



**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 της μαγνητικής
συμπεριφοράς νανοσωματιδίων με μορφολογία
πυρήνα/επιφάνειας**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Γιαννακόπουλου Γεωργίου

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

Αθήνα, Οκτώβριος, 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω πολλές ευχαριστίες στην Δρ. Καλλιόπη Τροχίδου (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος) η οποία μου εμπιστεύτηκε το παρόν θέμα. Η καθοδήγηση και η υποστήριξη που μου προσέφερε ήταν καθοριστικές σε όλη την διάρκεια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής. Επίσης ευχαριστώ θερμά την Δρ. Μαριάννα Βασιλακάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε σε επιμέρους θέματα της εργασίας, καθώς και τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τους καθηγητές Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη και Κωνσταντίνο Αναγνωστόπουλο για την συνεισφορά τους στην διόρθωση της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία μαγνητικών φαινομένων σε σύγκριση με τα συμπαγή υλικά. Η πηγή αυτών των ιδιαίτερων μαγνητικών φαινομένων είναι η μείωση των διαστάσεων: όταν το μέγεθος του υλικού είναι της τάξης των nm η επίδραση των επιφανειακών ατόμων γίνεται σημαντική πράγμα που οφείλεται κυρίως στις ατέλειες που προκύπτουν λόγω της μείωσης της κρυσταλλικής συμμετρίας.

Στην παρούσα εργασία αναπτύξαμε ένα τρισδιάστατο μοντέλο σφαιρικού σιδηρομαγνητικού νανοσωματιδίου ακτίνας R πλεγματικών σταθερών, σε ατομική κλίμακα. Τα spin (μαγνητικές ροπές) του νανοσωματιδίου τοποθετήθηκαν σε πλεγματικές θέσεις ενός απλού κυβικού πλέγματος και μπορούν να στρέφονται στον τρισδιάστατο χώρο αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής τύπου Heisenberg. Εισάγουμε την μέθοδο προσομοίωσης Monte Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis για την μελέτη των μαγνητικών φαινομένων σε νανοσωματίδια με μορφολογία πυρήνα επιφάνειας. Ειδικότερα μελετάμε τον ρόλο της επιφάνειας στη μαγνητική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων. Για να προσομοιώσουμε την επίδραση της επιφάνειας θεωρούμε ότι το νανοσωματίδιο αποτελείται από έναν πυρήνα με ανισοτροπία K_c και μία επιφάνεια με ανισοτροπία επιφάνειας K_s μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν του πυρήνα. Θεωρήσαμε τρεις περιπτώσεις επιφανειακής ανισοτροπίας: μονοαξονική κατά τον z άξονα, ακτινική και τυχαία. Για κάθε περίπτωση επιφανειακής ανισοτροπίας μελετήσαμε: (α) την εξάρτηση της μαγνήτισης από το πεδίο ψύξης και τη θερμοκρασία, (β) τους βρόχους μαγνητικής υστέρησης για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας (γ) την μεταβολή του συνεκτικού πεδίου με τη θερμοκρασία και (δ) την εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από το πεδίο ψύξης. Τέλος υπολογίσαμε τις καμπύλες μαγνήτισης ZFC/FC από τις οποίες προκύπτει η θερμοκρασία φραγμού και τις

συνθήκες που την επηρεάζουν. Σε όλες τις περιπτώσεις συμπεριλάβαμε στην μελέτη μας υπολογισμό νανοσωματιδίων με ομοιόμορφη ανισοτροπία στον πυρήνα και την επιφάνεια, για σύγκριση.

SUMMARY

The magnetic nanoparticles present a wide variety of magnetic phenomena compared with the bulk materials. The source of these special magnetic phenomena is the reduction of the size: if the size of the material is of the order of nm the influence of surface atoms becomes important, fact that is mainly due to the reduction of the crystal symmetry.

In this work we have developed a three-dimensional model of a spherical ferromagnetic nanoparticle radius R lattice constants, in an atomic scale. The spins (magnetic moments) of the nanoparticle are placed at the lattice points of a simple cubic lattice and they can be rotated in the three dimensional space interacting with Heisenberg exchange nearest neighbor interparticle interactions. We introduce the Monte Carlo simulation method and the Metropolis algorithm to study the surface effects of magnetic nanoparticles with core/ surface morphology. We study the role of the surface on the magnetic behavior of nanoparticles. To simulate the effect of the surface we consider nanoparticles with a core of size R_c lattice spacings and anisotropy K_c and a surface with thickness one lattice spacing and surface anisotropy K_s one order of magnitude greater than that of the core. We considered three cases of surface anisotropy: uniaxial along the z axis, radial and random. For each case of surface anisotropy we have studied: (a) the dependence of the magnetization of the cooling field and the temperature, (b) the magnetic hysteresis loops for various values of temperature (c) the temperature dependence of the coercive field and (d) the dependence of the coercivity field of the cooling field. Finally we have calculated the ZFC / FC magnetization curves which give the blocking temperature T_B and the factors that influence their behavior. In all cases of our study we include calculation of nanoparticles with uniform anisotropy in the core and the surface, for comparison.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΡΟΠΗ.....	10
1.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	12
1.3 Η ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ.....	14
1.4 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ CURIE.....	18
1.5 ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ HEISENBERG.....	21
1.6 ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ.....	27
1.7 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΒΡΟΧΟΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.....	31
1.8 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ.....	37
1.9 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	49
2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ MONTE CARLO.....	49
2.2 Ο ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ METROPOLIS.....	56
2.3 Ο ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ METROPOLIS ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ HEISENBERG....	60
2.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΨΥΞΗΣ.....	63
2.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ZFC/FC.....	64
2.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ.....	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΤΟ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	70
4.1 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ.....	70
4.2 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ.....	72
4.3 ΒΡΟΧΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.....	76
4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΨΥΞΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ.....	81
4.5 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ.....	84
4.6 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ZFC/FC.....	86
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών συγκεντρώνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο των επιστημόνων, φυσικών και χημικών, όσο και των μηχανικών. Αυτό οφείλεται για μεν τους πρώτους στις πληροφορίες που μπορεί να αντλήσει κανείς για τη σύσταση της ύλης αλλά και για τις αλληλεπιδράσεις που υφίστανται εντός αυτής, για δε τους μηχανικούς στο ευρύτατο φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών που έχουν τα μαγνητικά υλικά ξεκινώντας από τους πυρήνες μετασηματιστών, ηλεκτρομαγνητών ή κινητήρων, και φθάνοντας στις μαγνητικές ταινίες για αναπαραγωγή μουσικών συνθέσεων ή στους σκληρούς δίσκους των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Τα μαγνητικά στερεά αποτελούνται γενικά από ηλεκτρόνια που αλληλεπιδρούν. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι συχνά πολύπλοκες και δεν είναι πάντα εύκολο να δημιουργηθούν ρεαλιστικά μικροσκοπικά μοντέλα. Υπάρχουν όμως πολλές καταστάσεις που τα μικροσκοπικά μοντέλα επιβεβαιώνονται με μεγάλη ακρίβεια. Η διαδικασία που ακολουθείται σε αυτήν την περίπτωση είναι ο καθορισμός της βασικής κατάστασης και των χαμηλότερων ενεργειακών επιπέδων κάθε μαγνητικού συστήματος. Στην στατιστική φυσική, αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υλικών.

Η θεωρία για την πηγή των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων είναι μια από τις λιγότερο ανεπτυγμένες θεμελιώδεις περιοχές της φυσικής στερεάς κατάστασης. Το πρόβλημα γίνεται πιο εύκολο στα μαγνητικά στερεά όπου τα μαγνητικά ιόντα είναι μακριά το ένα από το άλλο, αν και ακόμα και ένα τέτοιο σύστημα είναι ήδη αρκετά πολύπλοκο. Αν και η πιο προφανής εξήγηση είναι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών ροπών να προκαλούνται από τα μαγνητικά πεδία που παράγουν, είτε άμεσα μέσω μαγνητικών διπολικών αλληλεπιδράσεων είτε λιγότερο

άμεσα μέσω της σύζευξης σπιν-τροχιάς, δεν είναι αυτές οι κύριες αιτίες. Με διαφορά η κύρια πηγή μαγνητικών αλληλεπιδράσεων είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ή αλληλεπίδραση Coulomb. Όντως πολλές θεωρίες μαγνητισμού αγνοούν, σαν πρώτη προσέγγιση αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και σπιν-τροχιάς.

Οι μικροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες των υλικών είναι συνέπεια των μαγνητικών ροπών των ηλεκτρονίων. Κάθε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου έχει μαγνητικές ροπές που πηγάζουν από την τροχιακή κίνηση και το σπιν. Σε πραγματικά συστήματα οι δύο αυτές πηγές μαγνητικών ροπών είναι συζευγμένες. Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα, οδηγεί στην *σύζευξη* σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling).

1.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΡΟΠΗ

Η τροχιακή κίνηση ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα μπορεί να συσχετιστεί με ένα ρεύμα σε ένα συρμάτινο βρόχο μηδενικής αντίστασης. Η **μαγνητική ροπή** λόγω της κίνησης ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα τότε μπορεί να υπολογιστεί από μια σχέση της μορφής

$$\begin{aligned} \mu &= (\text{εμβαδόν βρόχου}) (\text{ένταση ρεύματος}) \\ &= (\pi r^2)(e v r / 2\pi r) = e v r / 2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

Όπου θεωρήσαμε κυκλικό βρόχο ακτίνας r και ταχύτητα του ηλεκτρονίου v και φορτίο ηλεκτρονίου e .

Επίσης η στροφορμή του ηλεκτρονίου πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $\hbar/2\pi$ όπου \hbar η σταθερά του Planck. Άρα πρέπει $m v r = n(\frac{\hbar}{2\pi})$ καταλήγοντας στην:

$$\mu = n \frac{e \hbar}{4\pi m} \quad \text{ή} \quad \mu = n \mu_B$$

όπου n ακέραιος. Το μ_B ονομάζεται *μαγνητόνη του Bohr* και έχει την τιμή $9.27 \cdot 10^{-24} Am^2$ και m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου $\approx 9.11 \times 10^{-31} Kg$.

Το σπιν του ηλεκτρονίου εισήχθηκε το 1925 με σκοπό να εξηγηθούν ορισμένα χαρακτηριστικά των οπτικών φασμάτων αερίων μέσα σε μαγνητικό πεδίο (φαινόμενο Zeeman), και αργότερα επιβεβαιώθηκε και θεωρητικά με την κυματομηχανική. Το σπιν είναι μια παγκόσμια ιδιότητα των ηλεκτρονίων σε όλες τις καταστάσεις της ύλης και για όλες τις θερμοκρασίες. Με το σπιν του ηλεκτρονίου συνδέεται και η μαγνητική ροπή:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{2\pi g_0 \mu_B \mathbf{S}}{h} \quad (1.2)$$

Το $g_0 \approx 2$ και ονομάζεται ηλεκτρονικός παράγοντας g . Οι πειραματικές μετρήσεις συντονισμού σπιν μπορούν να δώσουν τιμές για το g μέχρι με πέντε ή και περισσότερα σημαντικά ψηφία.

Τα ηλεκτρόνια που δημιουργούν κλειστούς φλοιούς σε ένα άτομο συνήθως έχουν τις μαγνητικές ροπές λόγω σπιν και τροχιάς προσανατολισμένες έτσι ώστε το άτομο να έχει συνολικά μηδενική μαγνητική ροπή.

Ένα μαγνητικό υλικό αποτελείται από μεγάλο αριθμό μαγνητικών ροπών. Η μαγνήτιση \mathbf{M} ορίζεται ως η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου ($\mathbf{M} = d\boldsymbol{\mu}/dV$). Η μαγνήτιση μεταβάλλεται ομαλά μέσα στο υλικό και θεωρείται παντού συνεχής εκτός από τα σύνορα του υλικού.

Σε ένα μαγνητικό υλικό ισχύει η σχέση $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Στην περίπτωση που η μαγνήτιση είναι γραμμικά ανάλογη με το πεδίο το υλικό ονομάζεται *γραμμικό υλικό* και τότε $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ όπου το χ ονομάζεται *μαγνητική επιδεκτικότητα (magnetic susceptibility)*. Σε αυτή την περίπτωση το \mathbf{B} και το \mathbf{H} σχετίζονται γραμμικά: $\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$.

Θεωρώντας μια κενή περιοχή του χώρου με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο \mathbf{H}_α . Τότε θα ισχύει η σχέση $\mathbf{B}_\alpha = \mu_0 \mathbf{H}_\alpha$. Εισάγοντας τώρα ένα μαγνητικό υλικό μέσα σε αυτήν την περιοχή, το εσωτερικό πεδίο \mathbf{H}_i θα είναι πολύ διαφορετικό από το \mathbf{H}_α .

Αυτή η διαφορά οφείλεται στο μαγνητικό πεδίο που παράγουν όλες οι μαγνητικές ροπές του υλικού. Επίσης το εσωτερικό πεδίο θα εξαρτάται και από το σημείο του υλικού στο οποίο το μετράμε. Αυτό ισχύει εκτός από την περίπτωση ενός δείγματος με σχήμα έλλειψης (ελλειψοειδές εκ περιστροφής). Αν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος ενός κύριου άξονα του ελλειψοειδούς τότε σε όλο το δείγμα θα ισχύει

$$H_i = H_a - H_d \quad (1.3)$$

Όπου N ο **παράγοντας απομαγνήτισης (demagnetizing factor)** και ο όρος $H_d = NM$ ονομάζεται **πεδίο απομαγνήτισης (demagnetizing field)**. Ομοίως θα είναι:

$$B_i = \mu_0(H_i + M) = B_a + \mu_0(1 - N)M \quad (1.4)$$

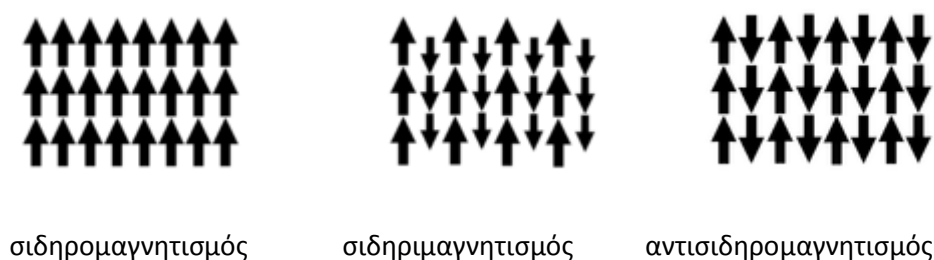
Όταν η μαγνήτιση είναι μεγάλη συγκριτικά με το εφαρμοζόμενο πεδίο απουσία του δείγματος, οι παραπάνω διορθώσεις απομαγνήτισης πρέπει να ληφθούν υπόψη [5].

1.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών επηρεάζει την μαγνητική συμπεριφορά των υλικών. Ένα σύστημα ονομάζεται **παραμαγνητικό (paramagnetic)** εάν δεν παρουσιάζει ενδογενή μαγνήτιση, αλλά όταν υπόκειται σε ένα εξωτερικό πεδίο μαγνητίζεται παράλληλα στο πεδίο. Σε αυτήν την περίπτωση οι μικροσκοπικές μαγνητικές ροπές του υλικού τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το εξωτερικό πεδίο.

Ένα σύστημα ονομάζεται **διαμαγνητικό (diamagnetic)** εάν δεν έχει ενδογενή μαγνήτιση αλλά όταν υπόκειται σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο δημιουργείται μαγνήτιση με φορά αντίθετη του πεδίου: Τώρα οι μαγνητικές ροπές τείνουν να

βρεθούν αντιπαράλληλα στο εξωτερικό πεδίο. Επίσης ένα σύστημα μπορεί να παρουσιάζει μαγνήτιση ακόμα και χωρίς εξωτερικό πεδίο. Εάν οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολίζονται στην ίδια κατεύθυνση, ονομάζεται **σιδηρομαγνητικό (ferromagnetic)**. Μια παραλλαγή αυτής της κατάστασης είναι η περίπτωση που οι μαγνητικές ροπές τείνουν να είναι παράλληλες αλλά να μην είναι απαραίτητα ίσες σε γειτονικά σημεία. Τότε το σύστημα ονομάζεται **σιδηριμαγνητικό (ferrimagnetic)**. Εάν οι μαγνητικές ροπές σε γειτονικές θέσεις τείνουν να δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις, το σύστημα ονομάζεται **αντισιδηρομαγνητικό (antiferromagnetic)**. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει ενδογενής μαγνητική τάξη λόγω των μικροσκοπικών μαγνητικών ροπών, όμως η ολική μακροσκοπική μαγνήτιση μηδενίζεται. Οι τρεις αυτές μαγνητικές καταστάσεις αυτές φαίνονται στην **Εικόνα 1.1**.



Εικόνα 1.1. Διατάξεις μαγνητικών ροπών

Η μαγνητική τάξη, η οποία προκαλείται είτε από ένα εξωτερικό πεδίο είτε είναι ενδογενής, μπορεί να καταστραφεί λόγω θερμικών φαινομένων, ή με όρους στατιστικής φυσικής, λόγω της τάσης για αύξηση της εντροπίας η οποία δημιουργεί τυχαίο προσανατολισμό των μικροσκοπικών μαγνητικών ροπών. Αυτό σημαίνει ότι τα μαγνητικά φαινόμενα παρατηρούνται συνήθως σε σχετικά χαμηλές

θερμοκρασίες όπου η επίδραση της εντροπίας δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να καταστρέψει τη μαγνητική τάξη.

Ένας φυσικός τρόπος για να κατατάξουμε τα μαγνητικά φαινόμενα, είναι να εξετάσουμε την πηγή των μικροσκοπικών μαγνητικών ροπών. Η πηγή μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες: την ενδογενή μαγνητική ροπή λόγω σπιν των κβαντομηχανικών σωματιδίων, ή την μαγνητική ροπή που οφείλεται στην κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων (στροφορμή). Σε ένα πραγματικό σύστημα οι δύο αυτές πηγές των μαγνητικών ροπών είναι συζευγμένες. Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα οδηγεί σε αυτό που ονομάζουμε *αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling)*. Αυτή η αλληλεπίδραση παράγει μια ολική ροπή (σπιν) που χαρακτηρίζει ολόκληρο το άτομο ή το ιόν.

1.3 Η ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ

Ο σιδηρομαγνητισμός είναι ένα συνεργατικό φαινόμενο: Ένα μεμονωμένο άτομο ή ιόν δεν μπορεί να γίνει σιδηρομαγνητικό. Για να δικαιολογηθούν τα υψηλά πεδία που απαιτεί η θεωρία του μοριακού πεδίου, πρέπει να εισαχθεί μια ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Μια τέτοια αλληλεπίδραση εμφανίζεται μέσω φαινομένων ανταλλαγής (exchange effects) τα οποία συσχετίζονται με την αρχή του Pauli και το σπιν των ηλεκτρονίων. Παρακάτω θα συζητήσουμε την πηγή της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής και θα την συσχετίσουμε με τα μαγνητικά φαινόμενα.

Υποθέτουμε ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων και γράφουμε τη χαμιλτονιανή του συστήματος:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = H_1 + H_2 + V_{12} \quad (1.5)$$

όπου

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}$$

$$H_2 = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}$$

$$V_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Οι μονοηλεκτρονιακές χαμιλτονιανές $H_1(\mathbf{r}_1), H_2(\mathbf{r}_2)$ μπορούν να επιλυθούν με κάθε μία να δίνει μια ενέργεια E_0 , που είναι η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο πεδίο του πυρήνα φορτίου Z .

Από την άλλη, ο όρος V_{12} αναπαριστά την αλληλεπίδραση Coulomb (άπωση) μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων και δεν μπορεί απλά να γραφεί με όρους των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων που διαγωνιοποιούν τις H_1, H_2 . Η ενέργεια Coulomb υπολογίζεται προσεγγιστικά με χρήση της θεωρίας διαταραχών χρησιμοποιώντας ως αδιατάραχτες κυματοσυναρτήσεις, τις ιδιοσυναρτήσεις των H_1, H_2 οι οποίες γράφονται ως $\psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2)$. Τότε η ενέργεια Coulomb γράφεται ως:

$$C_{12} = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2) \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$$

Τα δύο ηλεκτρόνια πρέπει να είναι μη διακρίσιμα και πρέπει να ικανοποιούν την απαγορευτική αρχή του Pauli η οποία απαιτεί η ολική κυματοσυνάρτηση των δύο ηλεκτρονίων να είναι αντισυμμετρική στην εναλλαγή των δύο ηλεκτρονίων. Γράφοντας την ολική κυματοσυνάρτηση σαν γινόμενο της χωρικής κυματοσυνάρτησης και της κυματοσυνάρτησης του σπιν, έχουμε δύο επιλογές για να φτιάξουμε μια αντισυμμετρική κατάσταση:

1. Η κυματοσυνάρτηση του σπιν είναι συμμετρική και η χωρική κυματοσυνάρτηση αντισυμμετρική
2. Η κυματοσυνάρτηση του σπιν είναι αντισυμμετρική και η χωρική κυματοσυνάρτηση συμμετρική.

Η συμμετρική κυματοσυνάρτηση του σπιν μπορεί να κατασκευαστεί με τρεις τρόπους:

$$\chi^S(1,1) = a(1)a(2)$$

$$\chi^S(1,-1) = \beta(1)\beta(2)$$

$$\chi^S(1,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Όπου το α είναι η κυματοσυνάρτηση του σπιν με $S_z = +1$ και η β η κυματοσυνάρτηση του σπιν με $S_z = -1$ ενώ ο συμβολισμός (1) και (2) αναφέρεται στα ηλεκτρόνια 1 και 2 αντίστοιχα. Τα ηλεκτρόνια (1) και (2) είναι μη διακρίσιμα. Έτσι, η συμμετρική κυματοσυνάρτηση του σπιν είναι μια κατάσταση τριπλέτας (triplet) που συνδυάζεται με την αντισυμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση

$$\psi_{12}^A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]$$

Από την άλλη, η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση του σπιν μπορεί να κατασκευαστεί ως εξής:

$$\chi_{12}^A = \frac{1}{\sqrt{2}}[a(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Και αυτή συνδυάζεται με τη χωρική

$$\psi_{12}^S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]$$

Παρόλο που η χαμιλτονιανή **(1.5)** δεν περιέχει κανέναν όρο που να εξαρτάται από το σπιν, η μέση τιμή της ενέργειας V_{12} του συστήματος θα είναι διαφορετική για τις καταστάσεις με συμμετρική και αντισυμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2) \pm \psi_1^*(\mathbf{r}_2)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)] V_{12} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \pm \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)] d^3r_1 d^3r_2 \\ = C_{12} \pm J_{12} \end{aligned}$$

Όπου ο όρος J_{12} ονομάζεται **ενέργεια ανταλλαγής (exchange energy)** και ορίζεται ως:

$$J_{12} = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad (1.6)$$

με $J_{12} = J_{21}$. Αν $J_{12} > 0$ η κατάσταση τριπλέτας βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα. Εδώ τα σπιν είναι παράλληλα: $S=1$. Για την μονή κατάσταση έχουμε $S=0$. Άρα μπορούμε να γράψουμε $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ οπότε $S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = S_1^2 + S_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$. Λαμβάνοντας υπόψη μας τις ιδιοτιμές των παραπάνω τελεστών βρίσκουμε

$$2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \quad \text{για την κατάσταση τριπλέτας}$$

$$\text{και } 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{2} \quad \text{για τη μονή κατάσταση}$$

Μπορούμε τώρα να γράψουμε τη μέση τιμή του δυναμικού Coulomb V_{12} ως

$$\Delta E = C_{12} - \frac{1}{2}J_{12} - 2J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

Με τον όρο $-2J_{12}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ να ονομάζεται **χαμιλτονιανή Heisenberg**.

Στην περίπτωση που έχουμε N ιόντα με σπιν S τα οποία δεν αλληλεπιδρούν η χαμιλτονιανή γίνεται $-2 \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$. Εδώ τα ιόντα πρέπει να είναι αρκετά μακριά ώστε η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων τους να είναι πολύ μικρή. Αυτό είναι απαραίτητο να ισχύει μόνο για εκείνα τα ζεύγη που τα σπιν τους εμφανίζονται στην χαμιλτονιανή. Επίσης όταν η ολική στροφορμή κάθε ιόντος υπάρχει λόγω και της τροχιάς και του σπιν, η χαμιλτονιανή μπορεί να εξαρτάται και από τις απόλυτες αλλά και από τις σχετικές κατευθύνσεις των σπιν. Γενικά $J < 0$ και το σύστημα βρίσκεται στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση με τα σπιν αντιπαράλληλα (μη σιδηρομαγνητική κατάσταση). Όταν $J > 0$ η κατάσταση με τα ομοπαράλληλα σπιν είναι αυτή που ευνοείται (σιδηρομαγνητική κατάσταση). Κατά τον Slater[3] το ολοκλήρωμα ανταλλαγής είναι θετικό όταν ο λόγος R/R_0 όπου R η απόσταση μεταξύ των πυρήνων και R_0 η ακτίνα τροχιάς των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερος του 3.

Η μαγνητική αλληλεπίδραση που περιγράφηκε μόλις ονομάζεται και **άμεση ανταλλαγή (direct exchange)** επειδή προέρχεται από την άμεση αλληλεπίδραση Coulomb των ηλεκτρονίων των ιόντων. Συχνά όμως μεταξύ των μαγνητικών ιόντων παρεμβάλλεται ένα μη-μαγνητικό ιόν (δηλ. ένα ιόν το οποίο έχει όλους τους ηλεκτρονιακούς φλοιούς κλειστούς) και τότε είναι πιθανό για τα μαγνητικά ιόντα να έχουν μια μαγνητική αλληλεπίδραση μέσω των κοινών μη-μαγνητικών γειτόνων τους. Μια τέτοια αλληλεπίδραση είναι πιο ισχυρή από την άμεση αλληλεπίδραση ανταλλαγής και ονομάζεται **αλληλεπίδραση υπερανταλλαγής (super exchange interaction)** [4].

