

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANOPARÇACIKLARDA
PARÇACIK BÜYÜKLÜĞÜ VE GEOMETRİSİNİN
MANYETOKALORİK VE MANYETİK
HİPERTERMİ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİSİ

Aymila AKYILDIZ

Ağustos, 2021

İZMİR

**MANYETİK NANOPARÇACIKLARDA
PARÇACIK BÜYÜKLÜĞÜ VE GEOMETRİSİNİN
MANYETOKALORİK VE MANYETİK
HİPERTERMİ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİSİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Aymila AKYILDIZ

Ağustos, 2021

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AYMİLA AKYILDIZ, tarafından DOÇ. DR. ÜMİT AKINCI yönetiminde hazırlanan “MANYETİK NANOPARÇACIKLARDA PARÇACIK BÜYÜKLÜĞÜ VE GEOMETRİSİNİN MANYETOKALORİK VE MANYETİK HİPERTERMİ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ümit AKINCI

Yönetici

Doç. Dr. Zeynep DEMİR VATANSEVER

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Fatih ERSAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Özgür ÖZÇELİK

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince çalışmalarımı yönlendiren, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Ümit AKINCI, Doç. Dr. Erol VATANSEVER ve Doç. Dr. Zeynep DEMİR VATANSEVER'e, destekleri ve yardımları için Arş. Gör. Ulvi KANBUR'a ve Doç. Dr. Yusuf Yüksel'e, son olarak maddi ve manevi her konuda bana destek olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aymila AKYILDIZ



MANYETİK NANOPARÇACIKLARDA PARÇACIK BÜYÜKLÜĞÜ VE GEOMETRİSİNİN MANYETOKALORİK VE MANYETİK HİPERTERMİ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında, farklı boyut ve geometrilerde nanoparçacıklar simüle edilerek, manyetik nanoparçacıkların farklı boyut ve geometrilerinin manyetokalorik ve manyetik hipertermi özellikleri üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Sistemler Ising modeline göre tasarlanıp denge durumu ve dinamik faz geçişleri incelenmiştir. Hesaplar Monte Carlo simülasyonu ile yapıp manyetik nanoparçacıkların düzen parametrelerinin sıcaklık ve zamanla değişimleri elde edilip denge ve dinamik faz geçiş noktaları elde edilmiştir. Manyetokalorik özellikler için manyetik entropi değişimleri manyetik hipertermi özellikleri için ise spesifik soğurma oranları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar manyetik nanoparçacıkların boyut ve geometrilerinin manyetik entropi değişimi ve SAR değerlerini etkilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Manyetokalorik etki, Ising model, manyetik hipertermi, Monte Carlo simülasyonu

EFFECTS OF THE PARTICLE SIZE AND SHAPE OF THE MAGNETIC NANOPARTICLES ON THE MAGNETIC HYPERTHERMIA AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES

ABSTRACT

In this paper, our focus is the effect of diverse dimensions and geometries of nanoparticles on the specifications magnetocaloric and magnetic hyperthermia, using simulations of nanoparticles with diverse dimensions and geometries. The systems used for studying the equilibrium state and dynamic phase transitions have been designed according to the principles of Ising model. The calculations of the changing parameters of magnetic nanoparticles due to temperature and time and the figuring of dynamic phase transition points have all been realised using Monte Carlo simulation. The magnetic entropy changes for magnetocaloric effects and the specific absorption rates for the magnetic hyperthermia effects have been measured. The measurements revealed that the dimensions and the geometries of the magnetic nanoparticles effected the magnetic entropy change and SAR values.

Keywords: Magnetocaloric effect, Ising model, magnetic hyperthermia, Monte Carlo simulation

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ABSTRACT	iv
ÖZ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
 BÖLÜM BİR – GİRİŞ	 1
 BÖLÜM İKİ – TANIMLAR	 5
2.1 Manyetik Malzemeler	5
2.1.1 Diyamanyetizma	5
2.1.2 Paramanyetizma.....	6
2.1.3 Ferromanyetizma	6
2.1.4 Ferrimanyetizma	7
2.1.5 Antiferromanyetizma	7
2.2 Manyetik nanoparçacıklar	7
2.3 Faz Geçişleri	9
2.3.1 Birinci Dereceden Faz Geçişİ.....	10
2.3.2 İkinci Dereceden Faz Geçişİ	10
2.3.3 Düzen Parametresi	10
2.3.4 İç Enerji	11
2.3.5 Manyetik Duygunluk.....	11
 BÖLÜM ÜÇ – MODEL VE METOD	 12
3.1 Manyetik Nanoparçacıkların Tasarlanması	12
3.2 Ising Model.....	13
3.3 Sınır Koşulları.....	16

3.3.1 Periyodik Sınır Koşulları	16
3.3.2 Serbest Sınır Koşulları.....	17
3.4 Ortalama Alan Yaklaşımı	18
3.5 Etkin Alan Yaklaşımı.....	19
3.6 Monte Carlo Simülasyonu.....	20
BÖLÜM DÖRT – MANYETOKALORİK ETKİ.....	24
BÖLÜM BEŞ – MANYETİK HİPERTERMİ.....	31
5.1 Dinamik Faz Geçişleri	34
BÖLÜM ALTI – SONUÇLAR.....	38
6.1 Manyetokalorik Etki Sonuçları	38
6.2 Manyetik Hipertermi Sonuçları	43
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Paramanyetik düzen	6
Şekil 2.2 Ferromanyetik düzen.....	6
Şekil 2.3 Ferrimanyetik düzen	7
Şekil 2.4 Antiferromanyetik düzen	7
Şekil 2.5 Nanoparçacık.....	8
Şekil 2.6 Ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi düzen parametresi davranışı	10
Şekil 3.1 Tez çalışmasında kullanılan nanoparçacık şekillenimleri ($p=1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0$ ve $50,0$)	12
Şekil 3.2 R yarıçapı ve p parametresine bağlı parçacık sayısı değişimi.....	13
Şekil 3.3 İki boyutlu kare örgü	14
Şekil 3.4 İki boyutta en yakın komşu çiftleri	14
Şekil 3.5 İki boyutlu kare örgüde kenar spinlerin en yakın komşuları.....	17
Şekil 3.6 Torus.....	17
Şekil 3.7 Ortalama alan yaklaşımı ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi ...	19
Şekil 3.8 Etkin alan yaklaşımı ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi	20
Şekil 3.9 Monte Carlo metodu ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi	22
Şekil 3.10 Farklı büyüklükte örgüler için Monte Carlo metodu ile elde edilen manyetizasyon-sıcaklık, manyetik duygunluk-sıcaklık ve iç enerji-sıcaklık eğrileri	23
Şekil 3.11 Ortalama alan, Etkin alan ve Monte Carlo yaklaşımları ile elde edilmiş manyetizasyon sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması	23
Şekil 4.1 Manyetizasyon ve demanyetizasyon işlemi	24
Şekil 4.2 Gd için manyetik entropi değişimi ve adyabatik sıcaklık değişimi grafikleri.	25
Şekil 4.3 Manyetizasyon ve demanyetizasyon işlemi sırasında manyetik momentlerin temsili davranışları.....	26
Şekil 4.4 Soğutucu kapasitesi için üç farklı integral gösterimi.	28

Şekil 4.5	Birinci ve ikinci derece faz geçişi gösteren manyetik malzemelerin mıknatıslanma eğrileri ve faz geçişleri.....	29
Şekil 5.1	Manyetik hipertermi.....	31
Şekil 5.2	Neel ve Brown relaksasyonu.....	32
Şekil 5.3	$p=2,0$ için $h_0 = 0, 40$ genliğinde manyetizasyon zaman serileri (a) $t_{1/2} = 20$ dinamik düzenli faz (ferromanyetik) (b) $t_{1/2} = 70$ dinamik faz geçiş bölgesi (c) $t_{1/2} = 200$ dinamik düzensiz faz (paramanyetik).....	36
Şekil 5.4	$T=3,0$ 'da $p=2,0$ ve $h_0 = 0, 40$ için düzen parametresi zaman serisi	37
Şekil 6.1	Dış manyetik alan sıfır olduğu durumda Monte Carlo simülasyonu ile edilen $R=10,0$ için (a) manyetizasyon-sıcaklık (b) manyetik duygunluk-sıcaklık (c) iç enerji-sıcaklık eğrileri	38
Şekil 6.2	Dış manyetik alan sıfır olduğu durumda Monte Carlo simülasyonu ile edilen $R=15,0$ için (a) manyetizasyon-sıcaklık (b) manyetik duygunluk-sıcaklık (c) iç enerji-sıcaklık eğrileri	39
Şekil 6.3	Faz geçişi kritik sıcaklık T_c değerlerinin yarıçap ve p parametresine bağlılığı.....	39
Şekil 6.4	Tüm p parametreleri ve $R=10.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $h_m = 1, 0$ (b) $h_m = 2, 0$ (c) $h_m = 3, 0$ (d) $h_m = 4, 0$ (e) $h_m = 5, 0$	40
Şekil 6.5	Tüm p parametreleri ve $R=15.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $h_m = 1, 0$ (b) $h_m = 2, 0$ (c) $h_m = 3, 0$ (d) $h_m = 4, 0$ (e) $h_m = 5, 0$	40
Şekil 6.6	Dış manyetik alan büyüklüklerine göre $R=10.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$	41
Şekil 6.7	Dış manyetik alan büyüklüklerine göre $R=15.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$	41
Şekil 6.8	Manyetik entropi değişim eğrilerinin yarı çap ve dış manyetik alan büyüklüklerine bağlılığı (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$	42

Şekil 6.9	$R=10,0$ $p=1,0$ için farklı dış alan genliklerine karşılık gelen (a) düzen parametre eğrileri (b) manyetik duygunluk eğrileri (c) iç enerji eğrileri (d) özgül ısı eğrileri.....	44
Şekil 6.10	$R=15,0$ $p=1,0$ için farklı dış alan genliklerine karşılık gelen (a) düzen parametre eğrileri (b) manyetik duygunluk eğrileri (c) iç enerji eğrileri (d) özgül ısı eğrileri.....	44
Şekil 6.11	Tüm nanoparçacık şekillenim ve boyutları için faz diyagramları (a) $p=1,0$ (b) $p=2,0$ (c) $p=50,0$	45
Şekil 6.12	$h_0 = 0.40$ için tüm yarıçap ve p parametrelerinin karşılaştırılması (a) düzen parametresi (b) manyetik duygunluk (c) iç enerji (d) özgül ısı.....	45
Şekil 6.13	$p=1,0$ parametresi için histeresis döngü alanları ve SAR değerleri (a) $R=10,0$ Loop Area (A) (b) $R=10,0$ SAR (c) $R=15,0$ Loop Area (A) (d) $R=15,0$ SAR	46
Şekil 6.14	$h_0 = 0.40$ olduğu durumda tüm yarıçap ve p parametreleri için histeresis döngü alanları ve SAR değerleri karşılaştırılması (a) Loop Area (A) (b) SAR.....	46
Şekil 6.15	Paramanyetik bölge için elde edilen histeresis döngü alanları ve SAR değerleri $h_0 = 0.80$	47
Şekil 6.16	$h_0 = 0.80$ paramanyetik bölge için histeresis döngü alanlar ve SAR değerlerinin boyut karşılaştırması (a) Loop Area (b) SAR.....	47

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Ising modeli ilk olarak Ising tarafından değil, 1920’de W. Lenz tarafından yazılmıştır. Lenz modelini tanıtmaya rağmen bu modeli kullanarak herhangi bir hesaplama yapmamıştır (Bhattacharjee ve Khare, 2008). W. Lenz daha çok Runge-Lenz vektörü üzerindeki çalışmalarıyla bilinmektedir. Lenz’in ilk doktora öğrencilerinden biri Ernst Ising’dır. Lenz, 1922’de öğrencisi Ising’dan kendi modelini ve ferromanyetizma fenomenini incelemesini istemiştir. Ising, modeli incelemiş ve tek boyutta kesin çözümünü bulmuştur. Bir boyut için modelin $T \neq 0$ ’da ferromanyetizmadan paramanyetizmaya faz geçişi göstermediği sonucuna varmıştır. Bu dönemden itibaren model Ising modeli olarak bilinmektedir. Daha sonra Ising iki ve üç boyut için bazı hatalı hesaplar yapınca modelin iki ve üç boyuttada faz geçişi göstermediğini düşünerek çalışmalarını durdurmuştur. 1947’de ABD’ye öğretmenlik yapmak için gittiğinde başkalarının yaptığı çalışmalar sonucu modelinin ilerlediğini öğrenmiştir. Ising’in çalışmasından on yıl sonra, Bragg ve Williams modeli ortalama alan yaklaşımı ile incelemişlerdir (Bragg ve Williams, 1933). Ancak her boyutta (1-boyut dahil) faz geçişi gözlemledikleri için yanlış bir yaklaşımda bulunmuşlardır. Kısa bir süre sonra Bethe, en yakın komşular arasındaki etkileşimi biraz daha doğru bir şekilde ele alarak Bragg-Williams yaklaşımını geliştirmiştir (Bethe, 1935). Bu yaklaşım bir boyutta faz geçişi göstermemiştir.

