεται με M_R . Παρατηρούμε λοιπόν ότι η μαγνητική κατάσταση ενός σιδηρομαγνητικού υλικού εξαρτάται από την προηγούμενη ιστορία του. Επομένως συμπεραίνουμε ότι η μαγνήτισή του δεν εξαρτάται γραμμικά από το εξωτερικό πεδίο, αλλά σχηματίζει έναν βρόχο που ονομάζεται *βρόχος υστέρησης (hysteresis loop)* [3] (Σχήμα 1.1).

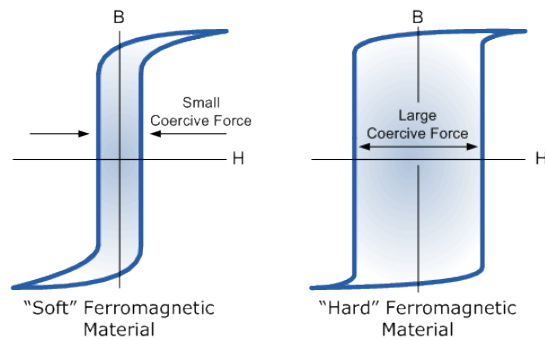


Σχήμα 1.1. Ποιοτικός βρόχος υστέρησης ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

Εφαρμόζοντας εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, αυτό αποκτά μαγνήτιση, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Εάν η ένταση του μαγνητικού πεδίου αυξάνεται θα αυξάνεται και η μαγνήτιση του δείγματος. Υπάρχει όμως μια τιμή του πεδίου κατά την οποία η μαγνήτιση γίνεται μέγιστη. Τότε λέμε ότι το υλικό έχει φτάσει στον *κόρο (saturation)*. Η μαγνήτιση αυτή ονομάζεται *μαγνήτιση κορεσμού (M_s)* και το πεδίο για το

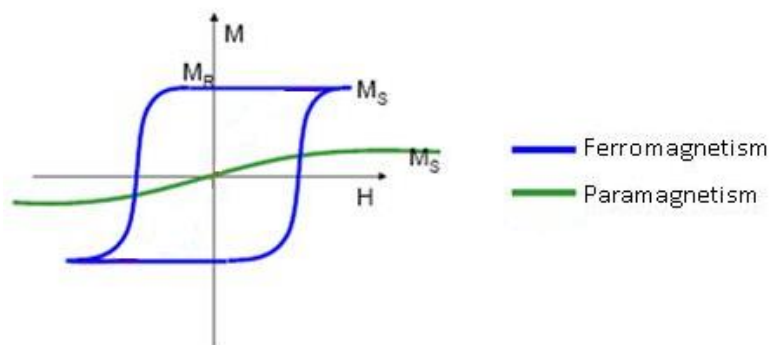
οποίο επιτεύχθηκε καλείται *πεδίο κόρου* (H_s). Η μαγνήτιση κορεσμού εξαρτάται μόνο από το υλικό. Για τιμές πεδίου μεγαλύτερες από το πεδίο κόρου η μαγνήτιση παραμένει σταθερή και ίση με την μαγνήτιση κόρου. Εάν στην συνέχεια μειώσουμε την ένταση του εξωτερικού πεδίου, θα παρατηρήσουμε ότι όταν το πεδίο μηδενιστεί, η μαγνήτιση δεν μηδενίζεται. Η μαγνήτιση αυτή ονομάζεται *παραμένουσα μαγνήτιση* (M_R) (remanence). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *υστέρηση* (*hysteresis*) και η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης εξαρτάται από το υλικό και την κατεργασία του. Αντιστρέφοντας το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και αυξάνοντας την έντασή του παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση μηδενίζεται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *coercivity* και το πεδίο για το οποίο συμβαίνει καλείται *συνεκτικό πεδίο* (H_c) (coercive field). Το συνεκτικό πεδίο εξαρτάται από την κατάσταση του δείγματος και μπορεί να επηρεαστεί από εξωγενείς παράγοντες. Συνεχίζοντας να αυξάνουμε την ένταση του ανεστραμμένου μαγνητικού πεδίου, το δείγμα φτάνει σε κόρο με τις μαγνητικές του ροπές αντίθετα προσανατολισμένες (σημείο d του Σχήματος 1.1). Εάν μειώσουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου θα παρατηρήσουμε παραμένουσα μαγνήτιση αντίθετης φοράς (σημείο e του Σχήματος 1.1). Τέλος, εφαρμόζοντας ξανά ορθής φοράς πεδίο η καμπύλη του βρόχου υστέρησης «κλείνει». Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ο βρόχος υστέρησης. Το εμβαδόν που περικλείει ο βρόχος αυτός αποτελεί μέτρο των απωλειών ενέργειας που λαμβάνουν χώρα σε έναν πλήρη κύκλο μαγνήτισης και απομαγνήτισης του υλικού.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν πολύ μεγάλη επιδεκτικότητα: $50 < \chi < 10^4$. Τα κυριότερα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο και μερικές λανθανίδες. Αξίζει να αναφέρουμε ότι τα σιδηρομαγνητικά υλικά διακρίνονται σε *μαλακά* και σε *σκληρά* σιδηρομαγνητικά υλικά. Τα μαλακά έχουν σχετικά μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα και μικρό συνεκτικό πεδίο. Ενώ τα σκληρά, που είναι *μόνιμοι μαγνήτες*, έχουν σχετικά χαμηλή μαγνητική διαπερατότητα και υψηλό συνεκτικό πεδίο [5].



Σχήμα 1.2. Βρόχοι υστέρησης για μαλακά και σκληρά σιδηρομαγνητικά υλικά.

Συγκρίνοντας τα παραμαγνητικά με τα σιδηρομαγνητικά υλικά παρατηρούμε ότι απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα πρώτα δεν εμφανίζουν μαγνήτιση, ενώ τα δεύτερα εμφανίζουν. Στο Σχήμα 1.3 σχεδιάστηκαν ταυτόχρονα οι μαγνητίσεις των υλικών αυτών συναρτήσει της έντασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 1.3. Μαγνήτιση σαν συνάρτηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου για (α) σιδηρομαγνητικά (ferromagnetic) και (β) παραμαγνητικά (paramagnetic) υλικά.

Εάν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό θερμανθεί οι κινήσεις των μαγνητικών ροπών θα γίνουν τυχαίες λόγω της θερμικής ενέργειας που θα προσφέρεται στο υλικό. Επομένως, υπάρχει μία θερμοκρασία για την οποία οι θερμικές διακυμάνσεις κυριαρχούν οπότε το υλικό παύει να έχει πλέον αυθόρμητη μαγνήτιση και άρα γίνεται παραμαγνητικό. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται *θερμοκρασία Curie* και συμβολίζεται με T_c . Σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε μέχρι σήμερα, το υλικό που έχει την υψηλότερη θερμοκρασία Curie είναι το κοβάλτιο με $T_c=1388\text{K}$. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_c το υλικό αποκτά παραμαγνητικές ιδιότητες. Για θερμοκρασίες αρκετά μεγαλύτερες από την

θερμοκρασία Curie η μαγνητική επιδεκτικότητα υπακούει τον νόμο Curie-Weiss [6]:

$$\chi = \frac{C}{T-T_C} \quad (1.11)$$

για $T \geq 1.2 T_C$

όπου C: η σταθερά Curie δίνεται από την σχέση (1.9). Μια τυπική τιμή της είναι $C=0.5K$.

$$C = \frac{N\mu_0\mu_B^2g^2}{3k_B}J(J+1) \quad (1.9)$$

Από την σχέση (1.11) παρατηρούμε ότι η επιδεκτικότητα αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και πλησιάζει την κρίσιμη τιμή T_C , ενώ όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με την κρίσιμη ($T=T_C$) τότε η επιδεκτικότητα απειρίζεται. Αυτό σηματοδοτεί την μετάβαση από την παραμαγνητική στην σιδηρομαγνητική φάση. Στην κρίσιμη περιοχή της μετάπτωσης από την παραμαγνητική στην σιδηρομαγνητική φάση ισχύει η επιδεκτικότητα δεν εξαρτάται με γραμμικό τρόπο από την θερμοκρασία, αλλά ισχύει η σχέση:

$$\chi \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \frac{C}{(T-T_C)^\gamma} \quad (1.12)$$

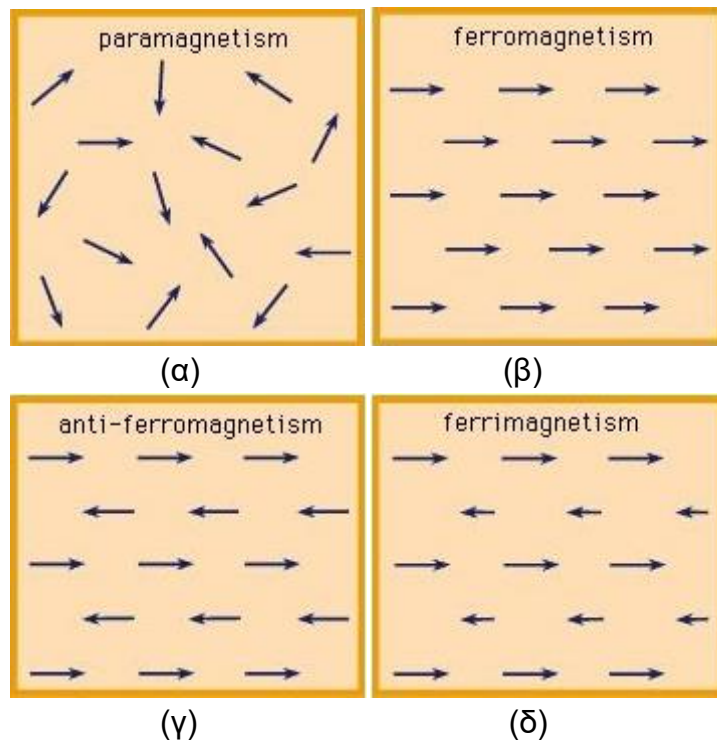
όπου το γ ονομάζεται κρίσιμος εκθέτης.

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την κρίσιμη θερμοκρασία, η αυθόρμητη μαγνήτιση μηδενίζεται, ενώ στην κρίσιμη περιοχή είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (1.13)$$

όπου β είναι ένας κρίσιμος εκθέτης που εξαρτάται από το υλικό και από την μορφή των αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, στην περιοχή θερμοκρασιών οι οποίες είναι μικρότερες από την κρίσιμη, το σιδηρομαγνητικό υλικό παρουσιάζει μια ολική αυθόρμητη μαγνήτιση, αν είχε εφαρμοστεί σε αυτό προηγουμένως ένα ασθενές μαγνητικό πεδίο, όπως εξηγήσαμε παραπάνω.

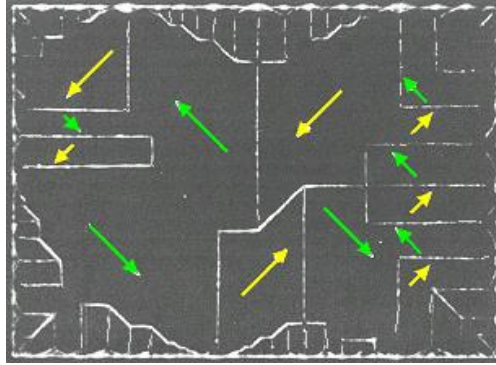


Σχήμα 1.4. Διάταξη μαγνητικών ροπών στο εσωτερικό (α) παραμαγνητικού, (β) σιδηρομαγνητικού, (γ) αντισιδηρομαγνητικού και (δ) σιδηριμαγνητικού υλικού απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Συνοψίζοντας, στο Σχήμα 1.4 απεικονίζονται οι μαγνητικές ροπές στο εσωτερικό των διάφορων κατηγοριών των μαγνητικών υλικών χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

1.3.6 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των spin

Η υπόθεση του Pierre Weiss για την ύπαρξη των μαγνητικών περιοχών στα σιδηρομαγνητικά υλικά επιβεβαιώθηκε πειραματικά με διάφορες τεχνικές της ηλεκτρονικής και της οπτικής μικροσκοπίας [4]. Η διαφορά με την υπόθεση του Weiss ήταν ότι οι μαγνητικές περιοχές είναι μαγνητισμένες σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5. Μαγνητικές περιοχές (magnetic domains) σε έναν μονοκρύσταλλο Νικελίου [4].

Ο Pierre Weiss υπέθεσε την ύπαρξη ενός εσωτερικού πεδίου εντός των σιδηρομαγνητικών υλικών το οποίο προσπαθεί να ευθυγραμμίσει τα μαγνητικά δίπολα των ατόμων παράλληλα μεταξύ τους έναντι των θερμικών διακυμάνσεων οι οποίες τείνουν να τα αποπροσανατολίσουν εντελώς. Το πεδίο αυτό ονομάστηκε μοριακό ή πεδίο Weiss ή πεδίο ανταλλαγής H_w και στην πραγματικότητα είναι μια προσέγγιση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διπολικών ροπών. Η προσέγγιση αυτή ονομάζεται προσέγγιση μέσου πεδίου και θεωρεί ότι το πεδίο ανταλλαγής είναι ισοδύναμο με ένα μαγνητικό πεδίο H_w το οποίο δρα πάνω σε κάθε μαγνητική ροπή και προκαλείται από όλα τα υπόλοιπα μαγνητικά δίπολα του υλικού. Το πεδίο αυτό είναι ανάλογο της μαγνήτισης:

$$H_w = \lambda M \quad (1.14)$$

όπου λ : η σταθερά Weiss που παίρνει τιμές της τάξης του 10^4 . Επομένως, σύμφωνα με την παραπάνω υπόθεση, κάθε spin επηρεάζεται από την μαγνήτιση όλων των άλλων spin. Όμως στην πραγματικότητα κάθε spin μπορεί να αλληλεπιδράσει μόνο με τα γειτονικά του spin, οπότε η αλληλεπίδραση ανταλλαγής έχει μικρή εμβέλεια. Η θεωρία του μέσου πεδίου δίνει μια προσεγγιστική αναπαράσταση της κβαντομηχανικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των spin των ατόμων. Αυτή η αλληλεπίδραση ονομάζεται *αλληλεπίδραση ανταλλαγής (exchange interaction)*, και προέρχεται από την επικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών [4] που σε συνδυασμό με την απαγορευτική αρχή του Pauli δίνει έναν πρόσθετο ενεργειακό όρο στην ολική

ενέργεια του συστήματος. Ο όρος αυτός λέγεται Χαμιλτονιανή ανταλλαγής του Heisenberg:

$$E_H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.15)$$

όπου \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j οι μαγνητικές ροπές (spin) των ατόμων i και j αντίστοιχα και J_{ij} : το ολοκλήρωμα ανταλλαγής που σχετίζεται με την επικάλυψη των κατανομών φορτίου των ατόμων i και j . Όταν $J_{ij}>0$ τότε η χαμηλότερη ενέργεια αντιστοιχεί σε παράλληλα spin, ενώ όταν $J_{ij}<0$ τότε η χαμηλότερη ενέργεια αντιστοιχεί σε αντιπαράλληλα spin και το σύστημα βρίσκεται στην αντισιδηρομαγνητική του κατάσταση.

Τα υλικά αποτελούνται από πολλά άτομα, επομένως το σύστημα που εξετάζουμε είναι ένα σύστημα πολλών σωμάτων. Η προσέγγιση μέσου πεδίου μας επιτρέπει να αντικαταστήσουμε τις στιγμιαίες τιμές των spin από τις μέσες τιμές τους. Επιπλέον, θεωρώντας ότι η επικάλυψη μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων είναι υπολογίσιμη μόνο μεταξύ πρώτων γειτόνων, οπότε υπολογίζοντας την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μόνο μεταξύ πρώτων γειτόνων προκύπτει ότι η Χαμιλτονιανή για ένα συγκεκριμένο spin είναι:

$$E_i = - \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (1.16)$$

όπου μ_0 : μαγνητική διαπερατότητα του κενού και m_i : μαγνητική ροπή του i σωματιδίου.

Όταν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στο υλικό τότε οι ενεργειακές καταστάσεις ενός ατόμου διαχωρίζονται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο Zeeman και η ενέργεια για ένα συγκεκριμένο spin είναι:

$$E_i = -\mu_0 m_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} \quad (1.17)$$

Ο Weiss δεν μπόρεσε να ερμηνεύσει γιατί οι μαγνητικές περιοχές έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μη

ισοτροπική αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των γειτονικών spin, λόγω της ασύμμετρης επικάλυψης των κατανομών των ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης spin-τροχιάς, η κατανομή του φορτίου είναι σφαιροειδής και όχι σφαιρική. Η ασυμμετρία είναι κατά την διεύθυνση του spin, ώστε μια περιστροφή των διευθύνσεων των spin ως προς τους κρυσταλλικούς άξονες μεταβάλλει την ενέργεια ανταλλαγής και την ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπιδράσεως των κατανομών φορτίου των ζευγών των ατόμων. Έτσι ο προσανατολισμός του διανύσματος της μαγνήτισης σε κάποιες διευθύνσεις κρυσταλλικών αξόνων ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια του συστήματος. Αυτοί οι κρυσταλλικοί άξονες ονομάζονται *άξονες εύκολης μαγνήτισης* (easy axes). Η μετακίνηση του διανύσματος της μαγνήτισης εκτός των εύκολων αξόνων δημιουργεί μια πρόσθετη ενέργεια στο σύστημα, η οποία ονομάζεται *ενέργεια ανισοτροπίας*. Η ενέργεια ανισοτροπίας είναι το έργο του πεδίου που καταβάλλεται για την αλλαγή της διεύθυνσης της μαγνήτισης από έναν εύκολο σε έναν δύσκολο άξονα. Ο Akulov έδειξε ότι η ενέργεια ανισοτροπίας μπορεί να εκφραστεί σαν ανάπτυγμα των συνημιτόνων των γωνιών μεταξύ των αξόνων του πλέγματος και των δύσκολων αξόνων μαγνήτισης.

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.18)$$

Όπου K_0, K_1, K_2, \dots οι σταθερές ανισοτροπίας, που είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό. Έχει βρεθεί ότι είναι συνήθως θετικές ποσότητες και εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Στην πράξη μόνο η σταθερά K_1 συνεισφέρει στους υπολογισμούς [3].

Η ανισοτροπία που περιγράφηκε παραπάνω ονομάζεται κρυσταλλική ή μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και η αντίστοιχη ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$E_A = -K_1 V_i (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 \quad (1.19)$$

Όπου V_i : ο όγκος του i ατόμου και

\hat{e}_i : η κατεύθυνση του άξονα εύκολης μαγνήτισης

Υπάρχουν και άλλα είδη ανισοτροπίας, όπως η ανισοτροπία σχήματος, η ανισοτροπία ανταλλαγής και η επιφανειακή ανισοτροπία.

Ένα άλλο είδος αλληλεπίδρασης μεταξύ των διπόλων των μαγνητικών υλικών είναι η διπολική. Η αλληλεπίδραση αυτή οφείλεται στην ροπή που ασκεί το ένα spin στο άλλο και είναι αντιστρόφως ανάλογη του κύβου της απόστασης δύο spin [1]. Πρόκειται για δύναμη μακράς εμβέλειας και η αντίστοιχη ενέργεια δίνεται από την σχέση:

$$E = g \sum_{i,j \neq i} \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - 3(\vec{s}_i \cdot \hat{R}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} \quad (1.20)$$

όπου g : η παράμετρος της διπολικής ενέργειας που δείχνει την ισχύ της αλληλεπίδρασης.

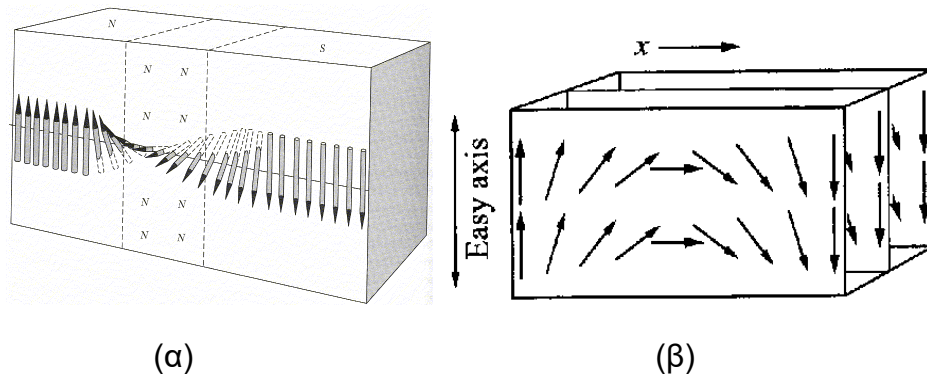
Η συνολική ενέργεια του συστήματος προκύπτει από το άθροισμα όλων των αλληλεπιδράσεων. Επομένως στην ολική ενέργεια συνεισφέρουν οι διπολικές αλληλεπιδράσεις (1.20), η ενέργεια ανταλλαγής (1.16), η ανισοτροπία (1.19) και το φαινόμενο Zeeman (1.17). Οι Landau και Lifshitz [7] έδειξαν ότι το πλήθος και το σχήμα των μαγνητικών περιοχών που θα δημιουργηθούν σε έναν κρύσταλλο σιδηρομαγνητικού υλικού, καθώς και η διεύθυνση του διανύσματος της μαγνήτισης σε κάθε περιοχή εξαρτάται από την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Ο συνδυασμός όλων των αλληλεπιδράσεων που συνεισφέρουν στην ενέργεια είναι υπεύθυνος για την διαίρεση των μαγνητικών περιοχών, για την δημιουργία τοιχωμάτων ανάμεσά τους, που ονομάζονται τοιχώματα Bloch ή Néel [8], ανάλογα με το επίπεδο στροφής των spin (Σχήμα 1.6). Η διαίρεση αυτή όμως δεν γίνεται επ' άπειρον, αλλά υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος κάτω από το οποίο ο διαχωρισμός σε μαγνητικές περιοχές δεν ελαχιστοποιεί την ενέργεια. Το μέγεθος αυτό είναι:

$$D = \sqrt{\frac{\gamma L}{1.7 M_S}} \quad (1.21)$$

Όπου γ : η ενέργεια τοιχώματος ανά μονάδα επιφάνειας του τοιχώματος,

L : μήκος του κρυστάλλου και

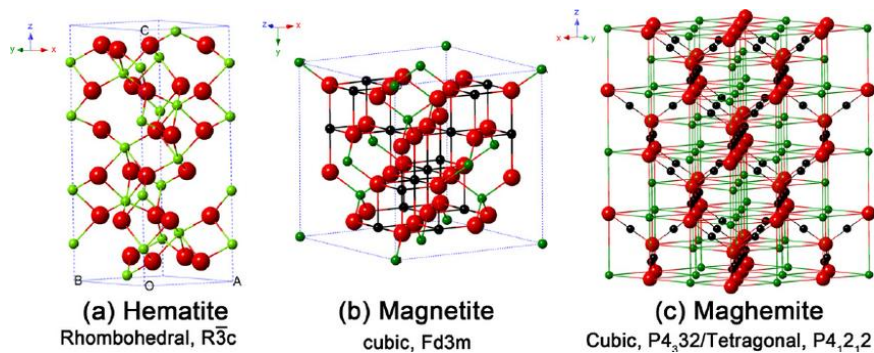
M_S : η μαγνήτιση κορεσμού



Σχήμα 1.6. (α) Τοίχωμα Bloch και (β) τοίχωμα Néel.

1.3.7 Μαγχεμίτης (maghemite)

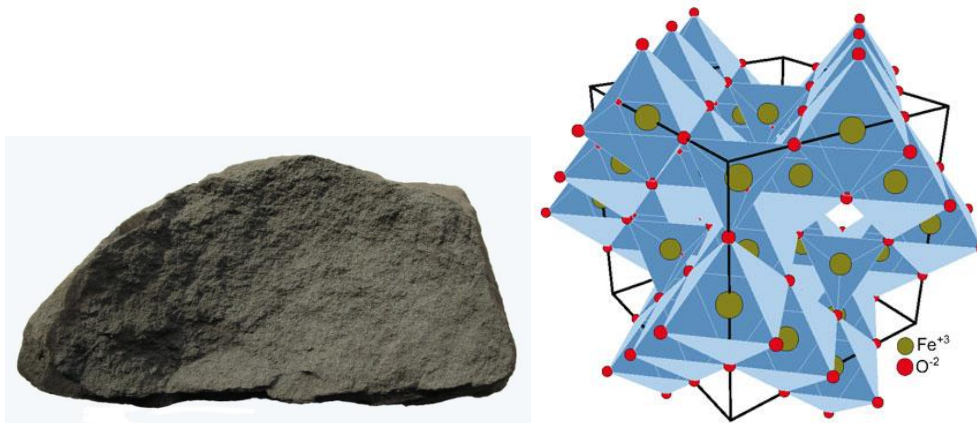
Ο Μαγχεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) είναι ένα ορυκτό οξείδιο του σιδήρου. Σχηματίζεται από την οξείδωση του μαγνητίτη (αλλά και με άλλους τρόπους) και γι' αυτό έχει παρόμοια δομή με τον μαγνητίτη [9]. Είναι σιδηριμαγνητικό υλικό και είναι ημιαγωγός με χάσμα $\sim 2\text{eV}$. Το όνομά του αποτελεί σύντμηση των λέξεων MAGnetite και HEMatite δηλαδή Μαγνητίτη και Αιματίτη (Σχήμα 1.7). Το όνομα αυτό προέκυψε το 1927 από ένα περιστατικό στο ορυχείο Iron Mountain της Καλιφόρνια.



Σχήμα 1.7. Κρυσταλλική δομή (α) Αιματίτη, (β) Μαγνητίτη, (c) Μαγχεμίτη (κόκκινο: O^{2-} πράσινο: Fe^{3+} μαύρο: Fe^{2+}).