1.4 Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ CURIE

Η μαγνητική συμπεριφορά των στερεών μπορεί να περιγραφεί εξετάζοντας τη μαγνητική συμπεριφορά των μεμονωμένων ατόμων ή ιόντων που έχουν μαγνητική ροπή. Σε τέτοιες καταστάσεις το πιο σημαντικό είναι ο τρόπος με τον οποίο το σπιν και η στροφορμή των ηλεκτρονίων στους ηλεκτρονιακούς φλοιούς συνδυάζονται

ώστε να δώσουν το ολικό σπιν του ατόμου/ιόντος. Οι κανόνες που καθορίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι οι συνήθεις κβαντομηχανικοί κανόνες για την άθροιση των διανυσμάτων S και L , συνδυαζόμενοι με τους κανόνες Hund οι οποίοι καθορίζουν ποιες καταστάσεις είναι ενεργειακά προτιμητέες. Υπάρχουν τρεις κβαντικοί αριθμοί που περιγράφουν την κατάσταση ενός ατόμου/ιόντος. Αυτοί είναι το ολικό σπιν S , η τροχιακή στροφορμή L και η ολική στροφορμή J (αυτό προϋποθέτει η αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς να είναι ασθενής οπότε τα S, L είναι καλοί κβαντικοί αριθμοί). Οι κανόνες Hund καθορίζουν τις τιμές S, L, J για ένα δεδομένο ενεργειακό επίπεδο και για δεδομένο αριθμό ηλεκτρονίων. Ο πρώτος κανόνας δηλώνει ότι η κατάσταση του σπιν πρέπει να είναι τέτοια ώστε το ολικό σπιν S να μεγιστοποιείται. Ο δεύτερος κανόνας δηλώνει ότι η κατάληψη των καταστάσεων με κβαντικό αριθμό l_z σε έναν φλοιό (υπάρχουν $2l + 1$ τέτοιες καταστάσεις για ένα φλοιό με κβαντικό αριθμό στροφορμής l) πρέπει να είναι τέτοια ώστε η τροχιακή στροφορμή L να μεγιστοποιείται και ταυτόχρονα να ισχύει ο πρώτος κανόνας. Ο τρίτος κανόνας απαιτεί $J = |L - S|$ όταν για τον φλοιό ισχύει $N \leq 2l + 1$ και $J = L + S$ όταν $N \geq 2l + 1$ όπου το N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στον φλοιό. Η εφαρμογή όλων των κανόνων Hund πρέπει να είναι συμβατή με την απαγορευτική αρχή του Pauli.

Σε υλικά των οποίων η μαγνητική συμπεριφορά καθορίζεται από τα μεμονωμένα άτομα ή ιόντα, υπάρχει ένα κοινό χαρακτηριστικό όσον αφορά την απόκριση του υλικού υπό την παρουσία εξωτερικού πεδίου H , που είναι γνωστό ως **νόμος Curie**. Αυτή η απόκριση μετρείται μέσω της μαγνητικής επιδεκτικότητας που σύμφωνα με το νόμο του Curie είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (1.7)$$

Όπου M είναι η μαγνήτιση και F η ελεύθερη ενέργεια. Το μοντέλο που θα ακολουθήσουμε για την απόδειξη του νόμου του Curie είναι το εξής: Υποθέτουμε ότι το άτομο (ή το ιόν) που ευθύνεται για τη μαγνητική συμπεριφορά έχει ολική στροφορμή J , οπότε υπάρχουν $(2J + 1)$ τιμές για την J_z συνιστώσα, $J_z = -J, \dots, +J$

με τον άξονα z να είναι παράλληλος με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργεί τα εξής ενεργειακά επίπεδα για το σύστημα μας:

$$E_{J_z} = \mu J_z H, \quad J_z = -J, \dots, +J \quad (1.8)$$

με το μ να είναι η μαγνητική ροπή του ατόμου/ιόντος. Η συνάρτηση επιμερισμού για το σύστημα που αποτελείται από N άτομα ή ιόντα δίνεται από την σχέση:

$$Z_N = \left(\sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \mu J_z H} \right)^N \quad (1.9)$$

όπου $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να γραφεί τώρα ως

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N = -\frac{N}{\beta} \ln \left[\frac{\sinh(2J+1)w}{\sinh w} \right]$$

με $w = \frac{\beta \mu H}{2}$.

Η μαγνήτιση και η επιδεκτικότητα ανά μονάδα όγκου παίρνουν τη μορφή:

$$M = \frac{N\mu}{2V} [(2J+1) \coth(2J+1)w - \coth w]$$

$$\chi = \frac{N\mu^2}{4V} \beta \left[\frac{1}{\sinh^2 w} - \frac{(2J+1)^2}{\sinh^2(2J+1)w} \right]$$

με το V να είναι ο συνολικός όγκος που περιέχει N μαγνητικά άτομα ή ιόντα. Στο όριο που το w είναι μικρό παίρνοντας τους πρώτους όρους στα αναπτύγματα σειρών των $\coth x$ και $\sinh x$, οι παραπάνω σχέσεις γράφονται ως

$$M = \frac{N J(J+1) \mu^2}{V} \frac{1}{3} \frac{1}{k_B T} H \quad (1.10)$$

$$\chi = \frac{NJ(J+1)\mu^2}{V} \frac{1}{3k_B T} \quad (1.11)$$

Βρίσκουμε λοιπόν το νόμο του Curie, ότι δηλαδή η επιδεκτικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Ο νόμος Curie ισχύει μόνο όταν $w \ll 1$ ή $\mu H \ll 2k_B T$. Οι τυπικές τιμές για τη μαγνητική ροπή μ είναι της τάξης της μαγνητόνης του Bohr μ_B . Το γινόμενο μH είναι της τάξης του $10^{-4} \text{eV} \sim 1\text{K}$ ακόμα και για πολύ μεγάλα μαγνητικά πεδία (της τάξης των 10^4G), οπότε η συνθήκη $w \ll 1$ ικανοποιείται ακόμα και για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 1K) και πολύ μεγάλα μαγνητικά πεδία (πάνω από 10^4G) [4].

1.5 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ HEISENBERG

Το προηγούμενο κεφάλαιο είχε να κάνει με ανεξάρτητες μεταξύ τους μαγνητικές ροπές (με μηδενική αλληλεπίδραση). Πολλές όμως εκφάνσεις της μαγνητικής συμπεριφοράς περιλαμβάνουν μαγνητικές ροπές που αλληλεπιδρούν σημαντικά. Ένα μοντέλο που περιγράφει την φυσική τέτοιων συστημάτων είναι το λεγόμενο μοντέλο Heisenberg. Το μοντέλο αυτό θεωρεί αλληλεπιδρώντα σπιν σε πλεγματικές θέσεις, $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, με το \mathbf{S} να είναι το σπιν και το \mathbf{R} η πλεγματική θέση στην οποία βρίσκεται. Ένα ζευγάρι σπιν σε πλεγματικές θέσεις \mathbf{R} και \mathbf{R}' αλληλεπιδρά με μια ενέργεια ανταλλαγής J η οποία εξαρτάται από την σχετική απόσταση $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ των σπιν. Η χαμιλτονιανή του Heisenberg γράφεται ως

$$H_H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad \mu\epsilon \quad J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (1.12)$$

Εάν η ενέργεια ανταλλαγής J είναι θετική, τότε το μοντέλο περιγράφει ένα σιδηρομαγνητικό σύστημα επειδή τα σπιν θα τείνουν να δείχνουν στην ίδια

κατεύθυνση καθιστώντας την $\langle S(\mathbf{R}) \cdot S(\mathbf{R}') \rangle$ μια θετική ποσότητα ώστε να ελαχιστοποιήσουν την ενέργειά τους. Στην αντίθετη περίπτωση, μια αρνητική τιμή για το J θα οδηγήσει σε αντισιδηρομαγνητική τάξη, όπου τα σπιν των πλησιέστερων γειτόνων τείνουν να έχουν αντίθετες κατευθύνσεις. Θα περιγράψουμε τον υπολογισμό των βασικών ενεργειακών καταστάσεων για το σιδηρομαγνητικό μοντέλο Heisenberg που είναι και η απλούστερη περίπτωση και μετά θα εξετάσουμε το αντισιδηρομαγνητικό μοντέλο Heisenberg.

ΒΑΣΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ HEISENBERG

Ορίζοντας τους τελεστές $S_+ \equiv S_x + iS_y$ και $S_- \equiv S_x - iS_y$, μπορούμε να γράψουμε για ένα ζευγάρι σπιν που βρίσκονται στις πλεγματικές θέσεις \mathbf{R} και \mathbf{R}' :

$$\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') = \frac{1}{2} [S_+(\mathbf{R})S_-(\mathbf{R}') + S_-(\mathbf{R})S_+(\mathbf{R}')] + S_z(\mathbf{R})S_z(\mathbf{R}')$$

Όταν αυτή η σχέση εισαχθεί στην Χαμιλτονιανή του Heisenberg θα είναι:

$$H_H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [S_-(\mathbf{R})S_+(\mathbf{R}') + S_z(\mathbf{R})S_z(\mathbf{R}')] \quad (1.13)$$

Με την Κλασική θεωρία το σύστημα θα βρίσκεται στη βασική κατάσταση όταν κάθε σπιν πάρει τη μέγιστη τιμή του ($S_z = S$). Αυτή θα είναι επίσης η βασική κατάσταση σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεώρηση:

Ορίζουμε την κατάσταση με όλα τα $S_z = S$ ως:

$$|S_z(\mathbf{R}_1) = S, \dots, S_z(\mathbf{R}_N) = S\rangle = |S, \dots, S\rangle \equiv |S^{(N)}\rangle$$

Μπορεί να δειχθεί [1] ότι η κατάσταση $|S^{(N)}\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής με ιδιοτιμή ενέργειας

$$E_0^{(N)} = -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (1.14)$$

Αποδεικνύεται επίσης ότι όλες οι άλλες καταστάσεις έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από την $E_0^{(N)}$ άρα η παραπάνω κατάσταση είναι η βασική κατάσταση.

ΚΥΜΑΤΑ ΣΠΙΝ

Ορίζοντας την κατάσταση $|\mathbf{R}\rangle = S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle$ να είναι η βασική κατάσταση με το σπιν στη θέση \mathbf{R} αντεστραμμένο. Αντιστρέφοντας το σπιν έχουμε αλλάξει το σπιν του συστήματος κατά $\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$. Εφαρμόζοντας την χαμιλτονιανή του Heisenberg σε αυτήν την κατάσταση βλέπουμε ότι δεν είναι ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής. Παρόλα αυτά μπορούμε να διαγωνιοποιήσουμε την χαμιλτονιανή αν πάρουμε σαν βάση επίπεδα κύματα της μορφής:

$$|S_k^{(N-1)}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{2S}} S_-(\mathbf{R}) |S^{(N)}\rangle \quad (1.15)$$

Όπου οι παράγοντες $\frac{1}{\sqrt{N}}$ και $\frac{1}{\sqrt{2S}}$ εισάγονται για λόγους κανονικοποίησης, υποθέτοντας ότι η $|S^{(N)}\rangle$ είναι μια κανονικοποιημένη κατάσταση. Αυτές οι καταστάσεις ονομάζονται **κύματα σπιν (spin waves)** ή **μαγνόνια (magnons)**. Θα δείξουμε τώρα ότι αυτές οι καταστάσεις είναι ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής Heisenberg και θα υπολογίσουμε τις ιδιοενέργειές τους [4].

Για να εφαρμόσουμε την χαμιλτονιανή Heisenberg στην κατάσταση κύματος σπιν $|S_k^{(N-1)}\rangle$ δρούμε τον τελεστή $S_z(\mathbf{R}')S_z(\mathbf{R}'')$ στην κατάσταση $S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle$:

$$\begin{aligned}
& S_z(\mathbf{R}')S_z(\mathbf{R}'')S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle \\
&= [S(S-1)(\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} + \delta_{\mathbf{R}''\mathbf{R}}) + S^2(1 - \delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} - \delta_{\mathbf{R}''\mathbf{R}})S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle] \\
&= (S^2 - S\delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} - S\delta_{\mathbf{R}''\mathbf{R}})S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle \tag{1.16}
\end{aligned}$$

Έτσι, όταν δράσει το $S_z(\mathbf{R}')S_z(\mathbf{R}'')$ κομμάτι της χαμιλτονιανής στην κατάσταση $|S_k^{(N-1)}\rangle$ δίνει:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}''} J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')S_z(\mathbf{R}')S_z(\mathbf{R}'')|S_k^{(N-1)}\rangle \\
&= \left[-\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}''} J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'') + S \sum_{\mathbf{R} \neq 0} J(\mathbf{R}) \right] |S_k^{(N-1)}\rangle \tag{1.17}
\end{aligned}$$

Θεωρούμε τώρα το υπόλοιπο κομμάτι της χαμιλτονιανής που περιέχει τον τελεστή $S_-(\mathbf{R}')S_+(\mathbf{R}'')$. Αυτός ο τελεστής όταν δράσει στην $S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle$ δίνει

$$S_-(\mathbf{R}')S_+(\mathbf{R}'')S_-(\mathbf{R})|S^{(N)}\rangle = 2S\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}''}S_-(\mathbf{R}')|S^{(N)}\rangle \tag{1.18}$$

Και όταν δράσει αυτό το κομμάτι της χαμιλτονιανής στην $|S_k^{(N-1)}\rangle$ δίνει

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}''} J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')S_-(\mathbf{R}')S_+(\mathbf{R}'') \right] |S_k^{(N-1)}\rangle \\
&= \left[-S \sum_{\mathbf{R} \neq 0} J(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right] |S_k^{(N-1)}\rangle \tag{1.19}
\end{aligned}$$

Συνδυάζοντας τα δύο αποτελέσματα, των εξισώσεων (1.17) και (1.19) βρίσκουμε τελικά ότι η κατάσταση $|S_{\mathbf{k}}^{(N-1)}\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής με ενέργεια

$$E_{\mathbf{k}}^{(N-1)} = E_0^{(N)} + S \sum_{\mathbf{R} \neq 0} (1 - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}) J(\mathbf{R}) \quad (1.20)$$

Εφόσον έχουμε υποθέσει τα $J(\mathbf{R})$ να είναι θετικά, βλέπουμε ότι οι ενέργειες κυμάτων σπιν είναι υψηλότερες από την βασική κατάσταση $E_0^{(N)}$ εκτός από την περίπτωση με $\mathbf{k} = 0$ όπου τότε η κατάσταση του μαγνονίου είναι εκφυλισμένη με την βασική κατάσταση.

ΑΝΤΙΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ HEISENBERG

Το αντισιδηρομαγνητικό μοντέλο Heisenberg ($J < 0$) είναι πολύ πιο περίπλοκο από το σιδηρομαγνητικό μοντέλο. Το βασικό πρόβλημα είναι ότι είναι αρκετά πιο δύσκολο να βρεθεί η βασική κατάσταση και οι διεγερμένες καταστάσεις των σπιν με αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Στην πραγματικότητα το μοντέλο μελετάται θεωρώντας μόνο αλληλεπιδράσεις πλησιέστερων γειτόνων, επειδή είναι αδύνατον να δημιουργήσουμε ένα πλέγμα με όλα τα σπιν να είναι αντιπαράλληλα μεταξύ τους: δύο σπιν που είναι αντιπαράλληλα σε ένα τρίτο σπιν πρέπει να είναι παράλληλα μεταξύ τους. Αντίθετα στην σιδηρομαγνητική περίπτωση, είναι εφικτό να έχουμε όλα τα σπιν παράλληλα και αυτή είναι η βασική κατάσταση όταν $J > 0$.

Για αλληλεπιδράσεις μόνο πλησιέστερων γειτόνων, μπορούμε να δημιουργήσουμε μια κατάσταση όπου κάθε σπιν είναι περικυκλωμένο από πλησιέστερα σπιν που δείχνουν στην αντίθετη κατεύθυνση. Μια τέτοια κατάσταση ονομάζεται κατάσταση Neel. Αυτή η κατάσταση δεν μπορεί να υπάρχει για οποιοδήποτε πλέγμα, αλλά μόνο για πλέγματα που μπορούν να χωριστούν σε δύο υποπλέγματα. Τέτοια πλέγματα είναι για παράδειγμα στις τρεις διαστάσεις το

πλέγμα BCC που αποτελείται από δύο κυβικά υποπλέγματα ή το πλέγμα του αδάμαντα με δύο FCC υποπλέγματα, και στις δύο διαστάσεις το πλέγμα του

γραφίτη με δύο εξαγωνικά υποπλέγματα. Τα πλέγματα τα οποία δεν μπορούν να υποστηρίξουν μια κατάσταση Neel παρουσιάζουν **αναποφασιστικότητα (frustrated lattices)** και είναι για παράδειγμα το πλέγμα FCC στις τρεις διαστάσεις και το εξαγωνικό πλέγμα στις δύο διαστάσεις.

Η δυσκολία στην επίλυση του αντισιδηρομαγνητικού μοντέλου έγκειται στο γεγονός ότι ακόμα και στις περιπτώσεις που έχουμε μια κατάσταση Neel, αυτή δεν είναι ιδιοκατάσταση της χαμιλτονιανής. Αυτό φαίνεται εξετάζοντας τους τελεστές $S_-(\mathbf{R})S_+(\mathbf{R}')$ όταν εφαρμόζονται σε ένα ζευγάρι αντιπαράλληλων σπιν σε πλησιέστερες πλεγματικές θέσεις \mathbf{R} και \mathbf{R}' . Οι τελεστές αυτοί αντιστρέφουν και τα δύο σπιν με συνέπεια να καταστρέφουν την τοπική αντισιδηρομαγνητική διάταξη.

Το πρόβλημα της εύρεσης της βασικής κατάστασης του αντισιδηρομαγνητικού μοντέλου είναι άλυτο εκτός από την περίπτωση μιας μονοδιάστατης αλυσίδας σπιν $S = 1/2$ με αλληλεπίδραση μόνο μεταξύ γειτονικών σπιν. Μια προφανής εικασία για την βασική κατάσταση είναι να βρεθεί κάθε υποπλέγμα σε μια σιδηρομαγνητική βασική κατάσταση, $|S^{(N)}\rangle$, με τις μαγνητίσεις κάθε υποπλέγματος αντίθετες. Εάν θεωρούσαμε τα σπιν κλασικά διανύσματα θα εκμεταλλευόμασταν την αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των υποπλεγμάτων και θα παίρναμε την βασική κατάσταση

$$E_0^{(N)} = -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')|$$

και αυτή η ενέργεια θα ήταν ένα άνω όριο της ενέργειας της πραγματικής βασικής κατάστασης [1].

1.6 ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΣΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Η θεωρία του μέσου πεδίου εισήχθη από τον P.Weiss στην προσπάθεια να εξηγήσει τις μεταβάσεις φάσης από την παραμαγνητική στην σιδηρομαγνητική φάση. Αν και η θεωρία μέσου πεδίου προσφέρει μια ανεπαρκή εικόνα στην κρίσιμη περιοχή και αποτυγχάνει να προβλέψει τα κύματα σπιν που είδαμε νωρίτερα αποτελεί παρόλα αυτά ένα ξεκίνημα για περισσότερο πολύπλοκους υπολογισμούς. Ξεκινώντας με την χαμιλτονιανή Heisenberg υπό την παρουσία εξωτερικού πεδίου \mathbf{H}

$$H_H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') - g\mu_B \mathbf{H} \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}), \quad (1.21)$$

εστιάζουμε την προσοχή μας σε μία συγκεκριμένη θέση \mathbf{R} απομονώνοντας από την H_H τους όρους που περιέχουν τα $\mathbf{S}(\mathbf{R})$:

$$H'_H = -\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \left(\sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') + g\mu_B \mathbf{H} \right) \quad (1.22)$$

Αυτή η χαμιλτονιανή έχει την μορφή της ενέργειας ενός σπιν μέσα σε ένα ενεργό εξωτερικό πεδίο:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad (1.23)$$

Το πεδίο \mathbf{H}_{eff} είναι ένας τελεστής, που εξαρτάται με έναν πολύπλοκο τρόπο από μικροκατάσταση όλων των άλλων σπιν που βρίσκονται σε θέσεις εκτός της \mathbf{R} . Η προσέγγιση μέσου πεδίου αποφεύγει αυτήν την πολυπλοκότητα αντικαθιστώντας το \mathbf{H}_{eff} με την μέση τιμή του σε θερμική ισορροπία. Στην περίπτωση του

σιδηρομαγνήτη κάθε σπιν έχει την ίδια μέση τιμή που μπορεί να γραφεί με όρους της μαγνήτισης ως:

$$\langle S(\mathbf{R}) \rangle = \frac{N}{V} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B} \quad (1.24)$$

Αν αντικαταστήσουμε κάθε σπιν της εξίσωσης (1.23) με την μέση τιμή του (1.24) καταλήγουμε στο ενεργό πεδίο:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}$$

όπου

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}). \quad (1.25)$$

Η θεωρία μέσου πεδίου ενός σιδηρομαγνητικού συστήματος θεωρεί ότι η επίδραση των αλληλεπιδράσεων είναι η αντικατάσταση του πεδίου που δέχεται κάθε σπιν με το \mathbf{H}_{eff} . Αυτό όμως δεν ισχύει σε περιπτώσεις πρακτικού ενδιαφέροντος, όπου απαιτείται οι διευθύνσεις των σπιν να μην αποκλίνουν δραστικά από τις μέσες τιμές τους ή η αλληλεπίδραση ανταλλαγής να έχει τόσο μεγάλο εύρος ώστε πολλά σπιν να συνεισφέρουν στην (1.23) με τις διακυμάνσεις των σπιν γύρω από την μέση τιμή να αλληλοεξουδετερώνονται.

Αν παρόλα αυτά δεχθούμε την προσέγγιση μέσου πεδίου, τότε η μαγνήτιση θα δίνεται από την επίλυση της

$$M = M_0 \left(\frac{H_{\text{eff}}}{T} \right). \quad (1.26)$$

Όπου M_0 είναι η μαγνήτιση στο πεδίο H και σε θερμοκρασία T , υπολογισμένη υπό την απουσία μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Αν υπάρχει αυθόρμητη μαγνήτιση $M(T)$ σε θερμοκρασία T , τότε αυτή θα δίνεται από την μη μηδενική λύση της (1.26)

όταν το εξωτερικό πεδίο μηδενίζεται. Εφόσον είναι $H_{\text{eff}} = \lambda M$ για $H = 0$, θα έχουμε

$$M(T) = M_0 \left(\frac{\lambda M}{T} \right). \quad (1.27)$$

Η λύσεις της (1.27) είναι πιο εύκολο να ερευνηθούν γραφικά γράφοντας το ζεύγος εξισώσεων

$$\begin{cases} M(T) = M_0(x) \\ M(T) = \left(\frac{T}{\lambda} \right) x \end{cases}$$

Οι λύσεις είναι εκεί που η συνάρτηση $M_0(x)$ τέμνει την ευθεία $\left(\frac{T}{\lambda} \right) x$. Αυτό θα συμβεί σε μια μη μηδενική τιμή του x αν και μόνο αν η κλίση της ευθείας, $\frac{T}{\lambda}$, είναι μικρότερη από την κλίση $M'(0)$. Η κλίση αυτή μπορεί όμως να εκφραστεί σε όρους της επιδεκτικότητας μηδενικού πεδίου χ_0 η οποία χωρίς την παρουσία αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{M'_0(0)}{T}. \quad (1.28)$$

Συγκρίνοντας αυτήν τη σχέση με την (1.11) του νόμου Curie μπορούμε να διαβάσουμε την τιμή του $M'_0(0)$ και να καταλήξουμε ότι η **κρίσιμη θερμοκρασία T_c** δίνεται από την σχέση:

$$T_c = \frac{N S(S+1)\mu^2}{V} \frac{1}{3} \frac{1}{k_B} \lambda = \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0. \quad (1.29)$$

Ακριβώς κάτω από το T_c η εξίσωση (1.27) δίνει μια αυθόρμητη μαγνήτιση που μεταβάλλεται όπως το $(T_c - T)^{1/2}$ ανεξάρτητα από την διάσταση του πλέγματος. Αυτό όμως δεν επιβεβαιώνει τα γνωστά αποτελέσματα $M \sim (T_c - T)^\beta$ με $\beta = \frac{1}{8}$ για το δισδιάστατο μοντέλο Ising και με $\beta \approx \frac{1}{3}$ για τα περισσότερα τρισδιάστατα

συστήματα. Όμως, η συμφωνία με τη θεωρία μέσου πεδίου βελτιώνεται με την αύξηση των διαστάσεων.

Κοντά σε μηδενική θερμοκρασία η θεωρία μέσου πεδίου προβλέπει ότι η αυθόρμητη μαγνήτιση αποκλίνει από την τιμή κορεσμού της με έναν όρο της τάξης του $\exp(-\frac{J_0 S}{k_B T})$ ενώ το ιστροπικό μοντέλο Heisenberg και οι πειραματικές προβλέψεις προβλέπουν μια εξάρτηση $T^{3/2}$.

Η επιδεκτικότητα στην προσέγγιση μέσου πεδίου δίνεται από την:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_0}{\partial H_{\text{eff}}} \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial H} = \chi_0 (1 + \lambda \chi) \quad (1.30)$$

άρα

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0} \quad (1.31)$$

με το χ_0 να υπολογίζεται παρουσία του H_{eff} . Πάνω από το T_c στο όριο του μηδενικού εξωτερικού πεδίου, το H_{eff} μηδενίζεται και η επιδεκτικότητα ακολουθεί τον νόμο του Curie (εξίσωση 1.11). Η εξίσωση (1.31) δίνει τότε την επιδεκτικότητα μηδενικού πεδίου:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)} \quad (1.32)$$

Αυτό το αποτέλεσμα είναι ο **νόμος Curie-Weiss** και είναι πανομοιότυπος με το νόμο του Curie για ένα καθαρά παραμαγνητικό υλικό αν στη θέση του T στον παρανομαστή αντικαταστήσουμε το $T - T_c$ [1].

Ένα άλλο μοντέλο που περιγράφει μια αλλαγή φάσης δόθηκε από τον Landau [7]. Γράφοντας την ελεύθερη ενέργεια ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σαν δυναμοσειρά ως προς M θα είναι:

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4$$

Όπου $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_C)$ με $\alpha_0 > 0$ κοντά στο T_C . Για να βρούμε την βασική κατάσταση του συστήματος πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε την ελεύθερη ενέργεια. Έτσι η συνθήκη $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ δίνει $M=0$ ή $M = \pm [\frac{\alpha_0(T_C - T)}{2b}]^{1/2}$ όπου η δεύτερη σχέση ισχύει μόνο για $T < T_C$. Η θεωρία του Landau για τις μεταβάσεις φάσεις είναι μια θεωρία μέσου πεδίου δηλαδή θεωρεί ότι κάθε σπιν δέχεται ένα ίδιο μέσο πεδίο ανταλλαγής που παράγεται από τα γειτονικά του σπιν. Αυτή η προσέγγιση είναι πανομοιότυπη με το μοντέλο Weiss που περιγράφηκε νωρίτερα.