İki boyutlu Ising modeli için ilk kesin sonuç Kramers ve Wannier tarafından bölüşüm fonksiyonunun yüksek ve düşük sıcaklık dağılımını ilişkilendirmek için iki boyutlu örgünün simetrisini kullanarak geçiş sıcaklığını belirlediklerinde elde edilmiştir (Kramers ve Wannier, 1941). 1942’de, Wannier’in bu çalışması hakkında yaptığı bir konuşmasının sonunda Onsager, iki boyutlu Ising modelinin kare örgü için dış manyetik alan olmadan kesin çözümünü elde ettiğini duyurmuştur. Günümüzde iki boyutlu Ising modelinin, dış manyetik alanın sıfır olmadığı durumları için kesin çözümü yapılamamıştır. Aynı zamanda dış manyetik alanın sıfır ya da sıfırdan farklı olduğu durumlar için üç boyutlu örgünde kesin çözümü henüz elde edilememiştir.

Ancak bu problemleri çözmek için farklı yaklaşım yöntemleri geliştirilmiştir ve bilgisayarlar yardımıyla gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmektedir. Bu yaklaşımlardan bazıları ortalama alan yaklaşımı, etkin alan yaklaşımı ve Monte Carlo simülasyonudur. Gerçeğe en yakın sonuçlar Monte Carlo simülasyonu ile elde edilmektedir.

Ising modeli denge ve dinamik faz geçişleri gösteren sistemlerde ele alınabilir. Dış manyetik alanın sıfır ya da sabit bir değerde olduğu denge durumu faz geçişleridir. Dış manyetik alanın zamana bağlı olarak salındığı durumlar ise dinamik faz geçişleridir. Bu çalışmanın iki ana başlığından biri olan manyetokalorik özellikler denge faz geçişleri ile ilişkilendirilirken manyetik hipertermi özellikleri dinamik faz geçişi prensipleri ile çalışmaktadır.

Ferromanyetik malzemeler bir dış manyetik alana tepki verirler. Manyetik alana konulduklarında ısınır ve alan kaldırıldığında soğurlar. Manyetokalorik etki 1920'lerden beri demir ve diğer ferromagnetiklerin yapısını incelemek için kullanılmıştır. Son dönemlerde manyetokalorik etki, tek başına önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bunun nedeni oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda verimli ve doğa dostu bir soğutma özelliği görülebilmesidir. Manyetokalorik etki ilk olarak Alman fizikçi E. Warburg tarafından keşfedilmiştir. Manyetokalorik etki yine ilk olarak Gadolinyum materyalinde Brown tarafından gözlemlenmiştir (Brown, 1976). Manyetokalorik etki prensiplerine dayanarak pek çok ülke ve firma tarafından manyetik soğutucular tasarlanmıştır ve çalışan sistemler mevcuttur.

Dinamik faz geçişlerini sergileyen kinetik Ising modeli ise günümüzde hala çalışılmakta olan ve oldukça ilgi çeken bir modeldir. Son yıllarda, zamana bağlı salınım yapan dış manyetik alan etkisindeki Ising modeli bilgisayar simülasyonları ile detaylı bir şekilde incelenmektedir (Acharyya ve Chakrabarti, 1995). Zamana bağlı kinetik Ising modeli ilk olarak Tome ve Oliveira tarafından ele alınmıştır (Tome ve Oliveira, 1989). Dinamik faz geçişleri manyetik hiperterminin temelini oluşturur. Manyetik hipertermi tedavisi için verdiği umutlar sayesinde son zamanların en çok ilgi çeken fenomenleri arasında yerini almıştır. Manyetik hipertermi tedavisi ilk

olarak 1957’de lenf düğümlerine yerleşmiş kanserleri tedavi etmek için denenmiştir ve manyetik nanoparçacıları kullanarak ısı üretmek için alternatif bir manyetik alan eklenerek hipertermi tedavisi ilkeleri üzerine inşa edilmiştir (Mahmoudi ve diğer., 2018). Manyetik hipertermi tedavisinde, manyetik nanoparçacıların kanserli bölgede lokal olarak birikmesinden ve ardından dış bir alternatif manyetik alan uygulanmasından sonra ısı üretilir. Genel olarak, tüm manyetik malzemeler alternatif manyetik alana maruz bırakıldıklarında ısı üretebilirler. Bununla birlikte ısı kapasitesi manyetik malzemenin özelliklerine ve dış manyetik alanın parametrelerine (genlik, frekans vb.) bağlıdır. Manyetik nanoparçacıklarda, salınımlı bir manyetik alan etkisi altında kaldıklarında ısı üretebilirler. Fakat manyetik nano yapıları malzemeler için sistemin dinamikleri daha karmaşık bir ilişkiye dayanır. Manyetik hipertermi tedavilerinin başarısı kontrol edilebilen fiziksel ve manyetik özelliklere sahip manyetik nanoparçacıkların gelişimine bağlıdır. Tüm bunların yanında çalışılacak manyetik nanoparçacıklar hem hipertermi özelliklerine uygun hemde canlı yapıya etki etmeyecek biyo-uyumlu malzemeler olması çok önemlidir. Basel ve arkadaşları 2012 yılında rapor ettikleri çalışmada demir/demir oksit nanoparçacıklarını sentezlemiş ve bunları farelerin tümör yerleşme hücrelerine yüklemişlerdir (Basel ve diğer., 2012). Çalışma kanserli bölgeyi tedavi etmekte başarılı olmuştur.

Bu tezin ana amacı farklı boyut ve geometrilerde nanoparçacıklar simüle ederek, bu manyetik nanoparçacıkların manyetokalorik özelliklerinin bir parametresi olan manyetik entropi değişim (ΔS) piklerini ve geçiş sıcaklıklarını (T_c) elde etmektir. Aynı şekilde manyetik hipertermi için ise simüle edilen manyetik nanoparçacıkların spesifik soğurma oranlarının (SAR) değerlerini belirlemektir. Buradaki çalışma teorik bir çalışma olup Monte Carlo simülasyonu ile manyetik nanoparçacıkların içsel özelliklerinden ziyade boyut ve geometriye bağlı hem manyetokalorik hemde manyetik hipertermi özelliklerine tepkiler verip vermeyeceği, veriyorsa fenomenlerin ne gibi etkiler göstereceği ele alınacaktır. Çalışmanın birinci bölümünde, çalışmada kullanılacak farklı mekanizmaların tanımlarına yer verilmiştir. İkinci bölümde hesaplamalarda kullanılacak modellerden, üçüncü bölümde manyetokalorik etkiden ve dördüncü bölümde ise manyetik hipertermi ve dinamik faz geçişlerinden

bahsedilecektir. Son olarak ise elde edilen sonuçlar sunulacaktır.



BÖLÜM İKİ

TANIMLAR

Bu kısımda çalışmanın temeli olan manyetizma, manyetik malzemeler ve sistemi karakterize etmemizi sağlayan büyüklüklerin açıklanması amaçlanmıştır.

2.1 Manyetik Malzemeler

Doğadaki bütün malzemeler manyetik özellik gösterir. Ancak sergilenen özellikler malzemeden malzemeye farklılık sergiler. Elektronların birbirleri ile etkileşimleri, spinlerin hareketleri ve elektronların yörüngesel hareketleri manyetizmanın temelini oluşturur. Malzemelerin manyetik özelliklerini ayırt etmenin en etkili yolu malzemelerin uygulanan bir dış alana nasıl tepki vereceğini değerlendirmektir. Manyetik malzemeler beş ana grup altında ele alınabilir.

- Diyamanyetizma
- Paramanyetizma
- Ferromanyetizma
- Ferrimanyetizma
- Antiferromanyetizma

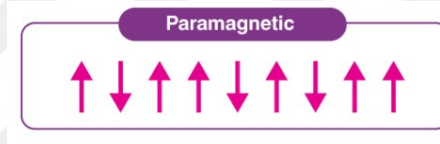
2.1.1 Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemelerin çiftlenmemiş elektronları yoktur. Yani son yörüngeleri tamamen doludur. Başka bir deyişle net bir manyetik momente sahip değildirler. Bu nedenle dışarıdan uygulanan bir manyetik alana maruz kaldığında yörüngedeki elektronlar dış alana karşı ortak bir davranışta bulunmazlar. Böylece

dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında negatif bir mıknatıslanma sergilerler. Diyamanyetik malzemelerin duymunluğu (χ) negatiftir.

2.1.2 Paramanyetizma

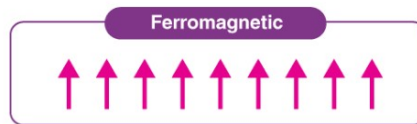
Son yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlara sahip olan ancak bu elektronların birbirleri ile etkileşmediği malzemeler paramanyetik malzemelerdir. Dış manyetik alan uygulandığında bu çiftlenmemiş elektronlar diğer bir değişle manyetik momentler uygulanan alan ile aynı yönde yönlenerek bir mıknatıslanma sergilerler. Fakat manyetik alan kaldırılırsa mıknatıslanma da ortadan kaybolur. Bu durum pozitif yönde bir duymunluk oluşturur.



şekil 2.1 Paramanyetik düzen

2.1.3 Ferromanyetizma

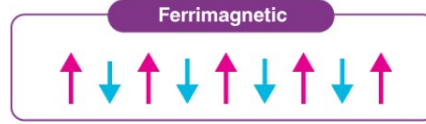
Ferromanyetik malzemeler bir dış alanın yokluğunda da büyük ve net bir mıknatıslanmaya sahip olan malzemelerdir. Son yörüngelerindeki çiftlenmemiş elektronlar kendi aralarında da bir etkileşime sahiptir. Ferromanyetik malzemelerin manyetik momentleri paralel bir yönelim sergilerler ve etkileşim parametresi olan değiş-tokuş etkileşimi $J < 0$ 'dır.



şekil 2.2 Ferromanyetik düzen

2.1.4 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik yapı temelinde örneğin A ve B olmak üzere iki farklı alt manyetik örgüden oluşur. Bu iki örgününde sahip olduğu net manyetik moment birbirinden farklı olur böylece toplam sistemde net bir manyetik momente sahip olur. Net bir manyetik momente sahip olma açısından ferromanyetizmaya benzer.



Şekil 2.3 Ferrimanyetik düzen

2.1.5 Antiferromanyetizma

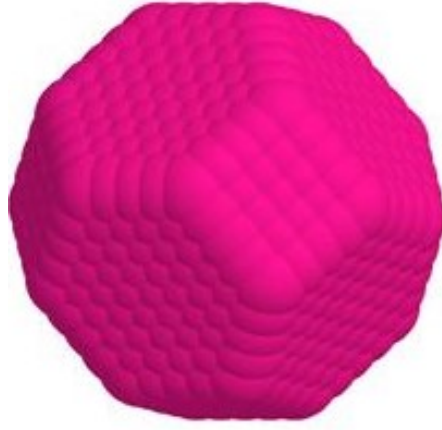
Ferrimanyetizmada düşünülen A ve B alt manyetik örgüler antiferromanyetizmada da mevcuttur. Fakat burada iki örgününde net manyetik momenti eşit büyüklükte fakat zıt yönlüdür. Böylece sistemin toplam net manyetik momenti sıfır olur.