Οι εφαρμογές του μαγχεμίτη είναι πολλές εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας Néel που έχει ($\sim 950\text{K}$) και εξαιτίας του χαμηλού κόστους του και της χημικής σταθερότητας που παρουσιάζει. Χρησιμοποιείται στα μέσα μαγνητικής εγγραφής ήδη από την δεκαετία του 1940. Νανοσωματίδια μαγχεμίτη χρησιμοποιούνται στην ιατρική για την μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών (drug transferring) σε μια επιθυμητή περιοχή του ανθρώπινου

σώματος, επειδή οι μαγνητικές τους ιδιότητες επιτρέπουν την καθοδήγησή τους μέσω εξωτερικών μαγνητικών πεδίων. Ο μαγχεμίτης είναι τοξικός για τον ανθρώπινο οργανισμό οπότε τα νανοσωματίδια καλύπτονται με άλλες μη μαγνητικές ουσίες (για παράδειγμα SiO_2).



Σχήμα 1.8. Μαγχεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). **Σχήμα 1.9.** Κρυσταλλική δομή μαγχεμίτη [9].

1.4 Νανοσωματίδια και συλλογές νανοσωματιδίων

1.4.1 Νανοσωματίδια

Όταν το μέγεθος ενός υλικού είναι μικρότερο από το κρίσιμο μέγεθος D που περιγράφηκε στην παράγραφο 1.3.6 και δίνεται από την σχέση (1.21), τότε ο διαχωρισμός του σε μαγνητικές περιοχές απαιτεί υψηλότερη ενέργεια, οπότε παραμένει μιας περιοχής (single domain particle) [10]. Η τιμή του κρίσιμου μεγέθους D είναι διαφορετική για κάθε υλικό, όμως είναι στην περιοχή της νανοκλίμακας. Έτσι τα σωματίδια μιας περιοχής είναι στην πραγματικότητα νανοσωματίδια. Το εκτιμώμενο μέγιστο μέγεθος ενός νανοσωματιδίου μιας περιοχής (single domain) για τον σίδηρο (Fe) είναι 14 nm, για το κοβάλτιο (Co) είναι 70 nm και για το οξείδιο του σιδήρου ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) είναι 166 nm.

Τα μαγνητικά νανοϋλικά ανακαλύφθηκαν το 1930 από τους Frenkel και Dorfman και προκάλεσαν έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον διότι εμφανίζουν καινούργιες ή τροποποιημένες ιδιότητες σε σύγκριση με τα συμπαγή (bulk) υλικά, εξαιτίας των μικρών τους διαστάσεων. Οι ιδιότητες των νανοϋλικών είναι: μεγάλη μαγνήτιση, αλλαγή της θερμοκρασίας Curie, αύξηση του συνεκτικού πεδίου (coercivity), αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (exchange

coupling), μη κορεσμός, γιγαντιαίο φαινόμενο Hall και ονομάζονται φαινόμενα κλίμακας (finite size effects) [1]. Τα μαγνητικά νανοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς [11], για παράδειγμα χρησιμοποιούνται στην Ιατρική, πιο συγκεκριμένα στην υπερθερμία [12,13], στην τεχνολογία των υπολογιστών αλλά και για περιβαλλοντικούς σκοπούς. Ακόμα και σήμερα τα νανοϋλικά μελετώνται από τους ερευνητές έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η κατασκευή νανοσωματιδίων μικρότερων διαστάσεων για τις ανάγκες των σύγχρονων ηλεκτρικών συσκευών, όπως αύξηση της πυκνότητας εγγραφής και ανάγνωσης των μέσων μαγνητικής εγγραφής [14] και χρήση των κβαντικών φαινομένων σήραγγας των μοριακών μαγνητών στους κβαντικούς υπολογιστές [15-17].

Η μαγνήτιση ενός νανοσωματιδίου ορίζεται ως το διανυσματικό άθροισμα των μαγνητικών ροπών m_i που την αποτελούν. Έτσι:

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i \quad (1.22)$$

Οι μοριακοί μαγνήτες είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας των ερευνητών για μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Πρόκειται για μαγνητικά νανοσωματίδια μιας περιοχής που μπορούν να λειτουργούν ως νανομαγνήτες. Οι μοριακοί μαγνήτες [15,16,18-21] βρίσκονται στην διαχωριστική γραμμή κλασικής και κβαντομηχανικής συμπεριφοράς αφού είναι μεσοσκοπικά συστήματα τα οποία παρουσιάζουν κβαντικά φαινόμενα σήραγγας στην μαγνήτισή τους και κβαντική συμβολή φάσης (quantum phase interference). Αυτές οι ιδιότητες οφείλονται στις μεγάλες τιμές του spin και στην ισχυρή ανισοτροπία των μοριακών μαγνητών. Είναι πολύ σημαντικό να χρησιμοποιηθούν οι μοριακοί μαγνήτες στους κβαντικούς υπολογιστές, διότι προσφέρουν την δυνατότητα υπέρθεσης κβαντικών καταστάσεων [17]. Το 2001 οι Leuenberger και Loss πρότειναν θεωρητικά την εφαρμογή ενός αλγορίθμου (Grover's algorithm) ο οποίος δείχνει ότι οι μοριακοί μαγνήτες (για παράδειγμα Fe_8 και Mn_{12}) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή πυκνών και επαρκών μέσων αποθήκευσης [22].

1.4.2 Συλλογές νανοσωματιδίων

Συλλογές από νανοσωματίδια εμφανίζονται στην φύση σε πολλά βιολογικά αλλά και γεωλογικά συστήματα, όπως στο αίμα, στο έδαφος και στα πετρώματα. Εκτός από αυτές υπάρχουν και συλλογές νανοσωματιδίων που συνθέτονται στο εργαστήριο για διάφορους τεχνολογικούς σκοπούς, αλλά και ιατρικές εφαρμογές [23]. Πιο συγκεκριμένα, συλλογές μαγνητικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ήδη στα μαγνητικά μέσα αποθήκευσης δεδομένων και γίνονται έρευνες ώστε να χρησιμοποιηθούν σε υψηλής συχνότητας ηλεκτρονικά, σε υψηλής απόδοσης μόνιμους μαγνήτες [24], σε μαγνητικά συστήματα ψύξης [25] και σε συσκευές μαγνητικών μνημών τυχαίας πρόσβασης ή λογικές συσκευές spin (spin logic devices) [26]. Μερικές από τις βιοϊατρικές εφαρμογές στις οποίες γίνεται έρευνα ώστε να χρησιμοποιηθούν οι συλλογές νανοσωματιδίων είναι: τα σκιαγραφικά για την βελτίωση της ποιότητας της τεχνολογίας απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού (MRI) [27] και η μαγνητική υπερθερμία των κακοήθων κυττάρων όπου τα νανοσωματίδια θα εγχέονται μέσα στο σώμα [28] και θα χρησιμοποιούνται ως φορείς για την συγκεκριμένη τοποθεσία, αλλά και για την απόθεση των φαρμάκων και την διαχείριση των κυτταρικών μεμβρανών [29,30].

Οι συλλογές μαγνητικών νανοσωματιδίων διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, στις διατεταγμένες σειρές (ordered arrays) και στα κοκκώδη στερεά (granular solids). Η κύρια διαφορά τους είναι ότι στις διατεταγμένες σειρές τα νανοσωματίδια βρίσκονται τοποθετημένα στα πλεγματικά σημεία ενός πλέγματος, ενώ στα κοκκώδη στερεά είναι ενσωματωμένα σε μια μη-μαγνητική μήτρα (συνήθως SiO_2 , BN, Al_2O_3 , Cu).

Η απόκριση μιας συλλογής μαγνητικών νανοσωματιδίων σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο καθώς και η εξάρτηση των μαγνητικών της ιδιοτήτων από την θερμοκρασία καθορίζεται από το είδος και την ισχύ των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα νανοσωματίδια [31]. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής, για παράδειγμα, εμφανίζεται μόνο όταν τα νανοσωματίδια βρίσκονται σε φυσική επαφή μεταξύ τους. Επομένως, στις διατεταγμένες σειρές είναι αμελητέα και μπορεί να αγνοηθεί, ενώ στα κοκκώδη στερεά θα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο όταν η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερη από το κατώφλι διήθησης ή κοντά σε αυτό. Ως κατώφλι διήθησης (percolation

threshold) ορίζεται μία κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης κάτω από την οποία το μέταλλο είναι υπό τη μορφή μεμονωμένων νανοσωματιδίων, ενώ πάνω από αυτήν αρχίζουν να σχηματίζονται συσσωματώματα (clusters) [32]. Η σημασία της μελέτης των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα νανοσωματίδια μιας συλλογής γίνεται φανερή στις τεχνολογικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, στα μέσα μαγνητικής εγγραφής, η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων καθιστά δύσκολη την αλλαγή της κατάστασης ενός bit χωρίς να επηρεαστούν τα γειτονικά του. Επίσης, στις βιοϊατρικές εφαρμογές όπως είναι η θεραπεία του καρκίνου με υπερθερμία, η συλλογική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται τροποποιεί το ποσό θερμότητας που διαχέεται στον καρκινικό ιστό [33].

Σχετικά με την πειραματική μελέτη των διπολικών αλληλεπιδράσεων οι ερευνητές επιδιώκουν να μελετούν νανοσωματίδια που έχουν όσο το δυνατόν ίδιο μέγεθος (monodispersity) και βρίσκονται σε καθορισμένες αποστάσεις. Η απαίτηση αυτή προκύπτει επειδή οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν το μέγεθος των διπολικών αλληλεπιδράσεων. Γενικότερα, για την μελέτη των μαγνητοστατικών αλληλεπιδράσεων είτε γίνεται μέτρηση του συνεκτικού πεδίου, είτε χρησιμοποιούνται οι καμπύλες της παραμένουσας μαγνήτισης.

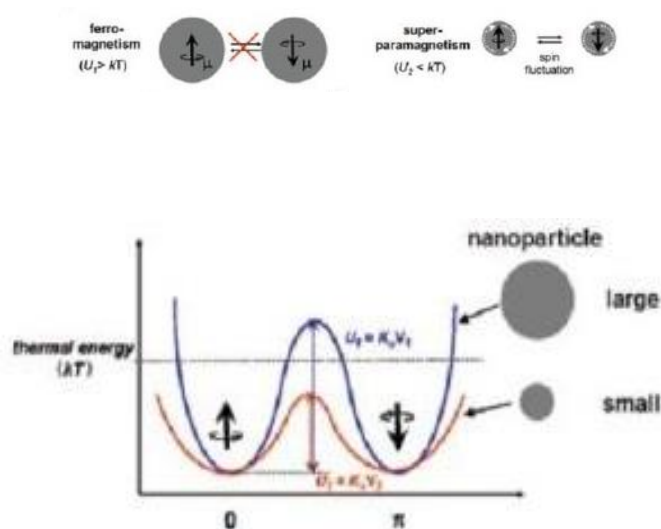
1.4.3 Υπερπαραμαγνητισμός στα μαγνητικά νανοσωματίδια

Σε μία συλλογή νανοσωματιδίων μονής περιοχής (single domain) αν κάθε νανοσωματίδιο παρουσιάζει τυχαία μονοαξονική ανισοτροπία τότε θα έχει ενέργεια ανισοτροπίας $E = K V \sin^2\theta$ [1], όπου K η σταθερά ανισοτροπίας και θ η γωνία που σχηματίζει η μαγνήτιση με τον εύκολο άξονα. Το φράγμα της ενέργειας ΔE που πρέπει να ξεπεραστεί για να αντιστραφεί η μαγνήτιση ενός νανοσωματιδίου είναι KV , όπου V ο όγκος ενός νανοσωματιδίου. Σύμφωνα με την μελέτη του Néel, αν το μέγεθος ενός νανοσωματιδίου μονής περιοχής γίνει αρκετά μικρό, τότε η ποσότητα KV μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ενεργειακές διακυμάνσεις (energy fluctuations) λόγω της θερμικής ενέργειας ($k_B T$), να μπορούν να ξεπεράσουν τις δυνάμεις ανισοτροπίας, οπότε η μαγνήτιση ενός νανοσωματιδίου αντιστρέφεται ακαριαία από την κατεύθυνση του εύκολου άξονα σε μία άλλη κατεύθυνση ακόμα και με την απουσία εξωτερικού πεδίου. Η συμπεριφορά αυτή μοιάζει με την

συμπεριφορά ενός παραμαγνητικού υλικού. Η διαφορά όμως είναι ότι το μέγεθος των μαγνητικών ροπών σε ένα παραμαγνητικό υλικό είναι περίπου 10.000 φορές μικρότερο από την περίπτωση της συλλογής σιδηρομαγνητικών νανοσωματιδίων μικρού μεγέθους. Επομένως, για να περιγραφεί η μαγνητική συμπεριφορά τέτοιων νανοσωματιδίων εισήχθη ο όρος:

υπερπαραμαγνητισμός (superparamagnetism).

Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H , που σχηματίζει γωνία θ_0 με την κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής του νανοσωματιδίου, προκαλεί ασυμμετρία στο ενεργειακό φράγμα ΔE . Έτσι έχουμε $\Delta E \pm \mu_0 m H \cos \theta_0$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πολύ μικρό νανοσωματίδιο να μπορεί να μεταβαίνει εύκολα από το ένα ελάχιστο στο άλλο, δηλαδή να είναι εύκολη η αλλαγή της μαγνήτισής του εξ' αιτίας των θερμικών διακυμάνσεων. Όταν η θερμική ενέργεια ενός νανοσωματιδίου γίνει μεγαλύτερη από την ενέργεια ανισοτροπίας του τότε η περιστροφή της μαγνητικής ροπής του περιγράφεται από το μοντέλο Néel-Brown [34]. Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η θερμική ενέργεια για ένα τυπικό νανοσωματίδιο και για ένα υπερπαραμαγνητικό. Παρατηρούμε ότι η τιμή του ενεργειακού φράγματος επιτρέπει στο υπερπαραμαγνητικό νανοσωματίδιο να μεταπηδήσει από το ένα ελάχιστο στο άλλο, σε αντίθεση με το μεγαλύτερο νανοσωματίδιο.



Σχήμα 1.10. Θερμική ενέργεια τυπικού νανοσωματιδίου και υπερπαραμαγνητικού νανοσωματιδίου.

Σύμφωνα με τον Néel ο αναγκαίος χρόνος για να φτάσει το νανοσωματίδιο στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius [35]:

$$\tau = \tau_0 e^{-\Delta E/k_B T} \quad (1.23)$$

όπου τ_0 : ο χαρακτηριστικός χρόνος εφησυχασμού (relaxation time), κυμαίνεται από 10^{-11} - 10^{-9} s [36].

Ο Langevin μελέτησε συλλογές νανοσωματιδίων που βρίσκονταν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Παρατήρησε ότι όταν η θερμοκρασία της συλλογής είναι μικρότερη από μία κρίσιμη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία φραγμού T_B (blocking temperature), τότε η μαγνητική ανισοτροπία είναι μικρότερη από την θερμική ενέργεια των νανοσωματιδίων. Αντίθετα, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την θερμοκρασία φραγμού, η μαγνητική συμπεριφορά της συλλογής μοιάζει με αυτήν ενός παραμαγνητικού αερίου. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε υπερπαραμαγνητισμός επειδή συμμετέχουν γιγαντιαίες μαγνητικές ροπές, αντί για τα μαγνητικά spin όπως στον κλασικό παραμαγνητισμό. Για την θερμοκρασία φραγμού ισχύει:

$$T_B < \frac{K_{ef} V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (1.24)$$

Όπου

- K_{ef} : ενεργός μαγνητική ανισοτροπία
- V : όγκος του νανοσωματιδίου
- τ_m : χρόνος πειραματικών μετρήσεων
- τ_0 : χαρακτηριστικός χρόνος εφησυχασμού
- k_B : η σταθερά του Boltzmann ($k_B=1.380 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Η θερμοκρασία φραγμού είναι ουσιαστικά η θερμοκρασία εκείνη στην οποία γίνεται η μετάβαση από την περιοχή όπου κυριαρχεί η ανισοτροπία έναντι των θερμικών διακυμάνσεων οπότε να νανοσωματίδια είναι περιορισμένα σε μία κατεύθυνση (blocked), στην περιοχή του υπερπαραμαγνητισμού. Η μετάβαση αυτή δεν είναι μια αλλαγή φάσης, αλλά είναι συνεχής, αν και οι χρόνοι εφησυχασμού είναι πολύ μικροί. Το σύνηθες κριτήριο που χρησιμοποιείται για τον αποκλεισμό είναι $\Delta E/k_B T=25$ και

αντιστοιχεί σε $\tau \approx 100$ s, που είναι ο χρόνος που απαιτείται για μία μαγνητική μέτρηση.

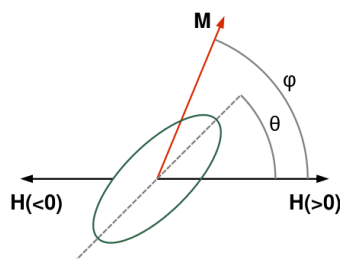
Οι ανάγκες της σύγχρονης έρευνας για μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων συνεπάγεται μείωση της ενέργειας ανισοτροπίας στα απλά μαγνητικά νανοσωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας φραγμού, οπότε το υλικό γίνεται μαγνητικά ασταθές σε θερμοκρασίες δωματίου. Επομένως πρέπει να αυξηθεί το «υπερπαραμαγνητικό όριο». Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν αυξηθεί η ανισοτροπία, δηλαδή χρησιμοποιώντας σύνθετα νανοσωματίδια με μορφολογία πυρήνα/φλοιού ώστε να υπάρχει επιφανειακή ανισοτροπία (στην επιφάνεια) και ανισοτροπία ανταλλαγής (exchange bias) (στην διεπιφάνεια) [37,38].

1.4.4 Μοντέλο Stoner-Wohlfarth

Το 1948 οι Stoner και Wohlfarth δημοσίευσαν το ομώνυμο μοντέλο. Το μοντέλο αυτό αποτελεί ένα από τα βασικότερα εργαλεία για την μελέτη των συλλογών νανοσωματιδίων μιας περιοχής (Single Domain Nanoparticles). Πρόκειται για ένα αριθμητικό μοντέλο το οποίο υπολογίζει την απόκριση τυχαία προσανατολισμένων μαγνητικών νανοσωματιδίων όταν εφαρμοστεί σε αυτά εξωτερικό πεδίο.

Στο μοντέλο Stoner-Wohlfarth, η μαγνήτιση δεν μεταβάλλεται εντός του σιδηρομαγνητικού νανοσωματιδίου. Βασική απαίτηση του μοντέλου είναι ότι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται μόνο κατά έναν άξονα. Η φορά του πεδίου θεωρείται θετική προς την μια κατεύθυνση του άξονα και αρνητική προς την αντίθετη. Καθώς αλλάζει το μαγνητικό πεδίο H , το διάνυσμα της μαγνήτισης περιστρέφεται. Στο μοντέλο Stoner-Wohlfarth γίνεται η υπόθεση ότι κάθε νανοσωματίδιο παρουσιάζει μονοαξονική μαγνητική ανισοτροπία με παράμετρο ανισοτροπίας K_u . Επομένως, καθώς το μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται, η μαγνήτιση περιορίζεται στο επίπεδο που περιέχει την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου και τον εύκολο άξονα. Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του διανύσματος της μαγνήτισης και του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ονομάζεται ϕ . Επιπλέον η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ

του διανύσματος του εύκολου άξονα μαγνήτισης και του εξωτερικού πεδίου ονομάζεται θ . Ακόμη στο μοντέλο Stoner-Wohlfarth τα νανοσωματίδια είναι μιας περιοχής (Single Domain Nanoparticles) και θεωρούνται ως σφαιρικά συμμετρικά [39] (Σχήμα 1.11).



Σχήμα 1.11. Οπτικοποίηση των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο Stoner-Wohlfarth. Η διακεκομμένη ευθεία παριστάνει τον άξονα εύκολης μαγνήτισης.

Το μοντέλο Stoner-Wohlfarth εφαρμόζεται σε συστήματα νανοσωματιδίων όπου μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι όλες οι μαγνητικές ροπές είναι ευθυγραμμισμένες. Όσο μικρότερα είναι τα νανοσωματίδια που προσομοιώνονται, τόσο μειώνεται η αξιοπιστία του μοντέλου. Αυτό συμβαίνει επειδή στο μοντέλο Stoner-Wohlfarth αγνοείται η εσωτερική δομή και η μορφολογία των νανοσωματιδίων (πχ μορφολογία πυρήνα/φλοιού, η ύπαρξη της επιφάνειας του νανοσωματιδίου). Επίσης η αξιοπιστία του μειώνεται για πολύ μεγάλο μέγεθος νανοσωματιδίων επειδή αγνοείται η συνεισφορά των διπολικών αλληλεπιδράσεων στην ενέργεια, με αποτέλεσμα οι πιο πολύπλοκες μαγνητικές μικροδομές να μην μπορούν να σχηματιστούν με αυτό το μοντέλο.

Βασική ιδέα του μοντέλου είναι η επίλυση των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων Brown για νανοσωματίδια μίας περιοχής. Γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία ότι η ελεύθερη ενέργεια ενός σιδηρομαγνητικού υλικού δίνεται από την σχέση:

$$G(\mathbf{M}, \mathbf{H}_a) = F_{\text{ex}} + F_{\text{an}} + F_{\text{m}} + G_a \quad (1.25)$$

όπου

- F_{ex} : η ελεύθερη ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης ανταλλαγής
- F_{an} : η ελεύθερη ενέργεια λόγω ανισοτροπίας
- F_{m} : η ελεύθερη ενέργεια λόγω του μαγνητικού πεδίου που δημιουργούν οι υπόλοιπες μαγνητικές ροπές

- G_a : η ενέργεια Zeeman, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια λόγω του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Θεωρώντας την παραδοχή ότι υπάρχει ομοιόμορφη μαγνήτιση στο σωματίδιο, οπότε η ενέργεια ανταλλαγής δεν συνεισφέρει καθώς και ότι το νανοσωματίδιο είναι σφαιρικά συμμετρικό και διαιρώντας με τις κατάλληλες σταθερές, ώστε η ελεύθερη ενέργεια να γίνει αδιάστατη παίρνουμε [40]:

$$G(\mathbf{m}, \mathbf{H}_a) = -\frac{1}{2}k_{\text{eff}}m_z^2 - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_a \quad (1.26)$$

Στην ελεύθερη ενέργεια, τόσο ο μαγνητοστατικός όρος, όσο και ο όρος της ανισοτροπίας είναι δευτέρου βαθμού ως προς την μαγνήτιση στην κατεύθυνση του εύκολου άξονα (m_z). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να θεωρείται πολλές φορές ότι η ποσότητα k_{eff} περιέχει τόσο την κρυσταλλική όσο και την ανισοτροπία σχήματος, οι οποίες έχουν δύο τελείως διαφορετικές φυσικές ερμηνείες.

Χρησιμοποιώντας τους ορισμούς των θ και ϕ , όπως ορίστηκαν παραπάνω, και όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 1.11, έχουμε:

$$m_z = \cos\theta \quad (1.27)$$

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_a = H_a \cos(\phi - \theta) \quad (1.28)$$

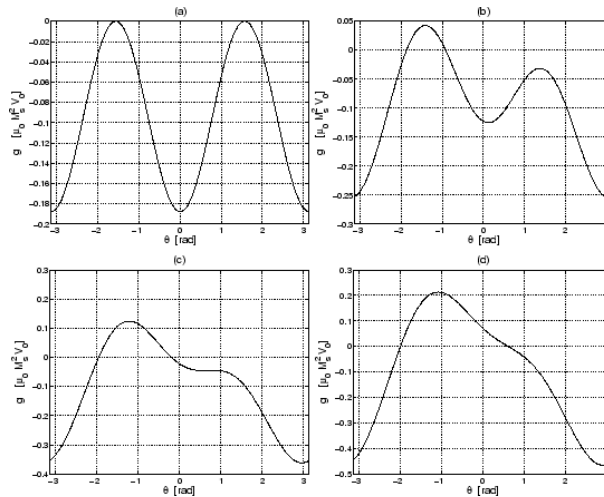
Επομένως η εξίσωση (1.26) γίνεται:

$$G(\theta, \phi) = -\frac{1}{2}k_{\text{eff}}\cos^2\theta - H_{az}\cos\theta - H_{a\perp}\sin\theta \quad (1.29)$$

Όπου

- H_{az} : η παράλληλη συνιστώσα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου
- $H_{a\perp}$: η κάθετη στον άξονα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου συνιστώσα του.

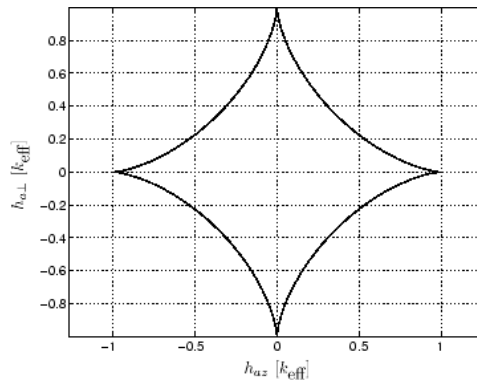
Σύμφωνα με την σχέση (1.29), αν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στο σύστημα η ελεύθερη ενέργεια μεταβάλλεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12 [41].



Σχήμα 1.12. Ελεύθερη ενέργεια σαν συνάρτηση της γωνίας θ .

- (a) Χωρίς πεδίο (δύο ελάχιστα $\theta=0, \pi$ και δύο μέγιστα).
- (b) Με μικρό πεδίο (πάλι δύο ελάχιστα και δύο μέγιστα).
- (c) Με οριακό πεδίο $H_{sw}(\varphi)$ (ένα ελάχιστο και ένα μέγιστο).
- (d) Με πεδίο μεγαλύτερο από το οριακό.

Είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί ότι, στην γενική περίπτωση, το κρίσιμο πεδίο H_{sw} είναι συνάρτηση της γωνίας φ . Έτσι, η ιδέα του μοντέλου Stoner-Wohlfarth είναι να αναπαριστά πάνω σε ένα επίπεδο είτε τα σημεία (H_a, φ) σε πολικές συντεταγμένες ή ισοδύναμα τα σημεία $(H_{az}, H_{a\perp})$ σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Με αυτόν τον τρόπο η περιοχή όπου υπάρχουν δύο ελάχιστα διαχωρίζεται μέσω μιας καμπύλης από την περιοχή όπου παραμένει μόνο ένα ελάχιστο. Αυτή η «διαχωριστική» γραμμή δικαιολογεί την απότομη αλλαγή του προσανατολισμού της μαγνήτισης. Στο Σχήμα 1.13 απεικονίζεται το αποτέλεσμα της αναπαράστασης των σημείων $(H_{az}, H_{a\perp})$ σε ένα επίπεδο σύμφωνα με το μοντέλο των Stoner-Wohlfarth. Στο αστεροειδές των Stoner-Wohlfarth, όπως ονομάζεται, είναι εμφανής η «διαχωριστική» γραμμή που αναφέρθηκε παραπάνω [41].

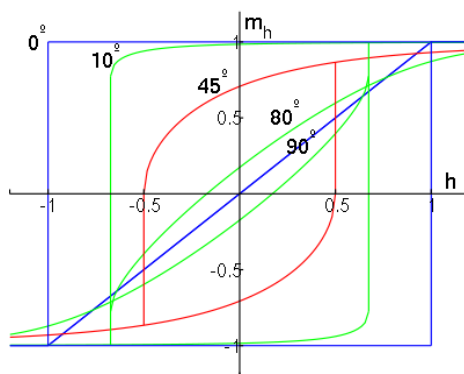


Σχήμα 1.13. Αναπαράσταση των σημείων (H_{az} , $H_{a\perp}$) σε ένα επίπεδο σύμφωνα με το μοντέλο Stoner-Wohlfarth. Το αστεροειδές των Stoner-Wohlfarth.

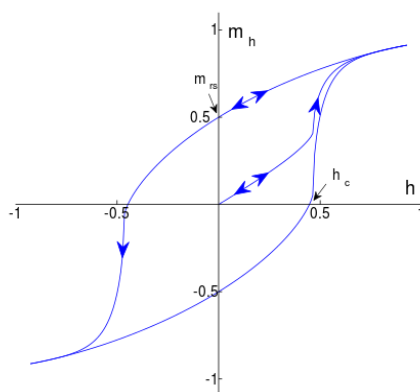
Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, όταν το εξωτερικό πεδίο έχει στοιχεία τέτοια ώστε το σημείο (H_{az} , $H_{a\perp}$) να βρίσκεται έξω από το αστεροειδές, τότε υπάρχει μόνο ένα ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας και η μαγνήτιση θα καταλήξει εκεί. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η αρχική μαγνήτιση είναι στον άξονα z , τότε η εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου κατά μήκος του άξονα z με τιμή H_a μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή H_s , τότε συμβαίνει η αλλαγή προσανατολισμού της μαγνήτισης. Στην πραγματικότητα, η αρχική κατάσταση δεν είναι πλέον ευσταθής και το μόνο ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας (ευσταθής ισορροπία) είναι η κατάσταση όπου η μαγνήτιση προσανατολίζεται προς την αρνητική φορά του άξονα z . Αντιστρόφως, μόλις το πεδίο είναι τέτοιο ώστε το σημείο (H_{az} , $H_{a\perp}$) να βρίσκεται μέσα στο αστεροειδές, τότε η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη, αφού υπάρχουν δύο ελάχιστα της ελεύθερης ενέργειας, δηλαδή δύο σημεία ευσταθούς ισορροπίας. Ποιο από αυτά θα επιτευχθεί με τη μαγνήτιση εξαρτάται από τη δυναμική του συστήματος, που όμως δεν περιγράφεται από το μοντέλο Stoner-Wohlfarth. Σε αυτήν την περίπτωση, η αλλαγή από το ένα ελάχιστο στο άλλο δεν αποκλείεται, αλλά η πρόβλεψη αυτή δεν είναι αξιόπιστη. Πρόσφατα, έχουν γίνει μελέτες σχετικά με την δυνατότητα απόκτησης μεταγωγής μαγνήτισης με πλάτη πεδίου κάτω από το όριο Stoner-Wohlfarth. Όμως αυτό το πεδίο έρευνας μένει ακόμα ανοιχτό.

Στο Σχήμα 1.14 παρουσιάζεται ο βρόχος υστέρησης όπως προβλέπεται από το μοντέλο Stoner-Wohlfarth για διάφορες γωνίες μεταξύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και του άξονα εύκολης μαγνήτισης. Εάν το εξωτερικό

μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο με τον άξονα εύκολης μαγνήτισης ($\theta = 0$), τότε ο βρόχος υστέρησης είναι ο μεγαλύτερος δυνατός δηλαδή εμφανίζεται η μέγιστη παραμένουσα μαγνήτιση και το μέγιστο συνεκτικό πεδίο. Η μαγνήτιση που αρχίζει να εμφανίζεται είναι παράλληλη με το πεδίο και δεν περιστρέφεται μέχρι να γίνει ασταθής και να μεταπηδήσει στην αντίθετη κατεύθυνση. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία, τόσο πιο αναστρέψιμη γίνεται η περιστροφή. Όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι κάθετο στον άξονα εύκολης μαγνήτισης ($\theta = 90^\circ$), τότε δεν εμφανίζεται άλμα. Η μαγνήτιση περιστρέφεται με συνεχή τρόπο από τη μία κατεύθυνση στην άλλη [41].



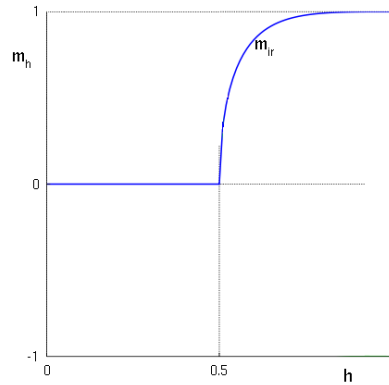
Σχήμα 1.14. Ο βρόχος υστέρησης όπως προβλέπεται από το μοντέλο Stoner-Wohlfarth για διάφορες γωνίες μεταξύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και του άξονα εύκολης μαγνήτισης.



Σχήμα 1.15. Βρόχος υστέρησης για ένα ιστροπικό δείγμα πανομοιότυπων νανοσωματιδίων σύμφωνα με το μοντέλο Stoner-Wohlfarth. Τα μονά βέλη συμβολίζουν μη αναστρέψιμη αλλαγή, ενώ τα διπλά βέλη συμβολίζουν την αναστρέψιμη αλλαγή.

Οι Stoner και Wohlfarth υπολόγισαν τον κύριο βρόχο υστέρησης για ένα ισοτροπικό σύστημα τυχαία προσανατολισμένων και πανομοιότυπων σωματιδίων. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.15. Η μη αναστρέψιμη αλλαγή (μόνο βέλος) εμφανίζεται για $0,5 < |H| < 1$, ενώ η αναστρέψιμη αλλαγή (διπλά βέλη) αλλού. Η μαγνήτιση και η ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι κανονικοποιημένες στην μονάδα. Η καμπύλη στο κέντρο του σχήματος είναι η αρχική καμπύλη μαγνήτισης. Με αυτόν τον τρόπο προσομοιώνεται η συμπεριφορά ενός δείγματος εάν αυτό έχει απομαγνητιστεί πριν από την εφαρμογή ενός πεδίου. Ο απομαγνητισμός υποτίθεται ότι αφήνει σε κάθε σωματίδιο την ίδια πιθανότητα να μαγνητιστεί σε οποιαδήποτε από τις δύο κατευθύνσεις παράλληλα με τον εύκολο άξονα. Οπότε, είναι ο μέσος όρος των άνω και κάτω κλάδων του κύριου βρόχου.

Μια άλλη σημαντική δυνατότητα που προσφέρει το μοντέλο Stoner-Wohlfarth είναι η μελέτη της παραμένουσας μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου όταν το δείγμα βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία. Στο Σχήμα 1.16 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για μια συλλογή τυχαίως προσανατολισμένων, πανομοιότυπων σωματιδίων. Το δείγμα έχει αρχικά απομαγνητιστεί και στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Για τιμές της έντασης του πεδίου μικρότερες από $H_a=0.5$ (όλα τα μεγέθη είναι κανονικοποιημένα) δεν εμφανίζεται καμία αλλαγή. Αυτό συμβαίνει επειδή όλα τα πεδία μεταγωγής H_{sw} είναι μεγαλύτερα από 0,5. Μέχρι αυτό το πεδίο, οι αλλαγές στη μαγνήτιση είναι αντιστρεπτές. Η μαγνήτιση φτάνει τον κορεσμό στο $H = 1$, που είναι το μεγαλύτερο πεδίο μεταγωγής.



Σχήμα 1.16. Ισόθερμη παραμένουσα μαγνήτιση για ένα ισοτροπικό σύστημα τυχαία προσανατολισμένων, πανομοιότυπων σωματιδίων σύμφωνα με το μοντέλο Stoner-Wohlfarth.

1.5 Περιγραφή εργασίας

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε την επίδραση που έχει το πάχος μη μαγνητικού φλοιού SiO_2 που περιβάλλει νανοσωματίδια μαγχεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε μία συλλογή νανοσωματιδίων μορφολογίας μαγνητικού πυρήνα/ μη μαγνητικού φλοιού καθώς και την επίδραση του μεγέθους του μαγνητικού πυρήνα $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στις μαγνητικές ιδιότητες της συλλογής τους με την ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο, οι μέθοδοι προσομοίωσης και οι μέθοδοι υπολογισμού των μαγνητικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη νανοσωματιδίων. Αναπτύσσονται οι βασικές αρχές και οι περιορισμοί που υπάρχουν στο μοντέλο προσομοίωσης με την μέθοδο Monte-Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis.

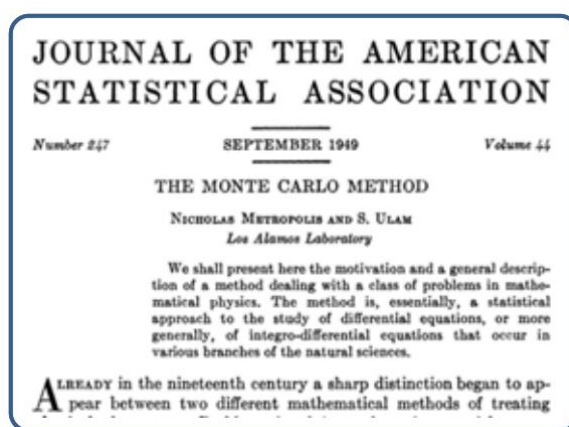
Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις καθώς και οι παράμετροι που υπεισέρχονται στον υπολογισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις και γίνεται σύγκριση με τα υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στο κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα συμπεράσματα της μελέτης και οι προοπτικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

2.1 Ιστορική αναδρομή

Παρόλο που η χρήση τυχαίων αριθμών στην επίλυση προβλημάτων Φυσικής έγινε εντονότερη μετά τα μέσα του 20^{ου} αιώνα, η ιστορία της ξεκινά από το 1777. Εκείνη την χρονιά ο George Louis LeClerc ασχολήθηκε με την θεωρητική πρόβλεψη για την τυχαία ρίψη μιας βελόνας. Το 1901 ο Lazzarini επιβεβαίωσε πειραματικά την πρόβλεψη του LeClerc. Στα χρόνια του 2^{ου} Παγκόσμιου Πολέμου οι Neumann, Ulam και Metropolis μελέτησαν την διάχυση νετρονίων σε σχάσιμο υλικό. Τον Σεπτέμβριο του 1949 οι Metropolis και Ulam δημοσίευσαν την πρώτη περιγραφή της μεθόδου. Το 1953 ο Metropolis και η ερευνητική του ομάδα εφάρμοσαν την μέθοδο για την καταστατική εξίσωση δισδιάστατου συστήματος σκληρών σφαιρών. Το όνομα της μεθόδου Monte-Carlo προέκυψε από την ομώνυμη πόλη του Μονακό όπου βρίσκεται το καζίνο.



Σχήμα 2.1. Πρώτη δημοσίευση της μεθόδου Monte-Carlo από τους Metropolis και Ulam το 1949.

Οι εξισώσεις που διέπουν τα συστήματα με μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας είναι πολύ δύσκολο να λυθούν αναλυτικά. Για την μελέτη τέτοιων συστημάτων έχουν αναπτυχθεί διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι. Μία από αυτές είναι η μέθοδος Monte-Carlo. Η μέθοδος αυτή διακρίνεται από τις υπόλοιπες εξαιτίας της στοχαστικής φύσης της, λόγω της συστηματικής χρήσης τυχαίων αριθμών. Η μέθοδος Monte-Carlo δίνει ακριβή αποτελέσματα

και για αυτό τον λόγο είναι μια από τις πιο διαδεδομένες και ευρύτατα χρησιμοποιούμενες υπολογιστικές μεθόδους επίλυσης προβλημάτων Στατιστικής Φυσικής. Η κεντρική ιδέα για την μελέτη συστημάτων με την χρήση της μεθόδου Monte-Carlo είναι η εξής: Αρχικά, το υπό μελέτη σύστημα βρίσκεται σε μία κατάσταση διαφορετική από την κατάσταση ισορροπίας. Με τις προσομοιώσεις Monte-Carlo προσομοιώνονται οι τυχαίες θερμικές διακυμάνσεις στις οποίες υπόκειται το σύστημα καθώς μεταβαίνει από την μία κατάσταση στην άλλη μέχρι να βρεθεί τελικά στην κατάσταση ισορροπίας του.

2.2 Περιγραφή του στατιστικού συστήματος

Έστω ένα σύστημα που αποτελείται από N σωματίδια όγκου V . Καθένα από αυτά χαρακτηρίζεται από μία μαγνητική ροπή \vec{S}_i . Το σύνολο όλων των διανυσμάτων $\{\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N\}$ προσδιορίζει μια μικροκατάσταση, δηλαδή ένα σημείο στον χώρο των φάσεων του συστήματος [42]. Σε κάθε μικροκατάσταση μ που βρίσκεται το σύστημα έχει ενέργεια E_μ που προσδιορίζεται από τη Χαμιλτονιανή H . Το σύστημα βρίσκεται σε επαφή με μια δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας $\beta = 1/k_B T$. Η επαφή με τη δεξαμενή έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν τυχαίες μεταβάσεις του συστήματος από μία μικροκατάσταση σε άλλη, με τρόπο που προσδιορίζεται από την δυναμική του συστήματος. [33] Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στην μικροκατάσταση μ την χρονική στιγμή t συμβολίζεται $w_\mu(t)$ και ονομάζεται στατιστικό βάρος. Το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων να βρεθεί το σύστημα σε μία κατάσταση είναι ίσο με την μονάδα (σχέση 2.1).

$$\sum_{\mu} w_{\mu}(t) = 1 \quad (2.1)$$

Η πιθανότητα το σύστημα να μεταβεί από την κατάσταση μ στην κατάσταση ν μετά από χρόνο dt ορίζεται ως $R(\mu \rightarrow \nu)dt$, όπου με $R(\mu \rightarrow \nu)$ συμβολίζεται ο ρυθμός μετάβασης από την κατάσταση μ στην ν . Γενικά, η μετάβαση από την μία κατάσταση στην άλλη περιγράφεται από την κύρια εξίσωση (master equation):

$$\frac{dw_{\mu}(t)}{dt} = \sum_{\nu} \{w_{\nu}(t)R(\nu \rightarrow \mu) - w_{\mu}(t)R(\mu \rightarrow \nu)\} \quad (2.2)$$

Σύμφωνα με την κύρια εξίσωση (2.2), ο ρυθμός μεταβολής της πιθανότητας $w_\mu(t)$ να βρίσκεται το σύστημα στην μικροκατάσταση μ την χρονική στιγμή t είναι ίσος με το άθροισμα, πάνω σε όλες τις επιλεγμένες μικροκαταστάσεις ν του συστήματος, της διαφοράς του ρυθμού μετάβασης από οποιαδήποτε κατάσταση ν στην κατάσταση μ μείον το ρυθμό μετάβασης από την κατάσταση μ σε οποιαδήποτε κατάσταση ν .

Το σύστημα που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί μία κανονική συλλογή. Επομένως, σύμφωνα με την Στατιστική Φυσική, η αναμενόμενη τιμή ενός φυσικού μεγέθους M δίνεται από την σχέση 2.3

$$\langle M(t) \rangle = \sum_{\mu} M_{\mu} w_{\mu}(t) \quad (2.3)$$

Όπου M_{μ} είναι η τιμή του μεγέθους στην κατάσταση μ και $w_{\mu}(t)$ η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στην κατάσταση μ την χρονική στιγμή t . Όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με την δεξαμενή θερμότητας, οι πιθανότητες $w_{\mu}(t)$ είναι ανεξάρτητες από τον χρόνο. Συνεπώς οι τιμές τους είναι σταθερές και ακολουθούν την κατανομή Boltzmann (σχέση 2.4). Συμβολίζονται με p_{μ} , ονομάζονται πιθανότητες κατάληψης και είναι οι οριακές τιμές των στατιστικών βαρών $w_{\mu}(t)$ για πολύ μεγάλο χρόνο, τέτοιον ώστε το σύστημα να έχει φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας του ($t \rightarrow \infty$).

$$p_{\mu} = \lim_{t \rightarrow \infty} w_{\mu}(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (2.4)$$

όπου E_{μ} : η ενέργεια του συστήματος στην κατάσταση μ ,

k_B : η σταθερά Boltzmann και

Z : η συνάρτηση επιμερισμού που δίνεται από την σχέση (2.5).

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (2.5)$$

Επομένως, ο υπολογισμός της αναμενόμενης τιμής ενός φυσικού μεγέθους M του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\mu} M_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (2.6)$$

2.3 Η μέθοδος Monte-Carlo

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με τη μέθοδο Monte-Carlo προσομοιώνονται οι θερμικές διακυμάνσεις μιας συλλογής καθώς αυτή μεταβαίνει από μια κατάσταση σε άλλη μέχρι να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Η μέθοδος Monte-Carlo μας επιτρέπει να δημιουργήσουμε ένα μοντέλο του συστήματος το οποίο μπορεί να μεταβαίνει από την μία κατάσταση στην άλλη με τέτοιο τρόπο ώστε η πιθανότητα να βρεθεί στην κατάσταση μ την χρονική στιγμή t να είναι $w_\mu(t)$, ακριβώς όπως το πραγματικό σύστημα.

Για τον υπολογισμό της μέσης τιμής ενός φυσικού μεγέθους της συλλογής πρέπει να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (2.6). Όμως η άθροιση σε αυτήν την εξίσωση γίνεται πάνω σε όλες τις μικροκαταστάσεις του συστήματος. Σαρώνεται επομένως ολόκληρος ο χώρος των φάσεων του συστήματος. Η διαδικασία αυτή είναι εξαιρετικά χρονοβόρα. Για παράδειγμα ακόμα και για ένα μικρό σύστημα όπως είναι ένα τετραγωνικό πλέγμα διαστάσεων 10×10 spin, όπου το καθένα μπορεί να έχει μόνο δύο προσανατολισμούς (πάνω ή κάτω), η άθροιση πρέπει να γίνει πάνω σε $2^{100} \approx 10^{30}$ μικροκαταστάσεις. Η μέθοδος Monte-Carlo βοηθά να ξεπεραστεί αυτή η υπολογιστική δυσκολία, επιλέγοντας ένα υποσύνολο από τις μικροκαταστάσεις του συστήματος. Συνεπώς η μέση τιμή ενός φυσικού μεγέθους M προκύπτει μόνο από ένα δείγμα των μικροκαταστάσεων. Αρχικά επιλέγεται ένα δείγμα από K καταστάσεις $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K\}$ με τη βοήθεια μίας γεννήτριας τυχαίων αριθμών. Στη συνέχεια, σύμφωνα με μία κατάλληλα επιλεγμένη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας P_μ , ορίζεται ο εκτιμητής M_K της ποσότητας M .

$$M_K = \frac{\sum_{\mu=1}^K P_\mu^{-1} M_\mu e^{-\beta E_\mu}}{\sum_{\mu=1}^K P_\mu^{-1} e^{-\beta E_\mu}} \quad (2.7)$$

Καθώς το πλήθος των δειγμάτων K αυξάνεται η εκτίμηση M_K βελτιώνεται πλησιάζοντας όλο και περισσότερο την πραγματική μέση τιμή του φυσικού μεγέθους M , δηλαδή

$$\langle M \rangle = \lim_{K \rightarrow \infty} M_K \quad (2.8)$$

Το πόσο γρήγορα θα γίνεται η σύγκλιση εξαρτάται από την επιλογή της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας P_μ . Η επιλογή μπορεί να γίνει είτε με απλή δειγματοληψία (simple sampling) [43] είτε με δειγματοληψία βαρύτητας (importance sampling) [44]. Στην απλή δειγματοληψία όλες οι μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες, δηλαδή έχουν την ίδια πιθανότητα να συμβούν, οπότε η P_μ τίθεται ίση με την μονάδα. Η απλή δειγματοληψία δεν χρησιμοποιείται συχνά καθώς έχει ένα βασικό μειονέκτημα. Επειδή στο πραγματικό πείραμα υπάρχουν καταστάσεις στις οποίες το σύστημα έχει πολύ μικρή πιθανότητα να βρεθεί, θεωρώντας όλες τις καταστάσεις ισοπίθανες προσδίδεται μεγάλο σφάλμα στον υπολογισμό της μέσης τιμής ενός μεγέθους. Το γεγονός αυτό γίνεται περισσότερο εμφανές στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου το άθροισμα καθορίζεται μόνο από μερικές εκατοντάδες ή δεκάδες καταστάσεις, αφού το σύστημα δεν έχει την αναγκαία θερμική ενέργεια να μεταπηδήσει σε υψηλότερες διεγερμένες καταστάσεις και ξοδεύει σχεδόν όλο τον χρόνο του παραμένοντας στην βασική κατάσταση ή σε μία από τις πρώτες διεγερμένες καταστάσεις [33]. Αντίθετα, στην δειγματοληψία βαρύτητας γίνεται επιλογή μόνο εκείνων των μικροκαταστάσεων που συνεισφέρουν πραγματικά στον υπολογισμό της μέσης τιμής ενός μεγέθους. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας επιλέγεται έτσι ώστε η πιθανότητα να επιλεγεί μία κατάσταση μ να είναι:

$$P_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu} \quad (2.9)$$

Αντικαθιστώντας στην σχέση (2.7) η μέση τιμή ενός μεγέθους M προκύπτει ότι είναι:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{K} \sum_{\mu=1}^K M_\mu \quad (2.10)$$

Επομένως, η δειγματοληψία βαρύτητας δίνει ταχύτερα και ακριβέστερα την μέση τιμή ενός μεγέθους από ότι η απλή δειγματοληψία, αφού στην δειγματοληψία βαρύτητας η σχετική συχνότητα επιλογής μίας κατάστασης είναι αντίστοιχη των καταστάσεων που θα επέλεγε ένα πραγματικό σύστημα.

Καίριας σημασίας για την αξιοπιστία της μεθόδου Monte-Carlo είναι η παραγωγή του κατάλληλου τυχαίου συνόλου καταστάσεων σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως η

διαδικασία Markov. Ξεκινώντας από μία κατάσταση μ παράγονται διαδοχικές καταστάσεις μέχρι το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας του, όπως ακριβώς συμβαίνει και με ένα πραγματικό σύστημα. Η διαδικασία Markov δεν είναι καθορισμένη, αλλά είναι τυχαία. Δηλαδή κάθε φορά που η διαδικασία ξεκινά με την κατάσταση μ δεν παράγεται πάντα η ίδια κατάσταση ν . Η πιθανότητα παραγωγής μίας νέας κατάστασης ν από μία δεδομένη μ ονομάζεται πιθανότητα μετάβασης (transition probability) και συμβολίζεται ως $R(\mu \rightarrow \nu)$, όπως ακριβώς και στο πραγματικό σύστημα. Σε μία διαδικασία Markov η πιθανότητα μετάβασης $R(\mu \rightarrow \nu)$ είναι ίδια για δεδομένη κατάσταση μ , ανεξαρτήτως του ιστορικού των μεταβάσεων του συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι οι πιθανότητες μετάβασης είναι ανεξάρτητες από τον χρόνο, δηλαδή η διαδικασία Markov μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία με μια δεξαμενή θερμότητας. Σε μία προσομοίωση Monte-Carlo χρησιμοποιούμε διαδοχικές διαδικασίες Markov ώστε να παράγουμε μία αλληλουχία ή αλυσίδα Markov καταστάσεων (Markov chain).

Η αρχική κατάσταση μ_0 επιλέγεται να είναι μία τυπική κατάσταση του τελικού δείγματος, ώστε το σύστημα να βρεθεί γρήγορα σε κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας ονομάζεται (thermalization time). Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, σε μία διαδικασία Markov ισχύουν:

- Οι πιθανότητες μετάβασης δεν εξαρτώνται από τον χρόνο.
- Οι πιθανότητες μετάβασης εξαρτώνται μόνο από τις καταστάσεις μ και ν και όχι από άλλες καταστάσεις από τις οποίες πέρασε το σύστημα σε προηγούμενο χρόνο.
- Το άθροισμα των πιθανοτήτων να μεταβεί το σύστημα από την κατάσταση μ σε μια άλλη κατάσταση ν , αθροίζοντας πάνω σε όλες τις δυνατές καταστάσεις ν είναι ίσο με την μονάδα.

$$\sum_{\nu} R(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.11)$$

- Η πιθανότητα παραμονής στην ίδια κατάσταση $R(\mu \rightarrow \mu)$ είναι μεγαλύτερη του μηδενός, έτσι ώστε όταν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας να παραμείνει σε αυτήν.