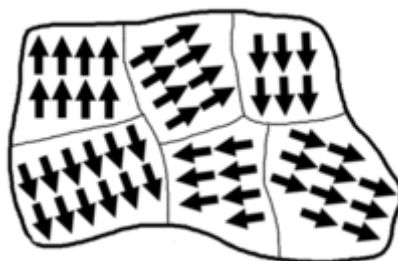
1.7 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΒΡΟΧΟΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ

Έχοντας αναπτύξει το θεωρητικό υπόβαθρο για την περιγραφή της μαγνητικής τάξης στα σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά, θα συζητηθεί τώρα ο τρόπος που δημιουργείται αυτή η τάξη σε πραγματικά υλικά. Κατ' αρχήν θα δούμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής τάξης. Όπως είδαμε η μαγνητική τάξη μπορεί να καταστραφεί από θερμικές διακυμάνσεις. Η κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία δεν υπάρχει μαγνητική τάξη ονομάζεται **θερμοκρασία Curie (T_C)** για τα σιδηρομαγνητικά υλικά και **θερμοκρασία Neel (T_N)** για τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά. Σε κάποια υλικά αυτές οι κρίσιμες θερμοκρασίες μπορούν να πάρουν σχετικά μεγάλες τιμές, ξεπερνώντας τα 1000K, όπως για παράδειγμα στο Fe και στο Co. Η θερμοκρασίες Neel είναι γενικά πολύ χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες Curie. Ένα ακόμη ενδιαφέρον χαρακτηριστικό στοιχείο των σιδηρομαγνητικών υλικών είναι ο αριθμός των μαγνητόνων Bohr ανά άτομο, n_B . Αυτή η ποσότητα αποτελεί ένα μέτρο της διαφοράς στην κατάληψη των σπιν-πάνω και σπιν-κάτω καταστάσεων σε ένα υλικό. Όσο μεγαλύτερη τιμή παίρνει αυτή η ποσότητα τόσο πιο εμφανής είναι η μαγνητική συμπεριφορά του υλικού. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει κάποια άμεση σύνδεση μεταξύ του n_B και της θερμοκρασίας Curie.

Τέλος, η συμπεριφορά των σιδηρομαγνητικών υλικών χαρακτηρίζεται από την **μαγνήτιση κορεσμού (saturation magnetization) M_s** , που είναι η μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να πάρει η μαγνήτιση. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί στην περίπτωση που όλα

τα σπιν δείχνουν στην ίδια κατεύθυνση. Η μαγνήτιση κορεσμού δεν εμφανίζεται τυχαία σε ένα πραγματικό σιδηρομαγνητικό υλικό αλλά απαιτεί την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Κάθε σιδηρομαγνητικό υλικό που βρίσκεται σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία Curie αποτελείται από μικρού όγκου περιοχές στις οποίες υπάρχει μια ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών. Μια τέτοια περιοχή ονομάζεται **μαγνητική περιοχή (domain)** και μαγνητίζεται στην δική της μαγνήτιση κορεσμού (**Εικόνα 1.2**). Τα διανύσματα της μαγνήτισης δείχνουν σε διαφορετικές κατευθύνσεις σε κάθε περιοχή.

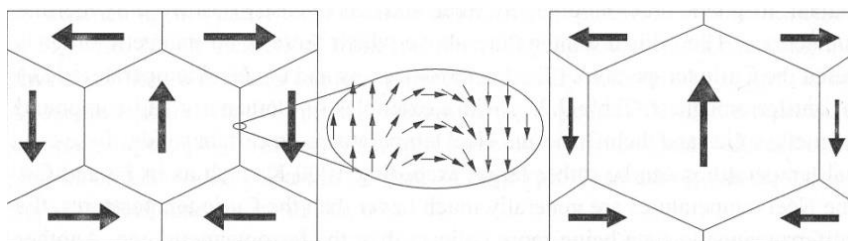


Εικόνα 1.2. Απεικόνιση των μαγνητικών περιοχών (*domains*) σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό. Η μαγνήτιση σε κάθε περιοχή έχει τυχαία κατεύθυνση δίνοντας μακροσκοπικά μηδενική μαγνήτιση για όλο το υλικό.

Για να εξηγηθεί το φαινόμενο αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη το φαινόμενο των μαγνητικών διπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των spin. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι πολύ ασθενής, τυπικά χίλιες φορές μικρότερη από την αλληλεπίδραση ανταλλαγής (*exchange coupling*). Όμως, η αλληλεπίδραση ανταλλαγής είναι **μικρού εύρους (short range)** σε αντίθεση με τη διπολική αλληλεπίδραση. Σαν αποτέλεσμα, οι διπολικές ενέργειες γίνονται σημαντικές σε ένα μακροσκοπικό δείγμα όπου υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός σπιν και η διάταξη των σπιν που έχει δημιουργήσει η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μπορεί να αλλάξει σημαντικά.

Συγκεκριμένα, μια ομοιόμορφη διάταξη σπιν (σιδηρομαγνητική κατάσταση) είναι ενεργειακά μη συμφέρουσα όσον αφορά τη διπολική ενέργεια. Ο τρόπος για να μειωθεί η διπολική ενέργεια είναι να χωριστεί το υλικό σε ομοιόμορφα μαγνητικές

περιοχές μακροσκοπικού μεγέθους. Αυτός ο διαχωρισμός όμως, κοστίζει ενεργειακά σε ενέργεια ανταλλαγής γιατί τα σπιν κοντά στο σύνορο μιας μαγνητικής περιοχής υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής με τα σπιν μιας άλλης μαγνητικής περιοχής διαφορετικά προσανατολισμένης. Παρόλα αυτά επειδή η αλληλεπίδραση ανταλλαγής είναι μικρού εύρους, μόνο τα σπιν στα τοιχώματα των μαγνητικών περιοχών θα έχουν μεγάλες ενέργειες ανταλλαγής. Αντίθετα οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι ένα φαινόμενο μεγάλου εύρους και έτσι η διπολική ενέργεια κάθε σπιν μειώνεται όταν δημιουργούνται μαγνητικές περιοχές.



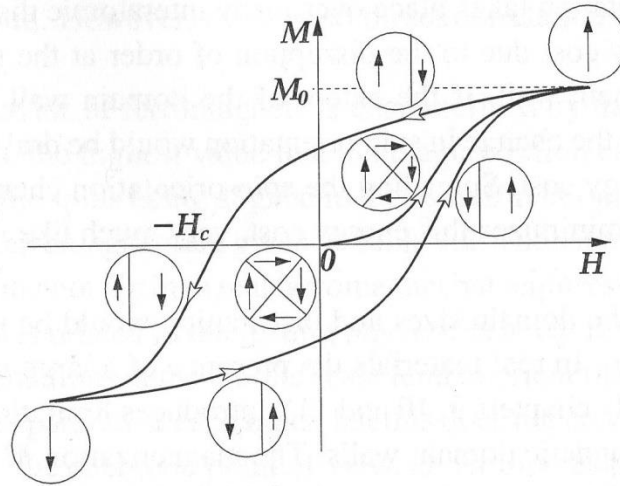
Εικόνα 1.3. Αριστερά: μηδενικό μαγνητικό πεδίο με την συνολική μαγνήτιση να μηδενίζεται. Δεξιά: Ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται με κατεύθυνση ίδια με την κατεύθυνση της μαγνήτισης της κεντρικής μαγνητικής περιοχής. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση του όγκου αυτής της περιοχής και την μείωση του όγκου των υπολοίπων περιοχών (όπου η μαγνήτιση τους δείχνει σε άλλη κατεύθυνση από αυτήν του πεδίου.) Ένθετη εικόνα: δείχνεται ο τρόπος με τον οποίο οι κατευθύνσεις των σπιν μεταβάλλονται βαθμιαία εντός του τοιχώματος μιας μαγνητικής περιοχής [4].

Σε ένα τοίχωμα μαγνητικής περιοχής η κατεύθυνση των σπιν μεταβάλλεται βαθμιαία (**Εικόνα 1.3**). Αυτή η αλλαγή στην κατεύθυνση συμβαίνει κατά μήκος πολλών ενδοατομικών αποστάσεων με σκοπό να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια ανταλλαγής.

Σε πραγματικά υλικά η παρουσία ατελειών εισάγει περιορισμούς στην δημιουργία των μαγνητικών περιοχών. Η μαγνήτιση M μπορεί να αυξηθεί με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H . Το εξωτερικό αυτό πεδίο θα ευνοήσει ενεργειακά τις περιοχές με μαγνήτιση παράλληλη σε αυτό και τα

τοιχώματα των μαγνητικών περιοχών θα μετακινηθούν ώστε να αυξήσουν το μέγεθος αυτών των περιοχών εις βάρος των περιοχών με μαγνήτιση διαφορετικής κατεύθυνσης από εκείνη του εξωτερικού πεδίου (**Εικόνα 1.3**). Όσο περισσότερο η κατεύθυνση της μαγνήτισης μιας μαγνητικής περιοχής αποκλίνει από την κατεύθυνση του εξωτερικού πεδίου τόσο μεγαλύτερη ενέργεια θα αποκτήσει και τόσο περισσότερο αυτή η περιοχή θα μικρύνει. Για σχετικά μικρά πεδία αυτή η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη και οι μαγνητικές περιοχές μπορούν να επιστρέψουν στην αρχική τους διάταξη όταν αποσύρουμε το εξωτερικό πεδίο. Για μεγάλα πεδία όμως, αυτή η διαδικασία γίνεται μη-αντιστρέψιμη, επειδή αν τα τοιχώματα μετακινηθούν αρκετά θα διασχίσουν περιοχές με ατέλειες που θα καταστήσουν την επιστροφή στην αρχική διάταξη αδύνατη όταν μηδενιστεί το πεδίο. Έτσι όταν το πεδίο, αφού το δείγμα φτάσει σε μαγνήτιση κορεσμού, μειωθεί μέχρι να μηδενιστεί η μαγνήτιση δεν επιστρέφει στην αρχική της μηδενική τιμή αλλά αποκτά μια θετική τιμή συνέπεια των περιορισμών στην κινητικότητα των τοιχωμάτων (εξαιτίας των ατελειών του υλικού). Αυτή η τιμή της μαγνήτισης ονομάζεται **παραμένουσα μαγνήτιση (remanence magnetization) M_r** .

Έτσι είναι απαραίτητο να εφαρμόσουμε ένα μεγάλο μαγνητικό πεδίο στην αντίθετη κατεύθυνση, το οποίο ονομάζεται **συνεκτικό πεδίο (coercive field) H_c** . Το συνεκτικό πεδίο θα μηδενίσει και πάλι την μαγνήτιση. Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται **μαγνητική υστέρηση (hysteresis)**. Συνεχίζοντας να αυξάνουμε το πεδίο στην αντίθετη κατεύθυνση θα οδηγηθούμε ξανά στην κατάσταση με κορεσμένη μαγνήτιση. Όταν το πεδίο μηδενιστεί η παραμένουσα μαγνήτιση θα έχει την αρνητική τιμή και πλέον θα απαιτείται ένα θετικό πεδίο H_c για να μηδενιστεί. Αυτή η απόκριση του συστήματος στο εξωτερικό πεδίο ονομάζεται **βρόχος υστέρησης (hysteresis loop)** και δείχνεται στην **Εικόνα 1.4** [4].



Εικόνα 1.4. Βρόχος υστέρησης της μαγνήτισης M σε ένα μαγνητικό υλικό παρουσία εξωτερικού πεδίου H . Η αρχική καμπύλη της μαγνήτισης αρχίζει από το $(H=0, M=0)$ και εκτείνεται μέχρι το σημείο κορεσμού, $M=M_0$. Όταν το πεδίο πέφτει πάλι στο μηδέν η μαγνήτιση έχει μια μη μηδενική τιμή M_r . Μηδενική μαγνήτιση παίρνουμε πάλι όταν το πεδίο αντιστραφεί και πάρει την τιμή $-H_c$. Οι κύκλοι μας δείχνουν τις αλλαγές στη μαγνήτιση σε κάθε φάση, λόγω τις κίνησης των τοιχωμάτων των μαγνητικών περιοχών.

Το μέγεθος ενός τοιχώματος μιας μαγνητικής περιοχής (Bloch Wall) μπορεί να υπολογισθεί ως εξής [2] : Η Χαμιλτονιανή για ένα ζευγάρι σπιν είναι $H = -2JS_iS_j$. Υποθέτοντας μια μικρή γωνία φ μεταξύ των σπιν S_i, S_j μπορούμε να εφαρμόσουμε την Χαμιλτονιανή Heisenberg στο τοίχωμα Bloch:

$$H = -2JS^2 \cos\varphi \approx -2JS^2 \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) = -2JS^2 + JS^2\varphi^2$$

Έτσι η ενέργεια μειώνεται καθώς η γωνία φ μειώνεται. Θα ορίσουμε τώρα την ενέργεια ανταλλαγής $E_{ex} = JS^2\varphi^2$. Εάν έχουμε N σπιν σε ένα τοίχωμα Bloch και η ολική γωνία της περιστροφής του σπιν είναι π τότε $\varphi = \pi/N$ και η ενέργεια ανταλλαγής που πρέπει να προσφερθεί είναι $E_{ex} = NJS^2\pi^2/N^2$.

Από τη άλλη, εξαιτίας της ενέργειας ανισοτροπίας, δεν είναι προτιμητέο για τα σπιν να βρίσκονται σε διευθύνσεις άλλες από τις διευθύνσεις των εύκολων αξόνων.

Κατά μήκος του τοιχώματος Bloch τα περισσότερα σπιν δεν βρίσκονται στις διευθύνσεις των εύκολων αξόνων και έτσι, η ενέργεια ανισοτροπίας που πρέπει να προσφερθεί για να υπάρξει ένα τοίχωμα Bloch πρέπει να είναι κατά προσέγγιση ανάλογη με το μήκος του τοιχώματος Bloch. Αν K είναι η πυκνότητα ενέργειας ανισοτροπίας, τότε η ενέργεια ανισοτροπίας ανά μονάδα εμβαδού είναι KNa όπου Na είναι το μήκος του τοιχώματος Bloch και a η πλεγματική σταθερά. Ορίζεται τότε η *ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας* που πρέπει να προσφερθεί για να διατηρηθεί ένα τοίχωμα Bloch ως

$$\sigma_W = \sigma_{ex} + \sigma_{anis} = \frac{JS^2\pi^2}{Na^2} + KNa \quad (1.33)$$

Στην ισορροπία θα είναι

$$\frac{\partial \sigma_W}{\partial N} = 0 = -\frac{JS^2\pi^2}{N^2a^2} + Ka \quad (1.34)$$

Άρα

$$N = \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{Ka^3}} \quad (1.35)$$

Παίρνοντας ως παράδειγμα τον σίδηρο αντικαθιστώντας τις τιμές J, S, K, a στην (1.35) βρίσκουμε $N \sim 300$ πλεγματικές σταθερές. Χρησιμοποιώντας την τιμή που βρήκαμε για το N στην (1.33) βρίσκουμε για την ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας του τοιχώματος Bloch:

$$\sigma_W = \frac{JS^2\pi^2}{a^2} \sqrt{\frac{Ka^3}{JS^2\pi^2}} + Ka \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{Ka^3}} = 2 \sqrt{\frac{KJS^2\pi^2}{a}}$$

Για τον σίδηρο η ενέργεια αυτή είναι $\sim 1 \text{ erg/cm}^2$ που είναι μια πολύ μικρή ενέργεια. Έτσι τα τοιχώματα Bloch στον Fe μπορούν να μετακινηθούν εύκολα με μια εξωτερική διαταραχή. Αυτή η ιδέα χρησιμοποιείται σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές.

1.8 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ

Όταν μια φυσική ιδιότητα ενός υλικού εξαρτάται από την κατεύθυνση, λέμε ότι αυτή η ιδιότητα παρουσιάζει ανισοτροπία. Αν λάβουμε υπόψη μας ένα δείγμα, η προτίμηση της μαγνήτισης να βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση ονομάζεται *μαγνητική ανισοτροπία*. Η μαγνητική ανισοτροπία μπορεί να οφείλεται στην **μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία (magnetocrystalline anisotropy)**, στην **ανισοτροπία λόγω τάσης (stress anisotropy)**, στην **ανισοτροπία λόγω σχήματος (shape anisotropy)**, ή στην **ανισοτροπία ανταλλαγής (exchange anisotropy)**. Από αυτούς τους παράγοντες που προκαλούν την ανισοτροπία, μόνο η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία είναι ενδογενής για το υλικό.

Η τάση της μαγνήτισης (M_s) να βρίσκεται κατά μήκος ενός **εύκολου άξονα (easy axis)** μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας τις σταθερές μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας K_i . Για έναν καθαρά μονοαξονικό κρύσταλλο χωρίς ανισοτροπία κάθετα στον εύκολο άξονα, μια προσεγγιστική έκφραση για την **πυκνότητα ενέργειας ανισοτροπίας** είναι η εξής:

$$E_K = K \sin^2 \theta \quad (1.36)$$

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ του M_s και της διεύθυνσης του εύκολου άξονα. Η E_K είναι μηδέν όταν το M_s είναι παράλληλο στον εύκολο άξονα και μέγιστη όταν η γωνία γίνει $\frac{\pi}{2}$. Αυτό θα ισχύει και αν η πυκνότητα ενέργειας γραφεί και με άλλους άρτιους όρους σε μια πιο γενική έκφραση:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (1.37)$$

Ο αριθμός των όρων εξαρτάται από την ακρίβεια με την οποία μπορούν να γίνουν οι μετρήσεις. Για παράδειγμα, για το Κοβάλτιο σε θερμοκρασία δωματίου (τα K_i παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία) θα είναι $K_1 = 4.1 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$, $K_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ και η εξίσωση (1.36) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ειδικά για μικρές αποκλίσεις του M_s από τον εύκολο άξονα.

Για κυβικούς κρυστάλλους μια έκφραση της πυκνότητας ενέργειας που εμπεριέχει την κατάλληλη συμμετρία είναι η εξής:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (1.38)$$

όπου αν υποθέσουμε ότι το M_s σχηματίζει γωνίες a, b, c με τους κρυσταλλικούς άξονες, τα $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ είναι τα συνημίτονα αυτών των γωνιών (συνημίτονα κατεύθυνσης).

Στην περίπτωση που $K_1 > 0$ και $K_1 > -\frac{1}{9}K_2$ οι εύκολοι άξονες είναι οι [100] και όταν $K_1 < 0$ και $K_1 < -\frac{4}{9}K_2$ ή $0 < K_1 < -\frac{1}{9}K_2$ οι εύκολοι άξονες είναι οι [111]. Πάντως είναι συνήθως αρκετό να δεχθούμε ότι

$$K_1 > 0 \sim [100], K_1 < 0 \sim [111] \rightarrow \text{εύκολοι άξονες}$$

Το K_1 είναι θετικό για το σίδηρο και αρνητικό για το νικέλιο. Αυτό σημαίνει ότι στον BCC Fe η μαγνήτιση είναι εύκολη στις [100] κατευθύνσεις και δύσκολη στις [111] κατευθύνσεις. Δηλαδή το πεδίο το οποίο απαιτείται για να μαγνητιστεί ο σίδηρος στην μαγνήτιση κορεσμού είναι μικρότερο για τις [100] κατευθύνσεις και μεγαλύτερο για τις [111]. Στο FCC Ni η κατάσταση είναι ακριβώς αντίθετη. Εδώ οι [111] κατευθύνσεις είναι οι εύκολες και οι [100] οι δύσκολες [6].

ΠΕΔΙΑ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑΣ

Ως πεδία ανισοτροπίας θεωρούνται τα πεδία όπου αν εφαρμοστούν παράλληλα στον εύκολο άξονα δίνουν τις ίδιες μηχανικές ροπές με τις αντίστοιχες που δίνει η ανισοτροπία και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι αναπαριστούν την ανισοτροπία [6]. Αυτή η αντιστοιχία εφαρμόζεται όταν η μαγνήτιση αποκλίνει από την εύκολη κατεύθυνση μόνο κατά μια μικρή γωνία $\Delta\theta$ όπου μπορεί να γίνει η προσέγγιση $\sin\Delta\theta = \Delta\theta$. Η ροπή λόγω πεδίου ανισοτροπίας γράφεται:

$$T_{HK} = -\frac{\partial}{\partial\theta} E_{HK} = -\frac{\partial}{\partial\theta} \mu_0 H_K M_s \cos\theta = \mu_0 H_K M_s \Delta\theta$$

Η ροπή λόγω ανισοτροπίας γράφεται:

$$T_K = \frac{\partial E_K}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial E_K}{\partial \theta} \right)_{\theta=0} + \left(\frac{\partial^2 E_K}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0} \Delta \theta = \left(\frac{\partial^2 E_K}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0} \Delta \theta$$

Αφού $\frac{\partial E_K}{\partial \theta} = 0$ όταν το M_s βρίσκεται στην εύκολη κατεύθυνση. Εξισώνοντας τις δύο σχέσεις,

$$H_K = \frac{1}{\mu_0 M_s} \left(\frac{\partial^2 E_K}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0}$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1.37) βρίσκουμε

$$H_K = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad (1.39)$$

Οι σταθερές ανισοτροπίας σχεδόν πάντα μειώνονται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται και ουσιαστικά μηδενίζονται πριν φτάσουμε στη θερμοκρασία Curie.

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ

Η επιφανειακή ανισοτροπία μελετήθηκε πρώτα από τον Neel και οφείλεται στη μειωμένη συμμετρία της επιφάνειας δηλαδή στο γεγονός ότι τα επιφανειακά σπιν έχουν μικρότερο αριθμό γειτόνων από τα εσωτερικά σπιν [8].

Οι πρώτες πειραματικές μελέτες σε σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια της τάξης των 30-100 angstrom[32] είχαν δείξει μια ανώμαλη συμπεριφορά της στιγμιαίας μαγνήτισης με τη θερμοκρασία και μια ισχυρή εξάρτηση της θερμοκρασίας Curie από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Ο Binder και οι συνεργάτες του[33-34] επιβεβαίωσαν έπειτα με προσομοιώσεις Monte Carlo τα πειραματικά αποτελέσματα.

Εξαιτίας του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων, μεγάλο ποσοστό των συνολικών ατόμων ενός νανοσωματιδίου βρίσκεται στην επιφάνεια. Εφόσον ο

λόγος του αριθμού των επιφανειακών ατόμων προς τον αριθμό των ατόμων στο εσωτερικό είναι μεγάλος, η συνεισφορά της επιφάνειας στη μαγνήτιση γίνεται σημαντική. Για παράδειγμα σύμφωνα με πειράματα [35] και με υπολογιστικές μεθόδους Monte Carlo [36], καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται παρατηρείται μείωση της μαγνήτισης με την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα εύρος όπου η αντίστοιχη μαγνήτιση του συμπαγούς υλικού είναι περίπου σταθερή. Επίσης παρουσιάζονται και άλλες αποκλίσεις όπως για παράδειγμα η συμπεριφορά της επιδεκτικότητας δεν ακολουθεί το νόμο του Curie.

Γενικά, ένα μαγνητικό νανοσωματίδιο όταν έχει μία μαγνητική περιοχή, παρουσιάζει μονοαξονική ανισοτροπία. Η κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής δείχνει είτε πάνω είτε κάτω (σε μηδενικό πεδίο) κατά μήκος του εύκολου άξονα. Όμως τα επιφανειακά άτομα αντιλαμβάνονται διαφορετικό περιβάλλον από αυτά στο εσωτερικό. Καταρχήν τα σπιν στην επιφάνεια αλληλεπιδρούν με λιγότερα γειτονικά σπιν σε σχέση με τον πυρήνα. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια ανταλλαγής J θα είναι διαφορετική. Επίσης διάφοροι τύποι ατελειών (defects) μπορούν να υπάρξουν στην επιφάνεια όπως ατομικά κενά (atomic vacancies) αλλαγές στον ατομικό προσανατολισμό, και αταξία στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτές οι επιφανειακές ατέλειες δημιουργούν μη αντισταθμισμένα (uncompensated) σπιν στην επιφάνεια, πράγμα που οδηγεί σε επιφανειακή μαγνήτιση (σιδηρομαγνητισμός ή αντισιδηρομαγνητισμός). Έτσι η επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί σαν μια γιγαντιαία ατέλεια στο σύστημα. Ο Neel έδειξε ότι η μειωμένη συμμετρία στην επιφάνεια ενός κυβικού στερεού δίνει μια πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα εμβαδού $E_K = K_{s1}a_3^2 + K_{s2}a_3^4 + K_{s3}a_1^2a_2^2 + \dots$ [8]

Εξαιτίας των φαινομένων επιφάνειας, μπορεί να εμφανιστεί σιδηρομαγνητισμός σε μη μαγνητικά νανοσωματίδια. Για παράδειγμα το μη μαγνητικό οξείδιο του αργιλίου δίνει βρόχους υστέρησης σε θερμοκρασία δωματίου. Όσο μικρότερο είναι το νανοσωματίδιο τόσο μεγαλύτερο είναι το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού.

Το μέγεθος της επιφανειακής ανισοτροπίας στα συμπαγή υλικά είναι δύο τάξης μεγέθους μικρότερο από τα άλλα είδη ανισοτροπίας όμως όταν το μέγεθος του νανοσωματιδίου γίνει πολύ μικρό ο αριθμός των επιφανειακών σπιν γίνεται σημαντικός και έτσι η επιφανειακή ανισοτροπία συνεισφέρει σημαντικά στην ολική ανισοτροπία. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση η επιφανειακή ανισοτροπία δεν

εξαρτάται γραμμικά από τον αριθμό των επιφανειακών σπιν N_s αλλά τείνει να εξαρτάται από το $\sqrt{N_s}$ εξαιτίας φαινομένων τυχαίας ανισοτροπίας [15].