Şekil 2.4 Antiferromanyetik düzen

2.2 Manyetik nanoparçacıklar

Manyetik nanoparçacıklar son yılların en çok çalışılan ve ilgi duyulan sistemlerdendir. Bir malzemenin boyutlarının nano ölçeği mertebesine (1-100 nm) indirgenmesi ile elde edilirler. Malzemelerin bulk haline göre manyetik özellikleri farklılıklar gösterir. İndirgenmiş boyutları sayesinde dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile kütleli (bulk) haline göre çok daha kolay kontrol edilip yönlendirilebilirler.



Şekil 2.5 Nanoparçacık

Nano ölçeği bir metrenin milyarda birine karşılık gelen ölçü birimidir, $1nm = 10^{-9}m$. Boyutları 1 ile 100 nm arasında olan parçacıklara nanoparçacık denir. Bu parçacıklar oluştukları malzemelerin kütsel haline göre oldukça farklı ve üstün özelliklere sahiplerdir. Bu üstün özelliklerin temel sebeplerinden bazıları; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranıdır.

Bir malzemenin boyutları nano ölçeğe indirildiğinde değişen bazı özellikler şu şekildedir;

- Kimyasal özellikler
- Termal özellikler, erime sıcaklığı
- Mekanik özellikler
- Optik özellikler
- Elektriksel özellikler
- Manyetik özellikler

Manyetik nanoparçacıklar, bir dış manyetik alan uygulanarak kolayca kontrol edilebilen nanoparçacıkların bir sınıfıdır. Genellikle, Fe, Ni, Co ve bunların

bileşiklerinden oluşurlar.

Manyetik nanoparçacıkların pek çok alanda oldukça fazla avantajları vardır ve bu avantajlar sayesinde son yılların en çok ilgi duyulan alanlarından biri haline gelmiştir. Özellikle tıp alanındaki oldukça yenilikçi teşhis ve tedavilerin önünü açmıştır. Manyetik biyomalzemeler manyetik alan içerisinde hedef doku bölgesine kolayca yönlendirilebilmekte ve işlem sonunda kolayca geri alınabilmektedir. Kanseri tanı ve tedavisinde oldukça önemli gelişmeleri mevcuttur. Manyetik nanoparçacıkların bazı kullanım alanları;

- Manyetik soğutucular
- Biosensörler
- İlaç taşıma
- Terapi
- Manyetik ayırıştırma

2.3 Faz Geçişleri

Faz geçişi, ele alınan sistemin düzen parametresinde dış etkenlere bağlı görülen değişimlerdir. Örneğin; bir sıvı sistemi ele alınıyorsa düzen parametresi yoğunluktur ya da manyetik bir sistem ele alınıyorsa düzen parametresi mıknatıslanma (manyetizasyon) olur. Doğadaki sistemler çeşitli faz geçiş türlerine sahip olabilir. Bunlardan bazıları örneğin; suyun buharlaşması ya da donması, iletkenlikten süperiletkenliğe geçiş, ferromanyetiklikten paramanyetikliğe geçişte olduğu gibi manyetik faz geçişleri, kristal yapıdaki yapısal geçişler olabilir. Bu çalışmada manyetik faz geçişleri ele alınacaktır.

Faz geçişleri, bir geçiş noktasında meydana gelir. Geçiş bölgesinde sistemin serbest enerjisinin türevindeki süreklilik ya da süreksizliğe göre sınıflandırılırlar.

2.3.1 Birinci Dereceden Faz Geçişı

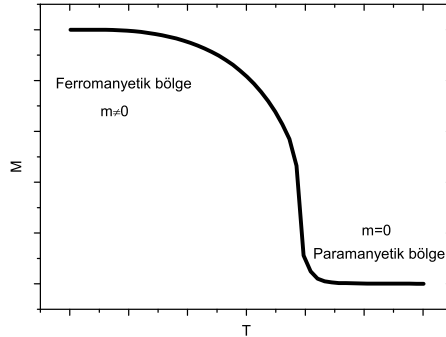
Malzemenin serbest enerjisinin türevi faz geçişı bölgesinde süreksizdir. Mıknatıslanmanın geçişı sıcaklığında ani değışiklik gösterdiği genellikle manyeto-yapısal faz geçişı ile bağlantılı geçişlerdir.

2.3.2 İkinci Dereceden Faz Geçişı

Sistemin serbest enerjisinin türevinin sürekli olduğu faz geçişleridir. Bu malzemelerde mıknatıslanma kademeli olarak sıfıra düşer ve termal histeresizleri yoktur. Örnek olarak ferromanyetik-paramanyetik faz geçişleri verilebilir.

2.3.3 Düzen Parametresi

Sistemin geçişı noktasını ve sahip olduğu manyetik düzeni karakterize etmek için tanımlanan parametre düzen parametresidir. Akışkan sistemlerde yoğunluğa ρ karşılık gelirken manyetik sistemlerde düzen parametresi birim hacim başına manyetik moment ya da mıknatıslanma (manyetizasyon) m olarak tanımlanabilir. Düzen parametresi ferromanyetik-paramanyetik faz geçişinde sıfır olmayan $m \neq 0$ değerlerde ferromanyetik faza karşılık gelir. Paramanyetik bölgede ise $m = 0$ 'dır.



Şekil 2.6 Ferromanyetik-paramanyetik faz geçişı düzen parametresi davranışı

2.3.4 İç Enerji

Bir sistemin aldığı ısı ile sistem tarafından yapılan işin farkının sistemin iç enerjisine karşılık geldiği düşünülecek olursa termodinamiğin birinci yasası $dE = dQ - dW$ şeklinde yazılır. Entropi $dS \geq TdQ$ ve iş $dW = Fdx = PdV$ tanımlarından iç enerji $dE \leq TdS - PdV$ bulunur. Böylelikle sabit entropi ve sabit hacimde dengeye gelen sistemde $dE \leq 0$ olur ve sistem minimum iç enerji değerini alır.

2.3.5 Manyetik Duygunluk

Manyetik duyguluk (χ) manyetik bir malzemenin manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Örneğin manyetik duyguluk sıfırdan küçük ise ($\chi < 0$) malzeme diyamanyetiktir, sıfırdan büyük ise ($\chi > 0$) malzeme paramanyetiktir.

BÖLÜM ÜÇ

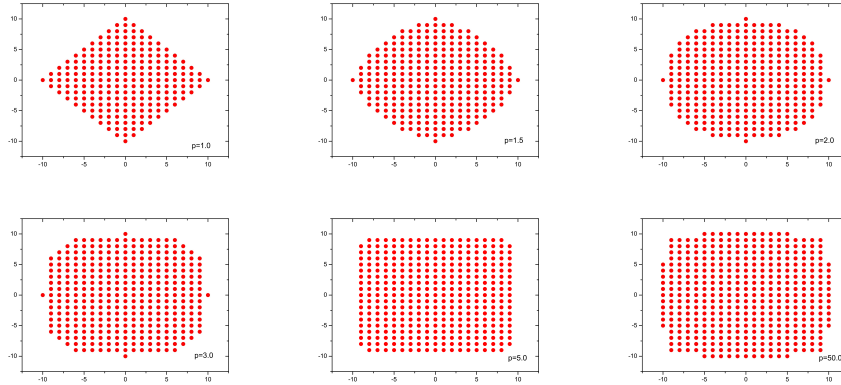
MODEL VE METOD

3.1 Manyetik Nanoparçacıkların Tasarlanması

Bu çalışmada farklı büyüklük ve geometride üç boyutlu nanoparçacıklar simüle edilmiştir. Nanoparçacıkları tasarlamak için R yarıçapına sahip küreler düşünülmüştür. Daha sonra bu kürelerin içine Minkowski mesafesi yardımıyla parçacıklar yerleştirilmiştir. Sistemdeki iki parçacığın konum vektörleri $\vec{A} = (x_1, y_1, z_1)$ ve $\vec{B} = (x_2, y_2, z_2)$ olsun. Bu durumda bölgeler arası mesafe;

$$D_p(\vec{A}, \vec{B}) = (|x_1 - x_2|^p + |y_1 - y_2|^p + |z_1 - z_2|^p)^{1/p} \quad (3.1)$$

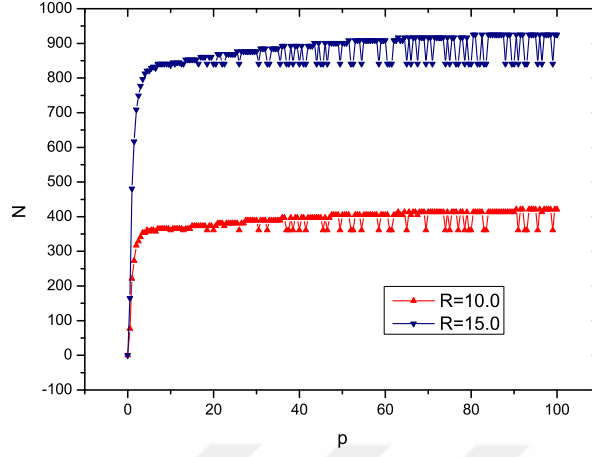
denklemini ile elde edilir. Burada p nanoparçacığın şekillenimini belirleyen metrik parametredir. Şekiller ($p = 1$) oktahedra'dan ($p = 2$) kürelere ve ($p \rightarrow \infty$) küplere kadar değişir. (Sabogal-Suarez ve diğer., 2019).



Şekil 3.1 Tez çalışmasında kullanılan nanoparçacık şekillenimleri ($p=1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0$ ve $50,0$)

Şekilde çalışma için tasarlanan nanoparçacıklar görülmektedir. R yarıçapı için ($R = 10, 15$) olmak üzere iki farklı değer ve p parametresi için $p=1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0$ ve $50,0$ olmak üzere altı farklı değer alınarak nanoparçacıklar elde edilmiştir. Yarıçapın büyümesiyle ve p parametresinin artmasıyla nanoparçacığın sahip olduğu spin sayısı da

artar. Şekil 3.2’de parçacık sayısındaki artış açıkça görülmektedir.



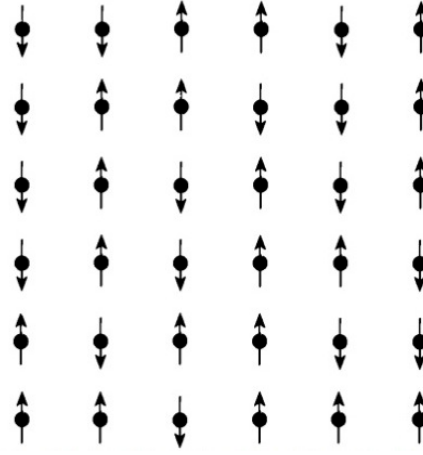
Şekil 3.2 R yarıçapı ve p parametresine bağlı parçacık sayısı değişimi.

Tasarlanan nanoparçacıkların sahip olduğu spin sayıları yarıçap R=10,0 için, p=1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 ve 50,0 olmak üzere sırasıyla; 1561, 2925, 4169, 5545, 6575 ve 7585 yarıçapın R=15,0 olduğu durumda ise, 4991, 9999, 14147, 18903, 22561 ve 25739 şeklindedir.

3.2 Ising Model

Ising modeli ilk olarak, Ernst Ising’in danışmanı olan W. Lenz tarafından yazılmıştır. Lenz 1922’nin sonlarında kendi çalışmasını o zamanlar doktora öğrencisi olan Ising’e vermiştir. Ising modeli inceleyip tek boyutta kesin çözümünü bulmuştur. Ancak Ising tek boyut için ferromanyetizmadan paramanyetizmaya bir faz geçişi elde edememiştir. O zamandan beri model Ising modeli olarak anılmaktadır.

Ising modeli bir çok parçacık modelidir. Modeli tanımlamak için N parçacığa sahip d-boyutlu (d=1, 2, 3, ..) bir örgü düşünülmelidir. Söz konusu örgü herhangi bir şekilde tasarlanabilir. Örneğin, 2-boyutlu kare ya da heksagonal örgü, 3-boyutlu kübik örgü olabilir. Spin 1/2 Ising modeli için bahsedilen örgünün her bir noktasında spin momentleri yer almaktadır ve bu momentlerin değerleri $S_i = \pm 1$ ’dir.