- Για $t \rightarrow \infty$ το τυχαίο σύνολο καταστάσεων $\{\mu_i\}$ ακολουθεί την κατανομή P_μ .

Τέλος, απαραίτητη προϋπόθεση ώστε οι παραγόμενες καταστάσεις να ακολουθούν την κατανομή Boltzmann είναι η συνθήκη εργοδικότητας. Δηλαδή η απαίτηση ότι οποιαδήποτε κατάσταση ν είναι προσβάσιμη από οποιαδήποτε άλλη κατάσταση μ . Με αυτή την συνθήκη εξασφαλίζεται ότι το σύστημα, καθώς μεταβαίνει από το ένα σημείο του φασικού χώρου στο άλλο, μπορεί να διέλθει από όλες τις καταστάσεις, εάν το αφήσουμε να εξελιχθεί για ικανό χρονικό διάστημα.

Όταν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας, οι ρυθμοί με τους οποίους πραγματοποιεί μεταβάσεις από και προς την κατάσταση μ είναι ίσοι.

$$\sum_{\nu} p_{\nu} R(\nu \rightarrow \mu) = \sum_{\nu} p_{\mu} R(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.12)$$

Η παραπάνω συνθήκη δεν εξασφαλίζει ότι η κατανομή πιθανότητας θα τείνει στο P_μ από οποιαδήποτε κατάσταση του συστήματος, εάν το αφήσουμε να εξελιχθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό επιτυγχάνεται όταν το σύστημα πραγματοποιεί κατά μέσο όρο τον ίδιο αριθμό μεταβάσεων από την κατάσταση μ στην ν , όπως και αντίστροφα (από την ν στην μ). Έτσι διαμορφώνεται μια πιο περιοριστική και ικανή συνθήκη σχετικά με τις πιθανότητες μετάβασης:

$$p_{\nu} R(\nu \rightarrow \mu) = p_{\mu} R(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.13)$$

Η συνθήκη αυτή ονομάζεται συνθήκη της λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance). Εφαρμόζοντας την συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας (2.13) για την κατανομή Boltzmann (2.9) προκύπτει:

$$\frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_{\nu}}{p_{\mu}} = e^{-\beta(E_{\nu} - E_{\mu})} \quad (2.14)$$

Για την δημιουργία ενός αλγόριθμου Monte-Carlo αρχικά επιλέγονται κατάλληλες πιθανότητες μετάβασης οι οποίες να ικανοποιούν τις εξισώσεις (2.11) και (2.14), δηλαδή να είναι κανονικοποιημένες και να υπακούν την συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας διαδοχικές διαδικασίες Markov παράγονται αλληλουχίες καταστάσεων με αυτές ακριβώς

τις πιθανότητες μετάβασης που οδηγούν το σύστημα σε κατάσταση ισοροπίας. Επομένως, οι πιθανότητες μετάβασης γράφονται:

$$R(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.15)$$

όπου

- ❖ $g(\mu \rightarrow \nu)$: η πιθανότητα για δεδομένη κατάσταση μ ο αλγόριθμος να παράγει την κατάσταση ν . Ονομάζεται πιθανότητα επιλογής.
- ❖ $A(\mu \rightarrow \nu)$: η πιθανότητα η νέα κατάσταση να γίνει αποδεκτή. Ονομάζεται πιθανότητα αποδοχής.

Αν η νέα κατάσταση ν γίνει αποδεκτή, τότε το σύστημα θα πραγματοποιήσει την μετάβαση, αλλιώς θα παραμείνει στην κατάσταση μ . Με αυτόν τον τρόπο το σύστημα μετά την αλυσίδα Markov πάντα θα καταλήγει σε μία κατάσταση, ακόμα και αν αυτή είναι η ίδια η αρχική. Επομένως η συνθήκη λεπτομερούς ισοροπίας γίνεται:

$$\frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} \quad (2.16)$$

Συνεπώς το πρόβλημα της κατασκευής ενός αλγόριθμου Monte-Carlo ανάγεται στην δημιουργία καταστάσεων ν από δεδομένες αρχικές καταστάσεις μ , με πιθανότητες $g(\mu \rightarrow \nu)$ και λόγους αποδοχής $A(\mu \rightarrow \nu)$ επιλεγμένους με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούν την εξίσωση (2.16). Ένας ιδανικός αλγόριθμος θα είναι αυτός που θα έχει λόγο αποδοχής $A(\mu \rightarrow \nu)=1$ για όλα τα ν για τα οποία $g(\mu \rightarrow \nu)>0$ [45].

2.4 Ο αλγόριθμος Metropolis

Ένας από τους πιο γνωστούς αλγόριθμους που υλοποιεί τη διαδικασία Markov είναι ο αλγόριθμος του Metropolis που προτάθηκε το 1953 από τον Metropolis και τους συνεργάτες του. Στον αλγόριθμο αυτό οι πιθανότητες επιλογής $g(\mu \rightarrow \nu)$ είναι ίσες. Αυτό σημαίνει ότι όλες οι δυνατές καταστάσεις ν που μπορούν να παραχθούν από μία αρχική κατάσταση μ είναι ισοπίθανες. Επομένως, η εξίσωση (2.16) γίνεται:

$$\frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta\Delta E} \quad (2.17)$$

όπου $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ η διαφορά ενέργειας μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης. Ο τρόπος που επιλέγονται οι πιθανότητες αποδοχής $A(\mu \rightarrow \nu)$ πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει στο σύστημα να διέλθει από τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό διαφορετικών καταστάσεων. Συνεπώς οι λόγοι αποδοχής πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτεροι. Μια νέα κατάσταση ν της οποίας η ενέργεια είναι μικρότερη από εκείνη της κατάστασης μ ($\Delta E < 0$), έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να γίνει δεκτή από ότι μία άλλη κατάσταση για την οποία $\Delta E > 0$. Επομένως, θέτουμε $A(\mu \rightarrow \nu) = 1$ όταν $\Delta E < 0$, δίνουμε δηλαδή την μεγαλύτερη πιθανότητα, ενώ όταν $\Delta E > 0$ προσαρμόζουμε την πιθανότητα έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη της εξίσωσης (2.17). Τελικά προκύπτει:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta\Delta E} & , \Delta E > 0 \\ 1 & , \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

Η εξίσωση (2.18) αποτελεί την ουσία του αλγόριθμου του Metropolis. Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω μπορούμε να διατυπώσουμε την γενική ιδέα που διέπει τον αλγόριθμο του Metropolis: Ακολουθώντας την αλυσίδα Markov κάθε νέα κατάσταση ν δημιουργείται από μία προηγούμενη κατάσταση μ . Εάν η καινούργια κατάσταση έχει χαμηλότερη ενέργεια από την αρχική, τότε ο αλγόριθμος αποδέχεται πάντοτε την μετάβαση. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή η νέα κατάσταση έχει μεγαλύτερη ενέργεια, αποδέχεται με τυχαίο τρόπο την νέα κατάσταση με πεπερασμένη πιθανότητα $e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ ώστε να μην παγιδευτεί το σύστημα σε κάποιο τοπικό ενεργειακό ελάχιστο.

Ο αλγόριθμος του Metropolis μπορεί να εφαρμοστεί στο μοντέλο Heisenberg. Ένα σύστημα, δηλαδή, από N σωματίδια όγκου V τα οποία βρίσκονται τοποθετημένα στους κόμβους ενός πλέγματος. Καθένα από αυτά χαρακτηρίζεται από το διάνυσμα \vec{S}_i της μαγνητικής του ροπής. Τα διανύσματα μπορούν να προσανατολιστούν σε οποιαδήποτε διεύθυνση του χώρου. Το σύνολο των διανυσμάτων $\{\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N\}$ καθορίζει μια μικροκατάσταση του συστήματος, ο χώρος των καταστάσεων είναι συνεχής. Μια νέα

μικροκατάσταση προκύπτει από την προηγούμενη στρέφοντας ένα spin το οποίο επιλέχθηκε τυχαία. Στη συνέχεια υπολογίζεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων. Εάν η νέα κατάσταση είναι χαμηλότερη ενεργειακά τότε γίνεται πάντα αποδεκτή, στην αντίθετη περίπτωση παράγεται ένας τυχαίος αριθμός u . Εάν $R(\mu \rightarrow \nu) > u$ η νέα κατάσταση γίνεται δεκτή με πιθανότητα $R(\mu \rightarrow \nu)$, αλλιώς το σύστημα παραμένει στην προηγούμενη κατάσταση με πιθανότητα $1 - R(\mu \rightarrow \nu)$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το σύστημα να βρεθεί στην κατάσταση ισορροπίας του. Πιο συγκεκριμένα, ο αλγόριθμος Metropolis υλοποιείται με τα παρακάτω στάδια:

1. Επιλέγεται μία αρχική κατάσταση του συστήματος. Συνήθως υπάρχουν τρεις δυνατές επιλογές ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υπό μελέτη σύστημα: α) επιλογή μιας μικροκατάστασης που αντιστοιχεί στην βασική κατάσταση του συστήματος (ψυχρή αρχικοποίηση), β) επιλογή μιας μικροκατάστασης με εντελώς τυχαία προσανατολισμένα spin (θερμή αρχικοποίηση), γ) έναρξη από τη μικροκατάσταση που βρισκόταν το σύστημα πριν την εφαρμογή του αλγόριθμου.
2. Επιλέγεται τυχαία ένα spin του πλέγματος με την χρήση γεννήτριας ψευδοτυχαίων αριθμών.
3. Στρέφοντας το τυχαία επιλεγμένο spin \vec{S}_i του συστήματος κατά $\Delta\vec{S}_i$ ($\vec{S}_i^{final} = \Delta\vec{S}_i + \vec{S}_i^{initial}$) δημιουργείται μία νέα μικροκατάσταση ν του συστήματος από μία παλιά μ .
4. Υπολογίζεται η διαφορά ενέργειας, $\Delta E = E_{final} - E_{init}$, μεταξύ της νέας και της παλιάς κατάστασης του συστήματος.
5. Αν κατά την αλλαγή αυτή η ενέργεια του συστήματος μειώνεται, $\Delta E \leq 0$, η καινούρια κατάσταση γίνεται πάντα δεκτή. Αντίθετα, αν $\Delta E > 0$, γεννιέται μέσω μιας γεννήτριας ψευδοτυχαίων αριθμών ένας τυχαίος αριθμός u τέτοιος ώστε $0 \leq u < 1$. Η καινούργια κατάσταση γίνεται δεκτή με πιθανότητα $R(\mu \rightarrow \nu)$ εφόσον $R(\mu \rightarrow \nu) > u$, αλλιώς απορρίπτεται και το σύστημα παραμένει στην παλιά του κατάσταση με πιθανότητα $1 - R(\mu \rightarrow \nu)$.

6. Επιστροφή στο δεύτερο στάδιο (2) και επανάληψη της διαδικασίας N φορές όσος και ο αριθμός των spin του πλέγματος. Δίνεται έτσι σε κάθε ένα από τα spin μία ευκαιρία κατά μέσο όρο να αλλάξει.

Τελικά το σύστημα μέσω αυτής της διαδικασίας απόρριψης ή αποδοχής μιας νέας κατάστασης οδηγείται στην κατάσταση ισορροπίας. Κριτήριο για το αν το σύστημα βρίσκεται όντως στην κατάσταση ισορροπίας του αποτελεί το γεγονός ότι κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη του συστήματος παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις και οι μέσες τους τιμές είναι χρονικά σταθερές στην κατάσταση ισορροπίας [35].

Η εκτέλεση όλων των παραπάνω βημάτων αποτελεί ένα βήμα Monte-Carlo ανά spin (Monte-Carlo Step per spin, MCS). Ο αριθμός των βημάτων MC που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια μίας προσομοίωσης αναφέρεται ως χρόνος προσομοίωσης. Είναι πολύ σημαντικό και πρέπει να τονιστεί ότι η χρονική εξέλιξη του συστήματος δεν προέρχεται από καμία αιτιοκρατική εξίσωση της μαγνήτισης, αλλά είναι εσωτερική ιδιότητα της μεθόδου MC. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος προσομοίωσης για το σύστημα μετρείται σε βήματα MC τα οποία δεν έχουν κάποια ορισμένη αντιστοιχία με τον πραγματικό χρόνο που διαρκεί η αντίστοιχη μέτρηση σε ένα πείραμα. Για τον λόγο αυτό, η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα προσομοίωσης μπορεί να γίνει μόνο ποιοτικά, αφού αναφέρονται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες [46].

Ξεκινώντας την προσομοίωση, επιλέγουμε έναν μικρό αριθμό βημάτων MC τέτοιον ώστε μετά την εκτέλεση αυτών των MCS το σύστημα να έχει καταλήξει σε ισορροπία. Στη συνέχεια εκτελούνται βήματα MC για την παραγωγή καταστάσεων ισορροπίας. Σε κάθε μία από αυτές υπολογίζεται η τιμή M_i του μεγέθους M που μας ενδιαφέρει και υπολογίζεται η μέση του τιμή $\langle M \rangle$ σύμφωνα με τη σχέση (2.10). Επίσης, ακόμα και στην κατάσταση ισορροπίας ο αλγόριθμος εκτελεί αρκετά MCS ώστε οι καταστάσεις που παράγονται να είναι όσο το δυνατόν ασυσχέτιστες μεταξύ τους αλλά και με την αρχική κατάσταση από την οποία ξεκίνησε η προσομοίωση. Άλλωστε η διαφορά δύο διαδοχικών καταστάσεων είναι η αλλαγή της διεύθυνσης ενός spin, οπότε εκτελώντας N βήματα MC, όσα και τα spin του συστήματος, δίνουμε μία ευκαιρία κατά μέσο όρο σε κάθε spin να αλλάξει.

Για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg με την χρήση του αλγόριθμου Metropolis, επιλέγεται τυχαία ένα spin και προκαλείται μία μικρή στροφή του διανύσματος της μαγνητικής ροπής του. Πιο αναλυτικά, κάθε συνιστώσα του επιλεγμένου spin S_i^α (με $\alpha=x,y,z$) μεταβάλλεται κατά την ποσότητα $u_k \cdot \text{del}$. Όπου u_k είναι ένας τυχαίος αριθμός που παίρνει τιμές από το διάστημα $(-1,1)$ και del είναι ένας αριθμός κατάλληλα επιλεγμένος ώστε το 50% περίπου των προσπαθειών μετάβασης να είναι επιτυχημένες (αποδεκτές). Στη συνέχεια, αν το μήκος του νέου διανύσματος της μαγνητικής ροπής του spin είναι μικρότερο της μονάδας το νέο διάνυσμα γίνεται δεκτό αφού κανονικοποιηθεί στη μονάδα, αλλιώς απορρίπτεται και επιλέγεται κάποιο άλλο spin. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται ότι η μαγνητική ροπή του καθενός spin είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε σφαίρα μοναδιαίας ακτίνας. Με άλλα λόγια, όλες οι διευθύνσεις είναι ισοπίθανες [45]. Ο αριθμός del επηρεάζεται από τις παραμέτρους της Hamiltonian και από την θερμοκρασία. Όταν το σύστημα βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες η τιμή του αριθμού del είναι μεγάλη, διότι σε αυτή την περίπτωση τα spin είναι ευκίνητα και πρέπει να κάνουν μεγάλες στροφές, ώστε το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Αντίθετα, στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο αριθμός del έχει μικρή τιμή, διότι τότε τα spin είναι δυσκίνητα και αρκούν μικρές στροφές ώστε το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας.

2.5 Παραγωγή τυχαίων αριθμών

Για την επιλογή ενός τυχαίου spin χρησιμοποιείται μία γεννήτρια ψευδοτυχαίων αριθμών (Pseudo Random Number Generator). Πρόκειται για μία συνάρτηση που παράγει τυχαίους αριθμούς ομοιόμορφα κατανεμημένους, δηλαδή με σταθερή πυκνότητα πιθανότητας, στο διάστημα $[0,1)$. Στην πραγματικότητα οι αριθμοί αυτοί δεν είναι τυχαίοι, αλλά ψευδοτυχαίοι, διότι προκύπτουν από έναν συγκεκριμένο αλγόριθμο. Επομένως, για μία πολύ μακρά αλληλουχία είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους, αλλά η αλληλουχία αυτή είναι πεπερασμένη και επαναλαμβάνεται περιοδικά. Έτσι, επειδή ακριβώς η περίοδος επανάληψης είναι πεπερασμένη, η μέθοδος είναι κατάλληλη για αλγόριθμους με τη χρήση υπολογιστή.

Η παραγωγή ψευδοτυχαίων αριθμών βασίζεται στο γεγονός ότι η μνήμη του υπολογιστή μπορεί να αποθηκεύσει έναν πεπερασμένο αριθμό ψηφίων για κάθε ακέραιο (σε δυαδικό κώδικα). Αν υποθέσουμε ότι αυτός ο αριθμός ψηφίων είναι m , τότε ο μέγιστος ακέραιος που μπορεί να αποθηκευτεί είναι ο $M=2^m-1$. Η αναδρομική σχέση που χρησιμοποιείται κυρίως στις γεννήτριες τυχαίων αριθμών είναι:

$$I_{v+1} = (aI_v + c) \bmod M \quad (2.19)$$

Όπου

a, c : κατάλληλα επιλεγμένοι αριθμοί και

\bmod : η συνάρτηση που δίνει το υπόλοιπο της διαίρεσης του $(aI_v + c)$ με το M .

Η διαδικασία ξεκινά πάντα από έναν αρχικό αριθμό, I_0 , που δίνεται και ονομάζεται σπόρος (seed) και οι τυχαίοι αριθμοί u_v που παίρνουμε στο διάστημα $[0,1)$ είναι τα πηλίκα I_v / M . Οι ακέραιοι που προκύπτουν από αυτή την αναδρομική σχέση είναι σε πολύ καλή προσέγγιση τυχαίοι. Όμως η διαδικασία παραγωγής τους είναι αιτιοκρατική, δηλαδή αν ξεκινήσουμε από τον ίδιο σπόρο θα έχουμε την ίδια αλληλουχία τυχαίων αριθμών και η ακολουθία των τυχαίων αριθμών επαναλαμβάνεται έπειτα από το πολύ M ακεραίους. Για αυτόν τον λόγο οι τυχαίοι αυτοί αριθμοί είναι στην πραγματικότητα ψευδοτυχαίοι.

Η ποιότητα αυτής της γεννήτριας τυχαίων αριθμών εξαρτάται από την επιλογή των a , M , και I_0 . Το M φυσικά πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μεγάλο. Γενικά πρέπει να επιλέγεται ως ο μεγαλύτερος ακέραιος που επιτρέπει ο υπολογιστής. Μια ικανοποιητική γεννήτρια ψευδοτυχαίων αριθμών μπορεί να υλοποιηθεί παίρνοντας $M=2^{31}-1$ και $a=7^5-1$.

Εξαιρετικά χρήσιμο είναι το γεγονός ότι με την παραπάνω γεννήτρια παράγονται ομοιόμορφα κατανεμημένοι τυχαίοι αριθμοί, διότι αυτό για τον αλγόριθμο του Metropolis σημαίνει ότι όλα τα spin έχουν την ίδια πιθανότητα να επιλεγούν και δεν υπάρχουν προτιμητέα spin.

Τέλος, η επανάληψη του αλγορίθμου πολλές φορές εξασφαλίζει την ανεξαρτησία της μεθόδου από την επιλογή της γεννήτριας τυχαίων αριθμών.

2.6 Δυνάμεις μακράς εμβέλειας

Σε αυτή την ενότητα, στρέφουμε την προσοχή μας στην αντιμετώπιση των δυνάμεων μακράς εμβέλειας στις προσομοιώσεις. Ως δύναμη μεγάλου βεληνεκούς ορίζεται συνήθως κάποια δύναμη της οποίας η χωρική αλληλεπίδραση δεν μειώνεται πιο γρήγορα από ότι r^{-d} , όπου d είναι η διάσταση του συστήματος. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι διπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μαγνητικών δίπολων. Αυτές οι δυνάμεις δημιουργούν ένα σοβαρό πρόβλημα στις υπολογιστικές προσομοιώσεις, δεδομένου ότι η εμβέλειά τους είναι μεγαλύτερη από το ήμισυ του μήκους πλαισίου σε μια τυπική προσομοίωση των ~ 500 spin.

Ένας τρόπος να προσομοιωθούν τέτοιες δυνάμεις θα ήταν να αυξηθεί το μέγεθος L του κεντρικού πλαισίου σε εκατοντάδες νανόμετρα, ώστε η θωράκιση από τους γείτονες να μειώνει το ενεργό εύρος του δυναμικού. Ακόμη όμως και με τους πιο σύγχρονους υπολογιστές, αυτή η λύση δεν είναι εφικτή, δεδομένου ότι ο χρόνος που απαιτείται για να τρέξει μια τέτοια προσομοίωση είναι περίπου ανάλογη με το N^2 , δηλαδή ανάλογη του L^6 σε τρισδιάστατο πλέγμα.

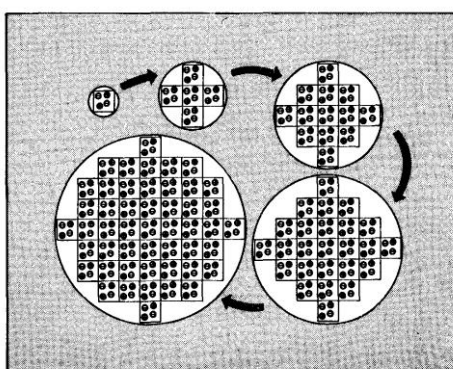
Μια μέθοδος η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος των δυνάμεων μακράς εμβέλειας είναι η μέθοδος του αθροίσματος Ewald [Ewald 1921, Madelung 1918]. Οι πλεγματικές μέθοδοι, όπως το άθροισμα Ewald, περιλαμβάνουν την αλληλεπίδραση του ενός μορίου με όλες τις περιοδικές εικόνες του. Αυτή η μέθοδος τείνει να υπερτονίσει την περιοδική φύση του μοντέλου και στηρίζεται σε μια γνωστή ιδέα από τη θεωρία της ηλεκτροστατικής. Το άθροισμα Ewald είναι μια τεχνική για την αποτελεσματική άθροιση της αλληλεπίδρασης μεταξύ ιόντων και δίπολων και όλων των περιοδικών εικόνων τους. Αρχικά αναπτύχθηκε για την μελέτη των ιοντικών κρυστάλλων και αφορούσε ιοντικά φορτία [Ewald 1921, Madelung 1918]. Στη συνέχεια επεκτάθηκε σε διπολικά συστήματα.

Θεωρούμε ένα κελί προσομοίωσης σε σχήμα κύβου, μεγέθους $L \times L \times L$ που περιέχει N άτομα. Το βασικό κελί επαναλαμβάνεται στο χώρο και δίνει ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Στο κελί με κέντρο \vec{n} , $\vec{n} = L(n_x, n_y, n_z)$, όπου n_x, n_y και n_z είναι ακέραιοι, τοποθετείται ένα άτομο στην θέση $\vec{r}_i + \vec{n}$ όπου \vec{r}_i είναι η

θέση του στο βασικό κελί. Κάθε άτομο αλληλεπιδρά με τα άλλα άτομα του πρωταρχικού κελιού, καθώς και με όλες τις περιοδικές εικόνες τους. Η δυναμική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως:

$$E_{dd} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi\alpha^3} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\vec{n}} \left\{ 3 \frac{[\vec{m}_i(\vec{r}_{ij} + \vec{n})][\vec{m}_j(\vec{r}_{ij} + \vec{n})]}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|^5} - \frac{\vec{m}_i \vec{m}_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|^3} \right\} \quad (2.20)$$

όπου \vec{m}_i, \vec{m}_j είναι οι μαγνητικές διπολικές ροπές. Στην παραπάνω έκφραση είναι $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ και το άθροισμα που γίνεται πάνω στα \vec{n} είναι ένα άθροισμα πάνω σε όλα κυβικά πλεγματικά κελιά. Ο τόνος υποδεικνύει ότι για $\vec{n}=0$ οι όροι με $i=j$ πρέπει να παραλείπονται. Αυτό το διάνυσμα αντανακλά το σχήμα του βασικού κελιού. Για μακράς εμβέλειας δυναμικά, αυτό το άθροισμα συγκλίνει υπό όρους, δηλαδή το αποτέλεσμα εξαρτάται από την τάξη με την οποία αθροίζουμε τους όρους. Μια φυσική επιλογή είναι να πάρουμε τα κελιά ως προς την εγγύτητα τους από το κεντρικό κελί. Τα μοναδιαία κελιά αθροίζονται με την εξής ακολουθία, $|\vec{n}|=0$, δηλαδή $\vec{n} = (0,0,0)$. Ο δεύτερος όρος έχει $|\vec{n}|=L$ και περιλαμβάνει τα έξι κελιά με κέντρο στα $\vec{n} = (\pm L, 0, 0), (0, \pm L, 0), (0, 0, \pm L)$, και ούτω καθεξής. Με αυτόν τον τρόπο, προσθέτοντας επιπλέον όρους στο άθροισμα, κατασκευάζουμε το άπειρο σύστημά μας με σχεδόν σφαιρικούς φλοιούς (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2. Ανάπτυξη της σφαίρας των κελιών προσομοίωσης. Παρουσιάζουμε ένα πολύ μικρό σύστημα με δύο ζεύγη ατόμων για απλότητα. Η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει το συνεχές μαγνητικό εξωτερικό με σχετική διαπερατότητα μ_s .