ΤΥΧΑΙΑ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ

Επίσης μια εκτεταμένη ποικιλία μαγνητικών υλικών παρουσιάζει τυχαία ανισοτροπία, δηλαδή οι άξονες εύκολης μαγνήτισης είναι ολοκληρωτικά ή μερικά προσανατολισμένοι σε τυχαίες διευθύνσεις. Ολοκληρωτικά τυχαίοι άξονες ανισοτροπίας συναντώνται σε ιστροπικές νανοδομές και σε πολλούς άμορφους μαγνήτες ενώ μερικώς τυχαίοι άξονες συναντώνται συνήθως σε μερικώς προσανατολισμένους πολυκρυσταλλικούς μαγνήτες και σε καταπονημένους άμορφους μαγνήτες [15]. Σε ατομική κλίμακα οι ιδιότητες που οφείλονται στην τυχαία ανισοτροπία μελετήθηκαν αρχικά στα γυαλιά σπιν παρόλο που υπάρχει διαφορά μεταξύ των κανονικών τυχαίας ανισοτροπίας γυαλιών-σπιν και των μαγνητών τυχαίας ανισοτροπίας. Στους μαγνήτες τυχαίας ανισοτροπίας οι ενδοατομικές αλληλεπιδράσεις ευνοούν την σιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν, αντιτίθενται στην τυχειότητα και δίνουν ενδιαφέροντα φαινόμενα συσχέτισης των σπιν. Από την άλλη, στα γυαλιά-σπιν η τυχειότητα προκαλεί **αναποφασιστικότητα (frustration)** που γεννά μια ποικιλία από παγωμένες ενεργειακές καταστάσεις. Ο ενεργειακός όρος που περιγράφει την τυχαία ανισοτροπία είναι ο $-\frac{1}{2}\sum_i K_i(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{S}_i)^2$ όπου K η σταθερά τυχαίας ανισοτροπίας και \mathbf{e}_i οι άξονες ανισοτροπίας που είναι τυχαία κατανομημένοι στο χώρο με πιθανότητα $D(\mathbf{e}_i) = const.$ Παρόλα αυτά μπορεί να υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ δύο αξόνων στις θέσεις i και j . Για παράδειγμα, στη βασική κατάσταση μιας αλυσίδας από σπιν με σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων γειτόνων και τυχαία ανισοτροπία, εξαιτίας αυτών των αλληλεπιδράσεων μπορεί οι γωνίες των προσανατολισμένων σπιν να διαφέρουν πολύ λίγο μεταξύ τους, όμως η συμμετρία μακράς εμβέλειας χάνεται εξαιτίας της ύπαρξης αυτής της τυχαίας ανισοτροπίας.

Η μαγνητική ανισοτροπία ενός νανοσωματιδίου κρατά όλες τις μαγνητικές ροπές του προσανατολισμένες σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Όταν όμως η ενέργεια

Zeeman λόγω ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου ή η θερμική ενέργεια γίνει μεγαλύτερη από την ενέργεια ανισοτροπίας τότε το διάνυσμα της συνολικής του μαγνήτισης στρέφεται σε διαφορετική κατεύθυνση από αυτή των εύκολων αξόνων.

ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ ΛΟΓΩ ΣΧΗΜΑΤΟΣ

Θεωρούμε ένα δείγμα σχήματος ελλειψοειδούς εκ περιστροφής με κύριο άξονα c και μικρούς άξονες a , που είναι μαγνητισμένο με το M_s να σχηματίζει γωνία θ με τον άξονα c . Η εξάρτηση της μαγνητοστατικής ενέργειας από τη γωνία θ θα είναι ίδια με την εξάρτηση της E_K από τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ M_s και εύκολου άξονα. Δηλαδή ο μεγάλος άξονας του ελλειψοειδούς παίζει τον ρόλο του εύκολου άξονα. Εισάγοντας την σταθερά ανισοτροπίας λόγω σχήματος [6]

$$K_s = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_b - N_a) \quad (1.40)$$

(όπου N_b , N_a οι συντελεστές απομαγνήτισης κατά μήκος του άξονα b και κατά μήκος του άξονα a αντίστοιχα), τα αποτελέσματα που εφαρμόζονται στην μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία μπορούν να εφαρμοστούν και στην ανισοτροπία λόγω σχήματος. Για παράδειγμα το συνεκτικό πεδίο θα είναι τώρα

$$H_c = \frac{2K_s}{\mu_0 M_s} = M_s (N_b - N_a) \quad (1.41)$$

και το πεδίο ανισοτροπίας λόγω σχήματος θα είναι:

$$H_s = M_s (N_b - N_a) \quad (1.42)$$

Η επίδραση του σχήματος μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει το συνεκτικό πεδίο H_c που οφείλεται μόνο σε μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία. Στην περίπτωση που ο

άξονας a μικρύνει και γίνεται ίσος με τον άξονα b το δείγμα γίνεται σφαιρικό και η ανισοτροπία λόγω σχήματος εξαφανίζεται ($N_b = N_a, K_s = 0$).

ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ

Η ανισοτροπία ανταλλαγής εκδηλώνεται όταν έχουμε επαφή δύο διαφορετικών μαγνητικών υλικών ή χωρίζονται από ένα αρκετά λεπτό στρώμα ($\leq 60 \text{ \AA}$). Το ένα υλικό είναι γενικά μαγνητικά μαλακό (μεγάλη τιμή συνεκτικού πεδίου) και το άλλο μαγνητικά μαλακό (μικρή τιμή συνεκτικού πεδίου) ή αντισιδηρομαγνητικό. Ο όρος *ανταλλαγή* δεν οφείλεται στην μακράς κλίμακας αλληλεπίδραση μαγνητικών διπόλων αλλά προέρχεται από ενδοεπιφανειακά φορτία λόγω ασυνεχειών στην επαφή των δύο υλικών [8]. Το φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1956 από τους Meiklejohn και Bean [9] σε σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια που ήταν καλυμμένα με αντισιδηρομαγνητικό φλοιό. Η ισχυρή αλληλεπίδραση στην ενδοεπιφάνεια μεταξύ των σπιν των διαφορετικών υλικών έχει σαν αποτέλεσμα την εκδήλωση της ανισοτροπίας ανταλλαγής όπου τα σπιν έχουν μια προτιμητέα διεύθυνση (*unidirectional anisotropy*). Η ανισοτροπία ανταλλαγής έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση του βρόχου υστέρησης κατά μήκος του άξονα του πεδίου.

1.9 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Στα μαγνητικά νανοσωματίδια η ιδιότητα με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το συνεκτικό πεδίο. Το συνεκτικό πεδίο έχει την εξής εξάρτηση από το μέγεθος του σωματιδίου: Καθώς το μέγεθος μειώνεται το συνεκτικό πεδίο τυπικά αυξάνεται, περνάει από ένα μέγιστο και έπειτα τείνει στο μηδέν. Ξεκινώντας από μεγάλα μεγέθη σωματιδίων, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις παρακάτω περιοχές

1. **Πολλών περιοχών (Multidomain).** Σε αυτήν την περιοχή η μαγνήτιση αλλάζει μέσω της κίνησης των τοιχωμάτων των μαγνητικών περιοχών. Για

κάποια υλικά η συνεκτικότητα πειραματικά έχει βρεθεί να ακολουθεί κατά προσέγγιση, τη σχέση[2] $H_{ci} = a + b/D$ όπου a και b σταθερές.

2. **Μονής περιοχής (Single domain).** Κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο D_s τα σωματίδια γίνονται μονής περιοχής και σε αυτήν την περιοχή η συνεκτικότητα φτάνει στη μέγιστη τιμή. Σωματίδια μεγέθους D_s ή και μικρότερα, αλλάζουν την μαγνήτιση τους με περιστροφή των σπιν, όπου αυτή η περιστροφή μπορεί να γίνει με διάφορους μηχανισμούς. Καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται κάτω από το D_s το συνεκτικό πεδίο μειώνεται λόγω θερμικών φαινομένων σύμφωνα με τη σχέση[2] $H_{ci} = g - h/D^{3/2}$ όπου g και h σταθερές. Πολλά πειράματα έχουν δείξει την ύπαρξη σωματιδίων που παρουσιάζουν μία μαγνητική περιοχή όταν το μήκος τους είναι κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο D_s . Ένα τέτοιο πείραμα έκαναν οι Kittel, Galt και Campbell [31] όπου έδειξαν την ύπαρξη νανοσωματιδίων διαστάσεων 200 angstroms που είναι μονής περιοχής.
3. **Υπερπαραμαγνητικά (Superparamagnetic).** Κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο D_p η επιδεκτικότητα μηδενίζεται πάλι εξαιτίας θερμικών φαινομένων που είναι τώρα αρκετά ισχυρά ώστε να απομαγνητίσουν μια συλλογή μαγνητισμένων σωματιδίων. Τέτοια σωματίδια ονομάζονται υπερπαραμαγνητικά. Η κατανόηση των υπερπαραμαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών χαμηλών διαστάσεων έχει μεγάλη σημασία τόσο για την βασική θεωρητική γνώση [27], όσο και για τεχνολογικές εφαρμογές (όπως για παράδειγμα την αύξηση της χωρητικότητας στην αποθήκευση πληροφορίας στους σκληρούς δίσκους [26], ή την ανάπτυξη καλά ελεγχόμενων βιοϊατρικών εφαρμογών [28]). Λόγω των παραπάνω, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει στην μελέτη υπερπαραμαγνητικών συστημάτων τα τελευταία χρόνια ώστε να κατανοηθούν καλύτερα οι φυσικοί μηχανισμοί. Η έννοια του υπερπαραμαγνητισμού θα εξηγηθεί αμέσως μετά.

ΥΠΕΡΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Υποθέτουμε μια συλλογή από **μονοαξονικά (uniaxial)** σωματίδια μονής περιοχής, κάθε ένα με πυκνότητα ενέργειας ανισοτροπίας $E = K \sin^2 \theta$ όπου K η σταθερά ανισοτροπίας και θ η γωνία μεταξύ του M_s και του εύκολου άξονα. Αν ο όγκος κάθε σωματιδίου είναι V , τότε το φράγμα ενέργειας ΔE που πρέπει να ξεπεραστεί για να αντιστραφεί η μαγνήτιση ενός σωματιδίου είναι KV . Όπως υπέδειξε ο Neel, αν ένα σωματίδιο μονής περιοχής γίνει αρκετά μικρό, η ποσότητα KV θα γίνει τόσο μικρή ώστε οι **ενεργειακές διακυμάνσεις (energy fluctuations)** θα μπορέσουν να ξεπεράσουν τις δυνάμεις ανισοτροπίας με συνέπεια να αντιστραφεί ακαριαία η μαγνήτιση ενός σωματιδίου από μια εύκολη κατεύθυνση σε μια άλλη ακόμα και με την απουσία εξωτερικού πεδίου. Κάθε σωματίδιο έχει μια μαγνητική ροπή $\mu = M_s V$ και αν εφαρμοσθεί ένα πεδίο, το πεδίο τείνει να ευθυγραμμίσει τις ροπές των σωματιδίων, ενώ η θερμική ενέργεια τείνει να τις αποπροσανατολίσει από την κατεύθυνση του πεδίου.

Αν και αυτή η συμπεριφορά είναι πανομοιότυπη με τη συμπεριφορά ενός παραμαγνητικού υλικού, υπάρχει μια αξιοσημείωτη διαφορά. Η μαγνητική ροπή ανά άτομο ή ανά ιόν σε ένα συνηθισμένο παραμαγνητικό υλικό είναι μόλις μερικά μ_B . Σε ένα όμως σφαιρικό σωματίδιο σιδήρου 50 *Angstrom* σε διάμετρο, η μαγνητική ροπή είναι πολύ μεγαλύτερη ($\sim 12.000 \mu_B$). Έτσι εισήχθη ο όρος **υπερπαραμαγνητισμός (superparamagnetism)** για να περιγραφεί η μαγνητική συμπεριφορά τέτοιων σωματιδίων.

Αν κάθε σωματίδιο της συλλογής έχει μηδενική ανισοτροπία ($K = 0$) τότε η μαγνητική ροπή κάθε σωματιδίου μπορεί να δείχνει σε οποιαδήποτε κατεύθυνση, και μπορεί να εφαρμοσθεί η κλασική θεωρία του παραμαγνητισμού. Τότε για τη μαγνήτιση της συλλογής θα ισχύει $M = n\mu L(a)$. Το n είναι ο αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα όγκου της συλλογής $a = \mu H / KT$ και $n\mu = M_{sa}$ η μαγνήτιση κορεσμού της συλλογής. Σαν συνέπεια των μεγάλων τιμών που παίρνει το μ , η μεταβλητή $a = \mu H / KT$ παίρνει μεγάλες τιμές για συνηθισμένα πεδία και θερμοκρασίες. Έτσι ολόκληρη η καμπύλη μαγνήτισης, μέχρι τον κορεσμό, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί για παραμαγνητικά σωματίδια, σε αντίθεση με τα πολύ υψηλά πεδία

και τις χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για συνηθισμένα παραμαγνητικά υλικά. Στο άλλο άκρο, όταν $K \neq 0$ και τα σωματίδια ευθυγραμμίζονται με τους εύκολους άξονές τους παράλληλους μεταξύ τους. Οι μαγνητικές ροπές θα είναι είτε παράλληλες είτε αντιπαράλληλες με το πεδίο και θα ισχύει η σχέση $M = n\mu \tan h$ που είναι μια ειδική περίπτωση της συνάρτησης Brillouin.

Όταν σωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους ψυχθούν σε μια κρίσιμη θερμοκρασία, ή όταν το μέγεθος του σωματιδίου αυξηθεί πάνω από μια κρίσιμη διάμετρο D_p για σταθερή θερμοκρασία, ο παραμαγνητισμός εξαφανίζεται και δημιουργείται υστέρηση. Για να καθοριστούν αυτές οι κρίσιμες τιμές θερμοκρασίας και μεγέθους, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας το ρυθμό με τον οποίο η θερμική ισορροπία επιτυγχάνεται. Θεωρούμε πρώτα την περίπτωση μηδενικού εξωτερικού πεδίου. Υποθέτουμε μια συλλογή μονοαξονικών σωματιδίων που βρίσκεται σε μια αρχική κατάσταση μαγνήτισης M_i λόγω ενός εξωτερικού πεδίου και το πεδίο «σβήνει» τη χρονική στιγμή $t=0$. Κάποια σωματίδια στη συλλογή αμέσως θα αντιστρέψουν τη μαγνήτιση τους, επειδή η θερμική ενέργεια τους είναι μεγαλύτερη από το μέσο όρο, και η μαγνήτιση της συλλογής θα αρχίσει να μειώνεται. Ο ρυθμός της μείωσης σε κάθε χρονική στιγμή θα είναι:

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{-\frac{KV}{KT}} = \frac{M}{\tau} \quad (1.43)$$

Ο παράγοντας f_0 έχει τιμή της τάξης του 10^9sec^{-1} . Ο χρόνος $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{KT}\right)$ με $\tau_0 = \frac{1}{f_0} \sim 10^{-9} \text{sec}$ ονομάζεται **χρόνος αφησυχασμού (relaxation time)**. Για να βρούμε πώς η παραμένουσα μαγνήτιση M_r μειώνεται με το χρόνο ολοκληρώνουμε την παραπάνω σχέση αφού αναδιατάξουμε τους όρους

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau}$$

$$\ln\left(\frac{M_r}{M_i}\right) = -\frac{t}{\tau}$$

$$M_r = M_i e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.44)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω περιγραφή, ο χρόνος μέτρησης τ_m θα είναι αυτός που θα καθορίσει την μαγνητική κατάσταση του συστήματος: Αν ο χρόνος μέτρησης είναι μεγάλος σε σύγκριση με τον χρόνο χαλάρωσης, $\tau_m \gg \tau$, τότε η μαγνητική ροπή θα διακυμαίνεται ελεύθερα από το ένα πηγάδι στο άλλο παρουσιάζοντας παραμαγνητική συμπεριφορά δηλ. το σωματίδιο θα βρίσκεται στην SPM κατάσταση. Όμως εάν $\tau \gg \tau_m$, κατά τη διάρκεια του χρόνου μέτρησης το σωματίδιο δεν θα μπορέσει να υπερβεί το φράγμα ανισοτροπίας και έτσι θα παραμείνει μπλοκαρισμένο σε ένα πηγάδι ανισοτροπίας. Δηλαδή το σωματίδιο θα βρεθεί στη λεγόμενη **φραγμένη κατάσταση (blocked state) –BL**. Μακροσκοπικά η SPM κατάσταση είναι πλήρως αντιστρέψιμη κάτω από μεταβολές θερμοκρασίας και πεδίου, σε αντίθεση με την BL κατάσταση η οποία χαρακτηρίζεται από σιδηρομαγνητική συμπεριφορά παρουσιάζοντας υστέρηση. Το όριο μεταξύ αυτών των δύο καταστάσεων βρίσκεται όταν $\tau = \tau_m$ και μπορεί έτσι να οριστεί η θερμοκρασία φραγμού (blocking temperature) ως [2]

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (1.45)$$

Όπου η ανισοτροπία K είναι μια ενεργός ανισοτροπία και μπορεί να μετρηθεί από μετρήσεις με μαγνητόμετρα ή μετρήσεις επιδεκτικότητας. Συνήθως ο χρόνος μέτρησης της παραμένουσας μαγνήτισης ενός δείγματος είναι 100sec οπότε ο λόγος $KV/k_B T_B$ γίνεται ίσος με 25.

Οι Bean και Livingston [21] μελέτησαν τον υπερπαραμαγνητισμό σε συστήματα μεμονωμένων νανοσωματιδίων στην θερμική ισορροπία. Σε θερμοκρασία δωματίου αυτό το φαινόμενο είναι κυρίαρχο στα νανοδομικά υλικά εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους: ο χρόνος αφησυχασμού είναι μικρότερος από τους τυπικούς χρόνους των περισσότερων μαγνητομέτρων.

Οι Neel [22] και Brown [20] μελέτησαν το φαινόμενο των τυχαίων θερμικών διακυμάνσεων κατά τον υπερπαραμαγνητισμό, ως μηχανισμό υπερπήδησης του μαγνητικού φράγματος που καθορίζει το συνεκτικό πεδίο. Το συνεκτικό πεδίο και η

παραμένονσα μαγνήτιση μειώνονται εξαιτίας των θερμικών διακυμάνσεων. Έτσι η υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ιδίως για τις συσκευές μαγνητικής εγγραφής, διότι θέτει ένα σημαντικό όριο στην σμίκρυνση των μαγνητικών bits [23,24] που είναι γνωστό ως υπερπαραμαγνητικό όριο.

Σήμερα η επιδίωξη για σταθερότητα στην αποθήκευση της πληροφορίας και η ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας των αποθηκευμένων bits δημιουργεί την ανάγκη για περαιτέρω μείωση των διαστάσεων. Αυτή όμως η μείωση των διαστάσεων των νανοσωματιδίων συνεπάγεται και τη μείωση της ενέργειας ανισοτροπίας τους, η οποία οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας φραγμού. Ένας τρόπος για να αυξηθεί το υπερπαραμαγνητικό όριο είναι η εισαγωγή δύο νέων μορφών ανισοτροπίας που είναι η επιφανειακή ανισοτροπία του νανοσωματιδίου και η ανισοτροπία ανταλλαγής (exchange bias) η οποία δημιουργείται στην διεπιφάνεια σύνθετων νανοσωματιδίων με μορφολογία πυρήνα/φλοιού [25,26].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ MONTE CARLO

Η μεθοδολογία των υπολογιστικών προσομοιώσεων έχει γίνει απαραίτητο εργαλείο στην μελέτη συστημάτων πολλών-σωμάτων. Η βασική ιδέα πίσω από αυτές τις μεθόδους είναι ότι με έναν υπολογιστή μπορεί κανείς να ακολουθήσει λεπτομερώς την **τροχιά (trajectory)** ενός συστήματος που περιλαμβάνει 10^2 , 10^3 ή ακόμα και 10^4 βαθμούς ελευθερίας. Εάν το σύστημα είναι δομημένο κατάλληλα, δηλαδή αν χρησιμοποιηθούν συνοριακές συνθήκες και σωματιδιακές αλληλεπιδράσεις που έχουν φυσική σημασία, η πορεία θα μπορέσει να προσομοιώσει την συμπεριφορά μιας πραγματικής συλλογής σωματιδίων, και η στατιστική ανάλυση της τροχιάς θα δώσει πολύ καλές προβλέψεις για τις ιδιότητες της συλλογής.

Η σημασία αυτών των μεθόδων έγκειται στο γεγονός ότι κατά κανόνα μας δίνουν ακριβή αποτελέσματα για την υπό μελέτη Χαμιλτονιανή. Συχνά, οι προσομοιώσεις είναι τόσο αποτελεσματικές που δεν υπάρχει ανάγκη για υπολογιστικά απλούστερες προσεγγίσεις. Παρόλα αυτά υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί. Η πεπερασμένη χωρητικότητα των υπολογιστών (και σε μνήμη και σε χρόνο) μας αναγκάζει να θεωρούμε μόνο έναν πεπερασμένο αριθμό σωματιδίων και να ακολουθούμε τροχιές πεπερασμένου μήκους. Αυτοί οι περιορισμοί περιορίζουν την μελέτη συστημάτων με διακυμάνσεις μεγάλης κλίμακας.

Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες προσομοιώσεων. Η μία είναι η *μέθοδος μοριακής δυναμικής (molecular dynamics method)* όπου χρησιμοποιείται ένα

κλασικό δυναμικό μοντέλο για τα άτομα και τα μόρια, και η τροχιά βρίσκεται ολοκληρώνοντας εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα. Αυτή η διαδικασία παρέχει

πληροφορία για τη δυναμική του συστήματος αλλά και για τις στατιστικές ιδιότητές του στην ισορροπία. Η άλλη κατηγορία, την οποία θα περιγράψουμε αναλυτικά, είναι η **μέθοδος Monte Carlo (Monte Carlo Method)**. Αυτή η διαδικασία είναι γενικά εφαρμόσιμη και μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο στην μελέτη κβαντικών συστημάτων και πλεγματικών μοντέλων, όσο και στην μελέτη κλασικών μοριακών συλλογών. Παρόλα αυτά η μέθοδος Monte Carlo δεν παρέχει μια απλή μέθοδο για την απόκτηση πληροφορίας για μια χρονικά μεταβαλλόμενη δυναμική του συστήματος.

ΤΡΟΧΙΕΣ (TRAJECTORIES)

Μια τροχιά (trajectory) είναι μια χρονολογική ακολουθία μικροκαταστάσεων για ένα σύστημα. Για παράδειγμα, η διάταξη ενός μοντέλου Ising είναι μια λίστα με μεταβλητές σπιν S_1, S_2, \dots, S_N . Αν θέσουμε $\nu = \{S_1, S_2, \dots, S_N\}$ τότε το ν αντιπροσωπεύει ένα σημείο στον N – *διάστατο* χώρο. Μπορούμε να φανταστούμε μία πορεία σε αυτόν τον χώρο ως εξής: Θεωρούμε $\nu(t)$ να είναι η λίστα S_1, S_2, \dots, S_N στο t – *στό* βήμα. Τότε η συνάρτηση $\nu(t)$ θα ονομάζεται *τροχιά* στον χώρο αυτό.

Οι ιδιότητες του συστήματος μεταβάλλονται καθώς εξελίσσεται η τροχιά και η μέση τιμή μιας ιδιότητας $G_\nu = G(S_1, S_2, \dots, S_N)$ πάνω στις τις διαφορετικές μικροκαταστάσεις που έχει το σύστημα κατά τη διάρκεια μιας τροχιάς με T βήματα, είναι:

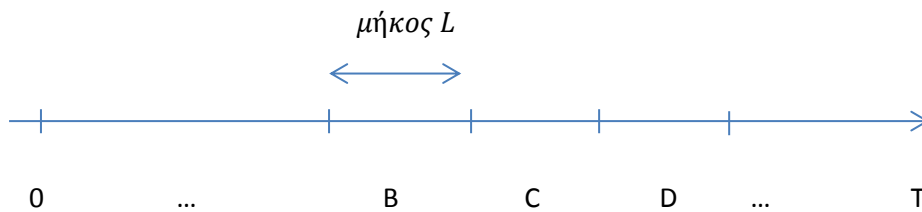
$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T G_{\nu(t)} \quad (2.1)$$

Στους υπολογισμούς Monte Carlo χρησιμοποιούνται τροχιές τέτοιες ώστε οι μέσες τιμές στη θερμική ισορροπία, $\langle G \rangle$, να δίνονται από τη σχέση

$$\langle G \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle G \rangle_T. \quad (2.2)$$

Αυτό σημαίνει ότι οι τροχιές είναι εργοδικές και κατασκευάζονται έτσι ώστε να ισχύει η κατανομή Boltzmann για τις σχετικές συχνότητες με τις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες μικροκαταστάσεις του συστήματος. Στην πράξη οι τροχιές εκτελούνται μόνο για μια πεπερασμένη χρονική διάρκεια και η μέση τιμή πάνω στις διάφορες μικροκαταστάσεις (Εξίσωση 2.1) δίνει μόνο μια εκτίμηση του $\langle G \rangle$ [10].

Για τον υπολογισμό των τυπικών αποκλίσεων $\Delta \langle G \rangle_T$ συνήθως χρησιμοποιείται η εξής τεχνική: Η αρχική τροχιά χωρίζεται σε μικρότερες διαδοχικές τροχιές μήκους L (υποτροχιές). Εάν οι υποτροχιές δεν είναι πολύ μικρές, τότε οι μέσες τιμές πάνω σε κάθε μία από αυτές μπορούν να θεωρηθούν στατιστικώς ανεξάρτητες παρατηρήσεις. Σχηματικά αυτή η υποδιαίρεση της αρχικής τροχιάς μήκους T φαίνεται στο επόμενο σχήμα:



Αν συμβολίσουμε με $\langle G \rangle^{(I)}$ τη μέση τιμή πάνω στο I – στό διάστημα θα είναι:

$$\langle G \rangle_T = \frac{L}{T} \sum_{I=A,B,\dots} \langle G \rangle^{(I)} \quad (2.3)$$

Η τυπική απόκλιση που ορίζει το στατιστικό λάθος θα είναι:

$$\Delta \langle G \rangle_T = [(L/T)^2 \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T)^2]^{1/2} \quad (2.4)$$

Καθώς $T \rightarrow \infty$ η απόκλιση τείνει στο μηδέν ως $1/\sqrt{T}$.

Παρόλα αυτά οι εφαρμογές της παραπάνω ανάλυσης δεν δίνουν πάντα αξιόπιστα στατιστικά αποτελέσματα. Μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα καθώς το υπό μελέτη σύστημα μπορεί να είναι τέτοιο ώστε οι τροχιές να κινούνται αργά μέσα στον διαθέσιμο χώρο των N μικροκαταστάσεων ή να παγιδευτούν σε κάποιον υπόχωρο των N μικροκαταστάσεων. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να πηγάζει από την φύση του συστήματος ή μπορεί να είναι συνέπεια του αλγορίθμου με τον οποίο δημιουργείται μια τροχιά. Στην ψευδο-εργοδική περίπτωση όπου η τροχιά κινείται μόνο σε ένα υποσύνολο των διαθέσιμων μικροκαταστάσεων, κάποιος μπορεί να υποθέσει ένα μεγάλο ενεργειακό φράγμα που περιορίζει το σύστημα σε αυτήν την περιοχή. Όταν όμως ο αριθμός των βημάτων, L , μεταξύ στατιστικά ανεξάρτητων μερών της τροχιάς γίνει πολύ μεγάλος, το σύστημα είναι πιθανόν να έχει κινηθεί μόνο σε ένα υποσύνολο των επιτρεπόμενων μικροκαταστάσεων.

