

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0030-05

纳米磁性体系的 Monte Carlo 模拟^{*}

I. 基于统计力学及 Monte Carlo 模拟的处理

邵元智, 蓝 图, 何振辉

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 用统计力学及 Monte Carlo 方法分别处理和模拟了单粒子自旋和团簇自旋点阵下的经典 Heisenberg 模型. 主要结果如下: ① 比较常规大块状单自旋态, 纳米团簇自旋态组成的超顺磁体系具有增强磁热熵效应. ② 在纳米尺度存在一最佳团簇尺寸, 磁热熵变 ΔS 达到最大值.

关键词: 纳米团簇; Heisenberg 模型; Monte Carlo 模拟; 超铁磁/超顺磁

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A

磁制冷是一项高制冷效率对环境无公害且制冷效率高的绿色制冷技术, 很有希望取代现有那些基于氟利昂压缩制冷技术. 除了进一步研究开发具有实用价值的新型制冷工质材料外, 更多的研究是针对采用纳米技术来提高工质材料的磁热熵效应. Shull^[1] 和 McMichael^[2] 和 Bennett 等从实验和理论两方面初步探讨了低温状态下超顺磁纳米团簇增强磁热熵效应, 但是没有提供实验结果来支持磁热熵变 ΔS 与纳米团簇尺寸关系曲线. 邵元智等早期在室温范围的工作也得到与他们类似的结果, 但也未能给出增强磁热熵变 ΔS 与纳米团簇尺寸关系曲线^[3,4].

本文采用统计力学和 Monte Carlo 方法分别处理和模拟了单粒子自旋及团簇自旋点阵下的经典 Heisenberg 模型, 解决了: ① 随温度变化纳米团簇的超铁磁—超顺磁转变; ② 纳米磁性材料的磁化强度 M 、居里温度 T_c 和磁热熵变 ΔS 随团簇尺寸的变化关系.

1 理论分析和计算机模拟

1.1 由统计物理得到的一些重要结果

统计力学方法得到的结果^[2,4] 表明经典和量子状态下超顺磁纳米团簇的增强磁热熵变 ΔS 与尺寸量有图 1 所示关系, 式(1)和(2)分别为两种状态下的关系式.

$$\frac{T\Delta S_C}{\nu_0 M_0 H} = \frac{-1}{H} \left[1 - X \cdot \coth X + \ln \left(\frac{\sin hX}{X} \right) \right] \quad (1)$$

$$\frac{T\Delta S_Q}{\nu_0 M_0 H} = \frac{-1}{H} \left[\ln \left[\sin \left(\frac{2J+1}{2J} X \right) \right] - \ln \left[\sin \left(\frac{1}{2J} X \right) \right] - X \cdot B_J(X) - \ln(2J+1) \right] \quad (2)$$

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59702004)

收稿日期: 1999-09-16; 作者简介: 邵元智 (1963~), 男, 博士, 副教授.

在经典和量子下 $X = mH/kT$ 和 $X = g\mu_B JH/kT$. 上式中 H, T, k, g 和 μ_B 分别代表外场、温度、玻尔兹曼常数、兰德因子和玻尔磁子. m 和 J 分别为团簇磁矩和总角动量, 其中 $m = (D/d)^3 \mu = N_C \mu$, 这里符号 D, d, N_C 和 μ 分别代表团簇尺寸、原子尺寸、每个团簇中的平均原子数和单原子磁矩. 显然 X 间接表示了团簇尺寸. 在给定外场 H 和温度 T 时, 式(1)代表的经典态磁热熵变在 $X = 3.5$ 达到最大值, 如图 1a 所示. 对于本文采用的稀土元素 Gd, 取 $\mu = 8\mu_B, H = 1$ tesla 和 $T = 293$ K 可以计算出每个团簇中的平均原子数 $N_C = 191$. 同样对于式(2)代表的量子态磁热熵变在 $X = 3.2$ 取得峰值. 对于 Gd 取 $g = 2, S = 7/2, H = 1$ tesla 和 $T = 293$ K 有 $J = 698.5$, 可以计算出 $N_Q = J/S = 199$. N_C 值略小于 N_Q . 图 1c 显示超顺磁状态下单原子态 (普通大块状) 及不同尺寸的团簇的磁热熵变随温度的变化. 显然在广泛温度范围内, 由超顺磁纳米尺寸团簇组成材料具有超过普通大块状材料的增强磁热熵变值. 统计力学方法简单直观, 适合描述少粒子且粒子间无相互作用的纳米超顺磁体系, 但对于致密的多粒子且粒子间有相互作用的纳米超铁磁体系, 上述统计力学方法是无能为力. 根据 RKKY 理论, 4f 稀土 Gd 元素的磁性来源于局域的 4f 电子, 因此采用 Heisenberg 模型或 Ising 模型来解决局域自旋的纳米团簇超铁磁体系问题是比较合适的.