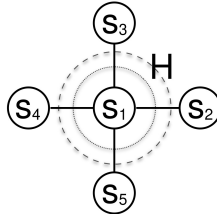


Şekil 3.3 İki boyutlu kare örgü

$S_i = \pm 1$ olmasının anlamı örgü noktasında bulunan spinin durumunun $+1$ yukarı (up) ya da -1 aşağı (down) olmasıdır. N parçacıklı bir sistemde 2^N farklı spin kombinasyonu olabilir. Örgüdeki her bir spin en yakın komşusu ve uygulanan dış manyetik alan ile etkileşime girebilir. Spin 1/2 Ising modelinde sistemi karakterize etmek için;

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (3.2)$$

Hamiltonyen ifadesi kullanılır. Burada ilk toplam en yakın komşu spinler üzerinden alınır. J en yakın komşu spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşimi parametresidir. İkinci toplam ise tüm örgü spinleri üzerinden alınır. Burada h dış manyetik alandır. $J < 0$ durumunda örgüdeki tüm spinler ya $+1$ değerinde ya da -1 değerinde aynı yönde yönelmiş olup taban durumunda ferromanyetik bir düzen söz konusudur. $J > 0$ durumunda ise örgüdeki spinler antiparalel yönelir ve antiferromanyetik bir düzenden söz edilebilir.



Şekil 3.4 İki boyutta en yakın komşu çiftleri

Bu sistemin kanonik bölüşüm fonksiyonu;

$$Z_N(T) = \sum_{\{S_j=\pm 1\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right] \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, k_B Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklık olmak üzere, $\beta = 1/(k_B T)$ ile tanımlıdır. Bölüşüm fonksiyonunda tüm farklı konfigürasyonlar hesaba katılır ve bunu ilk toplam sağlar. Değiş-tokuş etkileşimi tüm spinleri aynı yönde yönlendirmek ister, termal enerji ise tüm spinleri rastgele yönlendirmek ister. Bu iki ifadenin sisteme etkisi faz geçişi olarak görülür. Düşük sıcaklık için sistem düzenli yani ferromanyetik fazda olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda ise sistem düzenli fazdan düzensiz faza, yani paramanyetik faza geçer.

Ising modeli ikili alaşımlar ve örgü gazı gibi bir çok fiziksel ve çok parçacıklı sistemleri tanımlamak için kullanılabilir. Bir ve iki boyutlu sistemler için Ising modelinin kesin çözümü mevcuttur, fakat üç boyutlu sistemler için henüz kesin bir çözüm yapılamamıştır. E. Ising çalışmasında bir boyutlu modeli kesin olarak çözmüştür ve dış manyetik alan yokluğunda $T \neq 0$ durumunda ferro-para faz geçişini gözlemleyememiştir. Sistemin bir boyutta faz geçişi gösterememesinin sebebi sistemin termal enerjini yenecek kadar en yakın komşu sayısına sahip olmamasıdır. İki ve üç boyuta geçildiğinde ise termal enerjiyi yenecek en yakın komşu sayısı vardır.

Modelinde faz geçişleri gözlemleyemeyen Ising model üzerinde çalışmayı bırakmıştır. Ardından 1948'de Cornell Üniversite'sinde yapılan bir konferansta Onsager, B. Kaufman ile birlikte bu problemi çözdüklerini duyurdu (Bhattacharjee ve Khare, 2008). Onsager iki boyutlu Ising modelini dış manyetik alanın sıfır ($h = 0$) olduğu durumda transfer matris yöntemini kullanarak çözdü. Sistem için dış manyetik alan dahil edildiğinde kesin çözümü hala mevcut değildir. Aynı şekilde üç boyut içinde kesin çözüm henüz yapılamamıştır.

Ising modelini kesin olarak olmasada yaklaşık olarak çözmenin yöntemleri vardır. Burada bu yaklaşımlardan olan ortalama alan yaklaşımı, etkin alan yaklaşımı ve Monte

Carlo simülasyonundan söz edilecektir.

3.3 Sınır Koşulları

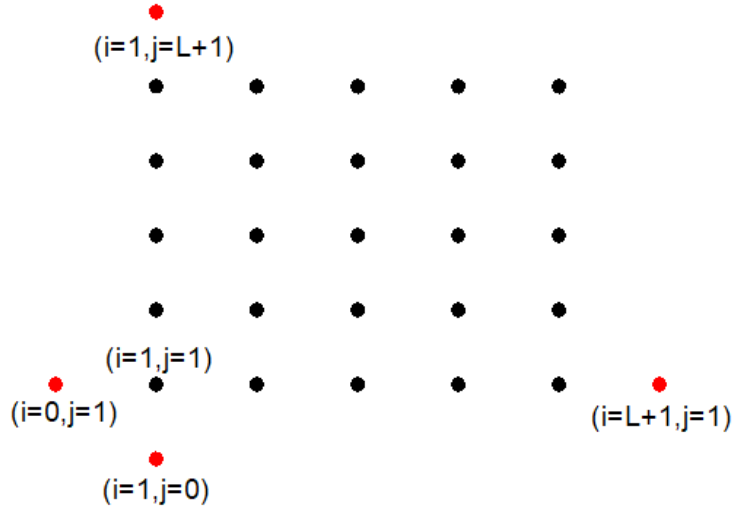
Bir örgüyü simüle ederken üzerinde çalışmak istediğimiz sistemi tanımlamanın en kritik faktörlerinden biri sınır koşullarıdır. Çalışacağımız sistem kütleli (bulk) bir sistem ise simülasyon koşullarında hesaba katabileceğimiz parçacık sayısı sınırlıdır. Ancak bu durumun yaratacağı sorunu en aza indirmek için periyodik sınır koşulları kullanılır. Eğer çalışacağımız sistem nanoparçacık gibi parçacık sayısı sınırlı olan bir sistem ise serbest sınır koşulları kullanılır.

3.3.1 Periyodik Sınır Koşulları

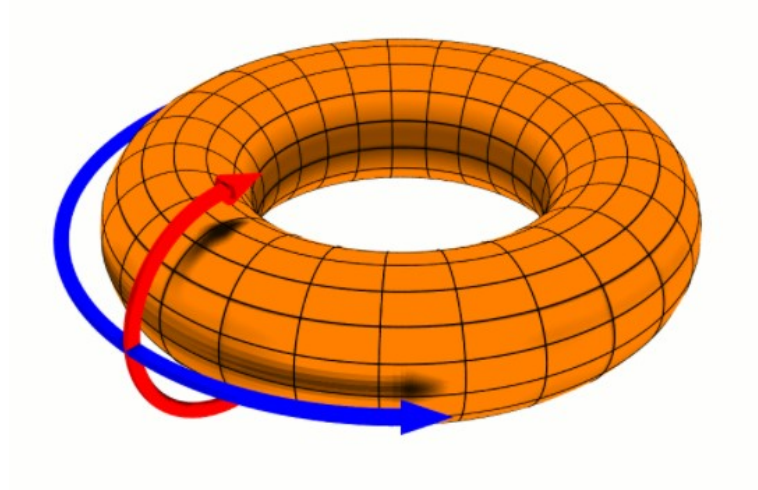
Küçük boyutlardaki bir kare örgünün, gerçek bir katı malzemedeki parçacık sayısının (10^{23}) gösterdiği davranışları vermesini beklemek doğru bir yaklaşım olmaz. Bunun yanı sıra bu boyutlardaki küçük örgülerde yüzey etkileri oldukça önemli hale gelmeye başlar. Örnek verecek olursak, sınırlardaki spinlerin komşu sayıları, içerilerdeki spinlerin komşu sayılarından farklı olduğundan, hesaplara farklı katkı yaparlar. Bunu engellemek ve kare örgünün sonsuz büyüklükte gerçek bir katı malzemeyi temsil etmesini sağlamak için periyodik sınır koşulları kullanılır. Periyodik sınır koşulları iki boyutlu bir kare örgüyü torus şekillenimi haline getirir (Şekil 3.6). $N = L \times L$ sayıda spine sahip olan iki boyutlu bir kare örgü için, $S(i, j)$, (i, j) indisli örgü noktasındaki spini göstermek üzere

- $i=1$ olan en soldaki spinin sol komşusu olarak $(i-1)$, $i=L$ olan en sağdaki spin alınır. $S(i-1, j) = S(L, j)$
- $i=L$ olan en sağdaki spinin sağ komşusu olarak $(i+1)$, en baştaki $i=1$ olan spin alınır. $S(i+1, j) = S(0, j)$

- Aynı şekilde $j=1$ olan en üstteki spinin bir üst komşusu olarak $(j-1)$, $j=L$ olan en alttaki spin alınır. $S(i, j-1) = S(i, L)$
- $j=L$ olan en alttaki spinin bir alt komşusu olarak $(j+1)$, $j=1$ olan en üstteki spin alınır. $S(i, j+1) = S(i, 0)$



Şekil 3.5 İki boyutlu kare örgüde kenar spinlerin en yakın komşuları.



Şekil 3.6 Torus

3.3.2 Serbest Sınır Koşulları

Simüle etmek istediğimiz sistem gerçek bir kütleli malzeme değilde nanoparçacık, nanotüp vb. sistemler ise ögrü sınırlarını serbest sınır koşulları ile

belirlenir. Bu durumda kenarlardaki spinlerin olmayan komşuları hesaba dahil edilmez.

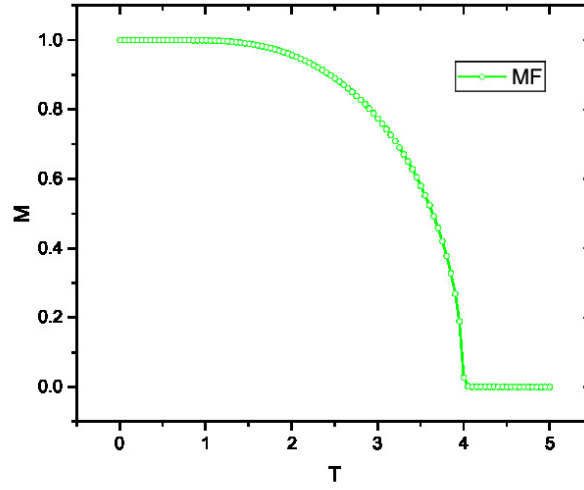
3.4 Ortalama Alan Yaklaşımı

Ortalama alan yaklaşımı faz geçişi gösteren sistemleri incelemek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Ortalama alan yaklaşımı daha çok sistemin faz geçişi yapıp yapmadığı incelenmek istendiği durumlarda sistemle ilgili bilgi alınabilen ve hızlı çalışan bir yöntemdir.

İki boyutlu kare örgü spin-1/2 Ising modeli için denklem 3.2'deki Hamiltonyen kullanılarak ortalama alan yaklaşımının *hal denklemi* elde edilir.

$$\langle S_i \rangle = m = \tanh[\beta q J m + \beta h] \quad (3.4)$$

Burada q en yakın komşu sayısıdır. Ortalama alan yaklaşımı hal denklemi kullanılarak faz geçişi yapan sistemin mıknatıslanma eğrisi, manyetik duygunluğu, özgül ısı ve iç enerjisi gibi manyetik özellikleri incelenebilir. Ayrıca sistemin kritik sıcaklığı için kabaca bir yaklaşımda yapılabilir. Ortalama alan yaklaşımında sistemin faz geçiş sıcaklığı en yakın komşu sayısı ile ilişkilendirilir. $q = k_B T_c / J$ eşitliği ile kritik sıcaklık elde edilmek istendiğinde ortalama alan yaklaşımı ile iki boyutlu kare örgü için $T_c = 4$ olarak bulunur. Şekil 3.7'de iki boyutlu kare örgü için ortalama alan yaklaşımı kullanılarak elde edilen mıknatıslanma sıcaklık eğrisi gösterilmiştir. Şekilden anlaşıldığı gibi sistem $T_c = 4$ 'de faz geçişi gerçekleştirmiştir. Mıknatıslanma 1 değerinde iken sistem ferromanyetik fazdadır ve düzen parametresi kademeli bir şekilde sıfıra düşer böylece sistem paramanyetik faza geçiş yapar. Ortalama alan yaklaşımında spin korelasyonları hesaba katılmaz ve çok kabaca bir hesap yapılmış olur. Modelin başarısızlıklarından biri 1-boyutlu Ising modelinde faz geçişi olmadığı bilindiği halde sistem için bir geçiş sıcaklık verir ve faz geçişi olduğu sonucunu verir.