Ένας έλεγχος της στατιστικής ανεξαρτησίας μπορεί να γίνει με τον υπολογισμό **συναρτήσεων συσχέτισης (correlation functions)** της μορφής:

$$\frac{L}{T} \sum_I (\langle G \rangle^{(I)} - \langle G \rangle_T) (\langle G \rangle^{(I+1)} - \langle G \rangle_T) \quad (2.5)$$

και συγκρίνοντας την τετραγωνική ρίζα αυτής της ποσότητας με το $\langle G \rangle_T$.

Ακόμα όμως και αν ο λόγος αποδειχθεί πολύ μικρός για μια συγκεκριμένη ιδιότητα G , μπορεί να υπάρχει μια άλλη ιδιότητα του συστήματος για την οποία να υπάρχει σημαντικός συσχετισμός μεταξύ των διαδοχικών βημάτων. Τέτοιες καταστάσεις πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη στην εκτέλεση των προσομοιώσεων. Κάποιες πειραματικές μετρήσεις είναι αναγκαίες για να απαντήσουν στο κατά πόσο τα στατιστικά αποτελέσματα είναι ανεξάρτητα.

Η ΤΡΟΧΙΑ MONTE CARLO

Θα θεωρήσουμε τώρα έναν αλγόριθμο που θα εκτελεί μια τροχιά. Αυτός ο αλγόριθμος δεν θα αντιστοιχεί σε μια πραγματική δυναμική του συστήματος σε πραγματικό χρόνο, αλλά θα είναι μια μέθοδος εφαρμογής τυχαίου περιπάτου (random walk) μέσα στον χώρο των μικροκαταστάσεων. Ακόμη, θα δείξουμε ότι με την απουσία ψευδο-εργοδικότητας, οι μέσες τιμές πάνω σε αυτές τις στατιστικές τροχιές αντιστοιχούν στις μέσες τιμές των ιδιοτήτων της συλλογής όταν αυτή βρίσκεται σε ισορροπία. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Monte Carlo. (Η πηγή του ονόματος έχει να κάνει με την χρησιμοποίηση ακολουθιών τυχαίων αριθμών – ακολουθίες τέτοιας μορφής συναντούσε κανείς στα παιχνίδια ρουλέτας στην πόλη του Monte Carlo).

Για ένα οποιοδήποτε μεγάλο και πολύπλοκο σύστημα, ο συνολικός αριθμός των πιθανών μικροκαταστάσεων ένα ένας αστρονομικά μεγάλος αριθμός και μια δειγματοληψία όλων αυτών των διατάξεων είναι ουσιαστικά αδύνατη. Στην μέθοδο Monte Carlo ένα δείγμα μικροκαταστάσεων κατασκευάζεται εκτελώντας έναν τυχαίο περίπατο μέσα στον χώρο των μικροκαταστάσεων κατά τη διάρκεια του οποίου η σχετική συχνότητα των επισκέψεων συμφωνεί με μια κατανομή πιθανότητας όταν η συλλογή είναι σε ισορροπία. Για παράδειγμα εάν έχουμε ένα 2-διάστατο μοντέλο Ising με μόνο $20 \times 20 = 400$ σπιν, ο συνολικός αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι $2^{400} > 10^{100}$. Οι αλγόριθμοι Monte Carlo μπορούν να χειριστούν επιτυχημένα τέτοια συστήματα με δειγματοληψίες μικροκαταστάσεων της τάξης του 10^6 . Ο λόγος είναι ότι οι αλγόριθμοι Monte Carlo είναι δομημένοι έτσι ώστε να λαμβάνονται υπόψη κυρίως οι μικροκαταστάσεις που είναι στατιστικά περισσότερο σημαντικές. Ο μεγαλύτερος αριθμός των 2^{400} μικροκαταστάσεων έχουν τόσο υψηλή ενέργεια που έχουν μηδαμινό στατιστικό βάρος στην κατανομή Boltzmann και έτσι απορρίπτονται κατά την δειγματοληψία. Αυτή η επιλογή μόνο του στατιστικά σημαντικού χώρου μικροκαταστάσεων ονομάζεται **δειγματοληψία βαρύτητας (importance sampling)**.

Επειδή η διαδικασία Monte Carlo δεν είναι μια δυναμική διαδικασία που μας δείχνει το πώς συμπεριφέρεται στην πραγματικότητα το σύστημα, υπάρχει μια μεγάλη ευελιξία στην επιλογή ενός συγκεκριμένου αλγορίθμου με τον οποίο ο τυχαίος περίπατος εκτελείται.

Το σύστημα αρχικά βρίσκεται σε μια αρχική μικροκατάσταση. Επιλέγουμε τυχαία ένα από τα σπιν του συστήματος. Αυτή η τυχαία επιλογή πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας **γεννήτριας ψευδοτυχαίων αριθμών (Pseudo Random Number Generator)** η οποία 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. Για μια πολύ μακριά αλληλουχία αυτοί οι αριθμοί είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους αλλά η αλληλουχία αυτή είναι πεπερασμένη και επαναλαμβάνεται περιοδικά. Έτσι, επειδή 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 είναι m , τότε ο μέγιστος ακέραιος που μπορεί να αποθηκευτεί είναι ο $2^{m-1}-1$. Η αναδρομική σχέση που χρησιμοποιείται κυρίως στις γεννήτριες τυχαίων αριθμών είναι η $I_{v+1}=(aI_v+c)\text{mod } m$, όπου a, c, m κατάλληλα επιλεγμένοι αριθμοί και mod η συνάρτηση που δίνει το υπόλοιπο της διαιρέσεως του (aI_v+c) με το m . Η διαδικασία ξεκινά πάντα από έναν αρχικό αριθμό που δίνεται και ονομάζεται σπόρος (*seed*) και οι τυχαίοι αριθμοί u_v που παίρνουμε στο διάστημα $[0,1)$ είναι τα πηλίκια $I_v/2^{m-1}-1$. Οι ακέραιοι που προκύπτουν από αυτή την αναδρομική σχέση είναι σε πολύ καλή προσέγγιση τυχαίοι [12]. Όμως η διαδικασία παραγωγής τους είναι αιτιοκρατική, δηλαδή αν ξεκινήσουμε από τον ίδιο σπόρο θα έχουμε την ίδια αλληλουχία τυχαίων αριθμών. Γι' αυτό οι τυχαίοι αριθμοί είναι στην πραγματικότητα ψευδοτυχαίοι. Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί μειονέκτημα για την μέθοδο, αλλά ένα καλό κριτήριο αξιοπιστίας και λειτουργικότητας της γεννήτριας ψευδοτυχαίων αριθμών που χρησιμοποιείται σε ένα πρόγραμμα.

Εφόσον τα N σπιν συμβολίζονται ως $S(i)$ για $1 \leq i \leq N$ μπορούμε να διαλέξουμε ένα σπιν επιλέγοντας το i να είναι ο πλησιέστερος ακέραιος σε έναν τυχαίο αριθμό που παράγεται από τη γεννήτρια πολλαπλασιαζόμενος με το N .

Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλες μέθοδοι. Για παράδειγμα σε ένα 2 – διάστατο μοντέλο Ising με N σπιν συνολικά, τα σπιν του πλέγματος συμβολίζονται με $S(i, j)$ όπου $1 \leq i, j \leq \sqrt{N}$. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορούμε με τη βοήθεια της γεννήτριας τυχαίων αριθμών να δημιουργήσουμε δύο τυχαίους αριθμούς, u_i , u_j και να ψάξουμε για ακέραιους i και j , που είναι πλησιέστεροι στους $\sqrt{N}u_i$ και $\sqrt{N}u_j$ αντίστοιχα. Έχοντας επιλέξει ένα τυχαίο σπιν, θεωρούμε τη νέα μικροκατάσταση ν να δημιουργείται από την παλιά μικροκατάσταση μ , αντιστρέφοντας το τυχαία επιλεγμένο σπιν. Μια τέτοια διαδικασία ονομάζεται διαδικασία Markov. Για παράδειγμα το $\mu \rightarrow \nu$ θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην εξής περίπτωση:

$$\mu(\dots, 1, -1, 1, 1, \dots) \rightarrow \nu(\dots, 1, 1, 1, 1, \dots)$$

όπου 1=σπιν πάνω και -1=σπιν κάτω. Εδώ το σπιν -1 της κατάστασης μ αντιστράφηκε.

Η αλλαγή της μικροκατάστασης αλλάζει την ενέργεια του συστήματος κατά την ποσότητα

$$\Delta E = E_\nu - E_\mu.$$

Αυτή η ενεργειακή διαφορά εμφανίζεται στη σχετική πιθανότητα των μικροκαταστάσεων η οποία πρέπει να ακολουθεί την κατανομή Boltzmann. Μπορούμε να δημιουργήσουμε αυτήν την πιθανότητα μέσα στην τροχιά Monte Carlo με ένα κατάλληλο κριτήριο επιλογής και απόρριψης νέων μικροκαταστάσεων [12].

2.2 Ο ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΤΟΥ METROPOLIS

Πιο συγκεκριμένα, εάν η ενεργειακή μεταβολή $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ είναι αρνητική ή μηδέν, αποδεχόμαστε την μετάβαση. Αν όμως το ΔE είναι θετικό, επιλέγουμε έναν τυχαίο αριθμό u από το 0 μέχρι το 1, και αποδεχόμαστε την μετάβαση μόνο εάν $e^{-\beta\Delta E} \geq u$. Αν δεν συμβαίνουν αυτά, η μετάβαση στη νέα μικροκατάσταση απορρίπτεται. Με άλλα λόγια όταν $\mu(t) = \mu$, έχουμε

$$\mu(t + 1) = \nu \text{ όταν } \Delta E \leq 0 \text{ και}$$

$$\mu(t + 1) = \begin{cases} \nu, & e^{-\beta\Delta E} \geq u \\ \mu, & e^{-\beta\Delta E} < u \end{cases} \text{ όταν } \Delta E > 0$$

Η παραπάνω διαδικασία αποτελεί ένα **βήμα Monte Carlo (Monte Carlo step-MCS)** και ο αλγόριθμος ονομάζεται **αλγόριθμος Metropolis** και δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά από τους N.Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A.Teller, και E.Teller το 1953. Θα αποδείξουμε τώρα ότι όντως αυτός ο αλγόριθμος παρέχει μια μέθοδο για τον υπολογισμό μέσων τιμών στην κατάσταση ισορροπίας κάνοντας χρήση των πιθανοτήτων μετάβασης.

Ορίζουμε την **πιθανότητα μετάβασης (transition probability)** $P(\mu \rightarrow \nu)$ ως την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου παραγωγής μιας κατάστασης ν από μια δεδομένη κατάσταση μ . Οι πιθανότητες μετάβασης πρέπει να ικανοποιούν δύο συνθήκες:

- 1) Δεν θα πρέπει να αλλάζουν με τον χρόνο
- 2) Θα πρέπει να εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες των καταστάσεων μ και ν και όχι από τις παλαιότερες καταστάσεις του συστήματος.

Οι παραπάνω συνθήκες εξασφαλίζουν ότι η πιθανότητα στη διαδικασία Markov παραγωγής της κατάστασης ν από την κατάσταση μ είναι η ίδια κάθε φορά που το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση μ ανεξάρτητα της ιστορίας του συστήματος. Επίσης οι πιθανότητες μετάβασης πρέπει να ικανοποιούν τη σχέση:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.6)$$

Γενικά η μετάβαση αυτή από τη μία κατάσταση στην άλλη περιγράφεται από την **κυρίαρχη ισότητα (master equation)**:

$$\frac{dp_{\mu}(t)}{dt} = \sum_{\nu} [p_{\nu}(t)P(\nu \rightarrow \mu) - p_{\mu}(t)P(\mu \rightarrow \nu)] \quad (2.7)$$

Στην παραπάνω σχέση με $p_{\nu}(t)$ και $p_{\mu}(t)$ συμβολίζονται οι πιθανότητες να βρεθεί το σύστημα στις καταστάσεις ν και μ αντίστοιχα τη χρονική στιγμή t (αυτό το άθροισμα των πιθανοτήτων πρέπει να ισούται επίσης με τη μονάδα).

Άρα, σύμφωνα με την εξίσωση (2.7) ο ρυθμός μεταβολής της πιθανότητας $p_{\mu}(t)$ του συστήματος που βρίσκεται στην μικροκατάσταση μ τη 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 .

Όταν το σύστημά μας έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας, $dp_{\mu}(t)/dt = 0$, οι παραγόμενες καταστάσεις θα έχουν πιθανότητες που θα ακολουθούν την κατανομή Boltzmann οπότε η διαδικασία Markov αποκτά την πρόσθετη συνθήκη ότι ο ρυθμός που το σύστημα κάνει μεταβάσεις από και προς την κατάσταση μ είναι σταθερός. Αυτή η συνθήκη ονομάζεται **λεπτομερής ισοζύγηση (detailed balance)** με την οποία παράγεται μια αλυσίδα μικροκαταστάσεων Markov:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_{\mu}}{p_{\nu}} = e^{-\beta \Delta E} \quad (2.8)$$

Η παραπάνω σχέση έχει πολλές λύσεις [30]. Μπορούμε να θέσουμε τις πιθανότητες μετάβασης $P(\mu \rightarrow \nu)$ όπως θέλουμε αρκεί να τηρούμε την συνθήκη λεπτομερούς

ισοζύγησης με μία αντίστοιχη αλλαγή στην πιθανότητα μετάβασης $P(\nu \rightarrow \mu)$. Τελικά, έχουμε αρκετή ελευθερία να κάνουμε τις πιθανότητες μετάβασης να παίρνουν όποιο σύνολο τιμών θέλουμε. Αυτό φαίνεται αμέσως άμα χωρίσουμε την πιθανότητα μετάβασης σε δύο όρους

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.9)$$

Ο όρος $g(\mu \rightarrow \nu)$ είναι η πιθανότητα επιλογής (selection probability), η οποία για μία δεδομένη αρχική κατάσταση μ είναι η πιθανότητα ο αλγόριθμος να παράγει μία νέα κατάσταση ν και ο όρος $A(\mu \rightarrow \nu)$ είναι ο **λόγος αποδοχής (acceptance ratio)**. Ο λόγος αποδοχής είναι η πιθανότητα να αποδεχτούμε αυτή την νέα κατάσταση. Ένας ιδανικός αλγόριθμος θα είναι αυτός που θα έχει λόγο αποδοχής $A(\mu \rightarrow \nu) = 1$ για όλα τα ν για τα οποία $g(\mu \rightarrow \nu) > 0$. ([12, 30])

Στον αλγόριθμο Metropolis οι πιθανότητες επιλογής $g(\mu \rightarrow \nu)$ για κάθε μία από τις πιθανές καταστάσεις επιλέγονται να είναι ισοδύναμες και έτσι καταλήγουμε στην

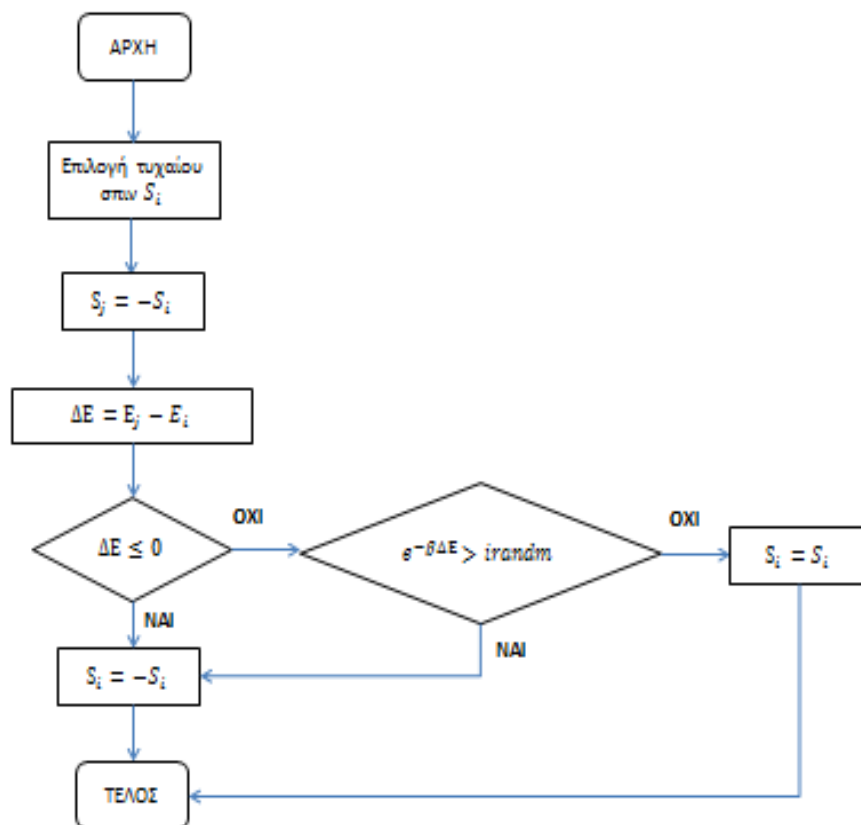
$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta\Delta E} \quad (2.10)$$

Δεδομένου ότι ένας αλγόριθμος τροχιάς Monte Carlo ικανοποιεί την παραπάνω σχέση, τα στατιστικά αποτελέσματα που αποκτούμε από αυτήν την τροχιά συμπίπτουν με αυτά της κανονικής κατανομής όταν βρισκόμαστε ισορροπία. Στον αλγόριθμο Metropolis διαλέγουμε (θέλουμε οι λόγοι αποδοχής να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτεροι):

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} 1, & \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta\Delta E}, & \Delta E \geq 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

Δηλαδή η πιθανότητα αποδοχής μιας μετάβασης, όταν η μετάβαση αυτή προκαλεί μείωση της ενέργειας του συστήματος, είναι ίση με τη μονάδα ενώ η πιθανότητα αποδοχής όταν έχουμε αύξηση της ενέργειας του συστήματος συμπεριφέρεται

εκθετικά σύμφωνα με τον παράγοντα Boltzmann $e^{-\beta\Delta E}$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σύγκριση της ομοιόμορφης κατανομής τυχαίων αριθμών με τον παράγοντα Boltzmann είναι αυτή που παράγει αυτήν την εκθετική κατανομή πιθανότητας. Δεδομένης της σχέσης **(2.11)** για το $A(\mu \rightarrow \nu)$ είναι ξεκάθαρο ότι ο αλγόριθμος Metropolis κατασκευάζει μια τροχιά που «τρέχει» πάνω στις μικροκαταστάσεις σε συμφωνία με την κανονική κατανομή Boltzmann των μικροκαταστάσεων. Ο Αλγόριθμος Metropolis για ένα σύστημα Ising φαίνεται σχηματικά στην **Εικόνα 2.1** [11]



Εικόνα 2.1. Διάγραμμα ροής ενός βήματος MCS του αλγόριθμου Monte Carlo.

2.3 Ο ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΤΟΥ METROPOLIS ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ HEISENBERG

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος του Metropolis στο τρισδιάστατο μοντέλο του Heisenberg όπου τα σπιν παίρνουν συνεχές τιμές $-1 \leq S_i \leq 1$ έχοντας τρεις συντεταγμένες (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz}) . Η Χαμιλτονιανή του συστήματος στο ιστροπικό μοντέλο ($J_x = J_y = J_z$) δίνεται από την έκφραση:

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i K_i (\mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)^2 - \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.12)$$

Όπου ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των γειτονικών σπιν, ο δεύτερος όρος είναι ο όρος ενέργειας ανιστροπίας (με το $\hat{\mathbf{e}}_i$ να είναι το μοναδιαίο διάνυσμα στην διεύθυνση του εύκολου άξονα) και ο τρίτος όρος είναι η ενέργεια Zeeman. Στην προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων Heisenberg ο αλγόριθμος του Metropolis επιλέγει ένα τυχαίο σπιν και προκαλεί μια μικρή στροφή του διανύσματος της μαγνητικής ροπής αντί για αντιστροφή του σπιν που έχουμε στο μοντέλο Ising.

Για να εφαρμοστεί ο αλγόριθμος Metropolis υπάρχουν δύο τρόποι ώστε να προσομοιώσουμε τις συντεταγμένες του σπιν: είτε με πολικές είτε με καρτεσιανές συντεταγμένες [29]. Η επιλογή των πολικών συντεταγμένων είναι συνήθως χρονοβόρα και είναι γενικά πιο αποτελεσματική η επιλογή των καρτεσιανών συντεταγμένων. Το μέτρο του σπιν τώρα δεν έχει τιμή ακριβώς είσαι με τη μονάδα. Μια νέα κατεύθυνση σπιν μπορεί να δημιουργηθεί επιλέγοντας τυχαία νέες συνιστώσες σπιν και κανονικοποιώντας έπειτα το μέτρο του σπιν στη μονάδα. Ο απλούστερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι να εξισωθεί κάθε συντεταγμένη σπιν με έναν ψευδοτυχαίο αριθμό στο διάστημα $[-1,1]$. Κανονικοποιώντας μετά το σπιν παίρνουμε ένα νέο σπιν με μέτρο μονάδα. Όμως με αυτή τη διαδικασία, τα σπιν δεν δημιουργούν μια ομοιόμορφη κατανομή κατευθύνσεων καθώς είναι πιο πιθανό να δείχνουν στις γωνίες ενός κύβου ακμής=2 παρά σε άλλες κατευθύνσεις (υπάρχουν περισσότεροι συνδυασμοί συντεταγμένων που δίνουν κατεύθυνση των

σπιν προς τις γωνίες του κύβου δηλαδή $S_{ix} = S_{iy} = S_{iz}$). Για να αποφύγουμε αυτό το πρόβλημα πρέπει να απορρίψουμε τα σπιν που έχουν μέτρο μεγαλύτερο της μονάδας πριν την κανονικοποίηση και κάνοντάς το αυτό έχουμε μια ομοιόμορφη κατανομή συνιστωσών σε μια σφαίρα μοναδιαίας ακτίνας [29].

Πιο συγκεκριμένα, στο πρόγραμμα της Fortran που χρησιμοποιήσαμε για να υλοποιήσουμε τον αλγόριθμο Metropolis, κάθε συνιστώσα του επιλεγμένου σπιν $S_{ik}(k = x, y, z)$ μεταβάλλεται κατά την ποσότητα $u_k del$ όπου u_k ένας τυχαίος αριθμός που ανήκει στο διάστημα $(-1,1)$ και del ένας αριθμός κατάλληλα επιλεγμένος ώστε το 50% περίπου των προσπαθειών μετάβασης να είναι επιτυχημένες. Στη συνέχεια, αν το μήκος του νέου διανύσματος του σπιν είναι μικρότερο της μονάδας το νέο διάνυσμα γίνεται δεκτό αφού κανονικοποιηθεί στη μονάδα διαφορετικά απορρίπτεται και επιλέγεται κάποιο άλλο σπιν. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται ότι το κάθε σπιν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο σε σφαίρα μοναδιαίας ακτίνας δηλαδή όλες οι διευθύνσεις είναι ισοπίθανες [13]. Ο αριθμός del επηρεάζεται από τις παραμέτρους της Χαμιλτονιανής και από τη θερμοκρασία. Στις υψηλές θερμοκρασίες ο αριθμός del είναι μεγάλος, διότι τα σπιν είναι ευκίνητα και πρέπει να κάνουν μεγάλες στροφές ώστε το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες ο αριθμός del έχει μικρή τιμή διότι τα σπιν είναι δυσκίνητα και αρκούν μικρές στροφές ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

Εφόσον σε όλες τις καταστάσεις του συστήματος αντιστοιχούν πιθανότητες $e^{-E/kT}$ όλες οι μέσες τιμές των μετρήσιμων μεγεθών είναι απλές αριθμητικές μέσες τιμές πάνω σε όλες τις n παραγόμενες καταστάσεις. Έτσι για παράδειγμα η μέση τιμή της μαγνήτισης είναι $\langle M \rangle = \sum M_n / n$. Όμως η διεύθυνση του διανύσματος της αυθόρμητης μαγνήτισης που αναπτύσσεται στον σιδηρομαγνήτη τύπου Heisenberg μεταβάλλεται αργά εξαιτίας της προσθήκης τυχαίων αλλαγών σε τυχαία επιλεγμένα σπιν. Οπότε η μέση τιμή της μαγνήτισης ανά σπιν για έναν μεγάλο αριθμό καταστάσεων είναι σταθερή και ίση με το μηδέν αφού στο μοντέλο μας οι αντίθετες διευθύνσεις είναι εξίσου πιθανές απουσία εξωτερικού πεδίου. Έτσι προτιμούμε να πάρουμε τη μέση τιμή της απόλυτης μαγνήτισης ανά spin η οποία στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι η μέγιστη (+1) και στις υψηλές πλησιάζει την τιμή μηδέν ώστε να μπορούμε να διακρίνουμε το κρίσιμο σημείο T_c .

Άλλη μια παράμετρος που λήφθηκε υπόψη στον συγκεκριμένο αλγόριθμο της διπλωματικής είναι ότι οι αρχικές n_0 καταστάσεις του συστήματος μετά την έναρξη της προσομοίωσης πάντα επηρεάζονται από την αρχική κατάσταση που βρισκόταν το σύστημα, γι' αυτό και οι τιμές των μεγεθών (όπως της απόλυτης μαγνήτισης) αυτών των n_0 καταστάσεων δεν ανήκουν στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος και δίνουν μεγάλο σφάλμα στον υπολογισμό των μέσων τιμών των μετρήσιμων μεγεθών. Γι' αυτό και οι n_0 πρώτες καταστάσεις παραλείπονται από τις μετρήσεις των μεγεθών. Στο πρόγραμμά μας $n_0 = 100$.

Ένα άλλο πρόβλημα που συναντούμε στις προσομοιώσεις είναι πότε το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Πολλές φορές είναι δυνατόν το σύστημά μας να κολλήσει σε μια μετασταθή περιοχή ενέργειας (τοπικό ελάχιστο) και να δίνει για κάποιο χρονικό διάστημα σχεδόν σταθερές τιμές για τα μετρήσιμα μεγέθη, όπως της ενέργειας, με πολύ μικρές διακυμάνσεις δίνοντας την εντύπωση ότι έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Για να αποφύγουμε τον εγκλωβισμό του συστήματος σε ένα τοπικό ελάχιστο ενέργειας τρέχουμε το πρόγραμμα για διαφορετικές τιμές του $irandm$ δηλαδή για διαφορετικούς τυχαίους αριθμούς. Έτσι δίνουμε στο σύστημα τη δυνατότητα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας από διαφορετικά μονοπάτια.