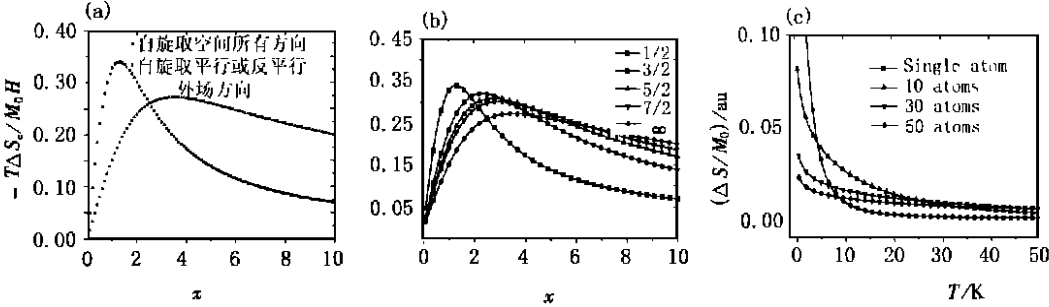


图 1 统计力学方法的磁热熵变与参数 X 对应关系曲线

Fig 1 Statistically calculated magnetic entropy change vs. parameter X

(a) 经典态; (b) 量子态; (c) 不同团簇大小的磁热熵变与温度对应关系曲线

1.2 Heisenberg 模型及模拟参数

考虑一单轴各向异性外场 H 并假定它和易磁化轴都平行于 Z 轴, 系统的 Hamiltonian 如下:

$$H = -2(J_{NN} + J_{NNN}) \sum_{\langle i,j \rangle} (aS_i^x S_j^x + bS_i^y S_j^y + cS_i^z S_j^z) - g\mu_B H \sum_i S_i^z - A \sum_i (S_i^z)^2 \quad (3)$$

符号 S_i 和 S_j 代表格点 i, j 自旋. S^x, S^y 和 S^z 是自旋在 X, Y 和 Z 轴方向投影. 当单轴各向异性常数 $A > 0$, 磁化强度有利于沿平行于外场 H 方向. 交换常数 J_{NN}, J_{NNN} 分别代表格点 i 与最近邻 (NN) 间和次近邻 (NNN) 间的相互作用. 取决于 J_{NN} 还是 J_{NNN} 被选取, $\sum_{\langle i,j \rangle} ()$ 分别代表最近邻 (NN) 间求和及次近邻 (NNN) 间的求和. 自旋交换各向异性参数 a, b, c 取值界于 0 与 1 之间. 当 $a = b = c = 1$, 式(3)为典型 Heisenberg 模型的 Hamiltonian; 当 $a = b = 0$ 和 $c = 1$, 为典型 Ising 模型的 Hamiltonian; 当 $a = b = 1$ 和 $c = 0$, 等式(3)为 $X-Y$ 模型的 Hamiltonian. 在本文中, $a = b = c = 1$. 假定单原子点阵和团簇点阵的自旋分别为 S_A 和 S_C . 根据超顺磁-超铁磁理论有 $S_C = nS_A$, 这里 n 是一个团簇中的平均原子数, 本文采用下列关系式来初步计算最近邻交换常数相关量 kT_C/J_{NN} :