Şekil 3.7 Ortalama alan yaklaşımı ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi

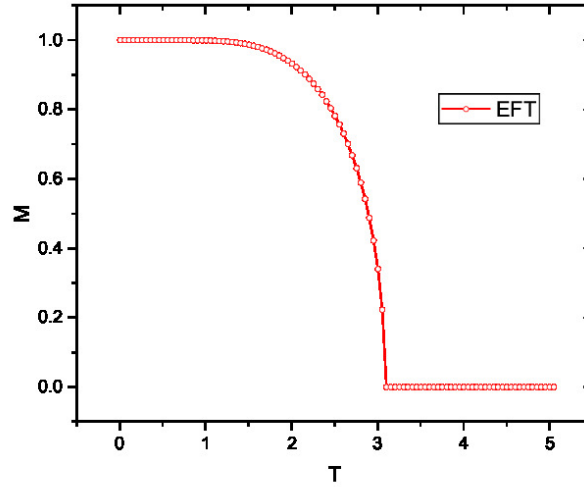
3.5 Etkin Alan Yaklaşımı

Etkin alan yaklaşımında ortalama alan yaklaşımından farklı olarak tekli korelasyonlar hesaba katılır. Ortalama alan yaklaşımına göre kesin sonuçlara daha yakın sonuçlar elde edilir.

$$m = \sum_{k=0}^q \sum_{l=0}^k \sum_{r=0}^{q-k} C(q, k) C(k, l) C(q - k, r) (-1)^{(q-k-r)} 2^{-q} \quad (3.5)$$

$$m^{q-k} e^{[J\Delta(2r+2l-q)]} \tanh[\beta(J(2r + 2l - q) + h)]$$

Denklem 3.5'deki etkin alan yaklaşımı hal denklemi (Akıncı, 2015) kullanılarak sistemlerin manyetik özellikleri hakkında hesaplamalar yapılabilir. Etkin alan yaklaşımında yeniden en yakın komşu sayısı $q = 4$ olan kare örgü bir sistem için kritik sıcaklık değeri gerçek sonuç ile ortalama alan değeri arasında bulunur, $T_c = 2.269 < \frac{k_B T_c}{J} < q = 4$.



Şekil 3.8 Etkin alan yaklaşımı ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi

Şekil 3.8’de iki boyutlu kare örgü için etkin alan yaklaşımı ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi görülmektedir. Modelin öngördüğü şekilde en yakın komşu sayısı $q = 4$ ile gerçek kritik sıcaklık değeri arasında bir değerde faz geçişi gözlemlenmiştir.

3.6 Monte Carlo Simülasyonu

Monte Carlo metodunun temelinde rastgele sayı üretmek yatar. Metodun başarısı üretilen sayıların gerçekten rastgele olup olmadığı ile yakından ilişkilidir. Kullanılan yöntemler arasında oldukça tercih edilen ve kesin sonuca en yakın sonuçları üreten iyi nümerik değerler türetebilen Monte Carlo metodudur. Bu metotta hesaplar diğer yöntemlere göre biraz uzun sürer. Monte Carlo metodunun uygulanması için farklı algoritmalar mevcuttur; Metropolis algoritması, heatbath algoritması, cluster algoritması vb. Bu çalışmada yapılacak hesaplamalar için Metropolis algoritması kullanılacaktır.

Metropolis algoritması;

- İlk durum için rastgele bir spin konfigürasyonu üretilir.

- Başlangıç konfigürasyonunun enerjisi hesaplanır.
- Daha sonra örgü üzerinde rastgele bir nokta seçmek için yine rastgele bir sayı üretilir ve seçilen noktadaki spin flip edilir (yukarı ise aşağı, aşağı ise yukarı duruma getirilir).
- Spin flip işleminin ardından yeni konfigürasyonun enerjisi hesaplanır.
- Son durum ve ilk durum enerjisi arasındaki fark bulunur. $\Delta E < 0$ ise yeni konfigürasyon kabul edilir. Eğer $\Delta E > 0$ ise yenide 0-1 aralığında rastgele bir sayı üretilir ve Boltzmann olasılık fonksiyonu ($e^{-\beta\Delta E}$) ile kıyaslanır. Üretilen sayı olasılık değerinden küçük ise yeni konfigürasyon kabul edilir. Büyük ise 3. adıma geri dönlür.

Bu işlemler örgü nokta sayısı N kadar tekrarlanır. Tüm örgünün taranması bir Monte Carlo adımına karşılık gelir. Bir Monte Carlo adımı tamamlandıktan sonra yeni bir Monte Carlo adımına geçerken bir önceki adımın son konfigürasyonu bir sonraki adımın ilk konfigürasyonu olacak şekilde süreç tekrarlanır. Monte Carlo metodunda örgü boyutu ve Monte Carlo adım sayısı arttıkça sonuçlar daha iyi hale gelir. Aynı zamanda yapılan deneyin tekrar sayısında sonuçların daha gerçekçi olması açısından oldukça önemlidir.

Temel olarak Monte Carlo metodunda rastgele bir spin dağılımından başlanır ve sistem ferromanyetik düzene gelinceye kadar soğutulur ya da diğer bir değişle dengeye gelmesi beklenir. Bunun için kullanılan Monte Carlo adımlarının bir kısmı discard (ihmal) edilir daha sonra ortalama alınır. İncelenen sisteme göre periyodik sınır koşulları ya da serbest sınır koşulları tercih edilebilir.

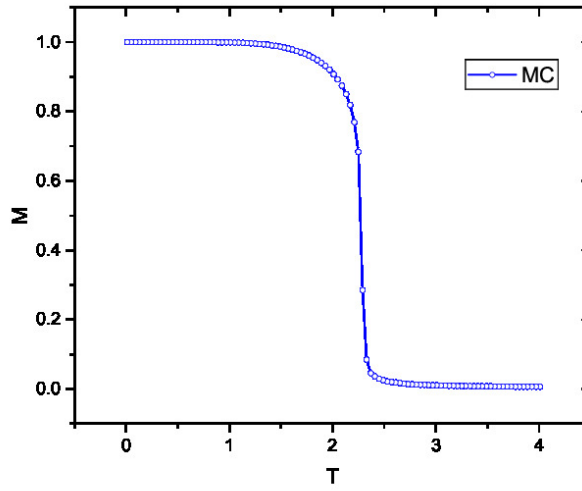
Monte Carlo metoduyla termodinamik özellikler hesaplanmak istendiğinde aşağıdaki denklemlerden yararlanılır:

$$E = \frac{-J}{N} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (3.6)$$

$$m = \frac{1}{N} \sum_{\langle i \rangle} S_i \quad (3.7)$$

$$\chi = \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{kT} \quad (3.8)$$

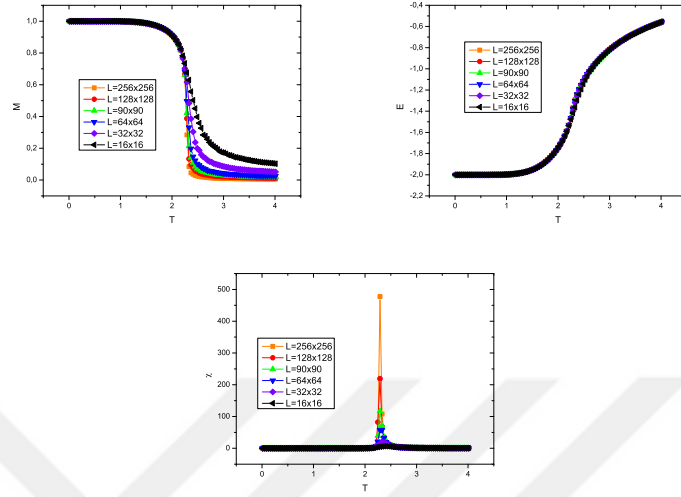
$$c = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2} \quad (3.9)$$



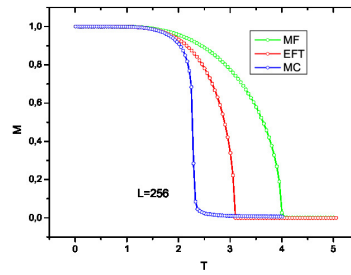
Şekil 3.9 Monte Carlo metodu ile elde edilen manyetizasyon sıcaklık eğrisi

Şekil 3.9’de $L = 256$ olan iki boyutlu kare örgü için Monte Carlo metodu ile elde edilmiş manyetizasyon-sıcaklık eğrisi gösterilmiştir. Ele alınan yaklaşımlar arasında gerçek sonucu veren tek yöntem Monte Carlo metodudur.

Monte Carlo metodunda gerçek kritik sıcaklık değerine ulaşmak için örgünün boyutu önemli bir parametredir. Şekil 3.10’da açıkça görüldüğü üzere örgünün boyutu büyüdükçe gerçek kritik değere yaklaşılır. Şekil 3.11’de ise üç yaklaşım için $L = 256$ iki boyutlu kare örgünün manyetizasyon eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi gerçek kritik sıcaklık değeri olan $T_c = 2,269$ değeri Monte Carlo metodunda görülmektedir.



Şekil 3.10 Farklı büyüklükte örgüler için Monte Carlo metodu ile elde edilen manyetizasyon-sıcaklık, manyetik duygunluk-sıcaklık ve iç enerji-sıcaklık eğrileri

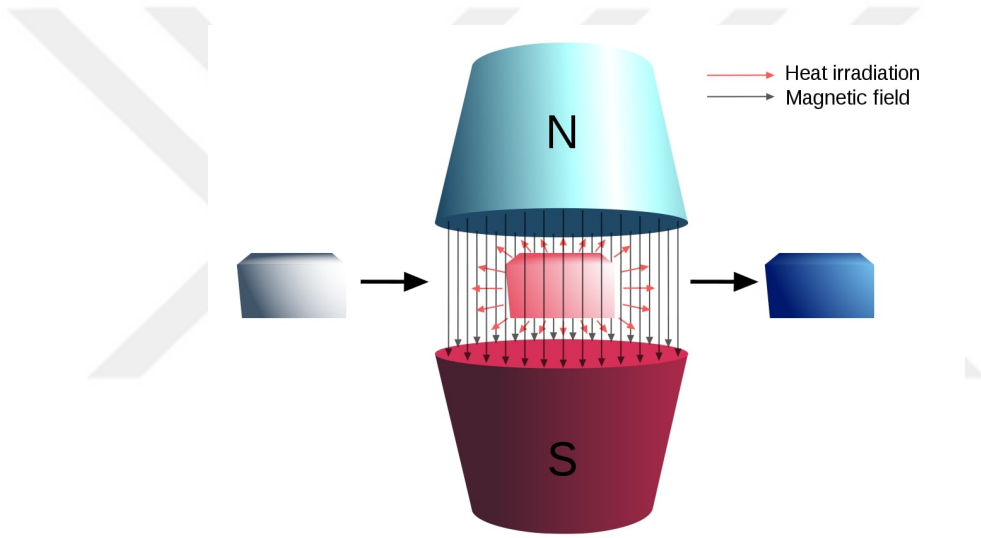


Şekil 3.11 Ortalama alan, Etkin alan ve Monte Carlo yaklaşımları ile elde edilmiş manyetizasyon sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması

BÖLÜM DÖRT

MANYETOKALORİK ETKİ

Manyetokalorik etki manyetik malzemelerin manyetizasyon ya da demanyetizasyon (manyetik alan uygulamak ve çıkarmak) işlemleri sırasında gösterdiği geri dönüşümlü sıcaklık değişimidir. Manyetokalorik etki, soğutucu malzemenin çalışma sıcaklığına yakın noktalarda mıknatıslanmasındaki büyük değişikliklerle ilişkilidir. Çalışma sıcaklığına yakın malzedeme bir faz geçişinin olması mıknatıslanmada ani bir değişikliğe yol açar, bu da manyetokalorik etkinin temelidir.