Τα περισσότερα μοντέλα της στατιστικής φυσικής περιγράφονται με τη βοήθεια πλεγμάτων. Τα πιο συνηθισμένα πλέγματα σπιν είναι τα τετραγωνικά και τα κυβικά, τα οποία περιγράφονται στην γλώσσα Fortran ως πίνακες (arrays) 2 ή 3^{ων} διαστάσεων ($intS(x,y)$ $intS(x,y,z)$) όπου κάθε spin βρίσκεται σε κάποια θέση (x,y) του πλέγματος που είναι το στοιχείο $S(x,y)$ του πίνακα. Έτσι τα γειτονικά σπιν είναι πχ. για το δισδιάστατο πλέγμα $S(x+1,y)$ $S(x,y+1)$ $S(x-1,y)$ $S(x,y-1)$.

Όταν θέλουμε να εξετάσουμε τη συμπεριφορά ενός συμπαγούς υλικού πρέπει να προσομοιώσουμε πλέγματα απείρου μήκους, αυτό όμως είναι αδύνατον αφού η μνήμη ενός υπολογιστή καθώς και ο υπολογιστικός χρόνος είναι περιορισμένα. Έτσι δουλεύουμε σε πλέγματα πεπερασμένου μεγέθους προσεγγίζοντας τη συμπεριφορά των απείρων μεγέθους πλεγμάτων επιβάλλοντας περιοδικές οριακές συνθήκες. Θεωρούμε δηλαδή ότι τα σπιν που βρίσκονται στις ακραίες θέσεις ενός πλέγματος γειτονεύουν με τα σπιν που βρίσκονται στις απέναντι ακραίες πλευρές. Έτσι όλα τα σπιν έχουν τον ίδιο αριθμό γειτόνων και υπάρχει μια τοπική γεωμετρία χωρίς τα ακραία σπιν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

Όταν θέλουμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά συστημάτων με πεπερασμένες διαστάσεις, όπως είναι η περίπτωση των σφαιρικών νανοσωματιδίων, χρησιμοποιούμε ελεύθερες οριακές συνθήκες (free boundary conditions) σε σφαιρικό πλέγμα ακτίνας R . Αυτό σημαίνει δηλαδή ότι τα σπιν τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του σφαιρικού πλέγματος συνορεύουν με λιγότερους γείτονες από αυτούς που έχουν τα εσωτερικά σπιν διότι τα σπιν που είναι εκτός του σφαιρικού πλέγματος τα θέτουμε ίσα με το μηδέν. Βέβαια υπάρχουν και άλλα είδη οριακών συνθηκών όπως οι ελικοειδείς (helical boundary conditions) ή συνδυασμός των παραπάνω [13].

2.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΨΥΞΗΣ (Simulated annealing)

Η διαδικασία ξεκινά από μια θερμοκρασία, πολύ υψηλή σε σχέση με την κρίσιμη θερμοκρασία του συστήματος στην οποία η μαγνήτιση του συστήματος είναι μηδενική αφού όλα τα σπιν είναι προσανατολισμένα σε τυχαίες διευθύνσεις λόγω θερμικών διακυμάνσεων. Στη συνέχεια το σύστημα ψύχεται σταδιακά και σε κάθε θερμοκρασία ο αριθμός βημάτων MCS προσαρμόζεται έτσι ώστε η ψύξη να γίνεται με σταθερό ρυθμό. Το πεδίο ψύξης H_{cool} που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της ψύξης είναι κατά τον άξονα z και το μέγεθός του επηρεάζει [15,16] τις τιμές των μετρήσιμων μεγεθών, όπως παραμένουσα μαγνήτιση, συνεκτικό πεδίο, πεδίο ανταλλαγής.

Σε κάθε θερμοκρασία το σύστημα αφήνεται αρκετό χρόνο ώστε να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας του ξεπερνώντας τις αρχικές διακυμάνσεις. Στις χαμηλές θερμοκρασίες το σύστημα βρίσκεται σε μια από τις βασικές του μικροκαταστάσεις ισορροπίας και δεν έχει την απαραίτητη θερμική ενέργεια για να μεταπηδήσει σε άλλες.

2.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ZFC / FC

Η υπολογιστική διαδικασία για τον υπολογισμό των καμπυλών ZFC και FC μαγνήτισης με τη μέθοδο Monte Carlo ακολουθεί πιστά την αντίστοιχη πειραματική διαδικασία. Η διαδικασία ZFC γίνεται σε τρία στάδια: Αρχικά το σύστημα βρίσκεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία T_i όπου η μαγνήτιση του είναι μηδενική και στη συνέχεια γίνεται η ψύξη του συστήματος με σταθερό ρυθμό χωρίς την εφαρμογή κάποιου μαγνητικού πεδίου. Αφού το σύστημα ψυχθεί σε κάποια πολύ χαμηλή θερμοκρασία T_f εφαρμόζεται ένα χαμηλής έντασης πεδίο H κατά τη διεύθυνση z και η μαγνήτιση καταγράφεται ενώ το σύστημα θερμαίνεται μέχρι να φτάσει ξανά στη μέγιστη θερμοκρασία T_i . Στο τελευταίο στάδιο κατασκευάζεται η καμπύλη FC μετρώντας την μαγνήτιση του συστήματος ενώ το ψύχουμε πάλι υπό την εφαρμογή χαμηλής έντασης μαγνητικού πεδίου (ίδιας έντασης με το πεδίο της διαδικασίας ZFC)

Από τις καμπύλες ZFC και FC της μαγνήτισης υπολογίζεται η θερμοκρασία φραγμού δηλαδή η θερμοκρασία πάνω από την οποία το σύστημα συμπεριφέρεται υπερπαραμαγνητικά.

Συγκεκριμένα σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες το μέγιστο της ZFC καμπύλης δίνει την θερμοκρασία φραγμού T_B [14].

2.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Ο βρόχος υστέρησης υπολογίζεται ως εξής: αρχικά το σύστημα ψύχεται από μια υψηλή θερμοκρασία όπου η μαγνήτιση είναι μηδενική μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία μέσα σε μαγνητικό πεδίο με διεύθυνση κατά τον z άξονα. Στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα μεγάλο μαγνητικό πεδίο κατά τη διεύθυνση z , τέτοιο

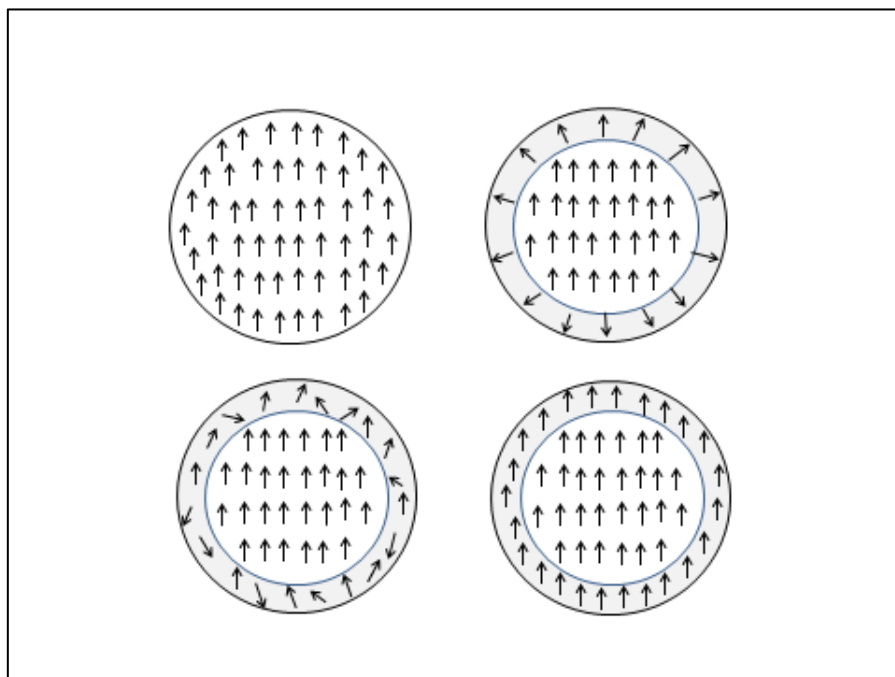
ώστε η μαγνήτιση του συστήματος να αντιστοιχεί στη μαγνήτιση κορεσμού και κατόπιν μειώνεται σταδιακά μέχρι να μηδενιστεί. Στη συνέχεια αλλάζει κατεύθυνση αυξάνοντας την απόλυτη τιμή του μέχρι την τιμή της μαγνήτισης κορεσμού στην αντίθετη κατεύθυνση σχηματίζοντας έτσι το αριστερό σκέλος του βρόχου υστέρησης. Ύστερα επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία για το σχηματισμό του δεξιού σκέλους του βρόχου υστέρησης μέχρι την τιμή του πεδίου όπου η μαγνήτιση φτάνει και πάλι τη μαγνήτιση κορεσμού του συστήματος. Η τιμή του πεδίου στο οποίο μηδενίζεται η μαγνήτιση του συστήματος ορίζεται ως το συνεκτικό πεδίο H_c . Στα συμπαγή υλικά τα δύο σκέλη του βρόχου υστέρησης είναι συνήθως συμμετρικά. Στα νανοσωματίδια και τα υλικά χαμηλών διαστάσεων ανάλογα με τη μορφολογία τους ο βρόχος υστέρησης μπορεί να είναι ασύμμετρος στα δύο σκέλη του. Στην περίπτωση αυτή το συνεκτικό πεδίο ορίζεται σαν η μέση τιμή των πεδίων που μηδενίζουν την μαγνήτιση στο δεξί και αριστερό σκέλος του βρόχου υστέρησης.

Ολόκληρη η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για διαφορετικούς τυχαίους αριθμούς. Από τους παραπάνω βρόχους υστέρησης υπολογίζεται ο τελικός βρόχος υστέρησης, όπου σε κάθε τιμή πεδίου αντιστοιχεί η μέση τιμή των αντίστοιχων μαγνητίσεων όλων των βρόχων υστέρησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΟ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Στην εργασία αυτή προσομοιώσαμε τη μαγνητική συμπεριφορά σφαιρικού νανοσωματιδίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Monte Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis , σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran. Στην μελέτη μας θεωρούμε σφαιρικό νανοσωματίδιο ακτίνας R που μετράται σε πλεγματικές σταθερές και διαγράφεται μέσα σε ένα απλό κυβικό πλέγμα. Η ακτίνα ξεκινάει από ένα συγκεκριμένο σπιν και περιλαμβάνει όλα τα σπιν που βρίσκονται σε απόσταση R πλεγματικών σταθερών.



Σχήμα 3.1. Μοντέλο σιδηρομαγνητικού νανοσωματιδίου με ομοιόμορφη ανισοτροπία (πάνω αριστερά), με ακτινική επιφανειακή ανισοτροπία (πάνω δεξιά), με τυχαία επιφανειακή ανισοτροπία (κάτω αριστερά) και με μονοαξονική επιφανειακή ανισοτροπία (κάτω δεξιά).

Η επιφάνεια του νανοσωματιδίου έχει πάχος μία πλεγματική σταθερά. Τα σπιν δηλαδή της επιφάνειας βρίσκονται σε έναν επιφανειακό φλοιό ακτίνας r μεταξύ $R-1$ και R . Στο **σχήμα 3.1** παρουσιάζεται το μοντέλο του νανοσωματιδίου για ομοιόμορφη μονοαξονική ανισοτροπία (πάνω αριστερά) και για τα τρία είδη επιφανειακής ανισοτροπίας με διαφορετική ανισοτροπία σε σχέση με την ανισοτροπία του πυρήνα: ακτινική (πάνω δεξιά), τυχαία (κάτω αριστερά) και μονοαξονική (κάτω δεξιά).

Χρησιμοποιούμε υπολογισμούς ατομικής κλίμακας όπου η κάθε μαγνητική ροπή αλληλεπιδρά μόνο με τους κοντινότερους γείτονες μέσω της αλληλεπίδρασης Heisenberg και σε κάθε πλεγματική θέση υπάρχει μία μονοαξονική ανισοτροπία. Η ενέργεια του συστήματος στην εξίσωση **(3.1)** περιλαμβάνει την ενέργεια από την αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των μαγνητικών ροπών στον πυρήνα, στην επιφάνεια και στη διεπιφάνεια πυρήνα/επιφάνειας (πρώτος όρος) την ενέργεια της μονοαξονικής ανισοτροπίας σε κάθε πλεγματική θέση του πυρήνα (δεύτερος όρος) την ενέργεια ανισοτροπίας σε κάθε σημείο της επιφάνειας (τρίτος όρος) και την ενέργεια Zeeman (τέταρτος όρος):

$$H = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K_c \sum_{i \in core} S_{iz}^2 - K_s \sum_{i \in surf} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_i)^2 - \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (3.1)$$

όπου το \mathbf{S}_i είναι η ατομική μαγνητική ροπή στην πλεγματική θέση i και το \mathbf{e}_i το μοναδιαίο διάνυσμα κατά τη διεύθυνση του εύκολου άξονα που αντιστοιχεί στην θέση i . Στον πυρήνα η ανισοτροπία θεωρείται μονοαξονική κατά τον z άξονα και στην επιφάνεια διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις ανισοτροπίας:

- Μονοαξονική ανισοτροπία κατά τον άξονα z όπου το \mathbf{e}_i είναι παράλληλο στον άξονα z
- Ακτινική ανισοτροπία όπου το \mathbf{e}_i είναι κάθετο στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου
- και τυχαία ανισοτροπία όπου το \mathbf{e}_i είναι τυχαία προσανατολισμένο

Στην περίπτωση ομοιόμορφης ανισοτροπίας η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην μορφή:

$$H = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K \sum_i S_{iz}^2 - H \sum_i S_i \quad (3.2)$$

Όπου K η ανισοτροπία του νανοσωματιδίου.

Η αλληλεπίδραση ανισοτροπίας ευνοεί τον προσανατολισμό του κάθε σπιν παράλληλα στη διεύθυνση του άξονα εύκολης μαγνήτισης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις ότι τα νανοσωματίδια έχουν έναν μόνο εύκολο άξονα κατά μήκος ενός κρυσταλλογραφικού άξονα σε αντίθεση με τα κυβικά συμπαγή υλικά που έχουν τρεις εύκολους άξονες κατά μήκος των τριών κρυσταλλογραφικών αξόνων [17]. Έτσι θεωρήσαμε εδώ ότι ο εύκολος άξονας είναι ο z άξονας γι' αυτό και αλληλεπιδρά μόνο η z συνιστώσα του σπιν. Μελέτες έδειξαν [18] ότι η ανισοτροπία της επιφάνειας είναι μεγαλύτερη από αυτήν στον πυρήνα του σωματιδίου. Η σταθερά ανισοτροπίας στον πυρήνα είναι ίση με K_c και η σταθερά ανισοτροπίας στην επιφάνεια K_s . Η σταθερά αλληλεπίδρασης μεταξύ των μαγνητικών ροπών στο νανοσωματίδιο θεωρείται ίση με τη μονάδα ($J=1$), δηλαδή θεωρούμε ένα σιδηρομαγνητικό σφαιρικό νανοσωματίδιο ακτίνας R . Τα πεδία H , H_c δίνονται σε μονάδες $J/g\mu_B$ η θερμοκρασία T σε J/k_B και οι σταθερές ανισοτροπίας K , K_c , K_s σε μονάδες J . Στις προσομοιώσεις Monte Carlo που πραγματοποιήσαμε θεωρήσαμε ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1 J$ και ανισοτροπία επιφάνειας μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη: $K_s = 1.0 J$. Θεωρήσαμε νανοσωματίδιο ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές. Κρατώντας σταθερές αυτές τις τιμές αλλάζουμε το είδος ανισοτροπίας στην επιφάνεια (μοναξονική, ακτινική και τυχαία) ώστε να μελετήσουμε την επίδρασή της στις καμπύλες μαγνήτισης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας $M_z(T)$ στις καμπύλες μαγνητικής υστέρησης $M_z(H)$ καθώς και στην εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από την θερμοκρασία $H_c(T)$. Επίσης στους υπολογισμούς μας θεωρούμε και νανοσωματίδια με ομοιόμορφη ανισοτροπία μονοαξονική κατά τον άξονα των z για σύγκριση. Στους υπολογισμούς μας χρησιμοποιήσαμε έως 1.000 Monte Carlo steps ανά σπιν. Στις χαμηλές θερμοκρασίες οι προσπάθειες που οδηγούν σε αλλαγή της διεύθυνσης του επιλεγόμενου σπιν γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ισούται με το 50% των ολικών

προσπαθειών για αλλαγή. Επίσης, κάθε προσομοίωση για μια δεδομένη θερμοκρασία ξεκινά με την κατάσταση όπου όλα τα σπιν είναι προσανατολισμένα στην θετική z κατεύθυνση, δηλαδή όταν η μαγνήτιση είναι κοντά στη μονάδα. Για κάθε τιμή του εφαρμοζόμενου πεδίου η νέα προσομοίωση ξεκινά με την τελευταία κατάσταση των σπιν (old configuration) που τελείωσε η προηγούμενη προσομοίωση. Έτσι επιτυγχάνουμε ικανοποιητικότερα αποτελέσματα διότι δίνουμε τη δυνατότητα στο σύστημά μας να φτάσει πιο γρήγορα στην κατάσταση ισορροπίας. Τέλος, τα αποτελέσματα όλων των υπολογισμών μας προέκυψαν από τον μέσο όρο 10-20 δειγμάτων διαφορετικών διατάξεων των σπιν, δηλαδή έπειτα από την εισαγωγή 20 διαφορετικών ψευδοτυχαίων αριθμών. Ο αριθμός των προσπαθειών εξαρτάται από το είδος της ανισotropίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

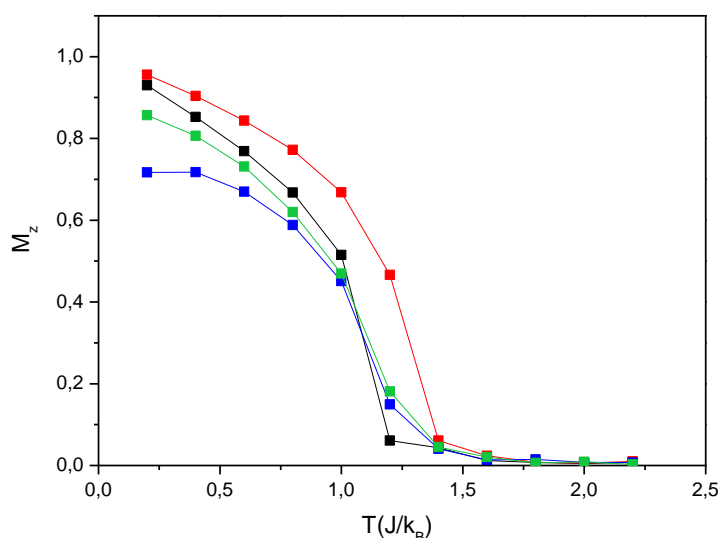
Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η εξάρτηση της μαγνήτισης από την θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα μελετάμε την συμπεριφορά της μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα διαφορετικά είδη επιφανειακής ανισοτροπίας του νανοσωματιδίου. Θεωρούμε σφαιρικά νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές και με επιφάνεια πάχους μίας πλεγματικής σταθεράς. Η ανισοτροπία στο εσωτερικό είναι μονοαξονική κατά τον άξονα z μεγέθους $K_c=0.1$ J. Στην επιφάνεια θεωρούμε τέσσερις περιπτώσεις ανισοτροπίας: α) μονοαξονική ανισοτροπία κατά τον άξονα των z , μεγέθους $K_s=0.1$ J έτσι ώστε το σωματίδιο συνολικά έχει ομοιόμορφη ανισοτροπία, β) μονοαξονική ανισοτροπία επιφάνειας κατά τον άξονα των z , μεγέθους $K_s=1.0$ J, γ) ακτινική ανισοτροπία επιφάνειας μεγέθους $K_s=1.0$ J, και δ) τυχαία ανισοτροπία επιφάνειας μεγέθους $K_s=1.0$ J.

Για τον υπολογισμό της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας εφαρμόζουμε ένα μικρό μαγνητικό πεδίο κατά τον άξονα των z . Στη συνέχεια υπολογίζουμε την συνολική μαγνήτιση και την μαγνήτιση κατά τον άξονα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Τα αποτελέσματά μας για την μαγνήτιση κατά μήκος του άξονα z δίνονται στο **σχήμα 4.1** παρουσία του μαγνητικού πεδίου μεγέθους $H=0.01$ J/g μ_B .

Από το **σχήμα 4.1** βλέπουμε ότι εισάγοντας επιφανειακή ανισοτροπία μίας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την ανισοτροπία του πυρήνα παρατηρούμε αλλαγές στο

μέγεθος της μαγνήτισης κατά τον z άξονα. Η συμπεριφορά της μαγνήτισης επηρεάζεται από την κατεύθυνση του εύκολου άξονα στην επιφάνεια.

Εισάγοντας μονοαξονική επιφανειακή ανισοτροπία παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας έχει υψηλότερες τιμές σε σχέση με την ομοιόμορφη ανισοτροπία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι στην περίπτωση αυτή καθώς η ανισοτροπία των επιφανειακών σπιν είναι μεγαλύτερη από την ανισοτροπία των σπιν του πυρήνα. με την άνοδο της θερμοκρασίας τα επιφανειακά σπιν αντιστέκονται περισσότερο στις ενεργειακές διακυμάνσεις λόγω θερμοκρασίας Έτσι η μαγνήτιση διατηρείται πιο υψηλή από αυτήν για ομοιόμορφη θερμοκρασία και μηδενίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με τη μαγνήτιση του νανოსωματιδίου με ομοιόμορφη ανισοτροπία.



Σχήμα 4.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για τα σιδηρομαγνητικά νανოსωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές, με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1$ J (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έχει μέγεθος $H=0.01$ J/g μ_B .

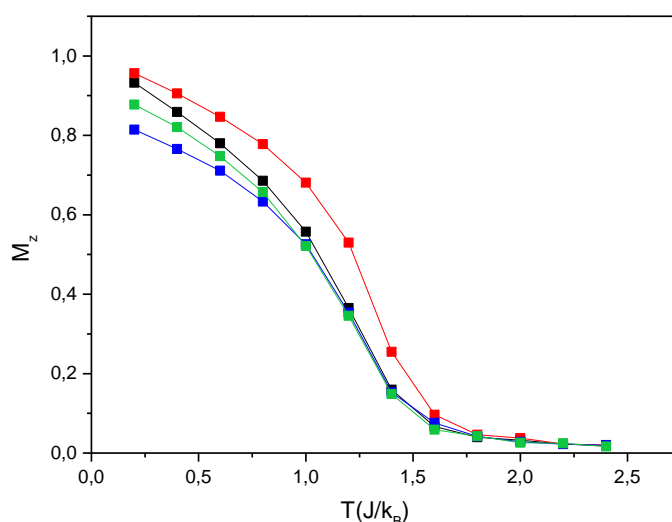
Εισάγοντας τυχαία ανισοτροπία παρατηρούμε σε χαμηλές θερμοκρασίες μείωση της μαγνήτισης σε σχέση με αυτή της ομοιόμορφης ανισοτροπίας καθώς τώρα τα επιφανειακά σπιν βρίσκονται διατεταγμένα σε τυχαίες κατευθύνσεις και μπορεί να ακυρώνεται η συνεισφορά κάποιων από αυτά στη μαγνήτιση, λόγω της τρισδιάστατης διανυσματικής φύσης τους. Παρόλα αυτά το γεγονός ότι η τιμή της

επιφανειακής ανισοτροπίας είναι μεγαλύτερη από αυτή του εσωτερικού συντελεί στην αντίσταση της αλλαγής της κατάστασης της για μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτές για τα ομοιόμορφα νανοσωματίδια όπως φαίνεται από το **σχήμα 4.1**.

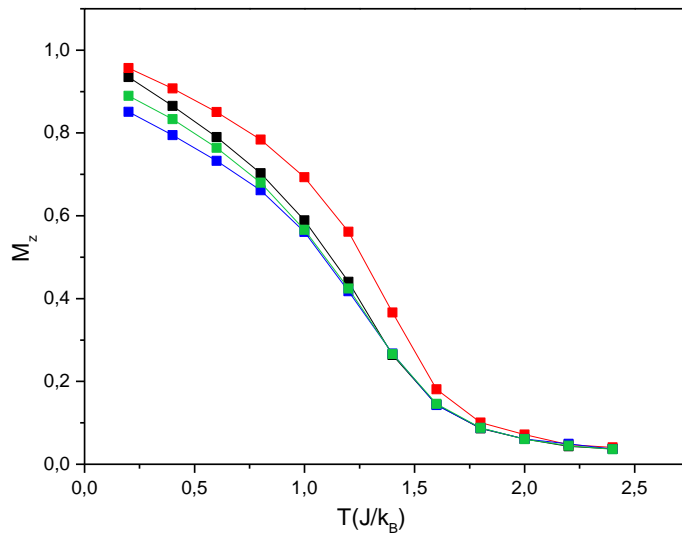
Στην περίπτωση της ακτινικής ανισοτροπίας η μαγνήτιση παρουσιάζει μεγάλη πτώση σε σχέση με την ομοιόμορφη ανισοτροπία του νανοσωματιδίου και είναι μεγαλύτερη από αυτήν της μαγνήτισης της τυχαίας ανισοτροπίας στο εύρος θερμοκρασιών από $T=0.2 \text{ J/k}_B$ μέχρι $T=0.75 \text{ J/k}_B$. Γεγονός που οφείλεται στο ότι στην περίπτωση της ακτινικής ανισοτροπίας λόγω της αντιδιαμετρικής διάταξης των μαγνητικών ροπών στην επιφάνεια περιμένουμε μεγαλύτερη μεταξύ τους ακύρωση από την περίπτωση της τυχαίας ανισοτροπίας.

Οι διαφορές στη μαγνήτιση στο **σχήμα 4.1** είναι εμφανείς για τις χαμηλές θερμοκρασίες ενώ από τη θερμοκρασία $T=1.0 \text{ J/k}_B$ η συμπεριφορά της μαγνήτισης είναι παρόμοια και για τις τρεις περιπτώσεις καθώς κυρίαρχο ρόλο παίζουν τώρα οι θερμικές διακυμάνσεις.