$$\frac{kT_C}{J_{NN}} = \frac{5}{96}(R-1)[11S(S+1)-1] \tag{4}$$

式中 R 为最近邻原子或团簇数, S 是点阵自旋 S_C 或 S_A . J_{NNN} 随格点间距离呈指数下降, 通常取值 $0.1 \sim 0.25 J_{NN}$, 本文中取定为 $J_{NNN} = 0.2 J_{NN}$. 为了验证所选择的参数如 J_{NN} , J_{NNN} , 等以及计算机模拟结果是否合理, 首先模拟计算了约化自发磁化强度 M_S/M_0 随约化温度 $t(T/T_C)$ 变化关系曲线, 同时也模拟计算了约化单轴各向异性常数 K_1/K_0 对约化自发磁化强度 M_S/M_0 随温度变化的关系曲线. 这些结果将在本文后面给出. 为消除边界对计算结果的影响, 模拟中采用周期性边界条件. 模拟点阵为 3 维, 大小为 $N^3(N = 60)$.

1.3 Monte Carlo 模拟算法

空间任选一格点 i , 其自旋空间取向为 $S_i(\theta_i, \Psi_i)$. 对其分别与最近邻 NN、次近邻 NNN 求和为 ΔS_j . Hamiltonion 的初始值 H_i 可表示为

$$H_i = -2(J_{NN} + J_{NNN})S_i \sum S_j - \mu_g H S_i - A(S_i^z)^2 \tag{5}$$

如果格点 i 的自旋随机转向另一新方向 $S_n(\theta_n, \Psi_n)$, 相应的 Hamiltonion 值 H_n 为

$$H_n = -2(J_{NN} + J_{NNN})S_n \sum S_j - \mu_g H S_n - A(S_n^z)^2 \tag{6}$$

相应于上述自旋转动过程的能量变化为

$$\Delta H = H_n - H_i \tag{7}$$

运用 Metropolis 准则来确定新方向自旋是否取代旧方向自旋. 新方向自旋要成为稳定的自旋取向必须满足下列条件 (式中 P 是界于 $0 \sim 1$ 之间的一个随机数)

$$\exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \geq P \in (0, 1) \tag{8}$$

重复扫描整个点阵, 扫描次数用 MCS 来表示. 相关宏观磁性参量的平均值为独立 10 次模拟之后的统计平均. 本文中每次独立模拟扫描次数达到 400 000 MCS.

2 模拟结果

2.1 模拟参数选取的合理性验证

为验证所选参数是否合理及程序的正确性, 首先模拟计算了零场下约化自发磁化强度 M_S/M_0 随约化温度 $t(T/T_C)$ 变化关系曲线, 同时还模拟计算了约化单轴各向异性常数 K_1/K_0 对约化自发磁化强度 M_S/M_0 随温度变化的关系曲线. 图 2a 显示了不同大小的 hcp 点阵 ($R=12$) 的 M_S/M_0 对 t 的关系曲线 (图中, 散点为 Monte Carlo 方法, 模拟 Heisenberg 模型结果, 实线为 eisenberg 模型临界指数 $\beta=1/3$ 描绘的函数曲线). 当 $t < 1$ 时, M_S/M_0 近似遵守 t 的 $1/3$ 次方指数关系. 这与 Heisenberg 模型的临界指数 $\beta=1/3$ 符合得很好. 当 $t > 1$ 后, 由于短程磁有序缘故, M_S/M_0 拖尾的现象仍然存在, 并随点阵大小的减小而出现明显的涨落. 图 2b 分别给出了 K_1/K_0 对 t 、 M_S/M_0 对 t 和 $(M_S/M_0)^3$ 对 t 关系曲线. 下面式 (9) 的“ $P(P+1)/2$ ”规律是众所周知的, 对于 hcp 结构点阵有 $P=2$, 可得到

$$\frac{K_1(t)}{K_1(0)} = \left[\frac{S_S(t)}{M_S(0)} \right]^{\frac{P(P+1)}{2}} = \left[\frac{S_S(t)}{M_S(0)} \right]^3 \tag{9}$$

模拟结果与式 (9) 的解析结果十分一致, 除在高温处由于涨落而产生少量偏差.