Όταν υιοθετούμε αυτήν την προσέγγιση, πρέπει να καθορίσουμε τη φύση του μέσου που περιβάλλει την σφαίρα, ιδιαίτερα την σχετική διαπερατότητα μ_s . Τα αποτελέσματα για μια σφαίρα που περιβάλλεται από έναν καλό αγωγό, όπως μέταλλο ($\mu_s = 1$) και για μια σφαίρα που περιβάλλεται από κενό ($\mu_s = \infty$) είναι διαφορετικά [de Leeuw, Perram, and Smiths 1980].

$$E_{dd}(\mu_s = \infty) = E_{dd}(\mu_s = 1) + \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{m}_i \vec{m}_j \quad (2.21)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει στο όριο μιας πολύ μεγάλης σφαίρας από κουτιά. Στο κενό, η σφαίρα έχει ένα διπολικό στρώμα στην επιφάνειά της και έτσι τελευταίος όρος στην Εξίσωση (2.21) το ακυρώνει. Για τη σφαίρα σε έναν αγωγό δεν υπάρχει τέτοιο στρώμα. Η μέθοδος Ewald είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος υπολογισμού της $E_{dd}(\mu_s = \infty)$. Η Εξίσωση (2.21) μας δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσει το άθροισμα Ewald σε μια προσομοίωση, όπου η μεγάλη σφαίρα είναι στο κενό, αν αυτό είναι πιο βολικό. Οι μαθηματικές λεπτομέρειες της μεθόδου δίνονται από τον de Leeuw et al. [1980] και Heyes [1981].

Η έκφραση της τελικής δυναμικής ενέργειας (Εξίσωση (2.22)) που παίρνουμε [Kornfeld 1924, Adams και McDonald 1976, De Leeuw et al. 1980] περιέχει ένα άθροισμα πάνω στον πραγματικό χώρο συν ένα άθροισμα πάνω στον χώρο των διανυσμάτων του αντιστρόφου πλέγματος μείον έναν όρο αλληλεπίδρασης κάθε άτομου με τον εαυτό του (αυτό-αλληλεπίδρασης, self-interaction) συν τον επιφανειακό όρο που έχουμε ήδη συζητήσει.

$$\begin{aligned} E_{dd}(\mu_s) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{|\vec{n}|=0}^{\infty} (\vec{m}_i \vec{m}_j B(\eta, |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|) - \vec{m}_i(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) \vec{m}_j(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) C(\eta, |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{(\vec{m}_i \vec{k})(\vec{m}_j \vec{k})}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\eta^2}} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}} \right\} - \sum_{i=1}^N \frac{2\eta^3}{3\pi^{1/2}} m_i^2 + \frac{2\pi}{3V(2\mu_s + 1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{m}_i \vec{m}_j \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{|\vec{n}|=0}^{\infty} (\vec{m}_i \vec{m}_j B(\eta, |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|) - \vec{m}_i(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) \vec{m}_j(\vec{r}_{ij} + \vec{n}) C(\eta, |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)) \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\eta^2}} \left| \sum_{i=1}^N (\vec{m}_i \vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \right|^2 - \frac{2\eta^3}{3\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N m_i^2 + \frac{2\pi}{3V(2\mu_s + 1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{m}_i \vec{m}_j \end{aligned} \quad (2.22)$$

Σε αυτή την εξίσωση, τα αθροίσματα πάνω στα i και j είναι για τα δίπολα στο κεντρικό κελί. Το η είναι μία παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος της συνεισφοράς του αθροίσματος του πραγματικού ή του αντίστροφου χώρου και δίνεται από τις εκφράσεις (2.23).

$$\begin{aligned} B(\eta, r) &= \frac{\operatorname{erfc}(\eta r)}{r^3} + \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-\eta^2 r^2}}{r^2} \\ C(\eta, r) &= \frac{3\operatorname{erfc}(\eta r)}{r^5} + \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} \left(2\eta^2 + \frac{3}{r^2}\right) \frac{e^{-\eta^2 r^2}}{r} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Όπου $\operatorname{erfc}(x)$ είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος η οποία πέφτει στο μηδέν με την αύξηση του x και $\vec{k} = (2\pi n_x / l_x, 2\pi n_y / l_y, 2\pi n_z / l_z)$ και δίνεται από την εξίσωση (2.24).

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.24)$$

Επομένως, εάν το η επιλεγεί να είναι αρκετά μεγάλο, ο μόνος όρος που συνεισφέρει στο άθροισμα στον πραγματικό χώρο είναι αυτός με $\vec{n} = 0$ και έτσι ο πρώτος όρος ανάγεται στη συνήθη σύμβαση ελάχιστης εικόνας (minimum image convention). Ο δεύτερος όρος είναι ένα άθροισμα πάνω στα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος $\vec{k} = 2\pi\vec{n} / L^3$. Μια μεγάλη τιμή του η απαιτεί να περιλάβουμε πολλούς όρους στον χώρο των k . Σε μια προσομοίωση στόχος είναι να διαλέξουμε μια τιμή του η και έναν επαρκή αριθμό διανυσμάτων k , έτσι ώστε η Εξίσωση (2.22) (έχοντας περικόψει το άθροισμα στον πραγματικό χώρο στο $\vec{n} = 0$) και η Εξίσωση (2.21) να δίνουν την ίδια ενέργεια για τυπικές διαμορφώσεις υγρών. Στην πράξη, συνήθως θέτουμε το $\eta \sim 5 / L$, και 100-200 κυματοδιανύσματα χρησιμοποιούνται στο άθροισμα στον χώρο των k [Woodcock and Singer 1971]. Τονίζουμε ότι πρέπει να διενεργούνται έλεγχοι για την αξιοπιστία της Εξίσωσης (2.22), για κάθε σύστημα που προσομοιώνεται, πριν από την έναρξη της εκτέλεσης του προγράμματος.

Για την υπολογιστική υλοποίηση της μεθόδου γράφουμε την Εξίσωση (2.22) σε μορφή ανάλογη με αυτή των R. Kretschmer και K. Binder για το μοντέλο Ising. Χρησιμοποιούμε τα μοναδιαία διανύσματα διπολικών ροπών $\vec{m}_i = m_i \vec{s}_i$ και ορίζουμε:

$$\varepsilon_{ka} = 1 - 0.5\delta_{na,0} = \begin{cases} 0.5, & k_a = 0 \\ 1, & k_a \neq 0 \end{cases} \quad a = x, y, z \quad (2.25)$$

καθώς και τους πίνακες:

$$\begin{aligned} wsr_{ij,ab} &= \sum_{\substack{|\vec{n}|=0 \\ (i \neq j, |\vec{n}|=0)}}^{\infty} (B(\eta, R_{ij})\delta_{ab} - C(\eta, R_{ij})R_{ij,a}R_{ij,b}) \\ wlr_{ij,aa} &= 8 \sum_{\substack{k_x, k_y, k_z=0, \\ \vec{k} \neq 0}}^{\infty, \infty, \infty} \frac{k_a^2}{k^2} \varepsilon_{kx} e^{-\frac{k_x^2}{4\eta^2}} \cos(k_x x_{ij}) \varepsilon_{ky} e^{-\frac{k_y^2}{4\eta^2}} \cos(k_y y_{ij}) \varepsilon_{kz} e^{-\frac{k_z^2}{4\eta^2}} \cos(k_z z_{ij}) \\ wlr_{ij,ab} &= -8 \sum_{\substack{k_x, k_y, k_z=0, \\ \vec{k} \neq 0}}^{\infty, \infty, \infty} \frac{k_a k_b}{k^2} e^{-\frac{k_a^2}{4\eta^2}} \sin(k_a x_{ij}) e^{-\frac{k_b^2}{4\eta^2}} \sin(k_b y_{ij}) \varepsilon_{ka} e^{-\frac{k_c^2}{4\eta^2}} \cos(k_c z_{ij}), \quad c \neq a, b; a \neq b \end{aligned} \quad (2.26)$$

Με χρήση των σχέσεων (2.25) και (2.26) η ενέργεια (Εξίσωση (2.22)) παίρνει την μορφή:

$$E_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{a,b=1}^3 m_i m_j \left(wsr_{ij,ab} + \frac{4\pi}{V} wlr_{ij,ab} - \frac{4\eta^3}{3\pi^{1/2}} \delta_{ij} \delta_{ab} + \frac{4\pi}{3V(2\mu_s + 1)} \delta_{ab} \right) s_{i,a} s_{j,b} \quad (2.27)$$

Έτσι ορίζοντας τον (τρισιδιάστατο) ταυιστή διπολικών αλληλεπιδράσεων του Ewald W_{ij} με συνιστώσες:

$$W_{ij,ab} = wsr_{ij,ab} + \frac{4\pi}{V} wlr_{ij,ab} - \frac{4\eta^3}{3\pi^{1/2}} \delta_{ij} \delta_{ab} + \frac{4\pi}{3V(2\mu_s + 1)} \delta_{ab} \quad \text{για } i, j = 1 \dots N; \quad a = x, y, z \quad (2.28)$$

παίρνουμε την πιο συνεκτική μορφή:

$$\begin{aligned}
E_{dd} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{a,b=1}^3 m_i m_j W_{ij,ab} s_{i,a} s_{j,b} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N m_i m_j \bar{s}_i \mathbf{W}_{ij} \bar{s}_j
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Συμπερασματικά, οι προσομοιώσεις MC χρησιμοποιούνται για την επίλυση προβλημάτων που είναι δύσκολο ή χρονοβόρο να λυθούν αναλυτικά. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μπορούν να συγκριθούν μόνο ποιοτικά με τα αντίστοιχα πειραματικά, διότι ο χρόνος προσομοίωσης μετρείται σε MCS τα οποία δεν έχουν καμία αντιστοιχία με τον πραγματικό χρόνο που διαρκεί μια μέτρηση στο πείραμα. Θεωρούμε ότι κάθε σωματίδιο αντιπροσωπεύεται από μία μόνο μαγνητική ροπή (spin). Στις προσομοιώσεις εκτελούνται σε κάθε βήμα τόσα MCS όσο και το πλήθος των spin, έτσι ώστε να δοθεί κατά μέσο όρο μία ευκαιρία σε κάθε spin να αλλάξει. Χρησιμοποιώντας την παράμετρο α για την μεταβολή του spin στον αλγόριθμο του Metropolis και με το ποσοστό 50% επιτυχημένων μεταβολών εξασφαλίζεται ότι όλες οι διευθύνσεις προσανατολισμού για τις μαγνητικές ροπές είναι ισοπίθανες. Τέλος, όλα τα spin έχουν την ίδια πιθανότητα να επιλεγούν, αφού η γεννήτρια τυχαίων αριθμών που χρησιμοποιείται παράγει τυχαίους αριθμούς που είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι σε ένα διάστημα.

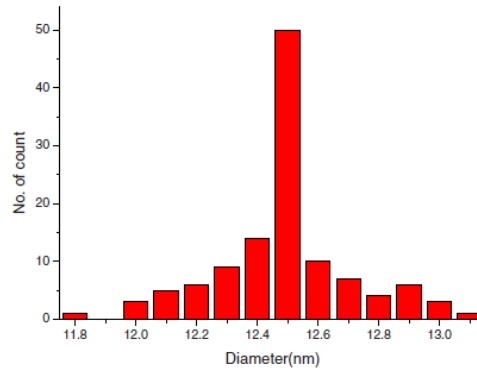
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε τις μαγνητικές ιδιότητες τυχαίων συλλογών μαγνητικών νανοσωματιδίων που επικαλύπτονται με μη μαγνητικό υλικό με την χρήση υπολογιστικών προσομοιώσεων Monte-Carlo με εφαρμογή του αλγόριθμου του Metropolis. Για τους αριθμητικούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα προγραμματισμού Fortran. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα αντίστοιχα πειράματα που έγιναν στο εργαστήριο από την καθηγ. Παραεφθυμιού και τους συνεργάτες της. Με βάση τα πειραματικά μελετώμενα συστήματα αναπτύξαμε ένα μοντέλο το οποίο μαζί με τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, ώστε να γίνουν οι προσομοιώσεις της μαγνητικής συμπεριφοράς των συλλογών, αναλύουμε στην συνέχεια. Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων για την μαγνητική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων.

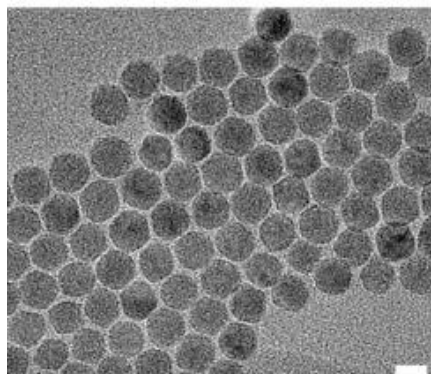
3.1 Πειραματικά δεδομένα

Η καθηγ. Παραεφθυμιού και οι συνεργάτες της [47] μελέτησαν την μαγνητική συμπεριφορά συλλογών νανοσωματιδίων μονοκρυσταλλικού γ - Fe_2O_3 . Αρχικά συνέθεσαν τέτοια νανοσωματίδια με την μέθοδο Hyesh ώστε να επιτύχουν μικρή διασπορά στις διαμέτρους (monodispersity). Πράγματι η κατανομή των διαμέτρων των νανοσωματιδίων ήταν πολύ στενή (12.500 ± 0.222 nm), όπως έδειξε και η ανάλυση που έγινε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Σχήμα 3.1).

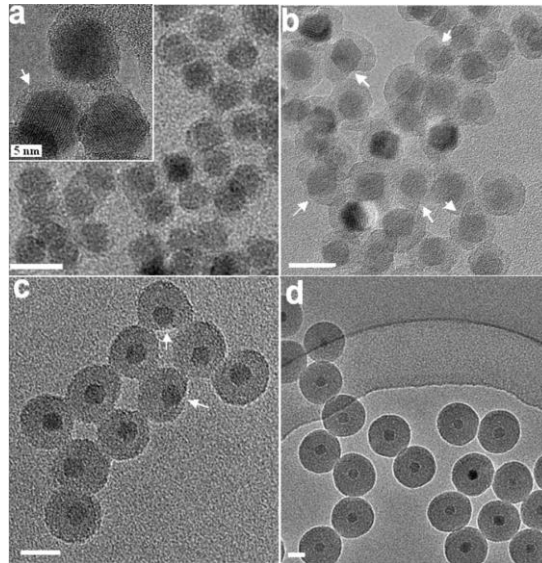


Σχήμα 3.1. Κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων από την ανάλυση που έγινε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Μετρήθηκαν 119 νανοσωματίδια.

Στη συνέχεια τα νανοσωματίδια περιβλήθηκαν με ένα οξύ, το ελαϊκό οξύ (oleic acid), ώστε να γίνουν χημικά αδρανή. Στη συνέχεια περιβλήθηκαν με το στερεό διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) με διάφορα πάχη. Εικόνες των δειγμάτων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.2 και 3.3. Αυτές έδειξαν ότι τα δείγματα διακρίνονταν από υψηλή κρυσταλλικότητα και ελεγχόμενο με μεγάλη ακρίβεια πάχος των στρωμάτων SiO_2 καθώς και ομοιογένεια.

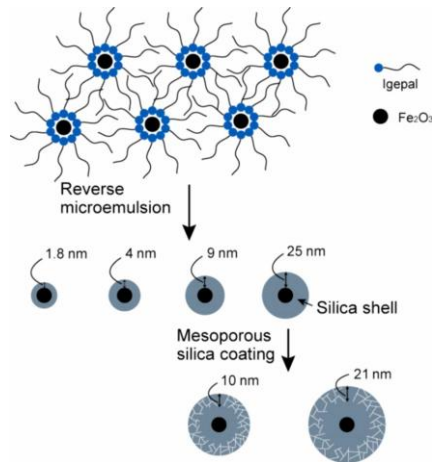


Σχήμα 3.2. Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) για τα νανοσωματίδια διαμέτρου 12.5 nm που κατασκευάστηκαν (κλίμακα 10 nm) [47].



Σχήμα 3.3. Μικρογραφίες TEM μαγνητικών νανοσωματιδίων διαμέτρου 12.5 nm τα οποία καλύφθηκαν με στερεό SiO₂ ώστε να ληφθούν νανοσύνθετα γ-Fe₂O₃ / SiO₂. (a) Λεπτό στρώμα (~ 1.8 nm), εμφανιζόμενο σε εικόνα υψηλής ανάλυσης (ένθετο, σημειωμένο με βέλος). (b) Φλοιός επικάλυψης πάχους ~ 4 nm. (c) Φλοιός πάχους ~ 9 nm και (d) Φλοιός πάχους ~ 25 nm. Κλίμακα 20 nm.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα σχήματα των επικαλυμμένων με SiO₂ νανοσύνθετων είναι ομοιόμορφα και σφαιρικά [47]. Αυτά τα δείγματα δεν παρουσιάζουν συσσωματώματα, αφού είναι καλώς διαχωρισμένα το ένα από το άλλο εξαιτίας του περιβλήματός τους από το μη μαγνητικό υλικό SiO₂. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του περιβλήματος, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Η δομή καθώς και τα στάδια κατασκευής των νανοσύνθετων γ-Fe₂O₃ / SiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.

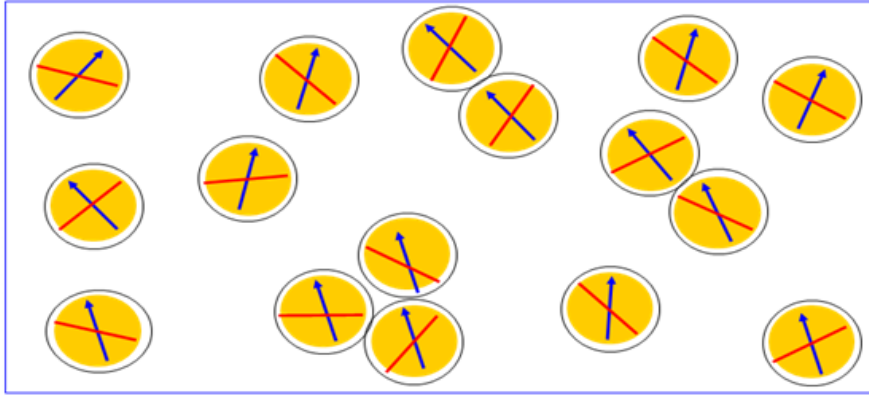


Σχήμα 3.4. Δομή των νανοσύνθετων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ που κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στο εργαστήριο [47].

3.2 Το μοντέλο

Για να προσομοιώσουμε συλλογές οι οποίες αποτελούνται από νανοσωματίδια όπως αυτά που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, χρησιμοποιήσαμε ένα μοντέλο μεσοσκοπικής κλίμακας. Θεωρήσαμε δηλαδή μια συλλογή N σφαιρικών μαγνητικών νανοσωματιδίων ίδιας διαμέτρου (D) τα οποία ήταν τυχαία τοποθετημένα σε ένα κυβικό πλέγμα. Η κατανομή όγκων των νανοσωματιδίων είναι πολύ στενή, οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουν όλα τον ίδιο όγκο (V) (μονοδισπαρμένη συλλογή) [33]. Τα νανοσωματίδια αποτελούνται μόνο από μία περιοχή (single domain), επομένως καθένα περιγράφεται από μία μόνο μαγνητική ροπή (spin) που έχει έναν άξονα ανισοτροπίας σε τυχαία διεύθυνση (Σχήμα 3.5). Στο μοντέλο, αναπαριστούμε τα νανοσωματίδια σαν τρισδιάστατα κλασσικά μοναδιαία διανύσματα spin με μαγνητική ροπή $\vec{m}_i = m_i \vec{s}_i$, με $i=1, \dots, N$ όπου $|\vec{s}_i|=1$ και $m_i=MsV_i$

- M_s : η μαγνήτιση κορεσμού
- V_i : ο όγκος του i νανοσωματιδίου ($V_i = \frac{\pi D^3}{6}$).



Σχήμα 3.5. Μοντέλο μεσοσκοπικής κλίμακας για μια συλλογή σφαιρικών μαγνητικών νανοσωματιδίων με άξονα ανισοτροπίας που είναι τυχαία προσανατολισμένος για κάθε νανοσωματίδιο. Κάθε νανοσωματίδιο περιβάλλεται από έναν μη μαγνητικό φλοιό [49].

Στους υπολογισμούς μας θεωρήσαμε ότι τα νανοσωματίδια της συλλογής ήταν τοποθετημένα μέσα σε ένα τρισδιάστατο κυβικό «κουτί» ακμής L . Θεωρήσαμε ένα απλό κυβικό πλέγμα, πλεγματικής σταθεράς a . Το μήκος της ακμής L είναι $L=10$ μετρημένο σε μονάδες της πλεγματικής σταθεράς a . Η παράμετρος a ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων και σε απλές πλεγματικές δομές (sc, bcc, fcc) το a ταυτίζεται με την πλεγματική σταθερά [33]. Ο συνολικός αριθμός των πλεγματικών σημείων είναι $N=L \cdot L \cdot L=L^3$. Όμως στην παρούσα εργασία μελετήσαμε τυχαία συλλογή οπότε τα νανοσωματίδια δεν ήταν κανονικά διατεταγμένα πάνω στα πλεγματικά σημεία, αλλά ήταν τυχαία τοποθετημένα μέσα στο τρισδιάστατο «κουτί» ακμής $L=10a$.

Σύμφωνα με το μοντέλο Stoner-Wohlfarth που περιγράφηκε στην εισαγωγή, τα νανοσωματίδια μιας συλλογής αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω των διπολικών δυνάμεων, των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής, της ανισοτροπίας και του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (φαινόμενο Zeeman) [48,49]. Επομένως, η συνολική ενέργεια του συστήματος αποτελείται από τέσσερις ενεργειακούς όρους και δίνεται από την σχέση (3.1).

$$E = \frac{\mu_0 m_i}{4\pi a^3} \sum_{i,j \neq i} m_i \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - 3(\vec{s}_i \cdot \hat{R}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} - J \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) - K_1 V_i (\vec{s}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - \mu_0 m_i H (\vec{s}_i \cdot \hat{H}) \quad (3.1)$$

Όπου

- μ_0 : μαγνητική διαπερατότητα του κενού ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Henry/m)
- \vec{s}_i : η κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής (spin) του i νανοσωματιδίου ($|\vec{s}_i|=1$)
- \hat{R}_{ij} : το διάνυσμα της απόστασης μεταξύ δύο νανοσωματιδίων i και j . Η αρχή και το πέρας του διανύσματος αυτού είναι τα κέντρα των δύο νανοσωματιδίων.
- J : ενεργός σταθερά της ενέργειας ανταλλαγής
- $\langle i, j \rangle$: δηλώνει άθροιση μόνο μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων
- K_1 : η σταθερά ανισοτροπίας
- \hat{e}_i : η κατεύθυνση του άξονα εύκολης μαγνήτισης
- H : εξωτερικό μαγνητικό πεδίο
- \hat{H} : η κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

Γνωρίζουμε όμως ότι η αλληλεπίδραση ανταλλαγής ανάμεσα στα νανοσωματίδια είναι αλληλεπίδραση μικρής εμβέλειας (μεταξύ πρώτων γειτόνων), οπότε στην παρούσα μελέτη μπορεί να αγνοηθεί, διότι οι προσομοιώσεις αφορούν μαγνητικά νανοσωματίδια που περιβάλλονται από μη μαγνητικό υλικό. Αυξάνοντας το πάχος του περιβλήματος των νανοσωματιδίων αυξάνεται και η απόσταση ανάμεσά τους, οπότε δεν υπάρχει αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Έτσι η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση (3.2).

$$E = \frac{\mu_0 m_i}{4\pi\alpha^3} \sum_{i,j \neq i} m_i \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - 3(\vec{s}_i \cdot \hat{R}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} - K_1 V_i (\vec{s}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - \mu_0 m_i H (\vec{s}_i \cdot \hat{H}) \quad (3.2)$$

Κανονικοποιούμε όλους τους όρους διαιρώντας με την ανισοτροπία ($K_1 V_i$), οπότε η συνολική ενέργεια του συστήματος γίνεται:

$$E = g \sum_{i,j \neq i} \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - 3(\vec{s}_i \cdot \hat{R}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} - k(\vec{s}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - h (\vec{s}_i \cdot \hat{H}) \quad (3.3)$$

Όπου θέσαμε:

- g : η παράμετρος ισχύος της διπολικής αλληλεπίδρασης

$$g = \frac{\mu_0 M_S^2 \left(\frac{D}{\alpha}\right)^3}{24K_1} \quad (3.4)$$

- M_S : η μαγνήτιση κορεσμού
- k : η σταθερά ανισοτροπίας
Σε αυτές τις ανηγμένες μονάδες είναι πάντα $k=1$.
- h : ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (H) και της μαγνητικής ροπής

$$h = \frac{\mu_0 M_S}{K_1} H \quad (3.5)$$

Επίσης η θερμική ενέργεια της συλλογής είναι:

$$\varepsilon_T = k_B T \quad (3.6)$$

Όπου

- k_B : η σταθερά του Boltzmann ($k_B=1.380 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$)
- T : η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται η συλλογή.

Διαιρώντας με την ανισοτροπία, η θερμική ενέργεια γράφεται: $\varepsilon_T = t$

Όπου t : η παράμετρος ισχύος της θερμοκρασίας

$$t = \frac{k_B}{K_1 V_i} T \quad (3.7)$$

Οι παράμετροι επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε τα spin να προσομοιώνουν τα πραγματικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Προσομοιώθηκαν δύο συλλογές νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, στην πρώτη τα νανοσωματίδια είχαν μέση διάμετρο μαγχεμίτη $D=10 \text{ nm}$ και στην δεύτερη $D=12.5 \text{ nm}$. Στον Πίνακα 1 δίνονται οι τιμές των μεγεθών για την μαγνήτιση κόρου των νανοσωματιδίων, η ανισοτροπία που λαμβάνεται μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους από την τιμή του αντίστοιχου συμπαγούς υλικού [3], μάλιστα η ανισοτροπία του νανοσωματιδίου με το μικρότερο μέγεθος μαγνητικού πυρήνα ($D=10 \text{ nm}$) είναι ενισχυμένη λόγω του σημαντικότερου ρόλου της επιφάνειας. Στον Πίνακα 1 δίνονται επίσης και οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε συλλογή.