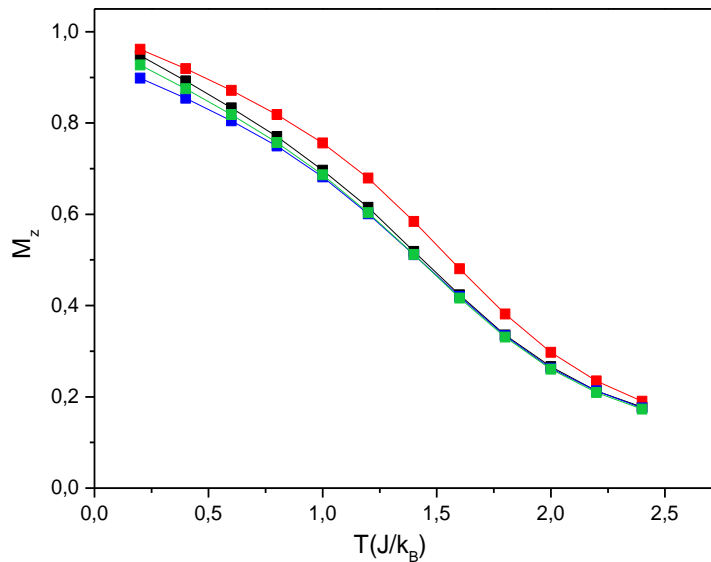
4.2 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ



Σχήμα 4.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι $H=0.05 \text{ J/gm}_B$.



Σχήμα 4.3. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανιστροπία $K=0.1$ J (μαύρο), με ανιστροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανιστροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι $H=0.1$ J/gm_B.



Σχήμα 4.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανιστροπία $K=0.1$ J (μαύρο), και με ανιστροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανιστροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι $H=0.5$ J/gm_B.

Στα Σχήματα 4.1 έως 4.5 δίνεται η z συνιστώσα της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις τέσσερις περιπτώσεις ανισοτροπίας των νανοσωματιδίων μεταβάλλοντας το μέγεθος του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου από $H=0.01$ (σχήμα 4.1), σε $H=0.05, 0.1, 0.5, 1.0 \text{ J/g}\mu_B$ στα σχήματα 4.2-4.5 αντίστοιχα.

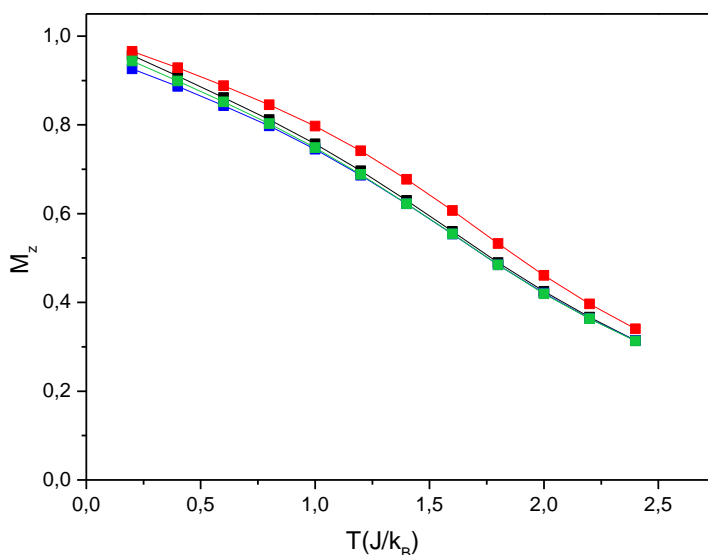
Το εξωτερικό πεδίο τείνει να ευθυγραμμίσει τα σπιν κατά τον άξονα z και ανταγωνίζεται τις θερμικές διακυμάνσεις. Όταν το εξωτερικό πεδίο έχει χαμηλή τιμή μπορεί να ευθυγραμμίσει τα σπιν μόνο για ένα εύρος χαμηλών θερμοκρασιών επειδή τότε η θερμική ενέργεια είναι μικρή σε σχέση με την ενέργεια του πεδίου. Σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες οι περιπτώσεις νανοσωματιδίων με μονοαξονική ακτινική και τυχαία ανισοτροπία παρουσιάζουν εμφανείς διαφορές στην z συνιστώσα της μαγνήτισης καθώς η ενέργεια ανισοτροπίας είναι διαφορετική για τις τρεις αυτές περιπτώσεις επειδή αυτή εξαρτάται από τη γωνία που σχηματίζει ο εύκολος άξονας με το εξωτερικό πεδίο. Αυξάνοντας το εξωτερικό πεδίο (για παράδειγμα $H=1.0 \text{ J/g}\mu_B$) οι διαφορές της z συνιστώσας της μαγνήτισης για τις διάφορες περιπτώσεις ανισοτροπίας τείνουν να εκμηδενιστούν καθώς η ενέργεια του πεδίου είναι τόσο μεγάλη ώστε να υπερισχύει της ενέργειας ανισοτροπίας κάθε περίπτωσης ευθυγραμμίζοντας έτσι την πλειοψηφία των επιφανειακών σπιν. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η μαγνήτιση αρχίζει και μειώνεται αφού το πεδίο δεν είναι ακόμα τόσο ισχυρό για να υπερισχύσει των θερμικών διακυμάνσεων. Φυσικά η μαγνήτιση θα μειώνεται με μικρότερο ρυθμό και ο μηδενισμός της μαγνήτισης θα γίνει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με μια μικρότερη τιμή του εξωτερικού πεδίου.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα τέσσερα νανοσωματίδια, παρατηρούμε ότι μόνο η μαγνητική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων με ανισοτροπία τυχαία και ακτινική επηρεάζεται από την αύξηση του εξωτερικού πεδίου στις χαμηλές θερμοκρασίες .

Όσο αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο τόσο περισσότερες μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζει κατά την κατεύθυνση του στην περίπτωση της τυχαίας και της ακτινικής ανισοτροπίας και όταν το πεδίο πάρει τιμή ίση με την ανισοτροπία της

επιφάνειας ευθυγραμμίζονται όλα τα σπιν στην επιφάνεια και έχουν μαγνήτιση ίση με αυτή της περίπτωσης ομοιόμορφης ανισοτροπίας νανοσωματιδίου.

Για την ομοιόμορφη περίπτωση ανισοτροπίας και την ομοαξονική δεν περιμένουμε μεταβολή της κατεύθυνσης των μαγνητικών ροπών με το πεδίο στις χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω του ότι ήδη έχουν την κατεύθυνση του πεδίου.



Σχήμα 4.5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνήτισης για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1$ J (μαύρο), και με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι $H=1.0$ J/gm_B.

Στη συνέχεια εξετάζουμε την συμπεριφορά της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας μεταβάλλοντας το μέγεθος του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Όμως και στην περίπτωση αυτή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η ύπαρξη αυξανόμενου μαγνητικού πεδίου ανταγωνίζεται τις θερμικές διακυμάνσεις με αποτέλεσμα για όλες τις περιπτώσεις νανοσωματιδίων να έχουμε μείωση της

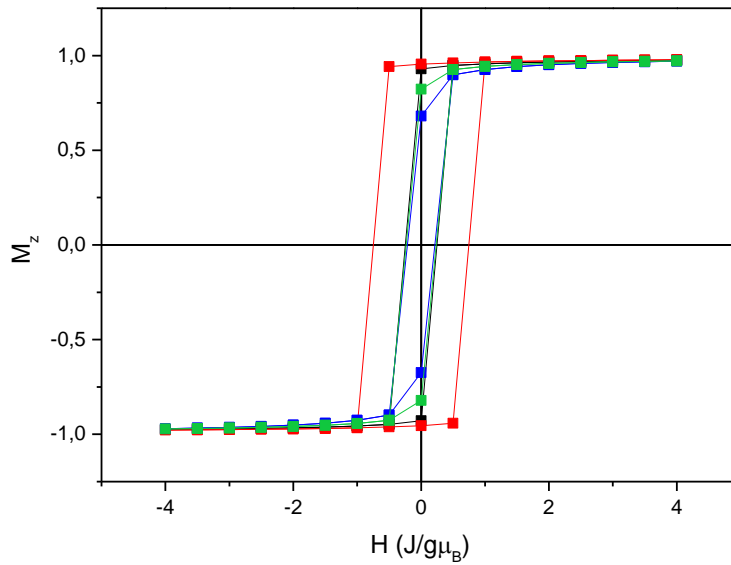
μαγνήτισης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η τιμή των οποίων αυξάνεται με την αύξηση του εξωτερικού πεδίου.

4.3 ΒΡΟΧΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ

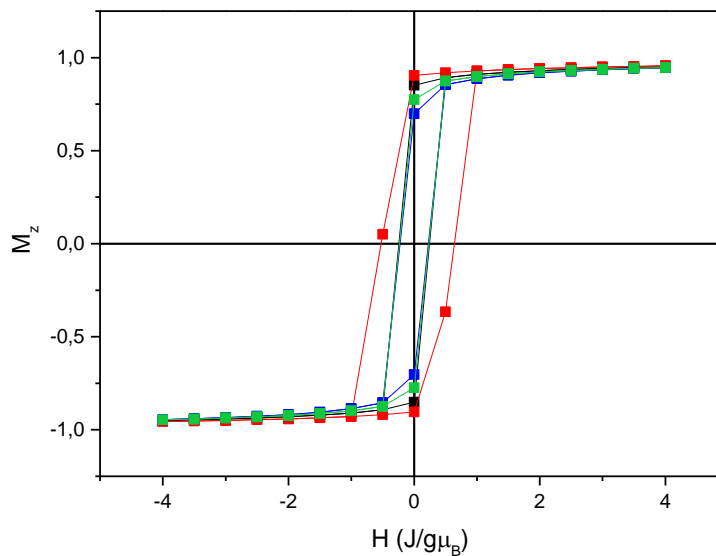
Στην ενότητα αυτή χρησιμοποιώντας την προσομοίωση Monte Carlo υπολογίζουμε την z συνιστώσα της μαγνήτισης σφαιρικών σιδηρομαγνητικών νανοσωματιδίων συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου H που εφαρμόζεται παράλληλα στον z άξονα και από τις καμπύλες υστέρησης που προκύπτουν υπολογίζουμε το συνεκτικό πεδίο H_c . Αυτό το κάνουμε για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας ώστε να μελετήσουμε την εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από τη θερμοκρασία. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε πεδίο ψύξης $H_{cool}=0.01$ J/g_{mB}.

Στα **σχήματα 4.6 έως 4.12** φαίνονται οι βρόχοι υστέρησης για 6 διαφορετικές θερμοκρασίες για τις τέσσερις περιπτώσεις νανοσωματιδίων ακτίνας $R=4$ πλεγματικών σταθερών: με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1$ J (μαύρο χρώμα), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c =0.1$ J και μονοαξονική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J (κόκκινο χρώμα), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c =0.1$ J και ακτινική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J (μπλε χρώμα), και με ανισοτροπία πυρήνα $K_c =0.1$ J και τυχαία ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J (πράσινο χρώμα). Η επιφάνεια έχει πάχος μία πλεγματική σταθερά.

Από τους βρόχους υστέρησης μπορούμε να υπολογίσουμε το συνεκτικό πεδίο για την κάθε περίπτωση ανισοτροπίας νανοσωματιδίου, που είναι το πεδίο στο οποίο μηδενίζεται η μαγνήτιση. Στη συνέχεια θα κάνουμε τη γραφική παράσταση συνεκτικού πεδίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.



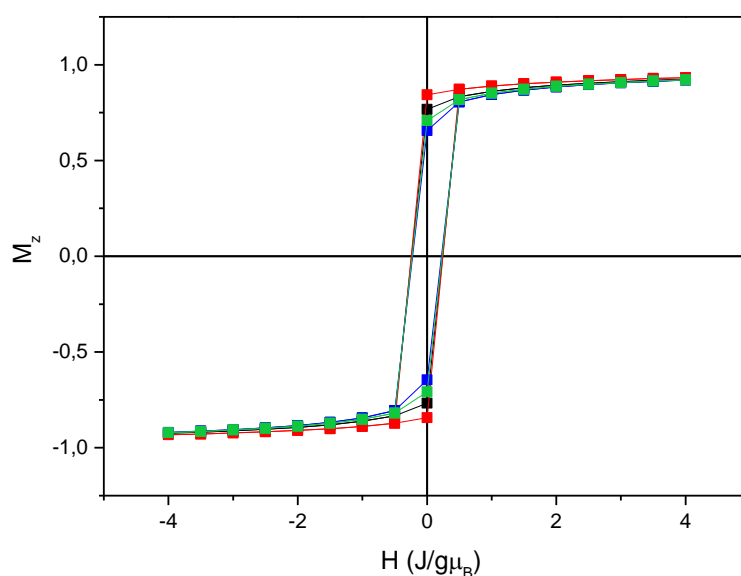
Σχήμα 4.6. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=0.2 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανιστροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανιστροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανιστροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.



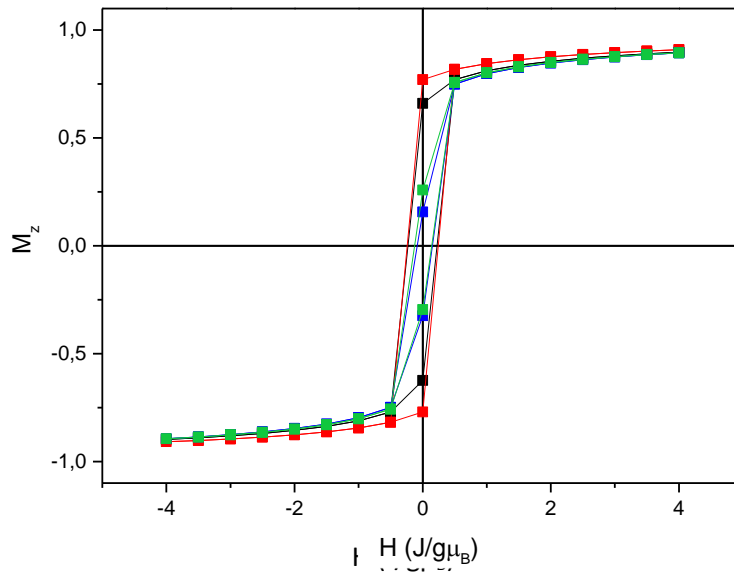
Σχήμα 4.7. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=0.4 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανιστροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανιστροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανιστροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.

Από το σχήμα 4.6 βλέπουμε ότι ο βρόχος υστέρησης του νανοσωματιδίου με μονοαξονική ανισοτροπία είναι ο πιο πλατύς. Στις άλλες τρεις περιπτώσεις, δηλαδή ομοιόμορφης, τυχαίας και ακτινικής ανισοτροπίας η μόνη διαφοροποίηση στους βρόχους υστέρησης είναι στην παραμένουσα μαγνήτιση η οποία είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της ομοιόμορφης ανισοτροπίας.

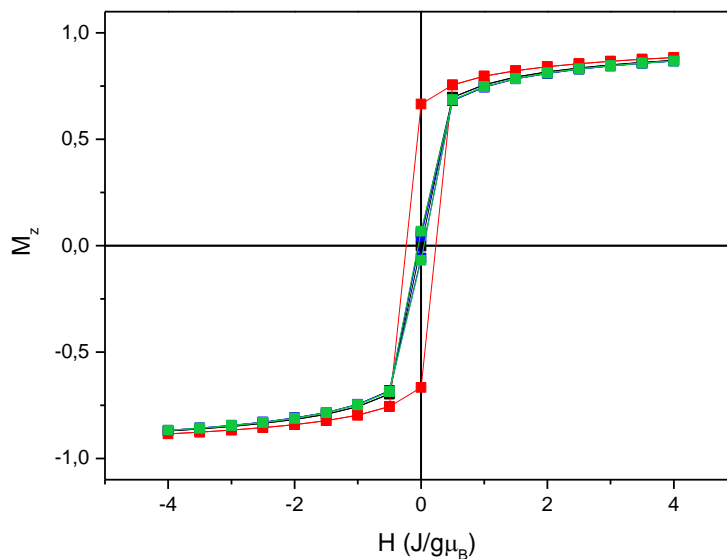
Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οι βρόχοι υστέρησης γίνονται πιο στενοί σε όλες τις περιπτώσεις ανισοτροπίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω των θερμικών διακυμάνσεων τα σπιν δεν είναι πλέον πλήρως ευθυγραμμισμένα και η μαγνήτιση αντιστρέφεται για πιο χαμηλό πεδίο. Δεν δίνουν πια συνεκτικό πεδίο **για θερμοκρασία $T=1.0 J/k_B$** στην περίπτωση ακτινικής και τυχαίας ανισοτροπίας (σχήμα 4.10). Για ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουμε μηδενισμό του συνεκτικού πεδίου για τα νανοσωματίδια με ομοιόμορφη ανισοτροπία και μονοαξονική ανισοτροπία.



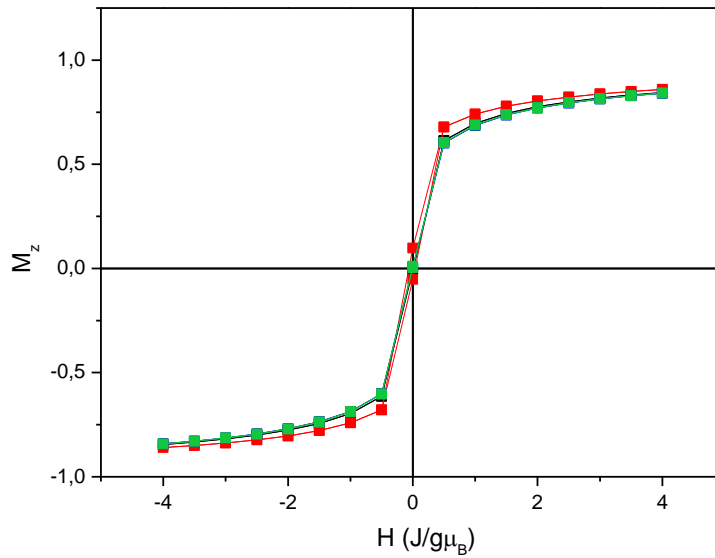
Σχήμα 4.8. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=0.6 J/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 J$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 J$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 J$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 J/g\mu_B$.



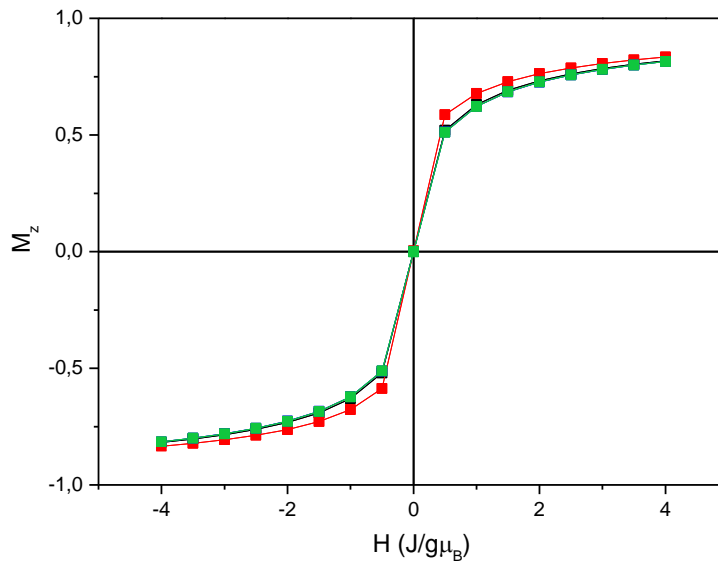
Σχήμα 4.9. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=0.8 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.



Σχήμα 4.10. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=1.0 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.



Σχήμα 4.11. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=1.2 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.



Σχήμα 4.12. Βρόχοι υστέρησης για θερμοκρασία $T=1.4 \text{ J}/k_B$ για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πεδίο ψύξης είναι $H_{cool}=0.01 \text{ J}/g\mu_B$.

4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΨΥΞΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

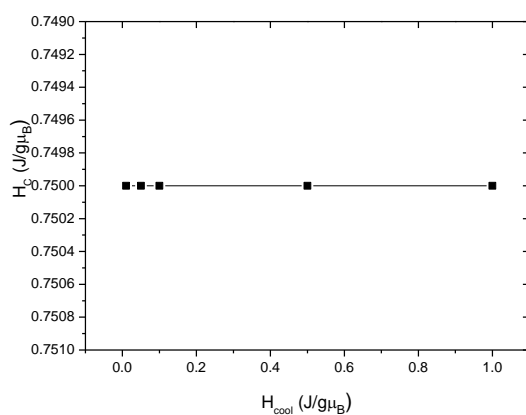
Πριν εξετάσουμε εξετάσαμε την εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από την θερμοκρασία θα εξετάσουμε την εξάρτηση του από το πεδίο ψύξης.

Υπολογίζουμε τους βρόχους υστέρησης για τις τρεις περιπτώσεις επιφανειακής ανισοτροπίας (μονοαξονική, ακτινική, τυχαία) με τις ίδιες παραμέτρους ανισοτροπίας ($K_c=0.1$ J και $K_s=1.0$ J) ίδιο μέγεθος νανοσωματιδίου ($R=4$ πλεγματικές σταθερές) και ίδιο πάχος επιφάνειας (μία πλεγματική σταθερά) όπως στην προηγούμενη ενότητα, αφού πρώτα ψύχουμε κάθε φορά το νανοσωματίδιο μέχρι την θερμοκρασία $T=0.2$ J/ k_B ξεκινώντας από θερμοκρασία ($T=4.0$ J/ k_B) με την εφαρμογή πεδίου ψύξης H_{cool} . Πήραμε πέντε διαφορετικές τιμές πεδίου ψύξης ($H_{cool}=0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$ J/ $g\mu_B$). Τα αποτελέσματά μας για την συμπεριφορά του συνεκτικού πεδίου συναρτήσει του πεδίου ψύξης φαίνονται στα **σχήματα 4.13, 4.14 και 4.15**. Στην περίπτωση ακτινικής επιφανειακής ανισοτροπίας έχουμε μια μικρή μεταβολή του συνεκτικού πεδίου με το πεδίο ψύξης, αντίθετα με την περίπτωση της μονοαξονικής και τυχαίας ανισοτροπίας όπου το συνεκτικό πεδίο παραμένει σταθερό για τις διάφορες τιμές του πεδίου ψύξης. Πιο συγκεκριμένα μόνο στην περίπτωση της ακτινικής ανισοτροπίας παρατηρούμε ότι το συνεκτικό πεδίο παρουσιάζει καθαρά ένα ελάχιστο για πεδίο ψύξης $H_{cool}=0.1$ J/ $g\mu_B$.

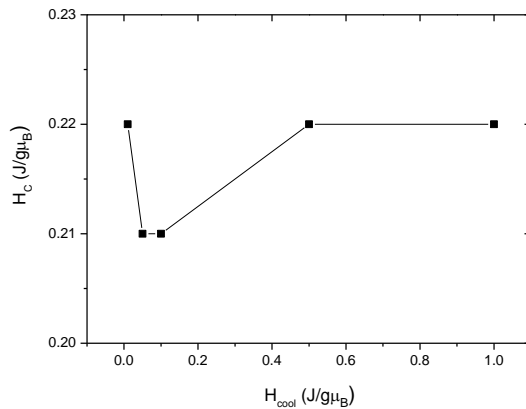
Στην περίπτωση της μονοαξονικής επιφανειακής ανισοτροπίας η μη μεταβολή του συνεκτικού πεδίου από το πεδίο ψύξης λόγω του ότι τα επιφανειακά σπιν είναι παράλληλα με το εξωτερικό πεδίο κατά τον άξονα z (όπως και τα σπιν του πυρήνα), κατά τη διάρκεια της ψύξης το πεδίο ψύξης δεν έχει καμία επίδραση στα επιφανειακά σπιν αφού είναι ήδη προσανατολισμένα κατά την κατεύθυνση του πεδίου. Στις άλλες δύο περιπτώσεις (ακτινικής και τυχαίας επιφανειακής ανισοτροπίας) τα επιφανειακά σπιν αρχικά δεν είναι προσανατολισμένα στην κατεύθυνση του πεδίου ψύξης όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.1**. Έτσι το πεδίο ψύξης έχει κάποια επίδραση στο συνεκτικό πεδίο αν και πολύ μικρή μόνο στην περίπτωση

της ακτινικής ανισοτροπίας, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα επιφανειακά spin στην περίπτωση αυτή είναι ομοιόμορφα διατεταγμένα σε κατεύθυνση ανταγωνιστική προς το πεδίο (σχήμα 3.1) και η παρουσία μικρού πεδίου τα κρατά σε αυτή τη διάταξη. Όταν το πεδίο αυξηθεί προσανατολίζει τα επιφανειακά spin στην κατεύθυνση του λόγω του μικρού μεγέθους του νανοσωματιδίου η επίδραση του πεδίου ψύξης δεν επηρεάζει το συνεκτικό πεδίο στην περίπτωση της τυχαίας ανισοτροπίας, όπου σύμφωνα με την βιβλιογραφία [38] θα περιμέναμε επίσης επίδραση του.

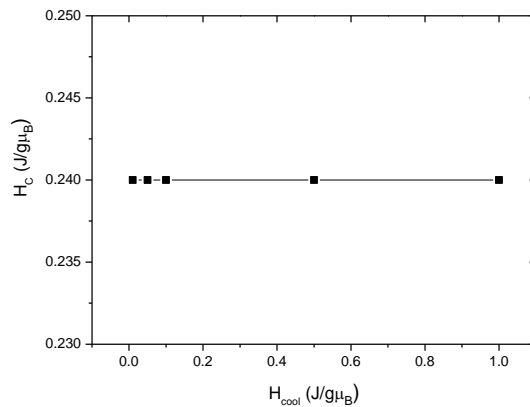
Οπότε μπορούμε να πούμε ότι η επιλογή του πεδίου ψύξης δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα μας.



Σχήμα 4.13. Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από το πεδίο ψύξης για νανοσωματίδιο ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές, με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1$ J και μονοαξονική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J σε θερμοκρασία $T=0.2$ J/ k_B . Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.



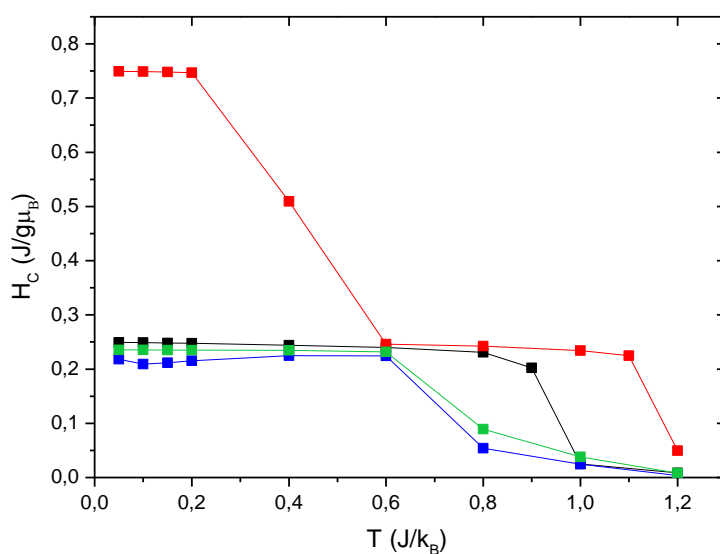
Σχήμα 4.14. Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από το πεδίο ψύξης για νανοσωματίδιο ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές, με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1$ J και ακτινική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J σε θερμοκρασία $T=0.2$ J/ k_B . Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.