2.2 磁热熵变和团簇尺寸

用 Monte Carlo 方法模拟基于团簇点阵的 Heisenberg 模型, 并探讨其能否预测纳米团簇

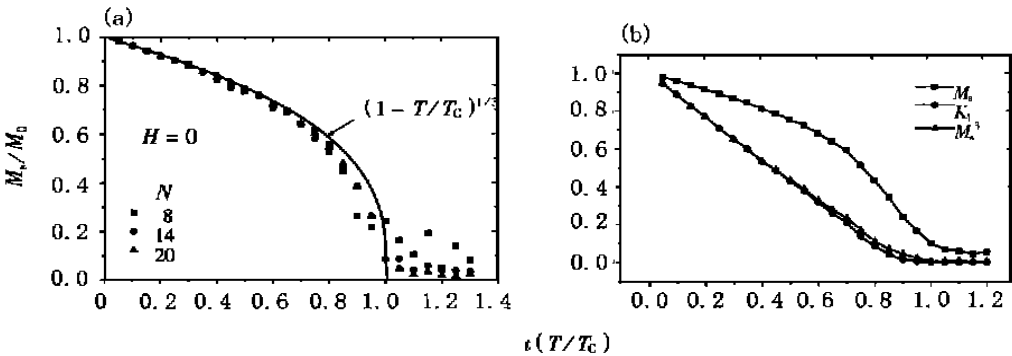


图 2 约化自发磁化强度与约化温度关系曲线

Fig. 2 Normalized spontaneous magnetization vs. reduced temperature

系综出现增强磁热熵变以及增强磁热熵变随团簇尺寸变化趋势是本文的主要研究内容. 图 3 给出了模拟结果. 在 $t > 1$ 的超顺磁区域, 纳米团簇系综的增强磁热熵变逐渐超过常规大块状单原子态的磁热熵变, 这与前面统计力学方法得到的结果相似 (图 1c). 与单原子态的铁磁-顺磁转变温度 t_c (对应于曲线 1 峰值) 相比较, 团簇系综的超铁磁-超顺磁转变温度 t_{sc} 随团簇尺寸的减小而降低. 关于 $t_{sc} < t_c$ 的分析讨论将在后面给出.

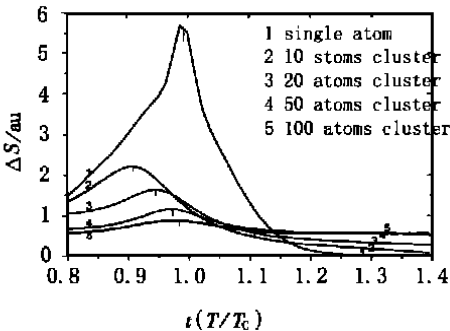


图 3 磁热熵变随约化温度变化关系

Fig. 3 The magnetic entropy change vs. reduced temperature

图 4 给出团簇系综的增强磁热熵变与团簇尺寸的关系曲线. 在 $t < t_{sc}$ 超铁磁区域, 增强磁热熵变呈单调下降. 而在 $t > t_{sc}$ 的超顺磁区域, 增强磁热熵变在一定的团簇尺寸时达到最大值, 此时的团簇尺寸定义为最佳团簇尺寸. 温度的上升使得最佳团簇尺寸朝大团簇尺寸范围右移. 图 3 还表明团簇尺寸的减小将导致增强磁热熵变 ΔS 的增加以及 t_{sc} 的左移.