Πίνακας 1

Τιμές των φυσικών μεγεθών και των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις των δύο συλλογών νανοσωματιδίων ($D=10$ nm και $D=12.5$ nm).

Παράμετροι	D=10 nm	D=12.5 nm
M_s (emu/cm ³)	240.2	288.2
K_1 (J/m ³)	$3.0 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^4$
g/k	0.215	0.18

3.3 Διαδικασίες προσομοίωσης

Η προσομοίωση μιας συλλογής σφαιρικών μαγνητικών νανοσωματιδίων έγινε με την μέθοδο Monte-Carlo. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος του Metropolis ο οποίος μας επιτρέπει να μελετήσουμε την μαγνητική συμπεριφορά της συλλογής σε πεπερασμένη θερμοκρασία. Το πλήθος των spin που χρησιμοποιήσαμε για να προσομοιώσουμε τα νανοσωματίδια ήταν 400. Για κάθε τιμή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας αφήσαμε το σύστημα να χαλαρώσει και να φτάσει σε θερμική ισορροπία για τα πρώτα 100 βήματα Monte-Carlo. Τα ακόλουθα 10^4 βήματα χρησιμοποιήθηκαν για να πάρουμε τους θερμοδυναμικούς μέσους όρους. Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 10-30 φορές για διαφορετικές αρχικές συνθήκες και οι τιμές μιας ποσότητας είναι ο μέσος όρος των τιμών της ίδιας ποσότητας πάνω στα διαφορετικά δείγματα αρχικών τιμών. Αυτοί οι αριθμοί επιλέχθηκαν διότι ήταν επαρκείς και απαιτούσαν έναν λογικό υπολογιστικό χρόνο. Σε όλες τις επαναλήψεις υπολογίστηκε η μαγνήτιση στον συνολικό όγκο της συλλογής.

Τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν μέσω διπολικών δυνάμεων μακράς εμβέλειας. Η διπολική ενέργεια είναι υπολογισμένη για περιοδικές συνοριακές συνθήκες και έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική άθροισης του Ewald. Στο μοντέλο

χρησιμοποιούνται όλες οι δυνατές κατευθύνσεις έτσι ώστε να γίνει η περιγραφή των τυχαίων περιοδικών συνθρακικών συνθηκών μιας συλλογής.

Για την προσομοίωση της καμπύλης μαγνήτισης (Zero Field Cooling/ Field Cooling) (ZFC/FC) ακολουθείται η αντίστοιχη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε ένα πραγματικό πείραμα [42]. Αρχικά ξεκινήσαμε με την συλλογή νανωσωματιδίων σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, πολύ υψηλότερη από την θερμοκρασία φραγμού ($T \gg T_B$), ώστε όλα τα νανωσωματίδια να βρίσκονται στην υπερπαραμαγνητική φάση. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίσαμε ότι ο προσανατολισμός καθενός spin ήταν εντελώς τυχαίος. Ξεκινώντας από αυτήν την κατάσταση αρχίσαμε να ψύχουμε το σύστημα με σταθερό ρυθμό ψύξης μέχρι η θερμοκρασία να προσεγγίσει το απόλυτο μηδέν ($t=0.005$) χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ($H_{cool}=0$) [33]. Με αυτή την διαδικασία το σύστημα έρχεται στην θεμελιώδη του κατάσταση. Στη συνέχεια εφαρμόσαμε ένα ασθενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ($H_{cool}=0.05$) και αυξήσαμε την θερμοκρασία του συστήματος με σταθερό και αργό ρυθμό μέχρι την μέγιστη θερμοκρασία από την οποία ξεκινήσαμε στο προηγούμενο βήμα η διαδικασία αυτή ονομάζεται ψύξη σε μηδενικό πεδίο (Zero Field Cooling (ZFC)). Τέλος, η θερμοκρασία μειώθηκε με σταθερό ρυθμό παρουσία του ίδιου ασθενούς εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Το ασθενές πεδίο προσανατολίζει τα spin και καθώς η θερμοκρασία μειώνεται καταφέρνει να τα «παγώσει» σε αυτή την κατάσταση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ψύξη σε μαγνητικό πεδίο (Field Cooling (FC)).

Καθ' όλη την διάρκεια της προσομοίωσης ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας παρέμεινε σταθερός και ίσος με $\Delta T=0.005$ κάθε 5500 MCS. Πολύ σημαντικό για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σύστημα παρέμεινε σε κάθε θερμοκρασία κατά την διάρκεια της διαδικασίας ψύξης ZFC/FC. Στις προσομοιώσεις που κάναμε, το σύστημα παρέμεινε ικανό χρόνο σε κάθε θερμοκρασία, έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε ότι καταφέρνει κάθε φορά να υπερβεί το φράγμα ενέργειας. Ιδιαίτερα για υψηλές τιμές της θερμοκρασίας, οπότε και οι θερμικές διακυμάνσεις είναι μεγάλες, το σύστημα παρέμεινε σε κάθε θερμοκρασία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι γρηγορότερος ο υπολογισμός των μέσων τιμών των μεγεθών, λόγω του μικρότερου ενεργειακού φράγματος.

Η θερμοκρασία στην οποία η μαγνήτιση παίρνει την μέγιστη τιμή της κατά την διαδικασία ZFC, ονομάζεται θερμοκρασία φραγμού T_B (blocking temperature) και είναι μια χαρακτηριστική ποσότητα για μια συλλογή νανοσωματιδίων [1]. Η θερμοκρασία φραγμού είναι εκείνη στην οποία το σύστημα μεταβαίνει στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση.

Για την προσομοίωση του ισόθερμου βρόχου υστέρησης (isothermal hysteresis loop) μιας συλλογής μαγνητικών νανοσωματιδίων ακολουθήθηκαν τα ίδια βήματα όπως γίνονται στα αντίστοιχα πειράματα. Αρχικά εφαρμόσαμε ένα αρκετά μεγάλο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου προκαλεί αύξηση της μαγνητικής επαγωγής προς την διεύθυνση του πεδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται μαγνήτιση ίδιας διεύθυνσης με το πεδίο η οποία ονομάζεται μαγνήτιση κορεσμού (M_S) (saturation magnetization). Στη συνέχεια μειώσαμε με σταθερό ρυθμό το μέγεθος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μέχρι η έντασή του να γίνει μηδενική ($H=0$). Η μαγνήτιση που εμφανίζεται όταν $H=0$ ονομάζεται παραμένουσα μαγνήτιση (M_R) (remanence magnetization). Ακολούθως, στο σύστημα εφαρμόστηκε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αντίθετης φοράς, το μέγεθος του οποίου αυξάναμε με σταθερό ρυθμό. Η τιμή του μαγνητικού πεδίου για την οποία παρατηρήθηκε ότι η μαγνήτιση μηδενίστηκε ονομάζεται συνεκτικό πεδίο (H_C) (coercive field). Συνεχίζοντας να αυξάνουμε το μέγεθος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με τον ίδιο ρυθμό, η μαγνήτιση αποκτά μία μέγιστη τιμή που είναι η μαγνήτιση κορεσμού (M_S), αλλά έχει αντίθετη φορά από την αρχική. Στη συνέχεια μειώσαμε την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μέχρι να μηδενιστεί εντελώς ($H=0$), τότε παρατηρήσαμε παραμένουσα μαγνήτιση (M_R) αντίθετης φοράς. Τέλος, εφαρμόσαμε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ορθής φοράς και αυξήσαμε το μέγεθος του μέχρι να παρατηρήσουμε μέγιστη μαγνήτιση, δηλαδή μαγνήτιση κορεσμού (M_S). Το πεδίο για το οποίο επιτεύχθηκε καλείται πεδίο κόρου (H_S). Με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνεται ένας βρόχος υστέρησης. Οι προσομοιώσεις έγιναν καθώς το σύστημα βρισκόταν σε σταθερή θερμοκρασία ($T=5$ K), γι' αυτό και ο βρόχος που παίρνουμε ονομάζεται ισόθερμος βρόχος υστέρησης.

Ο ρυθμός μεταβολής του μεγέθους του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου παρέμεινε σταθερός καθ' όλη την διάρκεια των προσομοιώσεων. Επίσης,

καθώς το μέγεθος του εξωτερικού πεδίου μεταβαλλόταν, το σύστημα παρέμεινε σε κάθε κατάσταση για ικανό χρονικό διάστημα, ώστε να επέλθει η ισορροπία, όπως αντίστοιχα έγινε και στις προσομοιώσεις της καμπύλης μαγνήτισης ZFC/FC.

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε η μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς μιας συλλογής νανοσωματιδίων μαγχεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) με την χρήση προσομοιώσεων Monte-Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis. Ειδικότερα, η μελέτη αφορά την εξάρτηση της θερμοκρασίας φραγμού (T_B), του συνεκτικού πεδίου (H_c) και της παραμένουσας μαγνήτισης (M_R) από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια και από το μέγεθός τους. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και γίνεται η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα.

4.1 Εισαγωγή

Η ποσότητα που καθορίζει την μαγνητική σταθερότητα μιας συλλογής νανοσωματιδίων είναι η θερμοκρασία φραγμού (T_B). Συγκεκριμένα η θερμοκρασία πάνω από την οποία η συλλογή των νανοσωματιδίων συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό αέριο. Η θερμοκρασία φραγμού προσδιορίζεται από τις καμπύλες μαγνήτισης ZFC/FC και είναι η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η καμπύλη μαγνήτισης ZFC λαμβάνει την μέγιστη τιμή της [33].

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε την μαγνητική συμπεριφορά τυχαίων συλλογών μαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε αυτές τις συλλογές τα νανοσωματίδια δεν είναι κανονικά διατεταγμένα πάνω σε κάποιο πλέγμα, αλλά είναι τυχαία τοποθετημένα στα πλεγματικά σημεία ενός απλού κυβικού πλέγματος. Επομένως οι αποστάσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια δεν είναι σταθερές, για τον λόγο αυτό ορίσαμε ως d την ελάχιστη δυνατή απόσταση των κέντρων δύο νανοσωματιδίων έτσι ώστε να μην υπάρχει αλληλεπικάλυψη.

Η καθηγ. Παραεφθυμιού [47] μαζί με τους συνεργάτες της παρασκεύασαν μαγνητικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σταθερού μεγέθους, τα οποία επικάλυψαν με έναν φλοιό από το μη μαγνητικό υλικό SiO_2 , έτσι προέκυψαν νανοσωματίδια με μορφολογία μαγνητικού πυρήνα/ μη μαγνητικού φλοιού. Η διαδικασία της παρασκευής έγινε για διαφορετικά πάχη του φλοιού SiO_2 . Με

τον τρόπο αυτό κατάφεραν να αυξήσουν την ελάχιστη δυνατή απόσταση ανάμεσα στους μαγνητικούς πυρήνες $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και κατά συνέπεια την τιμή της απόστασης d .

Στην παρούσα εργασία θέλοντας να μελετήσουμε την επίδραση που έχει η αύξηση της απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια στην μαγνητική τους συμπεριφορά χρησιμοποιήσαμε προσομοιώσεις Monte-Carlo με εφαρμογή του αλγόριθμου του Metropolis, ο οποίος μας επιτρέπει να μελετήσουμε την συμπεριφορά της συλλογής των νανοσωματιδίων σε πεπερασμένη θερμοκρασία.

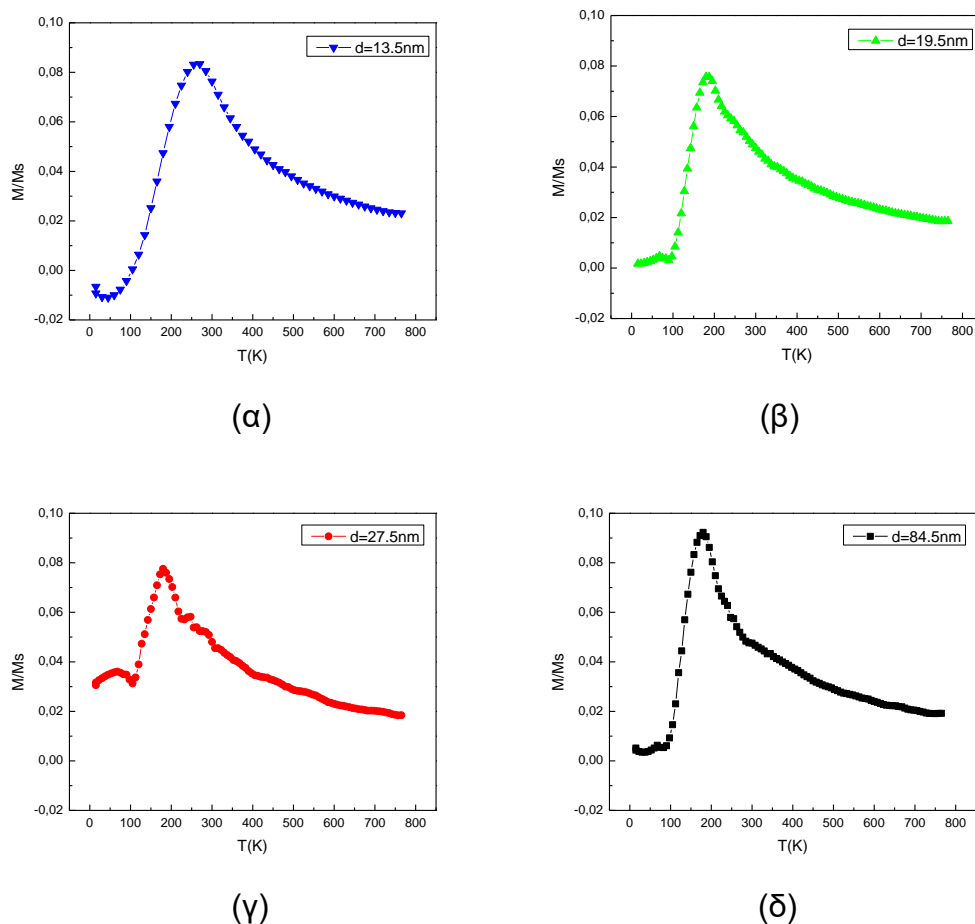
Οι προσομοιώσεις έγιναν για δύο συλλογές νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm και 12.5 nm τα οποία καλύφθηκαν με φλοιούς SiO_2 πάχους: 1.75 nm, 4.75 nm, 8.75 nm και 37.25 nm.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η απόσταση d είναι η ελάχιστη δυνατή απόσταση ανάμεσα στα κέντρα των νανοσωματιδίων. Στην απόσταση αυτή συμπεριλαμβάνεται και το πάχος του φλοιού SiO_2 . Επομένως η τιμή της ελάχιστης απόστασης d είναι διαφορετική για νανοσωματίδια διαφορετικής συνολικής διαμέτρου που προκύπτουν με μεταβολή του πάχους του φλοιού. Αυτό ισχύει και για κάθε μια από τις δύο διαμέτρους των μαγνητικών πυρήνων των νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, για το ίδιο πάχος φλοιού. Για παράδειγμα, αν το πάχος του φλοιού είναι 1.75 nm τότε για την συλλογή νανοσωματιδίων διαμέτρου μαγνητικού πυρήνα 10 nm η ελάχιστη δυνατή απόσταση ανάμεσά τους είναι $d=1.75\cdot 2+5\cdot 2=3.5+10=13.5$ nm, ενώ η αντίστοιχη ελάχιστη απόσταση για την συλλογή νανοσωματιδίων με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm είναι $d=1.75\cdot 2+6.25\cdot 2=3.5+12.5=16$ nm.

Τέλος, οι τιμές της απόστασης d επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε αρχικά να μελετηθεί η μαγνητική συμπεριφορά της συλλογής όταν τα νανοσωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο και αυξάνοντας την απόσταση d μελετήθηκε η αλλαγή στην μαγνητική συμπεριφορά της συλλογής μέχρι την απόσταση εκείνη στην οποία τα νανοσωματίδια να μπορούσαν να ήταν εντελώς απομακρυσμένα το ένα από το άλλο.

4.2 Μελέτη της θερμοκρασίας φραγμού

Οι καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για την συλλογή νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ διαμέτρου μαγνητικού πυρήνα 10 nm που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις για διαφορετικά πάχη φλοιού παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) με την χρήση προσομοιώσεων Monte-Carlo για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm, για διάφορα πάχη του φλοιού SiO_2 . (α) 1.75 nm, (β) 4.75 nm, (γ) 8.75 nm και (δ) 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια (α) d=13.5 nm, (β) d=19.5 nm, (γ) d=27.5 nm, (δ) d=84.5 nm.

Στην συνέχεια, για τις διάφορες τιμές της απόστασης d ανάμεσα στα κέντρα των νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ πυρήνα / SiO_2 φλοιού με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm προσδιορίστηκε η θερμοκρασία φραγμού από τις καμπύλες ZFC (Σχήμα 4.1) από το μέγιστο της μαγνήτισης της καμπύλης

ZFC. Οι τιμές της θερμοκρασίας φραγμού και οι αντίστοιχες αποστάσεις d ανάμεσα στα νανοσωματίδια παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2

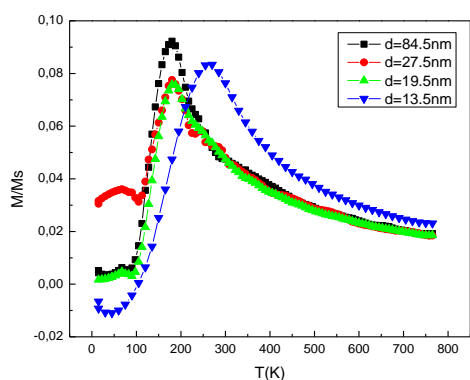
Θερμοκρασία φραγμού σαν συνάρτηση της ελάχιστης απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια για την συλλογή νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm

Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)
13.5	270.00
19.5	180.00
27.5	180.00
84.5	180.00

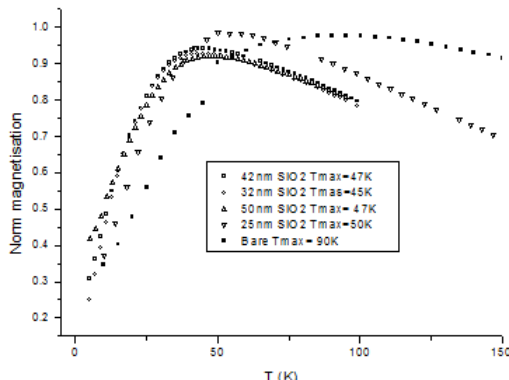
Παρατηρούμε ότι καθώς η απόσταση (d) ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται, η θερμοκρασία φραγμού (T_B) μειώνεται. Αυτό συμβαίνει εξ αιτίας των διπολικών αλληλεπιδράσεων. Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι αντιστρόφως ανάλογες του κύβου της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια, επομένως καθώς η απόσταση των νανοσωματιδίων αυξάνεται, οι διπολικές αλληλεπιδράσεις γίνονται ασθενέστερες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να αλληλεπιδρούν λιγότερο μεταξύ τους. Συνεπώς απαιτείται μικρότερο ποσό θερμικής ενέργειας ώστε να στραφεί η μαγνητική ροπή καθενός νανοσωματιδίου. Επομένως, καθώς αυξάνεται η απόσταση των νανοσωματιδίων, η συλλογή χρειάζεται λιγότερη θερμική ενέργεια για να μεταβεί στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση, οπότε η θερμοκρασία φραγμού μειώνεται.

Σχεδιάσαμε τις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 4.1 σε ένα κοινό διάγραμμα (Σχήμα 4.2(α)) για να τις συγκρίνουμε μεταξύ τους, αλλά και με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 4.2 (β)). Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων καθώς και τα

πειραματικά αποτελέσματα για την συλλογή νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm.



(α)



(β)

Σχήμα 4.2. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm, για διάφορες τιμές της ελάχιστης δυνατής απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια (α) αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte-Carlo, (β) πειραματικά αποτελέσματα [47].

Πίνακας 3

Σύγκριση προσομοιώσεων και πειραματικών αποτελεσμάτων για μια συλλογή νανοσωματιδίων διαμέτρου 10 nm

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ MONTE CARLO		ΠΕΙΡΑΜΑ	
Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)
13.5	270.00	25	50
19.5	180.00	32	45
27.5	180.00	42	47
84.5	180.00	50	47

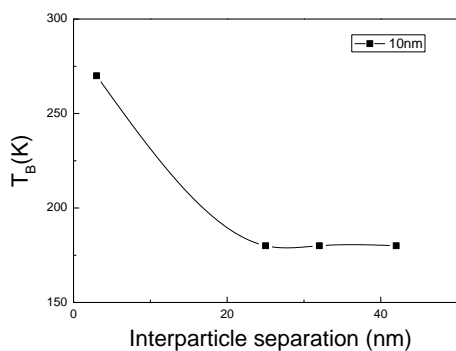
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων (Σχήμα 4.2(α)) με τα πειραματικά (Σχήμα 4.2(β)) παρατηρούμε καλή ποιοτική συμφωνία. Πράγματι,

καθώς η απόσταση d αυξάνεται, η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού μειώνεται. Για μεγάλες αποστάσεις ($d > 32$ nm) παρατηρούμε ότι η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού μειώνεται με πολύ αργό ρυθμό τόσο στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, όσο και στα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για μεγάλες αποστάσεις οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν γίνει τόσο ασθενείς, ώστε πρακτικά τα νανοσωματίδια σταματούν να «αντιλαμβάνονται» τα γειτονικά τους, οπότε χάνεται η «προτίμηση» προσανατολισμού της συλλογής σε έναν άξονα εύκολης μαγνήτισης. Συνεπώς, περαιτέρω αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων επιφέρει πολύ μικρή αλλαγή στην τιμή της θερμοκρασίας φραγμού.

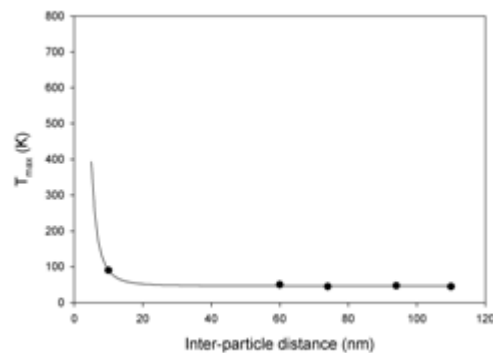
Επομένως, συμπεραίνουμε ότι καθώς η απόσταση d αυξάνεται, η θερμοκρασία φραγμού μειώνεται αρχικά με γρήγορο ρυθμό. Μόλις η απόσταση d ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή (~ 35 nm για νανοσωματίδια διαμέτρου 10 nm) τότε η θερμοκρασία φραγμού μειώνεται με αργό ρυθμό.

Στη συνέχεια, σχεδιάσαμε (Σχήμα 4.3(α)) τις τιμές της θερμοκρασίας φραγμού σαν συνάρτηση της απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια ώστε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο εξάρτησης της θερμοκρασίας φραγμού από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Στο Σχήμα 4.3(β) παραθέτουμε τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα από την ερευνητική ομάδα της καθηγ. Παραefthymiou [47] έτσι ώστε να γίνει σύγκριση.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων βρίσκονται σε καλή ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά και μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού είναι αντιστρόφως ανάλογη του κύβου της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια της συλλογής.



(α)



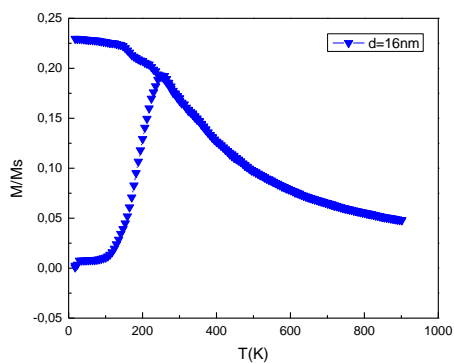
(β)

Σχήμα 4.3. Θερμοκρασίες φραγμού (T_B) σαν συνάρτηση της απόστασης (d) ανάμεσα στα νανοσωματίδια για μία συλλογή σφαιρικών νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm. (α) Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte-Carlo, (β) πειραματικά αποτελέσματα.

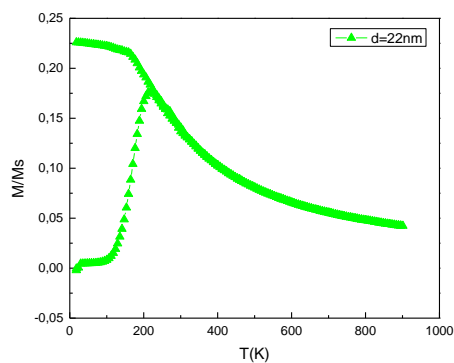
Στην συνέχεια, μελετήσαμε την μαγνητική συμπεριφορά μιας συλλογής νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 διαμέτρου μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm με σκοπό να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μας με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την συλλογή νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm. Από την σύγκριση αυτή προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζει το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων την τιμή της θερμοκρασίας φραγμού.