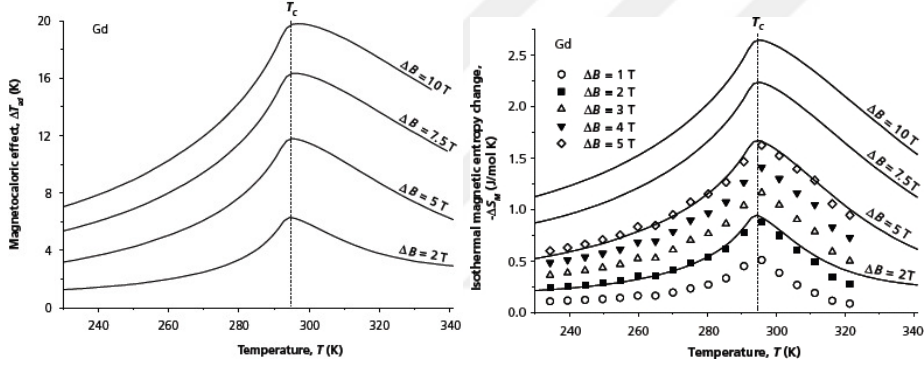
Şekil 4.1 Manyetizasyon ve demanyetizasyon işlemi

Manyetokalorik etki Warburg tarafından 1881 yılında keşfedilmiştir. Yeni soğutucu cihazları geliştirmek için enerji tasarruflu teknolojilerin aranması manyetokalorik etkiyi güncel bir bilimsel ilgi alanı haline getirmiştir. Arttırılmış enerji verimlilikleri ile birlikte manyetik soğutucuların ozon tabakasını inceltme veya sera etkisi ile ilgili gazları içermemeleri nedeniyle, gaz döngüsüne dayanan soğutuculara kıyasla daha düşük bir çevresel etkiye sahip olmaları beklenmektedir.

Manyetokalorik etki ilk olarak Gadolinyum materyalinde gözlemlenmiştir. Gadolinyum faz geçiş sıcaklığı $T_c \approx 293K$ (Brown, 1976) olan ferromanyetik yapıdaki bir materyaldir. Spin kuantum sayısı $\frac{7}{2}$ 'dir. Gadolinyum genellikle

manyetokalorik etkinin bir standardı olarak sunulur ve yeni malzemelerdeki manyetokalorik özellikler Gadolinyum ile karşılaştırılarak incelenir (Pecharsky ve Gschneidner, 2007). Diğer malzemelere örnek verilecek olursa;

- İkili ve üçlü intermetalik bileşikler
- Gadolinyum-silikon-germanyum bileşikleri
- Manganitler
- Lantanit-demir bazlı bileşikler
- Demir-manganez-arsenik fosfatlar



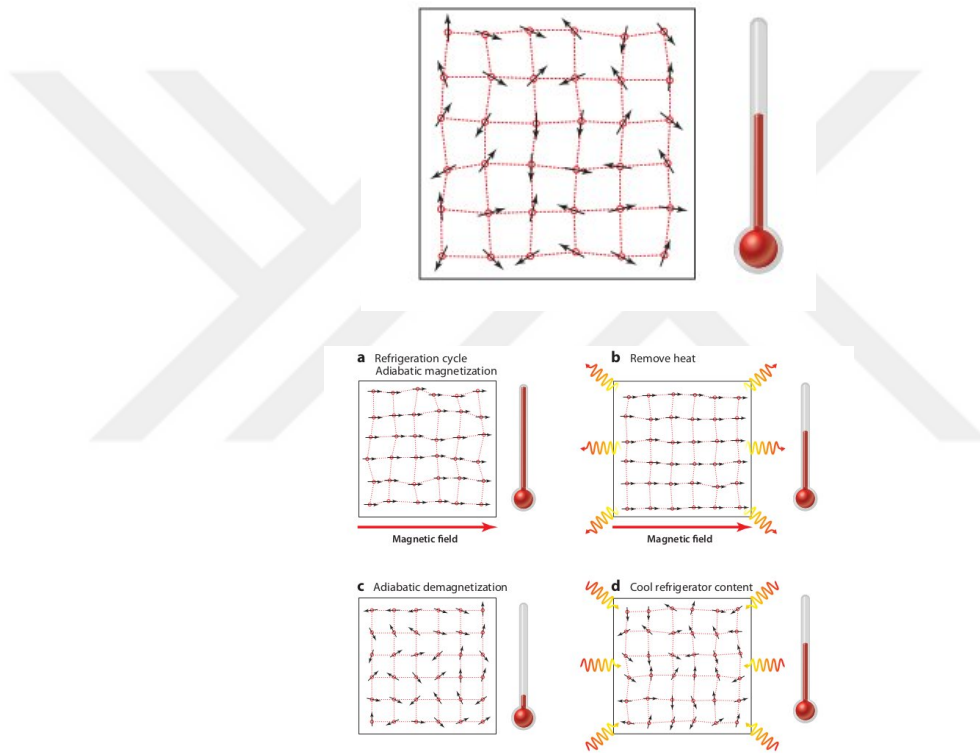
Şekil 4.2 Gd için manyetik entropi değişimi ve adyabatik sıcaklık değişimi grafikleri.

Tipik bir manyetik soğutma döngüsünün basit bir tanımlaması için manyetokalorik malzemeler manyetik momentler ve örgü olmak üzere iki alt sisteme ayrılabilir. Sistemin toplam entropisi manyetik katkı, örgü katkısı ve elektronik katkıdan oluşmaktadır ve denklemdeki gibi ifade edilir.

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{lat}(T) + S_{el}(T) \quad (4.1)$$

Bir dış alan yokluğunda sistem deki manyetik momentler manyetokalorik malzemenin sıcaklığı temelinde belli bir yöne yönelir ve titreşirler. Dış alan uygulandığında, manyetik momentler manyetik alt sistemle ilişkili entropiyi azaltarak bu alana paralel yönlenirler.

Mıknatıslanma işlemi adyabatik olarak gerçekleştirilirse, manyetik entropinin azalması, örgü entropisindeki bir artışa neden olur bu da örneğin sıcaklığının artmasını sağlar. Bu aşamada manyetokalorik malzemeyi başlangıç sıcaklığına getirmek için bir ısı transfer sıvısı kullanılabilir (Franco ve diğer., 2012). Oda sıcaklığına yakın çalışılıyorsa bu sıvı su olabilir. Daha sonra, örneğin manyetik entropisini arttırmak ve buna bağlı olarak örgü entropisini ve sıcaklığını azaltmak için bir demanyetizasyon işlemi uygulanır. Bu dört adım döngüsel olarak tekrarlandığında manyetik bir buzdolabı inşa edilmiş olur.



Şekil 4.3 Manyetizasyon ve demanyetizasyon işlemi sırasında manyetik momentlerin temsili davranışları.

Bir manyetokalorik malzemeyi karakterize etmek için kullanılan bazı büyüklükler vardır. Bunlardan birincisi adyabatik olarak malzeme mıknatıslandığında ya da demanyetize edildiğinde malzemenin sıcaklık değişimi olan *adyabatik sıcaklık değişimidir*, ΔT_{ad} . Diğeri ise *manyetik entropi değişimidir*, ΔS_M . Adyabatik sıcaklık değişimi ve ΔS_M manyetik entropi değişimi büyüklüklerini tanımlamak için Maxwell denklemlerinden yararlanılır.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (4.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (4.4)$$

Maxwell denklemleri kullanılarak manyetik entropi değişimi ve adyabatik sıcaklık değişimi için denklem 3.7 kullanılarak denklem 4.5 ve 4.6 ifadeleri elde edilir.

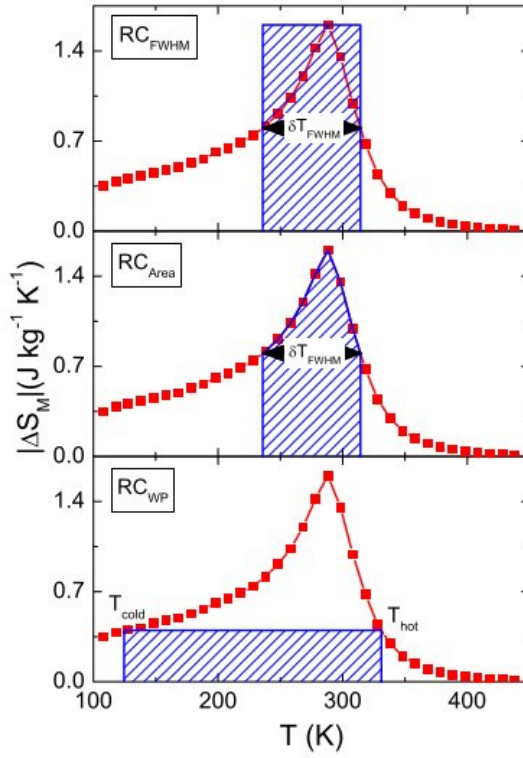
$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{max}} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (4.5)$$

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (4.6)$$

Bir manyetokalorik malzemenin performansını değerlendirmek için bir başka önemli büyüklük, soğutucu kapasitesi (refrigerant capacity-RC) olarak adlandırılan ısı miktarıdır. RC aynı zamanda relative cooling power RCP olarak da bilinmektedir.

$$RC(H) = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_M(T, H) dT \quad (4.7)$$

Literatürde soğutucu kapasitesinin farklı tanımlamaları vardır (Franco ve diğer., 2012). Bunun sebebi integralin farklı yollarla hesaplanmasıdır.

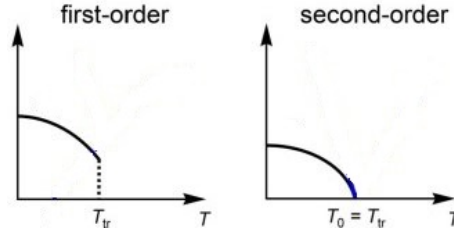


Şekil 4.4 Soğutucu kapasitesi için üç farklı integral gösterimi.

Şekil 4.4’de en üstteki tanım için, $RC_{FWHM} = \Delta S_M^{pk} \delta T_{FWHM}$ eşitliği ile hesaplanır. Ortadaki tanımda ise, RC_{area} pikin altında ve δT_{FWHM} sıcaklık aralığındaki bölgenin alanına karşılık gelir. Şeklin en altındaki üçüncü tanım ise Wood ve Potter tanımıdır (Franco ve diğer., 2012). Bu tanımda RC_{WP} eğrinin altında çizilebilecek en büyük dikdörtgenin alanına karşılık gelir.

Manyetokalorik malzemeler iki başlık altında ayrılabilir;

- Birinci derece faz geçişi (FOPT) gösteren manyetokalorik malzemeler
- İkinci derece faz geçişi (SOPT) gösteren manyetokalorik malzemeler



Şekil 4.5 Birinci ve ikinci derece faz geçişi gösteren manyetik malzemelerin mıknatıslanma eğrileri ve faz geçişleri

Manyetokalorik etki çalışmalarında en büyük ilgi ideal manyetokalorik özelliği gösteren malzemeleri araştırmaktadır. İdeal bir manyetokalorik malzeme birinci derece faz geçişinde olduğu gibi büyük bir manyetokalorik etki sergileyen, termal histeresizi olmayan, iyi termal iletkenliğe sahip ve döngü sırasında malzemenin bütünlüğünü sağlayan iyi mekanik özellikleri olan elementlerdir.