将不同尺寸团簇的 ΔS 对温度偏移因子 $(1-t) - 1/2$ 作标度变换, 得到 ΔS 与 t 的关系曲线, 见图 5. 为了便于比较, 将不同尺寸团簇的 t_{sc} 平移到 $t=1$ 点. 通过这个标度变换

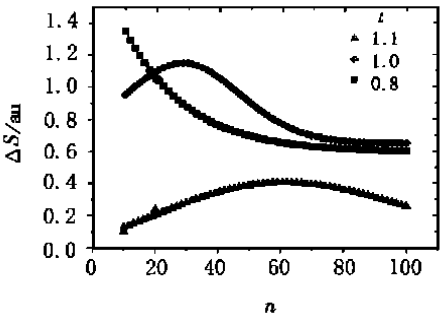


图 4 磁热熵变随团簇尺寸变化关系

Fig. 4 Enhanced magnetic entropy change upon cluster size

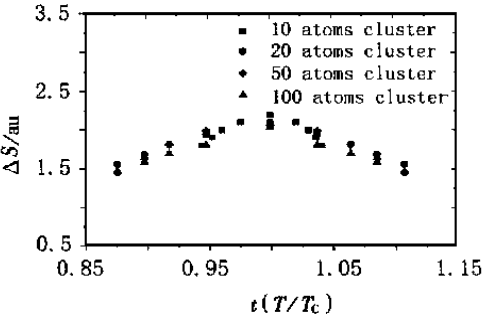


图 5 经温度偏移因子重新标度后的磁热熵变与约化温度的关系曲线

Fig. 5 The scaled magnetic entropy change of various clusters vs. reduced temperature

清楚地看到不同尺寸大小的团簇系综都表现出相同趋势的增强磁热熵变。

3 结 论

(1) 用 Monte Carlo 方法模拟基于团簇点阵的 Heisenberg 模型可以对超铁磁—超顺磁纳米团簇系综的增强磁热熵变进行精确计算。本文模拟结果除能与以往用统计力学方法得到的简单超顺磁团簇系统结果很好吻合外, 还能进一步揭示纳米团簇系综超铁磁—超顺磁状态之间的相互转变。

(2) Monte Carlo 模拟结果和统计力学计算结果都证实纳米团簇自旋体系具有增强的磁热熵变, 证实了相应于最大磁热熵变的最佳团簇尺寸的存在以及最佳团簇尺寸随温度升高而增加。此外我们的模拟程序还可以对其它磁性元素组成的纳米磁性体系的磁性参量进行预测, 对于辅助纳米磁性材料的研究有一定的帮助作用。

参考文献:

- [1] SHULL R D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles [J]. IEEE Trans Magn, 1993, 29: 2614.
- [2] MICHAEL R D, SHULL R D, SWARTZENDRUBER L J. Magnetocaloric effect in superparamagnets [J]. J Appl Phys, 1993, 73: 6946.
- [3] SHAO Y Z, ZHANG J X, LAI J K L, et al. Magnetic entropy in nanocomposite binary gadolinium alloys [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 76.
- [4] 邵元智, 张进修, 赖奇略. 纳米超顺磁体的磁热熵效应 [J]. 中国科学 (A), 1996, 26: 529.

Enhanced Change of Magnetic Entropy of Nano-magnetic System

I. Theoretical Computation by Monte Carlo Simulation and Statistic Physics

SHAO Yuan-zhi^{*}, LAN Tu, HE Zhen-hui

Abstract: The peculiar magnetic behavior of nano-magnetic system was investigated by both statistical physics and Monte Carlo simulation to classical Heisenberg model on single-spin as well as cluster-spins lattice with periodic boundary condition (PBC). Simulation results can be summarized into two major findings. Firstly, superparamagnetic system comprised of cluster-spins has an enhanced magnetic entropy change ΔS over that of single spin system. Secondly, there exists an optimal cluster size corresponding to the peak in the ΔS versus cluster size curve.

Keywords: nano-cluster; Heisenberg model; Monte Carlo simulation; superferromagnetism/superparamagnetism

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China