Αρχικά, σχεδιάσαμε (Σχήμα 4.4) τις καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για την συλλογή νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm για διάφορες τιμές της απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

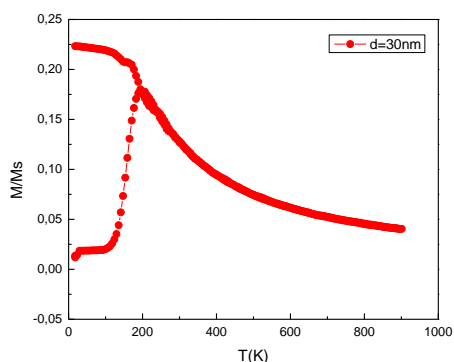
Η θερμοκρασία φραγμού υπολογίστηκε από τις καμπύλες μαγνήτισης (Σχήμα 4.4) για όλες τις τιμές της απόστασης d . Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω είναι η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η μαγνήτιση γίνεται μέγιστη για την καμπύλη ZFC. Οι τιμές της θερμοκρασίας φραγμού που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Στην συνέχεια σχεδιάσαμε όλες τις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 4.4 σε ένα κοινό διάγραμμα (Σχήμα 4.5) ώστε να τις συγκρίνουμε.



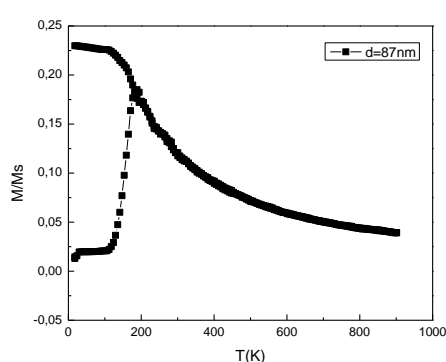
(α)



(β)



(γ)



(δ)

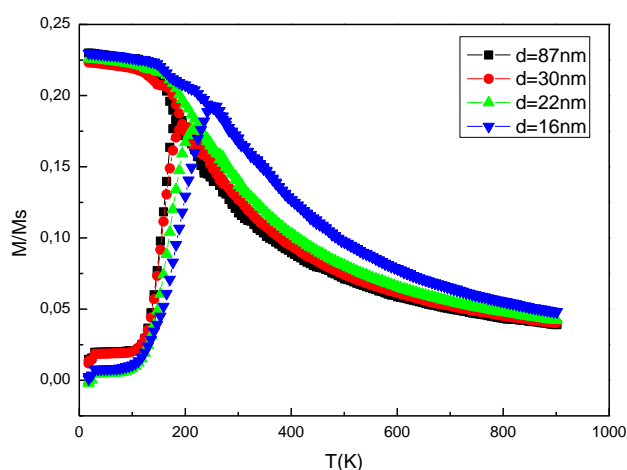
Σχήμα 4.4. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) με την χρήση προσομοιώσεων Monte-Carlo για σφαιρικά νανοσωματίδια γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm, για διάφορα πάχη φλοιού SiO_2 . (α) 1.75 nm, (β) 4.75 nm, (γ) 8.75 nm και (δ) 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια (α) $d=16$ nm, (β) $d=22$ nm, (γ) $d=30$ nm, (δ) $d=87$ nm.

Συμπεραίνουμε ότι και σε αυτή την περίπτωση, η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού μειώνεται καθώς η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνεται. Σύμφωνα με όσα έχουν συζητηθεί παραπάνω, η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι διπολικές αλληλεπιδράσεις γίνονται ασθενέστερες καθώς αυξάνεται η απόσταση των νανοσωματιδίων.

Πίνακας 4

Θερμοκρασία φραγμού ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων για την συλλογή νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm

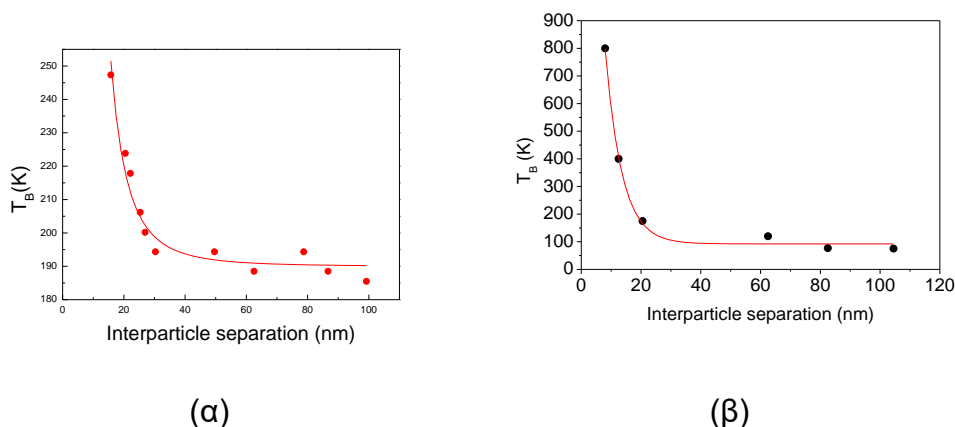
Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)
16	247.35
22	217.84
30	194.35
87	188.52



Σχήμα 4.5. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) με την χρήση προσομοιώσεων Monte-Carlo για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm, για διάφορες τιμές της ελάχιστης δυνατής απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Σχεδιάσαμε (Σχήμα 4.6(α)) τις τιμές της θερμοκρασίας φραγμού σαν συνάρτηση της απόστασης d ανάμεσα στα νανοσωματίδια με σκοπό να μελετήσουμε τον τρόπο εξάρτησης της θερμοκρασίας φραγμού από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια για την συλλογή νανοσωματιδίων με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm. Η ερευνητική ομάδα της καθηγ.

Paraefthymiou [47] πραγματοποίησε τα αντίστοιχα πειράματα (Σχήμα 4.6(β)). Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 5, έτσι ώστε να γίνει σύγκριση.



Σχήμα 4.6. Θερμοκρασίες φραγμού (T_B) σαν συνάρτηση της απόστασης (d) μεταξύ των νανοσωματιδίων για μία συλλογή σφαιρικών νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm. (α) Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte-Carlo, (β) πειραματικά αποτελέσματα [47].

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με τα πειραματικά αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι υπάρχει καλή ποιοτική συμφωνία μεταξύ τους. Παρατηρούμε επίσης ότι η θερμοκρασία φραγμού μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Συμπέρασμα στο οποίο είχαμε καταλήξει και από την μελέτη της συλλογής νανοσωματιδίων διαμέτρου 10 nm.

Τέλος, συγκρίναμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν παραπάνω για τις δυο συλλογές με διαφορετική διάμετρο του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων, ώστε να μελετήσουμε την εξάρτηση της θερμοκρασίας φραγμού από την διάμετρο του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων. Για τον σκοπό αυτό, εξετάζουμε την συμπεριφορά της θερμοκρασίας φραγμού για τις δύο συλλογές (12.5 nm και 10 nm) με δεδομένη απόσταση d κάθε φορά. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζουμε ότι η πραγματική απόσταση των νανοσωματιδίων είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις $d_A - 10 = d_B - 12.5$, όπου d_A , d_B η απόσταση των κέντρων των νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3 της πρώτης και της δεύτερης συλλογής αντίστοιχα.

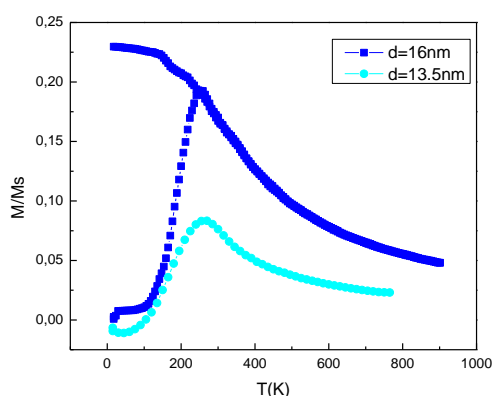
Πίνακας 5

Σύγκριση προσομοιώσεων και πειραματικών αποτελεσμάτων για μια συλλογή νανοσωματιδίων διαμέτρου μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm

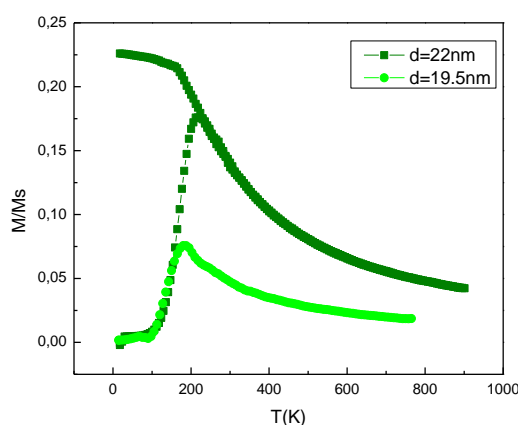
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ MONTE CARLO		ΠΕΙΡΑΜΑ	
Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)
15.75	247.35	8	800
20.49	223.85	12.5	400
22.14	217.84	20.5	175
25.34	206.18	62.5	120
26.93	200.18	82.5	77
30.31	194.35	104.5	75
49.61	194.35		
62.50	188.52		
78.75	194.35		
86.67	188.52		
99.21	185.52		

Από το Σχήμα 4.7 παρατηρούμε ότι για την συλλογή νανοσωματιδίων με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού είναι $T_B = 247.35$ K ενώ για την συλλογή με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm είναι $T_B = 270.00$ K. Οι δύο αυτές τιμές έχουν διαφορά περίπου 8%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια είναι πολύ μικρή, οπότε οι διπολικές δυνάμεις είναι σημαντικές και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην παρατηρείται σημαντική διαφορά στην τιμή της θερμοκρασίας φραγμού εξαιτίας της διαφορετικής διαμέτρου των νανοσωματιδίων. Παρατηρούμε επίσης ότι για μικρές αποστάσεις ανάμεσα

στα νανოსωματίδια, οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες για τα νανოსωματίδια εκείνα που έχουν την μικρότερη διάμετρο. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι η θερμοκρασία φραγμού που υπολογίστηκε για την συγκεκριμένη απόσταση είναι μεγαλύτερη όταν η διάμετρος είναι μικρότερη ($T_B(10 \text{ nm}) > T_B(12.5 \text{ nm})$).



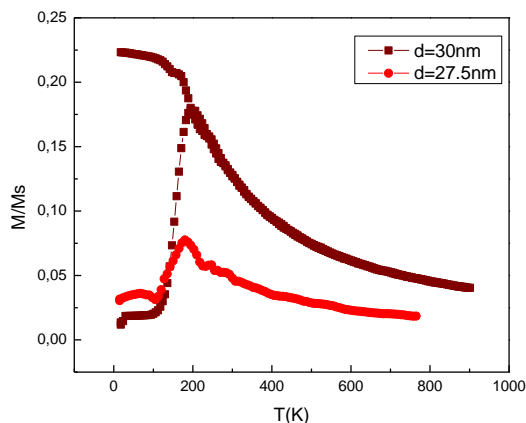
Σχήμα 4.7. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για σφαιρικά νανოსωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 1.75 nm.



Σχήμα 4.8. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για σφαιρικά νανοςωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 4.75 nm.

Αυξάνοντας το πάχος του φλοιού SiO_2 από 1.75 nm σε 4.75 nm και σχεδιάζοντας τις καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας

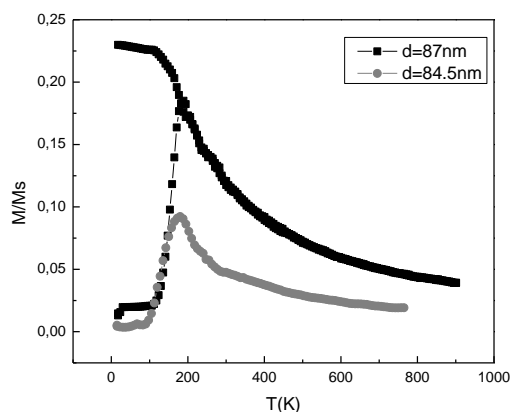
(ZFC/FC) για τις δύο συλλογές (Σχήμα 4.8) παρατηρούμε ότι για την συλλογή νανοσωματιδίων με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 12.5 nm η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού είναι $T_B=217.84$ K, ενώ για την συλλογή με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm είναι $T_B =180.00$ K. Στην περίπτωση αυτή, η διαφορά των δύο θερμοκρασιών είναι μεγάλη, της τάξης του 17%. Αυτή η μεγάλη διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν γίνει ασθενέστερες αφού η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξήθηκε, οπότε τα νανοσωματίδια αρχίζουν να επηρεάζονται από τις θερμικές διακυμάνσεις. Όμως τα νανοσωματίδια μικρότερης διαμέτρου είναι πιο ευαίσθητα στις θερμικές διακυμάνσεις, οπότε απαιτείται λιγότερη θερμική ενέργεια για την συλλογή νανοσωματιδίων με μικρότερο διάμετρο ώστε να μεταβεί στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση, από ότι για την συλλογή με νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία φραγμού να είναι μικρότερη για νανοσωματίδια μικρότερης διαμέτρου ($T_B(10 \text{ nm}) < T_B(12.5 \text{ nm})$).



Σχήμα 4.9. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 8.75 nm.

Αυξάνοντας το πάχος του φλοιού SiO_2 στα 8.75 nm και σχεδιάζοντας τις καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για τις δύο συλλογές (Σχήμα 4.9) παρατηρούμε ότι για την συλλογή νανοσωματιδίων με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 12.5 nm η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού

είναι $T_B = 194.35$ K ενώ για την συλλογή με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm είναι $T_B = 180.00$ K. Στην περίπτωση αυτή, η διαφορά των δύο θερμοκρασιών είναι μεγάλη, της τάξης του 8%, αλλά μικρότερη από την περίπτωση των 4.75 nm. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν γίνει ακόμα πιο ασθενείς και για τις δύο συλλογές, οπότε και οι δύο συλλογές γίνονται ευαίσθητες στις θερμικές διακυμάνσεις. Επομένως απαιτείται ακόμα λιγότερη θερμική ενέργεια (σε σχέση με την περίπτωση των 4.75 nm) για να μεταβούν οι δύο συλλογές στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση με αποτέλεσμα η θερμοκρασία φραγμού να μειώνεται και για τις δύο συλλογές και μάλιστα η τιμή της να είναι κοντά και για τις δύο συλλογές.



Σχήμα 4.10. Καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 37.25 nm.

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (ZFC/FC) για τις δύο συλλογές. Παρατηρούμε ότι για την συλλογή νανοσωματιδίων με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 12.5 nm η τιμή της θερμοκρασίας φραγμού είναι $T_B = 188.52$ K ενώ για την συλλογή με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm είναι $T_B = 180.00$ K. Η διαφορά των δύο θερμοκρασιών σε αυτή την περίπτωση είναι της τάξης του 5%. Στην περίπτωση αυτή, η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι τόσο μεγάλη, ώστε οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν εξασθενήσει σημαντικά. Επομένως,

απουσία διπολικών αλληλεπιδράσεων, απαιτείται λιγότερη θερμική ενέργεια ώστε η συλλογή νανοσωματιδίων μικρότερης διαμέτρου να μεταβεί στην υπερπαραμαγνητική κατάσταση, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία φραγμού να είναι μικρότερη για αυτά ($T_B(10 \text{ nm}) < T_B(12.5 \text{ nm})$).

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζουμε τις τιμές της θερμοκρασίας φραγμού για κάθε απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια και για τις δύο συλλογές διαφορετικών διαμέτρων μαγνητικών πυρήνων, έτσι ώστε να τις συγκρίνουμε. Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 6 βρίσκονται τα ποσοστά που φανερώνουν την επί τοις εκατό διαφορά των θερμοκρασιών φραγμού για τις δύο συλλογές σε δεδομένη απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Πίνακας 6

Σύνοψη αποτελεσμάτων. Θερμοκρασία φραγμού σαν συνάρτηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων

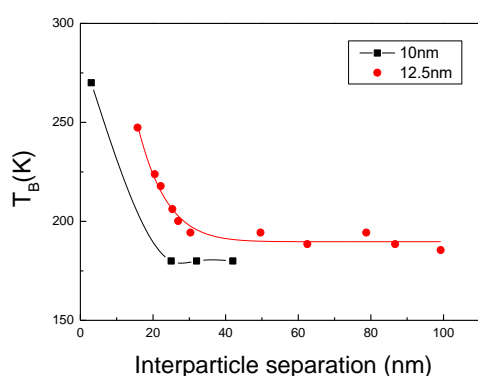
Πάχοςφλοιού (nm)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)	Θερμοκρασία φραγμού T_B (K)	Ποσοστό
1.75	13.5	10	270.00	8%*
	16	12.5	247.35	
4.75	19.5	10	180.00	17%
	22	12.5	217.84	
8.75	27.5	10	180.00	8%
	30	12.5	194.35	
37.25	84.5	10	180.00	5%
	87	12.5	188.52	

*Μεγαλύτερη η θερμοκρασία φραγμού για την συλλογή με μικρότερη διάμετρο.

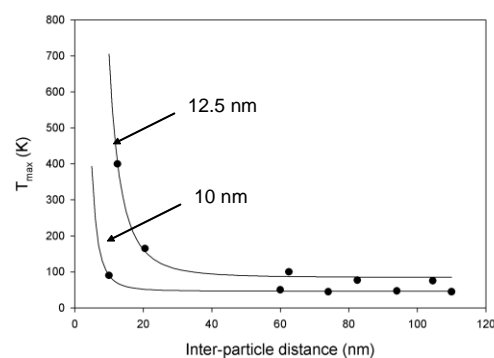
Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να εξάγουμε το παρακάτω συμπέρασμα. Όταν τα νανοσωματίδια μιας συλλογής βρίσκονται σχετικά κοντά, δηλαδή η απόσταση d ανάμεσά τους είναι μικρή, τότε η θερμοκρασία φραγμού είναι μεγαλύτερη για νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Καθώς όμως αυξάνεται η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια, το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζει την τιμή της θερμοκρασίας

φραγμού, επομένως η συλλογή με τα νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία φραγμού.

Τέλος, καταγράψαμε την θερμοκρασία φραγμού (T_B) για κάθε τιμή d της απόστασης των νανοσωματιδίων και για τις δύο συλλογές σε ένα κοινό διάγραμμα ώστε να τις συγκρίνουμε. Στο Σχήμα 4.11(α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Monte-Carlo, ενώ στο Σχήμα 4.11(β) παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.



(α)



(β)

Σχήμα 4.11. Θερμοκρασίες φραγμού μαγνήτισης (T_B) σαν συνάρτηση της απόστασης (d) μεταξύ των νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, για δύο συλλογές με νανοσωματίδια διαμέτρων 10 nm και 12.5 nm αντίστοιχα. (α) Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte-Carlo, (β) πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 4.11 οι συνεχείς γραμμές δίνουν την συμπεριφορά της συνάρτησης $1/d^3$, όπου d : η απόσταση των κέντρων των νανοσωματιδίων και όπως φαίνεται αυτή είναι και η συμπεριφορά των πειραματικών σημείων που υπολογίστηκαν με τις προσομοιώσεις Monte-Carlo.

Οι τυπικές αποκλίσεις από την καμπύλη $1/r^3$ είναι μικρές και στις δύο περιπτώσεις. Επομένως, η χρήση των προσομοιώσεων Monte-Carlo δίνει ακριβή και αξιόπιστα ποιοτικά αποτελέσματα.

Επιπλέον, με δεδομένο ότι από το Σχήμα 4.11 η θερμοκρασία φραγμού είναι αντιστρόφως ανάλογη της τρίτης δύναμης της απόστασης των σωματιδίων, τα μεγέθη αυτά σχετίζονται ως εξής:

$$T_{\max} \propto \frac{1}{d^3}$$

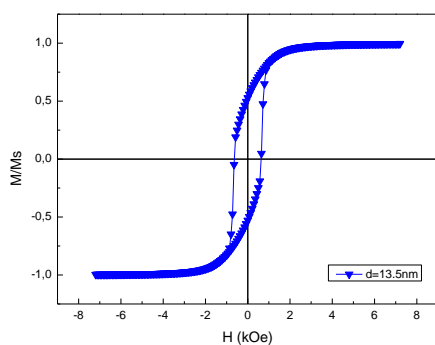
4.3 Βρόχοι υστέρησης

Μελέτη του μεγέθους του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης

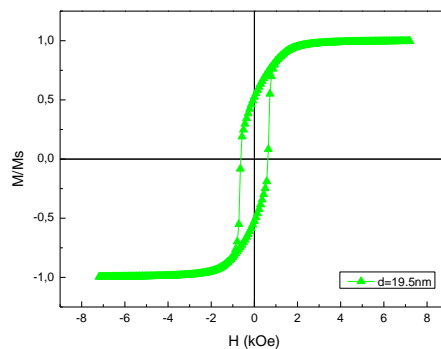
Πολύ σημαντική για τις τεχνολογικές εφαρμογές είναι η συμπεριφορά μιας συλλογής μαγνητικών νανοσωματιδίων στις μεταβολές ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν οι βρόχοι υστέρησης των συλλογών μαγνητικών νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικού πυρήνα 10 nm και 12.5 nm αντίστοιχα, σε σταθερή θερμοκρασία $T=5$ K. Τα νανοσωματίδια καλύφθηκαν με φλοιό SiO_2 διαφορετικού πάχους, όπως περιγράφηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Η μελέτη μας έγινε με την χρήση προσομοιώσεων Monte-Carlo με εφαρμογή του αλγόριθμου του Metropolis, ο οποίος μας επιτρέπει να μελετήσουμε την συμπεριφορά μιας συλλογής νανοσωματιδίων σε πεπερασμένη θερμοκρασία.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η εξάρτηση του μεγέθους του συνεκτικού πεδίου (H_c) και της παραμένουσας μαγνήτισης (M_R) από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια. Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τις δύο συλλογές με διαφορετικό μέγεθος μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων μελετήσαμε τον τρόπο που επηρεάζει το συνολικό μέγεθος των νανοσωματιδίων τις τιμές του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης.

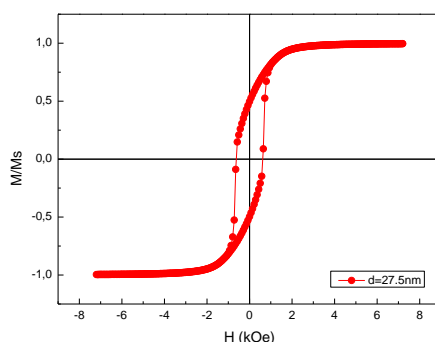
Οι βρόχοι υστέρησης για την συλλογή νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο 10 nm για διάφορες τιμές του πάχους του φλοιού SiO_2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τιμές του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης για τις διάφορες τιμές της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια, όπως προέκυψαν από την μελέτη των βρόχων υστέρησης του Σχήματος 4.12.



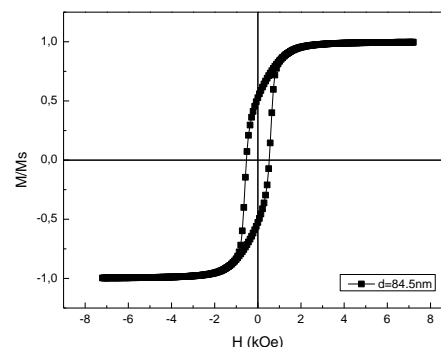
(α)



(β)



(γ)



(δ)

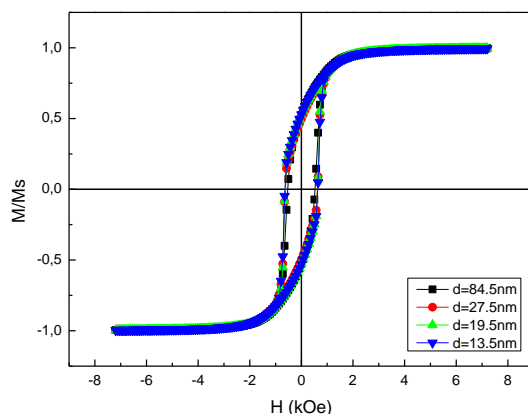
Σχήμα 4.12. Βρόχοι υστέρησης για νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm για διάφορες τιμές πάχους του φλοιού SiO_2 (α) 1.75 nm, (β) 4.75 nm, (γ) 8.75 nm και (δ) 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια (α) $d=13.5$ nm, (β) $d=19.5$ nm, (γ) $d=27.5$ nm, (δ) $d=84.5$ nm.

Πίνακας 7

Μέγεθος του συνεκτικού πεδίου και παραμένουσα μαγνήτιση σαν συνάρτηση της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm

Πάχος φλοιού (nm)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Συνεκτικό πεδίο H_c (kOe)	Παραμένουσα μαγνήτιση M_R (·ως προς M_s)
1.75	13.5	0.65	0.53
4.75	19.5	0.61	0.52
8.75	27.5	0.62	0.50
37.25	84.5	0.53	0.52

Στο Σχήμα 4.13 σχεδιάσαμε σε ένα κοινό διάγραμμα τους βρόχους υστέρησης για τις διάφορες τιμές της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ώστε να τους συγκρίνουμε (Σχήμα 4.13).