Manyetokalorik etkiyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Temel olarak doğrudan ölçümler ve dolaylı ölçümler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan ölçümler direk cihazlar yardımı ile adyabatik sıcaklığın ölçülmesi ile ilişkilidir. Bu metodda örneğin başlangıç $T_i(H_i)$ ve bitiş $T_f(H_f)$ sıcaklıkları manyetik alana bağlı olarak ölçülür. Manyetokalorik etki ise bu iki sıcaklığın farkı olarak tanımlanır. Dolaylı ölçümler ise izotermal manyetizasyon ölçümleri ve ısı kapasitesi ölçümleri olarak ayrılabilir. İzotermal manyetizasyon ölçümlerinde izotermal mıknatıslanma $M(H)$ 'ın deneysel dataları kullanılarak

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.8)$$

denklemini ile manyetik entropi değişimi ile hesaplanır. Manyetokalorik etki ve manyetik entropi değişikliği, farklı manyetik alanlarda ölçülen ısı kapasitesi sıcaklık bağımlılıklarından belirlenebilir. Bir manyetik alan değerindeki toplam entropi $S(T, H)$ deneysel $C(T, H)$ verileri biliniyorsa hesaplanabilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \left(\frac{C(T, H)}{T} \right) dT + S_0 \quad (4.9)$$

Burada S_0 $T=0$ K’de ki entropidir. Entropi değişimi ise;

$$\Delta S_M(H, T) = S(T, H) - S(0, H) \quad (4.10)$$

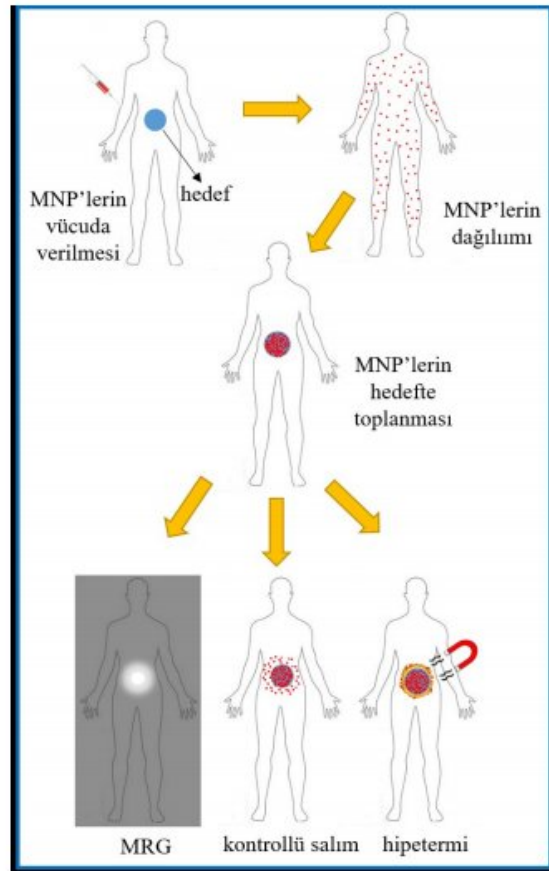
şeklinde ifade edilir. Adyabatik sıcaklık değişimi ise; $\Delta T(H, T) = T(S, H) - T(S, 0)$ şeklinde verilir.



BÖLÜM BEŞ

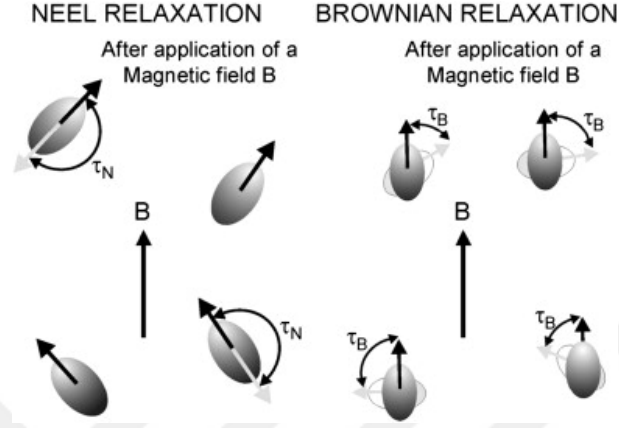
MANYETİK HİPERTERMİ

Manyetik hipertermi, manyetik nanoparçacıkların hedefleme yoluyla ya da doğrudan tümöre enjeksiyon ile iletildiği ve daha sonra alternatif bir manyetik alana maruz bırakıldığı bir kanser tedavisidir (Erdogan, 2018). Amaç hedef kanser bölgesini yaklaşık $42 - 43^{\circ}\text{C}$ 'ye (315-316 K) kadar ısıtmaktır. Hipertermi tedavisinin etkinliği, tedavi sırasında elde edilen sıcaklık ile ilgilidir. İdeal bir hipertermi tedavisi, çevreleyen sağlıklı dokuya zarar vermeden tümör hücrelerini imha eder. Bu nedenle maruz kalma süresinin bir fonksiyonu olarak hedef bölge içindeki ve dışındaki sıcaklık dağılımını tahmin edebilmek çok önemlidir. Manyetik hiperterminin başarısı kontrol edilebilen fiziksel ve manyetik özelliklere sahip manyetik nanoparçacıkların gelişimine bağlıdır.



Şekil 5.1 Manyetik hipertermi.

Manyetik spinler dışarıdan uygulanan alternatif manyetik alanı takip etmeye çalışırken sahip oldukları enerjinin bir kısmını termal enerji olarak yayarlar. Bu sistemin baskın üretim mekanizması Neel ve Brown relaksasyonudur (Dutz ve Hergt, 2013).



Şekil 5.2 Neel ve Brown relaksasyonu.

Brown relaksasyonunda, tüm nanoparçacık manyetik momentin yönünü tersine çevirmek için döner. Neel relaksasyonunda, nanoparçacık yerinde sabit kalır ancak manyetik moment dış alanla hizalanma yönünü tersine çevirir.

Manyetik hipertermi uygulamalarında kullanılacak olan nanomalzemelerin alternatif manyetik alan altında çevrelerine aktardıkları ısıнын ölçeklendirilmesinde, spesifik soğurma oranı (SAR) veya spesifik güç kayıpları (SLP) değeri kullanılır. SAR değeri nanosistemlerde mıknatıslanma değerlerine, parçacık dağılımlarına ve ayrıca uygulanacak alternatif manyetik alanın frekansına doğrudan bağlıdır.

Manyetik nanoparçacıklara (MNP) alternatif bir manyetik alan uygulanırken, manyetik alan histeresis döngüsü alanı A , manyetik hipertermide kullanılan enerjiye ya da enerji kaybına karşılık gelir.

$$A = - \oint m(t)dh \quad (5.1)$$

Burada, $m(t)$ zamana bağlı manyetizasyondur ve integral periyodik manyetik alanın bir periyodu üzerinden alınmaktadır. MNP'ler ile üretilen güç spesifik absorpsiyon oranı

(SAR) ile tanımlanır.

$$SAR = Af \quad (5.2)$$

Burada f manyetik alan frekansıdır. Manyetik hipertermide amaç SAR değerini arttırmaktır. SAR f ve $\mu_0 H_{max}$ 'ın bir fonksiyonu olduğu için bu parametreleri arttırmak SAR değerini arttırmaya yardımcı olur (Mehdaoui ve diğer, 2011). Ancak tıbbi sınırlamalar nedeniyle insan vücudu büyük manyetik alanlara maruz bırakılamaz. SAR başka bir değişle manyetik nanoparçacığın birim kütlesi başına absorbe edilen güç miktarıdır.

$$SAR = \frac{P}{m_{MNP}} \quad (5.3)$$

SAR değeri histeresis eğrilerinden hesaplanmak istendiğinde;

$$SAR = \frac{f}{\rho_{MNP}} \mu_0 \oint m(h) dh \quad (5.4)$$

denkleminde yararlanılır.

Manyetik hipertermide çalışmalar SAR değerini daha az nanoparçacık ve daha düşük manyetik alan değerleri kullanılarak arttırmak üzerine yoğunlaştırılmıştır. SAR değerini optimize edebilmek için üç yol vardır: Birincisi SAR doymuş mıknatıslanma ile doğru orantılı olduğundan doymuş mıknatıslanma değerini arttırmak, ikincisi MNP'lerin anizotropisini en uygun hale getirmek ve sonuncusu MNP'lerin boyutlarını optimize etmektir.

Manyetik hipertermide kullanılacak malzemelerin uygulanabilirliğinin en önemli ölçütü biyo-uyumluluklarıdır. İnsan vücuduna enjekte edilebilecek insan vücuduna uyumlu ve vücutta toksin birikimine sebep olmayacak malzemeler gereklidir. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 nanomalzemeleri son yıllarda biyo-uyumlulukları nedeniyle manyetik hipertermi araştırmalarında sıkça kullanılmaktadır.

Basel ve arkadaşları, 2012 yılında rapor ettikleri çalışmalarında demir/demir oksit nanoparçacıklarını sentezlemiş ve bunları farelerin tümör yerleşme hücrelerine yüklemişlerdir. Bu MNP'ler enjekte edildiğinde diğer organlara sızmadan sadece pankreas tümörlerine sızmıştır. Enjeksiyondan üç gün sonra fareler, nanoparçacıkların ısı üretmesi için 20 dakika süreyle dış bir manyetik alana maruz bırakılmışlardır. Elde edilen sonuçlar incelendikten sonra bu sistemin, pankreas ve diğer kanser türlerinde, hedefe yönelik hipertermi tedavisinde MNP kullanım potansiyelini kanıtlamıştır (Basel ve diğer., 2012).

5.1 Dinamik Faz Geçişleri

Manyetik hiperterminin temeli zamanın bir fonksiyonu olan dış manyetik alandır. Sistemi tanımlamak için kullanılan Hamiltonyen;

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h(t) \sum_i S_i \quad (5.5)$$

şeklinde. Burada dış manyetik alan $h(t) = h_0 \cos(\omega t)$, $h(t) = h_0 \cos(\omega t)$ ya da kare dalga $h(t) = \pm h_0$ şeklinde olabilir. Sistemin periyodu $p = 2\pi/\omega$ ve genliği ise h_0 olarak tanımlanır. Spin başına mıknatıslanma, N örgüdeki parçacık sayısı olacak şekilde;

$$m(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i(t) \quad (5.6)$$

ifadesi ile verilir. Sistemde sıcaklık indergenmiş sıcaklık olarak alınır. Bu sabit sıcaklık değeriyle, dikkate alınan model $h_0 = 0$ durumu için düzenli bir faz gösterir. Bu seçim dış manyetik bileşenlerin (yani dış alanın periyodu ve genliği) sistem üzerindeki etkilerinin açıkça belirlenmesini sağlar. Dinamik düzen parametresi, salınımlı alanın k. döngüsü boyunca zaman ortalamalı manyetizasyondur.

$$Q_k = \frac{1}{2t_{1/2}} \int_{2(k-1)t_{1/2}}^{2kt_{1/2}} dt m(t) \quad (5.7)$$

Burada $t_{1/2}$ yarı periyottur. Döngü, $h(t)$ işaret değiştirdiğinde başlayacak şekilde seçilir. Benzer şekilde normalize edilmiş döngü ortalamalı iç enerjide hesaplanır.

$$\frac{E}{J} = -\frac{1}{2t_{1/2}} \int_{2(k-1)t_{1/2}}^{2kt_{1/2}} dt \frac{1}{N} S_i(t) S_j(t) \quad (5.8)$$

Alanın yarı periyodunun bir fonksiyonu olarak faz geçiş noktaları, dinamik düzen parametre eğrilerinin varyansının χ_Q (manyetik duygunluk) pik noktalarından elde edilir,

$$\chi_Q = N(\langle Q^2 \rangle - \langle |Q| \rangle^2) \quad (5.9)$$

Aynı şekilde iç enerjideki dalgalanmalara karşılık gelen özgül ısı ise aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\chi_E = N(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (5.10)$$

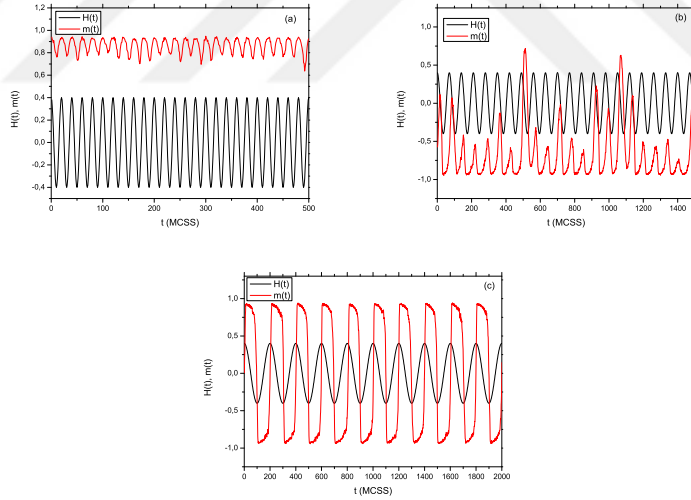
Dinamik faz geçişleri iki ana unsur sistemin gevşeme süresi (yarı kararlı ömür) ve dış alanın periyodudur. Sistemin gevşeme süresi, manyetizasyonun sıfıra düşene kadar geçen süre olarak tanımlanır. Sistemde bu iki etken arasında bir rekabet vardır ve bu rekabetin sistem üzerindeki etkisi şu şekilde özetlenebilir:

- Dış alanın periyodu sistemin gevşeme süresinden daha yüksek ise, sistemdeki spinler değişen dış alana yanıt vermek için yeterli süreyi yakalarlar. Dolayısıyla dış alan pozitif (negatif) değerde olduğunda, sistemdeki spinler yukarı (aşağı) yönlendirilir. Bu durumda dış alanın tam döngüsü boyunca zaman ortalamalı manyetizasyon sıfır etrafında salınım yapar. Bu bölge dinamik olarak düzensiz

yani paramanyetik faza karşılık gelir.