Σχήμα 4.15. Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από το πεδίο ψύξης για νανοσωματίδιο ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές, με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1$ J και τυχαία ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J σε θερμοκρασία $T=0.2$ J/ k_B . Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.

4.5 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Στο σχήμα 4.16 φαίνεται η εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από τη θερμοκρασία και για τις τέσσερις περιπτώσεις ανισοτροπίας. Το μαύρο χρώμα αναπαριστά την περίπτωση ομοιόμορφης ανισοτροπίας, το κόκκινο την περίπτωση μονοαξονικής επιφανειακής ανισοτροπίας, το μπλε την περίπτωση ακτινικής επιφανειακής ανισοτροπίας και το πράσινο την περίπτωση τυχαίας επιφανειακής ανισοτροπίας.



Σχήμα 4.16. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1$ J (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1$ J και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε) και τυχαία (πράσινο). Η ψύξη έγινε σε πεδίο $H_{cool}=0.01$ J/gμ_B.

Παρατηρούμε ότι και για τις τέσσερις περιπτώσεις ανισοτροπίας το συνεκτικό πεδίο μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τις περιπτώσεις όπου έχουμε ομοιόμορφη ανισοτροπία, ακτινική επιφανειακή ανισοτροπία και τυχαία επιφανειακή ανισοτροπία, υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών όπου το συνεκτικό πεδίο παραμένει σταθερό και από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία το συνεκτικό πεδίο παρουσιάζει πτώση. Για την περίπτωση της μονοαξονικής επιφανειακής

ανισοτροπίας παρατηρούμε ότι η πτώση του συνεκτικού πεδίου γίνεται σε δύο στάδια.

Η πτώση του συνεκτικού πεδίου ξεκινά σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας ανάλογα με την περίπτωση επιφανειακής ανισοτροπίας στο νανοσωματίδιο. Για τις περιπτώσεις της ακτινικής και τυχαίας ανισοτροπίας αρχίζει από τη θερμοκρασία $T=0.6 \text{ J/k}_B$, για την περίπτωση ομοιόμορφης ανισοτροπίας όπου απουσιάζουν φαινόμενα επιφάνειας από την θερμοκρασία $T=0.8 \text{ J/k}_B$ και τέλος για την περίπτωση μονοαξονικής ανισοτροπίας από τις θερμοκρασίες $T=0.2 \text{ J/k}_B$ και $T=1.1 \text{ J/k}_B$.

Το συνεκτικό πεδίο στην περίπτωση του νανοσωματιδίου με μονοαξονική επιφανειακή ανισοτροπία είναι για όλο το εύρος θερμοκρασιών μεγαλύτερο. Στις χαμηλές θερμοκρασίες έχει μια πολύ υψηλή τιμή ($H_c=0.75 \text{ J/g}\mu_B$) σε σχέση με τις άλλες τρεις περιπτώσεις (όπου το συνεκτικό πεδίο έχει τιμή $H_c=0.2 \text{ J/g}\mu_B$) και παρουσιάζει πολύ απότομη πτώση. Έπειτα, παίρνει τιμή παραπλήσια ακόμα όμως μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα νανοσωματίδια.

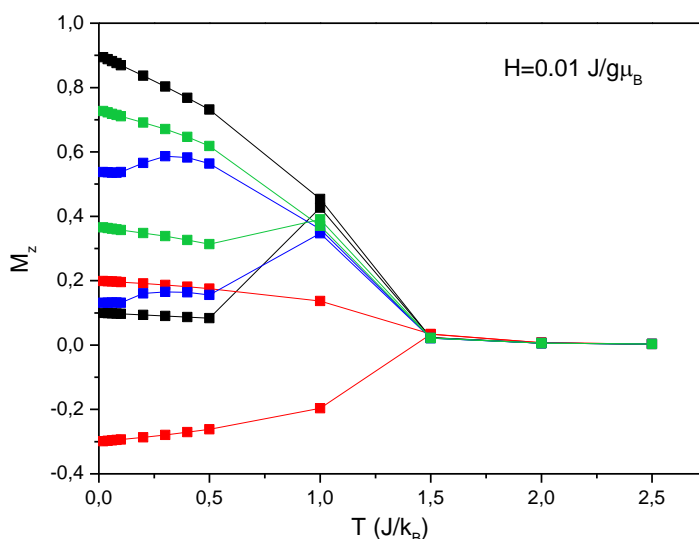
Συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου είναι παρόμοια στις περιπτώσεις ακτινικής και τυχαίας ανισοτροπίας πράγμα που σημαίνει ότι τα επιφανειακά σπιν έχουν σχεδόν την ίδια επίδραση στη μαγνήτιση. Επίσης όταν τα σπιν είναι παράλληλα με το πεδίο όπως στις περιπτώσεις ομοιόμορφης ανισοτροπίας και μονοαξονικής επιφανειακής ανισοτροπίας η αντιστροφή της μαγνήτισης είναι πιο δύσκολη, πράγμα που σημαίνει ότι το συνεκτικό πεδίο μηδενίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτή η αντίσταση στην αντιστροφή της μαγνήτισης είναι ισχυρότερη στην περίπτωση της μονοαξονικής επιφανειακής ανισοτροπίας γιατί σε αυτήν την περίπτωση η ανισοτροπία των επιφανειακών σπιν είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την ανισοτροπία του πυρήνα.

4.6 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΗΣ ZFC/FC

Στην ενότητα αυτή συζητάμε τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, χωρίς παρουσία μαγνητικού πεδίου (ZFC) και παρουσία μαγνητικού πεδίου (FC). Και στις δύο διαδικασίες καταγράφεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της z συνιστώσας της μαγνήτισης για κάθε περίπτωση νανοσωματιδίου. Λόγω διαφορετικών θερμομαγνητικών ιστοριών κατά τις διαδικασίες αυτές, προκύπτει αντιστρεψιμότητα (απουσία υστέρησης) και μη αντιστρεψιμότητα (υστέρηση) και έτσι διαχωρίζεται η υπερπαραμαγνητική κατάσταση (superparamagnetic state) από την φραγμένη κατάσταση (blocked state). Στην διαδικασία ZFC το σύστημα ψύχεται αρχικά χωρίς εφαρμογή πεδίου μέχρι μια πολύ χαμηλή θερμοκρασία $T=0.02 \text{ J/k}_B$. Έπειτα ένα ασθενές πεδίο $H=0.01 \text{ J/g}\mu_B$ εφαρμόζεται και καταγράφεται η z συνιστώσα της μαγνήτισης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η καμπύλη FC υπολογίζεται μετρώντας τη μαγνήτιση καθώς ψύχεται μέχρι πάλι το νανοσωματίδιο να φτάσει τη θερμοκρασία $T=0.02 \text{ J/k}_B$ υπό την παρουσία του ίδιου ασθενούς μαγνητικού πεδίου ($H=0.01 \text{ J/g}\mu_B$). Στο **σχήμα 4.17** φαίνονται οι καμπύλες ZFC και FC για τις τέσσερις περιπτώσεις νανοσωματιδίων ακτίνας $R=4$ πλεγματικών σταθερών και πάχους επιφάνειας μιας πλεγματικής σταθεράς: με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1 \text{ J}$ (μαύρο χρώμα), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1 \text{ J}$ και μονοαξονική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ (κόκκινο χρώμα), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1 \text{ J}$ και ακτινική ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ (μπλε χρώμα), και με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1 \text{ J}$ και τυχαία ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0 \text{ J}$ (πράσινο χρώμα).

Παρατηρούμε ότι για κάθε περίπτωση ανισοτροπίας οι καμπύλες ZFC και FC παρουσιάζουν τα συνήθη χαρακτηριστικά των υπερπαραμαγνητικών συστημάτων [5]: i) οι δύο καμπύλες συμπίπτουν σε υψηλές θερμοκρασίες, ii) καθώς η θερμοκρασία μειώνεται η μαγνήτιση και για τις δύο διαδικασίες αυξάνεται μέχρι μια συγκεκριμένη θερμοκρασία όπου οι δύο καμπύλες αρχίζουν να αποκλίνουν, με την καμπύλη FC να συνεχίζει να αυξάνεται (αν και με όλο και μικρότερο ρυθμό) ενώ

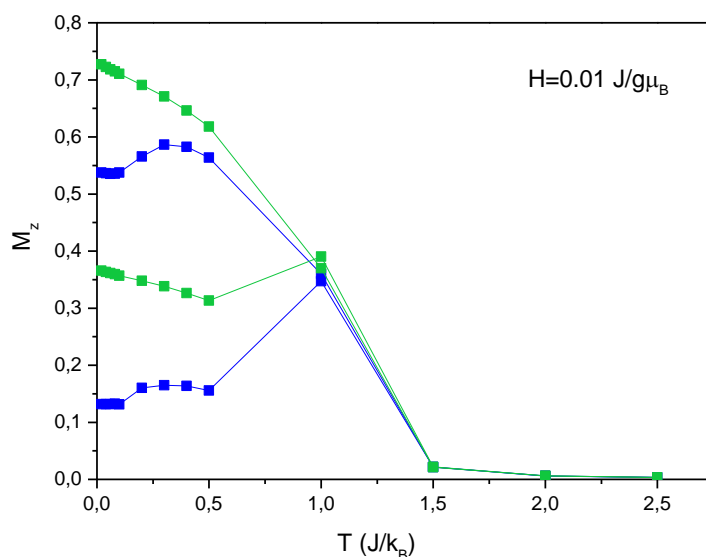
η καμπύλη ZFC παρουσιάζει μέγιστο και πέφτει απότομα. Αυτό το μέγιστο της καμπύλης ZFC όπως ορίσθηκε στην ενότητα 2.5 είναι η θερμοκρασία φραγμού T_B καθώς, όπως φαίνεται από το σχήμα, διαχωρίζει δύο κύριες θερμοκρασιακές περιοχές: μία περιοχή υψηλών θερμοκρασιών όπου και οι δύο καμπύλες ουσιαστικά συμπίπτουν, και μια περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών όπου οι δύο καμπύλες αποκλίνουν [14]. Η θερμοκρασία φραγμού T_B είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία το νανοσωματίδιο χάνει την μαγνητική του τάξη και γίνεται παραμαγνητικό. Παρατηρούμε ότι το μέγιστο της καμπύλης ZFC παρουσιάζεται στην ίδια θερμοκρασία ($T_B=1.0 \text{ J/k}_B$) για τις περιπτώσεις ομοιόμορφης ανισοτροπίας, ακτινικής επιφανειακής ανισοτροπίας και τυχαίας επιφανειακής ανισοτροπίας. Συνεπώς η θερμοκρασία φραγμού μένει ανεπηρέαστη με την εισαγωγή ακτινικής ή τυχαίας επιφανειακής ανισοτροπίας μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την ανισοτροπία του πυρήνα. Αντίθετα με την εισαγωγή μονοαξονικής επιφανειακής ανισοτροπίας μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την ανισοτροπία του πυρήνα η θερμοκρασία φραγμού αυξάνεται ($T_B=1.5 \text{ J/k}_B$).



Σχήμα 4.17. Καμπύλες μαγνήτισης ZFC και FC για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ομοιόμορφη ανισοτροπία $K=0.1$ (μαύρο), με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε) και τυχαία (πράσινο).

Η αυξημένη θερμοκρασία φραγμού στην περίπτωση αυξημένης μονοαξονικής ανισοτροπίας στην επιφάνεια οφείλεται στο γεγονός ότι στην περίπτωση αυτή το νανοσωματίδιο καθυστερεί να γίνει υπερπαραμαγνητικό. Αντίθετα αν και είναι αυξημένη σε σχέση με το εσωτερικό η τυχαία και ακτινική επιφανειακή ανισοτροπία, λόγω του ότι λόγω της κατανομής των σπιν στην επιφάνεια έχουμε ακύρωση των μαγνητικών ροπών και εξασθένηση της μαγνήτισης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η θερμοκρασία φραγμού να είναι πολύ κοντά με αυτήν για την περίπτωση νανοσωματιδίων με ομοιόμορφη ανισοτροπία.

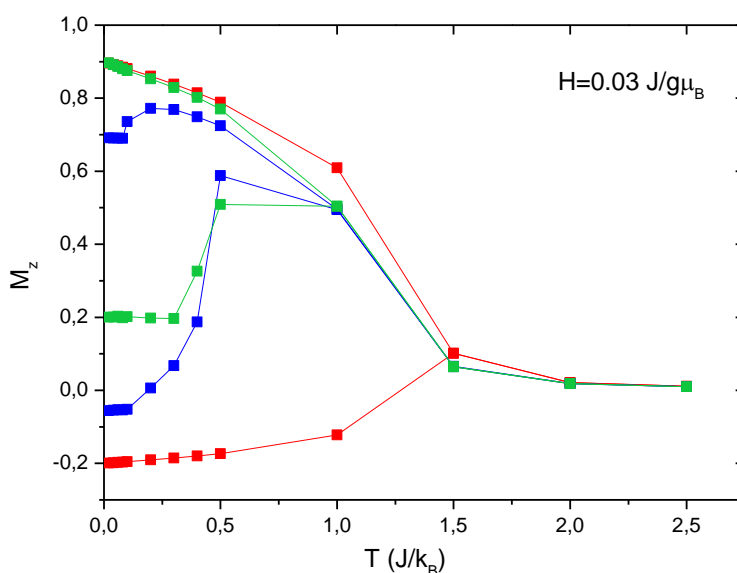
Στη συνέχεια συγκρίναμε τις καμπύλες μαγνήτισης ZFC/FC ακτινικής και τυχαίας επιφανειακής ανισοτροπίας σε δύο διαφορετικά πεδία ($H=0.01 \text{ J/g}\mu_B$ και $H=0.03 \text{ J/g}\mu_B$) για να δούμε την επίδραση της αύξησης του πεδίου στην θερμοκρασία φραγμού. Στο **σχήμα 4.18** φαίνονται οι καμπύλες μαγνήτισης ZFC/FC σε πεδίο $H=0.01 \text{ J/g}\mu_B$ για τις περιπτώσεις ακτινικής ανισοτροπίας επιφάνειας (μπλε) και τυχαίας ανισοτροπίας επιφάνειας (πράσινο), και στο **σχήμα 4.19** οι αντίστοιχες καμπύλες για τις ίδιες παραμέτρους σε πεδίο $H=0.03 \text{ J/g}\mu_B$.



Σχήμα 4.18. Καμπύλες μαγνήτισης ZFC και FC για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ανισοτροπία πυρήνα $K_c = 0.1 \text{ J}$ και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s = 1.0 \text{ J}$, ακτινική (μπλε) και τυχαία (πράσινο). Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.

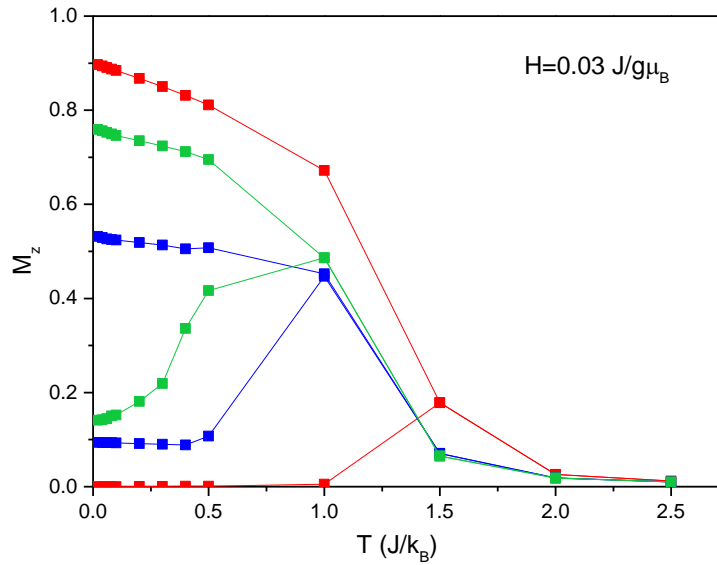
Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση πολύ μικρού πεδίου δεν έχουμε επίδραση του στην διάταξη των μαγνητικών ροπών στην επιφάνεια. Γεγονός που επιβεβαιώνεται

με την ύπαρξη του μέγιστου των καμπυλών μαγνήτισης (ZFC) στην ίδια θερμοκρασία. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε μεγαλύτερη μαγνήτιση στην περίπτωση τυχαίας ανισοτροπίας (και στην καμπυλη ZFC και στην FC) γιατί στην περίπτωση της αξονικής ανισοτροπίας στην επιφάνεια έχουμε ακύρωση ανάμεσα σε ζεύγη μαγνητικών ροπών με διαφορετική διάταξη.



Σχήμα 4.19. Καμπύλες μαγνήτισης ZFC και FC για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=1.0$ J , μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε) , τυχαία (πράσινο). Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.

Με την αύξηση του εξωτερικού πεδίου στο **σχήμα 4.19** εμφανίζεται διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των καμπυλών για τα δύο είδη ανισοτροπίας στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία φραγμού στην περίπτωση της ακτινικής ανισοτροπίας πέφτει, γεγονός που οφείλεται στο ότι η αύξηση του πεδίου δημιουργεί ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών στην επιφάνεια και ρίχνει την μαγνήτιση, με αποτέλεσμα το σύστημα να γίνει πιο εύκολα υπερπαραμαγνητικό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα στην περίπτωση αυτή η όπως φαίνεται στο **σχήμα 4.19** η μαγνήτιση σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία προσεγγίζει στις τρεις περιπτώσεις ανισοτροπίας, λόγω της παρουσίας του μεγαλύτερου εφαρμοζόμενου πεδίου.



Σχήμα 4.20. Καμπύλες μαγνήτισης ZFC και FC για νανοσωματίδια ακτίνας $R=4$ πλεγματικές σταθερές με ανισοτροπία πυρήνα $K_c=0.1$ J και ανισοτροπία επιφάνειας $K_s=2.0$ J μονοαξονική (κόκκινο), ακτινική (μπλε), τυχαία (πράσινο). Το πάχος της επιφάνειας είναι μία πλεγματική σταθερά.

Τέλος στην περίπτωση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου $H=0.03$ J/g μ_B υπολογίσαμε τις καμπύλες ZFC/FC για τις 3 περιπτώσεις ανισοτροπίας επιφάνειας αλλά μεγαλύτερο μέγεθος της, 20 φορές μεγαλύτερη από την ανισοτροπία του εσωτερικού. Στο **σχήμα 4.20** δίνουμε τα αποτελέσματά μας. Συγκρίνοντας τις **καμπύλες 4.19 και 4.20** παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυξημένης ανισοτροπίας επιφάνειας για την δεδομένη τιμή εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας φραγμού για τα νανοσωματίδια με ακτινική και τυχαία ανισοτροπία, ενώ με την αύξηση της ανισοτροπίας της επιφάνειας δεν έχουν επηρεασθεί τα νανοσωματίδια με μονοαξονική ανισοτροπία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήσαμε ένα ατομικό τρισδιάστατο μοντέλο σιδηρομαγνητικού νανοσωματιδίου ακτίνας R πλεγματικών σταθερών. Τα spin (μαγνητικές ροπές) του νανοσωματιδίου τοποθετήθηκαν σε πλεγματικές θέσεις ενός απλού κυβικού πλέγματος και μπορούν να στρέφονται στον τρισδιάστατο χώρο αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής τύπου Heisenberg. Εισάγουμε την μέθοδο προσομοίωσης Monte Carlo και τον αλγόριθμο του Metropolis για την μελέτη των μαγνητικών φαινομένων. Ειδικότερα μελετάμε τον ρόλο της επιφάνειας στη μαγνητική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων. Για να προσομοιώσουμε την επίδραση της επιφάνειας θεωρούμε ότι το νανοσωματίδιο έχει έναν πυρήνα με ανισοτροπία K_c και μία επιφάνεια με ανισοτροπία επιφάνειας K_s μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη. Θεωρήσαμε τρεις περιπτώσεις επιφανειακής ανισοτροπίας: μονοαξονική κατά τον z άξονα, ακτινική και τυχαία. Για κάθε περίπτωση επιφανειακής ανισοτροπίας μελετήσαμε την εξάρτηση της μαγνήτισης από το εξωτερικό πεδίο και τη θερμοκρασία και είδαμε ότι ακόμα και στην περίπτωση της μονοαξονικής ανισοτροπίας έχουμε διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με την ομοιόμορφη όπου δεν θεωρούμε διαφορετική ανισοτροπία επιφάνειας. Επίσης η συμπεριφορά της μαγνήτισης με την θερμοκρασία διαφέρει ανάλογα με το είδος της ανισοτροπίας. Στη συνέχεια υπολογίσαμε τους βρόχους μαγνητικής υστέρησης για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας και από αυτούς υπολογίσαμε την μεταβολή του συνεκτικού πεδίου με τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα μας έδειξαν ότι η μορφή της ανισοτροπίας επηρεάζει σημαντικά τις τιμές και την συμπεριφορά του συνεκτικού πεδίου με την θερμοκρασία. Τέλος υπολογίσαμε της καμπύλες μαγνήτισης ZFC/FC από τις οποίες προκύπτει η θερμοκρασία φραγμού, σημαντική ποσότητα που δείχνει την θερμική σταθερότητα των νανοσωματιδίων και τις συνθήκες που την επηρεάζουν. Οι υπολογισμοί μας έδειξαν ότι η συμπεριφορά των ZFC/FC καμπυλών επηρεάζεται κυρίως από την ύπαρξη ανισοτροπίας επιφάνειας

και επίσης από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και της ανισοτροπίας της επιφάνειας. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τις σχετικές διαστάσεις τους , δηλαδή την αναλογία πυρήνα /επιφάνειας και από το μέγεθος τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N.W.Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics, Holt, Rhinehart and Winston Inc., New York, 1976
2. B.D.Cullity, C.D.Graham: Introduction to Magnetic Materials, the Institute of Electrical and Electronics Engineers. Inc., 2009
3. Σ. Παπαδόπουλος, Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης Τόμος II, Διηλεκτρικές, Οπτικές και Μαγνητικές ιδιότητες της Ύλης και Υπεραγωγιμότητα, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2003
4. Efthimios Kaxiras: Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, 2003
5. Stephen Blundell: Magnetism in Condensed Matter, Oxford Master Series in Physics, 2001
6. Derek Craik: Magnetism, Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd., 1995
7. L.D. Landau & E.M. Lifshitz: Electrodynamics of Continuous Media (Volume 8 of A Course of Theoretical Physics) Pergamon Press, 1960
8. Robert C. O'Handley: Modern Magnetic Materials Principles and Applications, John Wiley & Sons Inc., 2000
9. W.H. Meiklejohn and C.P.Bean: Phys.Rev.105 904, 1957
10. David Chandler: Introduction to Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press; 1 edition, 1987

11. Μ. Βασιλακάκη, Διπλωματική Εργασία: Επίδραση της επιφάνειας στη μαγνητική συμπεριφορά σιδηρομαγνητικών νανοσωματιδίων, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004
12. M.E.J. Newman & G.T.Bakerma, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Oxford University Press, 1999
13. K.Binder , D.W. Heermann eds: Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction, Springer-Verlag, 1988
14. Dormann, J.L., Fiorani, D. and Tronc, E.: Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems, in Advances in Chemical Physics, Vol.98, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, USA Book Series: Advances in Chemical Physics., 1997
15. Baker , C.; Hasanain, S.K. & Shah, S.I. :The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles. Journal of Applied Physics, Vol.96, No.11, 2004
16. L. Del Bianco, D. Fiorani, AM Testa, E. Bonetti, L. Signorini: Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. Physical Review B, 2004
17. S.T. Chui and Tian De-Cheng, J. Appl.Phys.78 3965, 1995
18. T. Kaneyoshi, J Phys. : Condens. Matter 3 4497, 1991
19. Daniel C. Mattis, in The theory of Magnetism made simple, An Introduction to Physical Concepts and to Some Mathematical Methods, edited by Editors Name(Springer, New York),Chap.1 p.1-52., 1999
20. W.F. Brown, Phys. Rev. 130 1677, 1963.

21. C. Bean and J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 30, 1205, 1959.
22. L.Neel, *Ann. Geophys.* 5, 99 (1949); L.Neel, *C.R. Seances Acad. Sci (Paris)*: 252, 4075 (1961); 253, 9(1961); 253, 203(1961); 253, 1286, 1961
23. U.Nowak and D.Hinzke, *J.Appl.Phys.* 85, 4337, 1999.
24. R.M. White, *J.Magn. Magn. Mater.* 226, 2042, 2001.
25. J. Eisenmenger and I.K. Sculler, *Nature materials* 2, 437, 2003.
26. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, *Nature* 423 850, 2003
27. J. L. Dorman, D. Fioriani, and E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine particle system*, *Adv. Chem. Phys.* 98, 1997
28. Pedro Tartaj, Maria del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita González-Carreno, Carlos J Serna. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine* *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 13, 2003
29. K.Binder, D.Stauffer, *A simple introduction to Monte Carlo simulation and some specialized topics in Applications of Monte Carlo Methods in Statistical Physics* editor K. Binder, Springer, Berlin, 1984
30. K. Anagnostopoulos, *Computational Physics, A Practical Introduction to Computational Physics And Scientific Computing*, National Technical University of Athens, 2014

31. C.Kittel, J.K.Galt and W.E.Campbell, Crucial Experiment Demonstrating Single Domain Property of Fine Ferromagnetic Powders, Phys.Rev.77 725, 1950
32. C. Abeledo and P.W.Selwood, J.Appl.Phys. 32, 229S, 1961
33. K.Binder, H.Rauch and V.Wildpaner, J.Phys.Chem. Sol. 31 391, 1970.
34. K Binder, Physica 62 508, 1972
35. V. Wildpaner, Z.Phys. 270 215, 1974
36. K.N. Trohidou, in Surface Effects in magnetic nanoparticles, edited by D.Fiorani, Nanostructure Science and Technology, Springer,Rome,Chap.2, p.45-74, 2005
37. S.Sako, K.Ohsima, M.Sakai and S.Bandow,Surf.Rev.Lett 3 109, 1996
38. Vasilakaki M, Trohidou K N. Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferromagnetic disordered shell morphology. Phys Rev B, 79 14, 2009