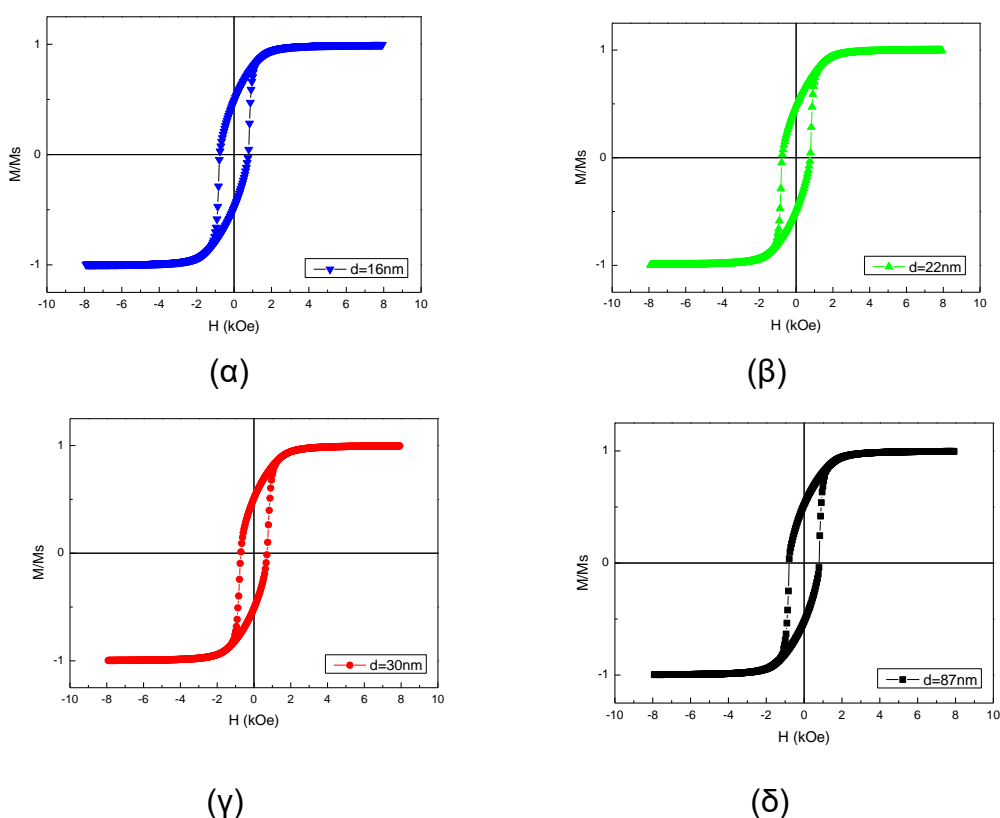


Σχήμα 4.13. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm, για διάφορες τιμές πάχους του φλοιού SiO_2 : 1.75 nm, 4.75 nm, 8.75 nm και 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Από τον Πίνακα 7 και το Σχήμα 4.13 παρατηρούμε ότι το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου μεταβάλλεται ελάχιστα καθώς η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνεται. Μόνο όταν η μεταξύ τους απόσταση αυξηθεί πολύ το συνεκτικό πεδίο μειώνεται. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου επηρεάζεται λίγο από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια και κατά συνέπεια η επίδραση από διπολικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα τους είναι περίπου ίδια. Για τις μικρές αποστάσεις τα νανοσωματίδια σχηματίζουν με την επίδραση των διπολικών αλληλεπιδράσεων δομές σαν αλυσίδες με αποτέλεσμα να έχουν μια επιπλέον ανισοτροπία που οδηγεί στην αύξηση του συνεκτικού πεδίου [49]. Από τις τιμές του Πίνακα 7 παρατηρούμε ότι όταν η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια είναι πολύ μεγάλη ($d=84.5$ nm), τότε το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι όσο πιο μακριά βρίσκεται το ένα νανοσωματίδιο από το άλλο, τόσο λιγότερο αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, επομένως απαιτείται μικρότερο μέγεθος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ώστε να μηδενιστεί η μαγνήτιση της συλλογής.

Επίσης, παρατηρούμε ότι η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις γύρω από την τιμή $0.52 \cdot M_s$, καθώς η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται. Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι το 50% περίπου της μαγνήτισης κορεσμού και παραμένει σχεδόν αμετάβλητη καθώς η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η παραμένουσα μαγνήτιση είναι ανεξάρτητη από την απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια και μεταβάλλεται μόνο για μεγάλες αποστάσεις.

Στο Σχήμα 4.14 σχεδιάσαμε τους βρόχους υστέρησης για την συλλογή νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm για διάφορες τιμές του πάχους του φλοιού SiO_2 . Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης για τις διάφορες τιμές της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια, όπως προέκυψαν από την μελέτη των βρόχων υστέρησης του Σχήματος 4.14.



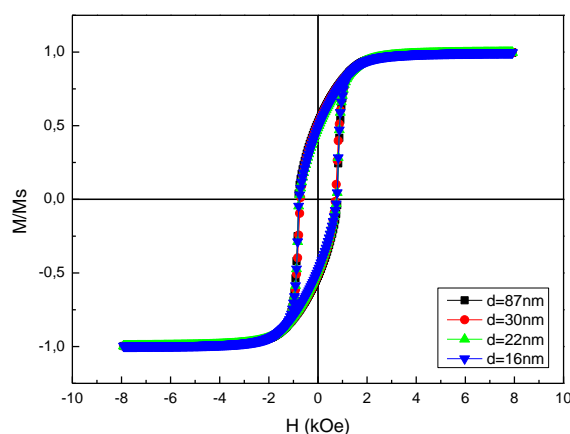
Σχήμα 4.14. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm για διάφορες τιμές πάχους του φλοιού SiO_2 (α) 1.75 nm, (β) 4.75 nm, (γ) 8.75 nm και (δ) 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια (α) $d=16$ nm, (β) $d=22$ nm, (γ) $d=30$ nm, (δ) $d=87$ nm.

Πίνακας 8

Μέγεθος του συνεκτικού πεδίου και παραμένουσα μαγνήτιση ως συνάρτηση της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm

Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Συνεκτικό πεδίο H_c (kOe)	Παραμένουσα μαγνήτιση M_R ($\cdot M_S$)
16	0.76	0.48
22	0.76	0.48
30	0.72	0.51
87	0.79	0.52

Σε ένα κοινό διάγραμμα (Σχήμα 4.15) σχεδιάσαμε τους βρόχους υστέρησης για τις διάφορες τιμές της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm ώστε να τους συγκρίνουμε.



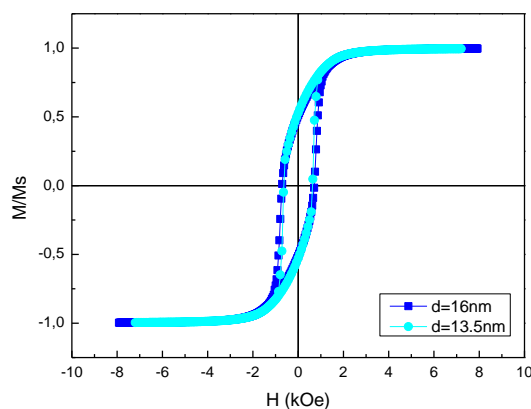
Σχήμα 4.15. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm, για διάφορες τιμές πάχους του φλοιού SiO_2 : 1.75 nm, 4.75 nm, 8.75 nm και 37.25 nm. Όπου d η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Από τον Πίνακα 8 και το Σχήμα 4.15 παρατηρούμε ότι καθώς η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται, το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου

παρουσιάζει μικρή μεταβολή. Αυτό συμβαίνει επειδή λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο τυχαία και οι μαγνητικές τους ροπές αλληλοαναιρούνται. Έτσι, καθώς τα νανοσωματίδια προσανατολίζονται τυχαία και ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, «χάνεται» η προτίμηση μαγνήτισης του δείγματος ως προς έναν εύκολο άξονα μαγνήτισης, με αποτέλεσμα να απαιτείται συνεκτικό πεδίο μικρότερου μεγέθους ώστε να μηδενιστεί η μαγνήτιση του δείγματος. Όταν μεγαλώσει πολύ η μεταξύ τους απόσταση τότε έχουν την συμπεριφορά των μη αλληλεπιδρώντων νανοσωματιδίων.

Η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης αυξάνεται με αργό ρυθμό καθώς η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυξάνεται μέχρι που φτάνει στην τιμή της συλλογής μη αλληλεπιδρώντων νανοσωματιδίων [3].

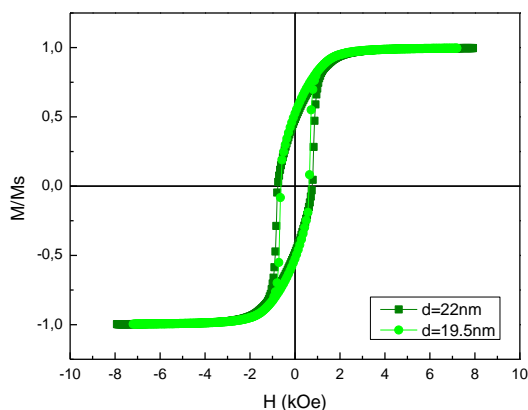
Για την μελέτη του τρόπου με τον οποίο εξαρτάται το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου και η παραμένουσα μαγνήτιση από το μέγεθος των νανοσωματιδίων έγινε η σύγκριση των βρόχων υστέρησης για τις δύο συλλογές νανοσωματιδίων διαφορετικής διαμέτρου.



Σχήμα 4.16. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 1.75 nm.

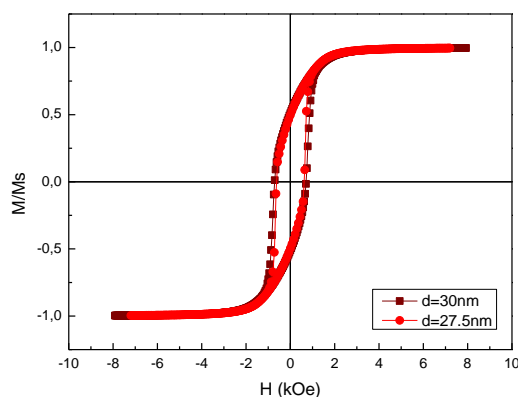
Από το Σχήμα 4.16 παρατηρούμε ότι για δεδομένη απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια, οι τιμές του μεγέθους του συνεκτικού πεδίου (H_c) για τις δύο συλλογές διαφέρουν λίγο μεταξύ τους. Η διαφορά είναι της τάξης του 14%. Μεγαλύτερη είναι η τιμή του H_c για την συλλογή με διαμέτρους

μαγνητικών πυρήνων 12.5 nm. Οι τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης (M_R) για τις δύο συλλογές διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους, η διαφορά τους είναι της τάξης του 9%. Μεγαλύτερη παραμένουσα μαγνήτιση εμφανίζει η συλλογή με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 10 nm.



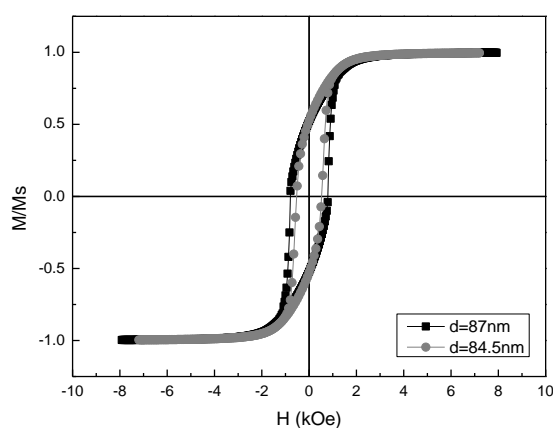
Σχήμα 4.17. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 4.75 nm.

Μελετώντας τους βρόχους υστέρησης για μεγαλύτερη απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια (Σχήμα 4.17) παρατηρούμε ότι και σε αυτήν την περίπτωση το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου (H_c) είναι μεγαλύτερο για την συλλογή με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm. Η διαφορά των τιμών του H_c είναι της τάξης του 20%. Σχετικά με την παραμένουσα μαγνήτιση οι τιμές παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες και οι διαφορά τους είναι της τάξης του 8%.



Σχήμα 4.18. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 8.75 nm.

Αυξάνοντας περαιτέρω την απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια (Σχήμα 4.18) παρατηρούμε ότι και σε αυτήν την περίπτωση το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου (H_c) είναι μεγαλύτερο για την συλλογή με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm λόγω του μεγαλύτερου όγκου του. Η διαφορά των δύο τιμών είναι 14%. Η τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης είναι πολύ κοντά για τις δύο συλλογές (διαφέρουν κατά 2%), έχει την τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης συλλογής μη αλληλεπιδρώντων νανοσωματιδίων [3].



Σχήμα 4.19. Βρόχοι υστέρησης για σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ με διαμέτρους μαγνητικών πυρήνων 10 nm (—●—) στην πρώτη συλλογή και 12.5 nm (—■—) στην δεύτερη, όταν το πάχος του φλοιού SiO_2 είναι 37.25 nm.

Μελετώντας τους βρόχους υστέρησης για αρκετά μεγάλη απόσταση d ανάμεσα στα νανοσωματίδια (Σχήμα 4.19) παρατηρούμε ότι και σε αυτήν την περίπτωση το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου (H_c) είναι μεγαλύτερο για την συλλογή με διάμετρο μαγνητικού πυρήνα 12.5 nm. Η διαφορά των τιμών του H_c είναι της τάξης του 33%. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για την συλλογή νανοσωματιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου απαιτείται υψηλότερο μαγνητικό πεδίο ώστε να μηδενιστεί η μαγνήτιση.

Τέλος, η παραμένουσα μαγνήτιση είναι ίδια και για τις δύο συλλογές. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για μεγάλες αποστάσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια, αυτά είναι πλέον μη αλληλεπιδρώντα, οπότε το μέγεθος των νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει την τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης.

Στους Πίνακες 9 και 10 συνοψίζονται όλα τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου και για την παραμένουσα μαγνήτιση αντίστοιχα.

Πίνακας 9

Σύνοψη αποτελεσμάτων. Μέγεθος του συνεκτικού πεδίου σαν συνάρτηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων

Πάχος φλοιού (nm)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)	Συνεκτικό πεδίο H _c (kOe)
1.75	13.5	10	0.65
	16	12.5	0.76
4.75	19.5	10	0.61
	22	12.5	0.76
8.75	27.5	10	0.62
	30	12.5	0.72
37.25	84.5	10	0.53
	87	12.5	0.79

Πίνακας 10

Σύνοψη αποτελεσμάτων. Παραμένουσα μαγνήτιση σαν συνάρτηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων

Πάχος φλοιού (nm)	Απόσταση κέντρων νανοσωματιδίων d (nm)	Διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)	Παραμένουσα μαγνήτιση M _R (·Ms)
1.75	13.5	10	0.53
	16	12.5	0.48
4.75	19.5	10	0.52
	22	12.5	0.48
8.75	27.5	10	0.50
	30	12.5	0.51
37.25	84.5	10	0.52
	87	12.5	0.52

Συμπεραίνουμε επομένως ότι το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου είναι μεγαλύτερο για νανοσωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος μαγνητικού πυρήνα, ενώ η μείωση της διαμέτρου του μαγνητικού πυρήνα των νανοσωματιδίων μιας συλλογής, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της παραμένουσας μαγνήτισης της συλλογής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήσαμε συλλογές νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ που κάθε ένα από αυτά καλύπτεται από το μη μαγνητικό υλικό SiO_2 , έτσι ώστε έχουν μορφολογία μαγνητικού πυρήνα / μη μαγνητικού φλοιού και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με διπολικές αλληλεπιδράσεις.

Χρησιμοποιήσαμε για την μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων την μέθοδο Monte-Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis. Ειδικότερα μελετήσαμε την επίδραση του μεγέθους του μαγνητικού υλικού στο νανοσωματίδιο και του μεγέθους του μη μαγνητικού φλοιού στην μαγνητική συμπεριφορά της συλλογής των νανοσωματιδίων.

Οι υπολογισμοί μας έδειξαν ότι το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τιμή της θερμοκρασίας φραγμού. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ των νανოსύνθετων, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία φραγμού της συλλογής. Επομένως, νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου μαγνητικού πυρήνα χρειάζονται περισσότερη θερμική ενέργεια ώστε η συλλογή να μεταβεί από την σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική φάση. Επίσης, σύμφωνα με την μελέτη που πραγματοποιήσαμε, προέκυψε ότι το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου είναι μεγαλύτερο για νανοσωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους μαγνητικού πυρήνα, ενώ αντίθετα η παραμένουσα μαγνήτιση αυξάνεται καθώς το μέγεθος του μαγνητικού πυρήνα μειώνεται.

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν επίσης χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του πάχους του μη μαγνητικού φλοιού SiO_2 των νανοσωματιδίων στις μαγνητικές ιδιότητες μιας συλλογής. Η μελέτη μας έδειξε ότι καθώς αυξάνεται η απόσταση ανάμεσα στα νανοσωματίδια, η θερμοκρασία φραγμού μειώνεται. Αντιθέτως, το μέγεθος του συνεκτικού πεδίου μεταβάλλεται ελάχιστα, ενώ η παραμένουσα μαγνήτιση της συλλογής δεν εξαρτάται με κάποιον τρόπο από το πάχος του μη μαγνητικού φλοιού που περιβάλλει τα νανοσωματίδια και μεταβάλλεται μόνο σε μεγάλες αποστάσεις.

Υπεύθυνες για τα παραπάνω φαινόμενα είναι οι διπολικές αλληλεπιδράσεις, διότι είναι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας και η ισχύ

τους είναι αντιστρόφως ανάλογη του κύβου της απόστασης ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

Οι σύγχρονες ανάγκες στις εφαρμογές των νανοσωματιδίων απαιτούν μείωση του μεγέθους τους. Σύμφωνα όμως με την μελέτη μας, κάτι τέτοιο θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας φραγμού, γεγονός που θα μειώσει την μαγνητική σταθερότητα της συλλογής. Προτείνεται λοιπόν να χρησιμοποιηθεί μαγνητικό υλικό με μεγαλύτερη ανισοτροπία έτσι ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία φραγμού της συλλογής. Η μελέτη της επίδρασης των διάφορων ειδών της ανισοτροπίας στην μαγνητική συμπεριφορά μιας συλλογής νανοσωματιδίων θα αποτελέσει αντικείμενο μελέτης μιας νέας εργασίας.

Τέλος, με την παρούσα μελέτη μας αναδεικνύεται η ικανότητα του αλγόριθμου του Metropolis Monte-Carlo να προβλέπει ποιοτικά την εξέλιξη της μαγνητικής συμπεριφοράς συστημάτων, όπως των συλλογών από νανοσωματίδια με μορφολογία πυρήνα/φλοιού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Coey J.M.D., Magnetism and Magnetic Materials, (Cambridge University, 2010).
- [2]. Mattis D.C., The theory of Magnetism made simple, An Introduction to Physical Concepts and to Some Mathematical Methods, (World Scientific Publishing, Singapore, 2006).
- [3]. Cullity B.D. and Graham C.D., Introduction to Magnetic Materials (2nd edition) (IEEE Press & Wiley, New Jersey, 2009).
- [4]. Aharoni A., Introduction to the Theory of Ferromagnetism, edited by Oxford (Oxford Press, 1996).
- [5]. Χριστοφόρου Ε., Μαγνητικά και Υπεραγώγιμα Υλικά, Ε.Μ.Π., (Αθήνα 2007).
- [6]. Kittel C., Introduction to Solid State Physics (8th edition) (IEEE Press & Wiley, New Jersey, 2004).
- [7]. Landau L.D. and Lifshitz E.M., On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies, Phys. Z. Sowjetunion **8** 153 (1935).
- [8]. Tumanski S., Handbook of Magnetic Measurements edited by Jones B. and Huang H. (CRC Press, 2011).
- [9]. Braunschweig University of Technology, Institute of Electrical Measurement and Fundamental Electrical Engineering Germany, http://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/maghemite_e.html
- [10]. Skomski R., Nanomagnetism, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, R841 (2003).
- [11]. Bader S.D., Colloquium: Opportunities in nanomagnetism, Rev. Mod. Phys. **78**, 1 (2006).
- [12]. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K. and Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, J. Phys. D.: Appl. Phys. **36**, R167 (2003).
- [13]. Zeng Q., Baker I., Loudis J.A., Liao Y., Hoopes P.J. and Weaver J.B., Fe/Fe oxide nanocomposite particles with large specific absorption rate for hyperthermia, Appl. Phys. Lett. **90**, 233112 (2007).
- [14]. Prinz G.A., Magnetoelectronics, Science **282**, 1660 (1998).
- [15]. Kim G.H. and Kim T.S., Electronic transport in single-molecule magnets on metallic surfaces. Phys. Rev. Lett. **92**, 137203 (2004).
- [16]. Thiaville A. and Miltat J.,: Small is beautiful, Science **284**, 1939 (1999).
- [17]. Wernsdorfer W., Aliaga-Alcalde N., Hendrickson D., and Christou G., Exchange-bias quantum tunneling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets, Nature (London) **416**, 406 (2002).
- [18]. Thomas L. Lioni F. Ballou R., Gatteschi D., Sessoli R., Barbara B., Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, Nature **383**, 145±147 (1996).

- [19]. Friedman J.R., Sarachik M.P., Tejada J. & Ziolo R., Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830±3833 (1996).
- [20]. Sangregorio C., Ohm T., Paulsen C., Sessoli R. & Gatteschi D., Quantum tunneling of the magnetization in an iron cluster nanomagnet. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645±4648 (1997).
- [21]. Wernsdorfer W., Sessoli R., Caneschi A., Gatteschi D. & Cornia A., Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe₈ molecular nanomagnets. *Europhys. Lett.* **50**, 552±558 (2000).
- [22]. Leuenberger M.N. and Loss D., Quantum computing in molecular magnets, *Nature (London)* **410**, 789 (2001).
- [23]. Binns C., Prieto P., Baker S. Howes P., Dondi R., Burley G., Lari L., Kroger R., Pratt A., Aktas S., *Journal of nanoparticle research*, **14**, 1136, (2012).
- [24]. Harris V.G., Chen Y., Yang A., Yoon S., Chen Z., Geiler A.L., Gao J., Chinnasamy C.N., Lewis L.H., Vittoria C., Carpenter E.E., Carroll K.J., Goswami R., Willard M.A., Kurihara L., Gjoka M. and Kalogirou O., High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 165003 (7pp), (2007).
- [25]. Rostamnejadi A., Venkatesan M., Alaria J., Boese M., Kameli P., Salamati H. and Coey J.M.D., Conventional and inverse magnetocaloric effects in La_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃, *J. Appl. Phys.* **110**, 043905 (7pp), (2011).
- [26]. Lau J.W. and Shaw J.M., Magnetic nanostructures for advanced technologies: fabrication, metrology and challenges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 303001 (43pp), (2011).
- [27]. Arbab S. and Frank J.A., Cellular MRI and its role in stem cell therapy, *Regen. Med.* **3**, 199, (2008).
- [28]. Tomitaka A., Koshi T., Hatsugai S., Yamada T., Takemura Y., Magnetic characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for biomedical application, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 1398-1403, (2011).
- [29]. Levy M., Gazeau F., Bacri J., Wilhelm C. and Devaud M., Nanomagnetism reveals the intracellular clustering of iron oxide nanoparticles in the organism, *Phys. Rev. B* **84**, 075480, (2011).
- [30]. Blums E., Ozols R. and Rosensweig R.E., Introduction to the magnetic fluids bibliography, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **85**, 303-304, (1990).
- [31]. Bedanta S. and Kleemann W., Supermagnetism, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 013001 (28pp), (2009).
- [32]. Schlesinger T.E., Cammarata R.C., Gavrin A., Xiao J.Q., Chien C.L., Ferber M.K. and Hayzelden C., Enhanced mechanical and magnetic properties of granular metal thin films, *J. Appl. Phys.* **70**, 3275 (1991).

- [33]. Μαργάρης Γ., Διδακτορική Διατριβή: Υπολογιστική προσομοίωση Νανοδομικών Μαγνητικών Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών Πολυτεχνική Σχολή, (Πάτρα 2013).
- [34]. Brown W.F., Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [35]. Iglesias O., Time-Dependent Phenomena in Nanoparticle Assemblies, edited by Trohidou K.N., (Pan Stanford Publishing Singapore 2014).
- [36]. Street R. and Wooley J.C., A study of Magnetic Viscosity, *Proc. Phys. Soc. London Sect.* **A62**, 562 (1949).
- [37]. Eisenmenger J. and Schuller I.K., Magnetic nanostructures-Overcoming thermal fluctuations, *Nature materials* **2**, 437 (2003).
- [38]. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D. and Nogues J., Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, *Nature* **423**, 850 (2003).
- [39]. Stoner E.C. and Wohlfarth E.P., A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A-240**, 599 (1948).
- [40]. Boardman R.P., Computer simulation studies of magnetic nanostructures, University of Southampton (2005).
- [41]. Aquino M. d', Doctorate thesis in electrical engineering: Nonlinear magnetization dynamics in thin-films and nanoparticles, Università Degli Studi di Napoli (2004).
- [42]. Βασιλακάκη Μ., Μεταπτυχιακή Εργασία: Αριθμητική μελέτη του φαινομένου παίδευσης σε νανοσωματίδια με μορφολογία πυρήνα / φλοιού, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Ε.Μ.Π., (Αθήνα 2007).
- [43]. Frankel D., Smit B., Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications, Academic Press, Oxford (1996).
- [44]. Kretschmer R. and Binder K., Ordering and phase transitions in ising systems with competing short range and dipolar interactions, *Z. Physik B* **34**, 375 (1979).
- [45]. Newman M.E.J. & Bakerna G.T., Monte Carlo Methods in Statistical Physics, edited by Oxford (Oxford University Press, New York, 1999).
- [46]. Binder K., Heermann D.W. eds: Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction, Springer-Verlag, (1988).
- [47]. Papaefthymiou G., Devlin E., Simopoulos A., Yi D.K., Riduan S.N., Lee S.S. and Ying J.Y., Interparticle interactions in magnetic core/shell nanoarchitectures, *Physical Review B* **80**, 024406 (2009).
- [48]. Schrefl T., Hrkac G., Bance S., Suess D., Ertl O., Fidler J., Numerical Methods in Micromagnetics (Finite Element Method), edited by Kronmuller H. & Parkin S., (IEEE Press & Wiley, 2007).
- [49]. Vasilakaki M., Margaris G. and Trohidou K., Monte Carlo simulations on the magnetic behaviour of nanoparticle assemblies: Interparticle interaction effects, *Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering*, edited by Chiolerio A. and Allia P., 105-131, (2012).