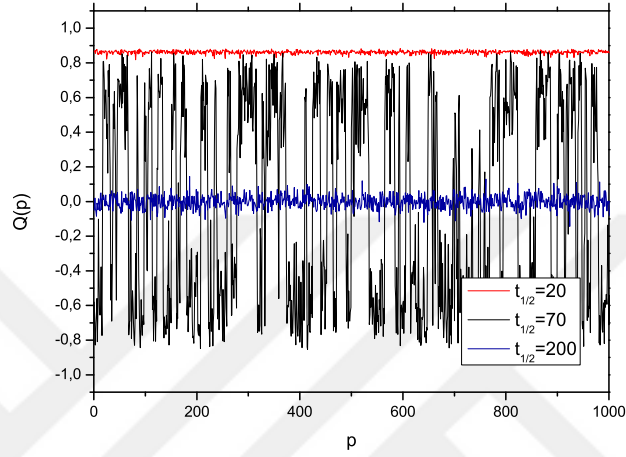
- Dış alanın periyodu sistemin gevşeme süresinden daha düşük olduğu zaman sistemdeki spinler dış alan değişirken alana yetişemez. Dış alana karşı kendi konumlarını koruma eğiliminde olurlar. Bu nedenle, dinamik düzen parametresi bu bölge içinde sıfır olmayan bir değer etrafında salınım yapar ve karşılık gelen faz dinamik olarak düzenli yani ferromanyetik fazdır.
- Bu iki durumun aksine, dış alan periyodu ile sistemin gevşeme süresi birbirine yaklaşık büyüklüklerde olduğunda, dinamik olarak ferromanyetik ve paramanyetik fazlar arasında bir dinamik faz geçişi gözlenir. (Vatansever ve diğer., 2021)

Şekil 5.3’de bu üç durum için zaman ortalamalı manyetizasyon ve dış alan değişiminin periyoda bağımlılığı gösterilmiştir.



Şekil 5.3 $p=2,0$ için $h_0 = 0, 40$ genliğinde manyetizasyon zaman serileri (a) $t_{1/2} = 20$ dinamik düzenli faz (ferromanyetik) (b) $t_{1/2} = 70$ dinamik faz geçiş bölgesi (c) $t_{1/2} = 200$ dinamik düzensiz faz (paramanyetik)

Şekil 5.4'te ise düzen parametresi Q_k 'nin periyoda bağlı zaman serisi gösterilmiştir. Burada yarı periyot $t_{1/2} = 20$ olduğu durum dinamik olarak düzenli faz $Q \neq 0$, $t_{1/2} = 200$ olduğu durum dinamik olarak düzensiz faz $Q \approx 0$ ve $t_{1/2} = 70$ olduğu durum ise dinamik faz geçiş bölgesidir. Elde edilen sonuçlar literatür ile tutarlılık göstermiştir (Buendia ve Rikvold, 2008).



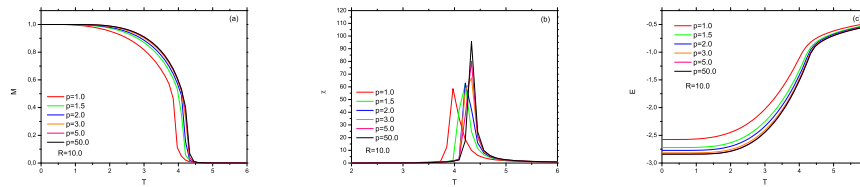
Şekil 5.4 $T=3,0^\circ$ da $p=2,0$ ve $h_0 = 0, 40$ için düzen parametresi zaman serisi

BÖLÜM ALTI

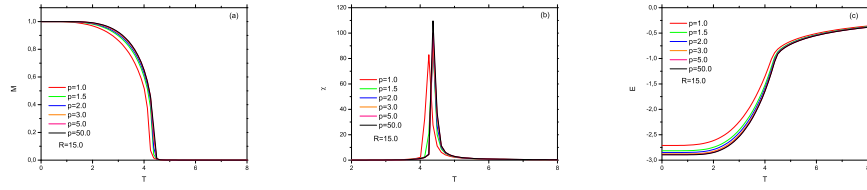
SONUÇLAR

6.1 Manyetokalorik Etki Sonuçları

Isıtma/soğutma sistemlerinde alternatif bir teknoloji olarak manyetokalorik etkiden yararlanılması günümüzde dikkat çeken konulardan biridir. Manyetokalorik açısından nano boyutlu malzemeler, kütleli (bulk) sistemler ile karşılaştırıldığında bir takım avantajlara sahiptir. Manyetik nanoparçacıkların boyut ve geometri gibi özelliklerinin manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek gelişmiş manyetokalorik etkilerin gözlemlenebilmesi için önem arz etmektedir. Bu çalışmada bu etkileri inceleyebilmek adına farklı boyut ve geometrilerde nanoparçacıklar tasarlanmıştır. Simüle edilen nanoparçacıklar manyetokalorik etkileri gözlemlenebilmek için farklı büyüklükteki dış manyetik alanlara maruz bırakılmışlardır. Dış manyetik alan değerleri $h=1,0, 2,0, 3,0, 4,0$ ve $5,0$ olarak seçilmiştir. Yarıçap iki farklı değerde olmak üzere $R=10,0$ ve $15,0$ şeklinde alınırken, p parametreleri ise $p=1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0$ ve $50,0$ değerlerindedir. Tasarlanan nanoparçacıkların şekillenimleri, içerdikleri parçacık sayıları gibi detaylar bölüm (3.1)'de ele alınmıştır. Monte Carlo simülasyonu için Monte Carlo adım sayısı MCS=10000, ihmal edilen adım sayısı ise DISC=2500 olarak belirlenmiştir. Monte Carlo simülasyonu 25 kez tekrarlanıp, 25 deneyin ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir. Monte Carlo simülasyonu ile tüm parametrelere ait manyetizasyon manyetik duygunluk ve iç enerji eğrileri hesaplanmıştır (şekil 6.1 ve 6.2).

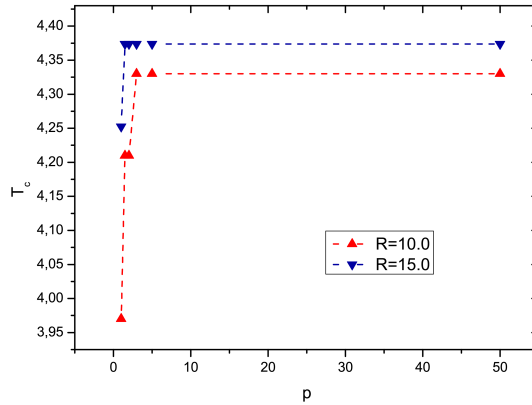


Şekil 6.1 Dış manyetik alan sıfır olduğu durumda Monte Carlo simülasyonu ile edilen $R=10,0$ için (a) manyetizasyon-sıcaklık (b) manyetik duygunluk-sıcaklık (c) iç enerji-sıcaklık eğrileri



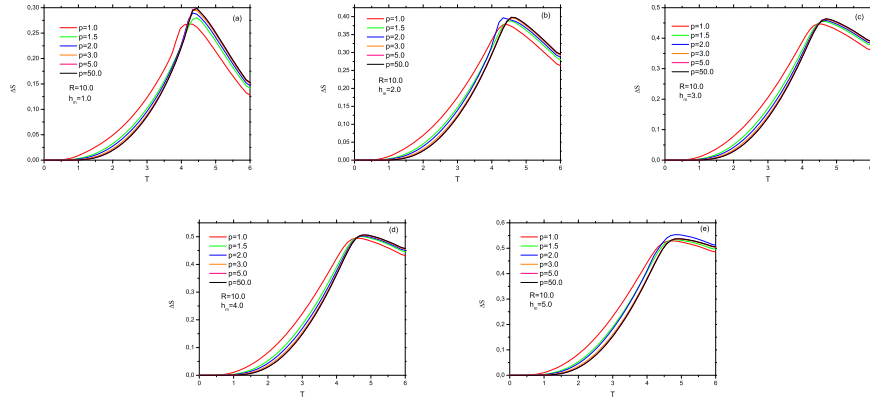
Şekil 6.2 Dış manyetik alan sıfır olduğu durumda Monte Carlo simülasyonu ile edilen $R=15,0$ için (a) manyetizasyon-sıcaklık (b) manyetik duygunluk-sıcaklık (c) iç enerji-sıcaklık eğrileri

Şekil 6.1(a) ve 6.2(a)'da verilen manyetizasyon sıcaklık eğrilerinin sürekliliğinden manyetik nanoparçacıkların ikinci dereceden ferro-para faz geçişi gösterdiği gözlemlenmiştir. Şekil 6.1(b) ve şekil 6.2(b)'de manyetik duygunluk pikleri görülmektedir. Bu pikler ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklıklarına karşılık gelmektedir. p parametresi arttıkça geçiş piklerinin kritik sıcaklık değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir.

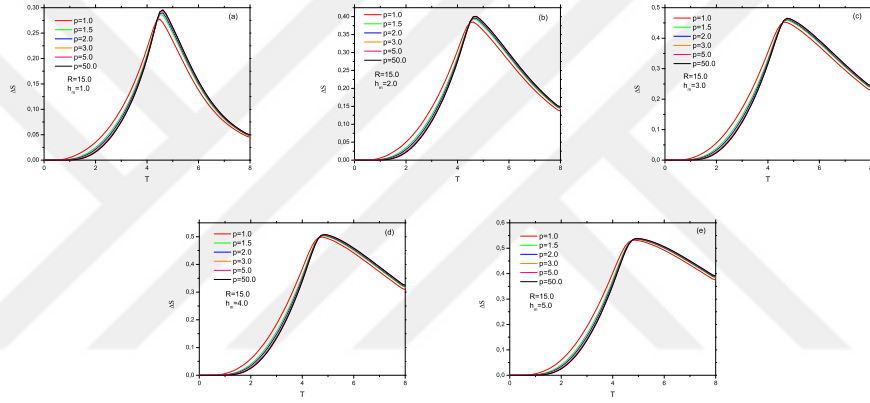


Şekil 6.3 Faz geçişi kritik sıcaklık T_c değerlerinin yarıçap ve p parametresine bağlılığı

Şekil 6.3'te hem yarıçapa ($R=10,0$ ve $15,0$) hemde p parametrelerine bağlı kritik sıcaklık T_c değerlerinin değişimi görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere parçacığın boyutu yani yarıçapı arttıkça geçiş sıcaklığıda artış göstermektedir. Aynı şekilde parçacığın şekillenimini belirleyen p arttıkça nanoparçacığın sahip olduğu parçacık sayısının artmasına bağlı olarak geçiş sıcaklığı yine artış gösterir. (Acharyya ve Chakrabarti, 1995)



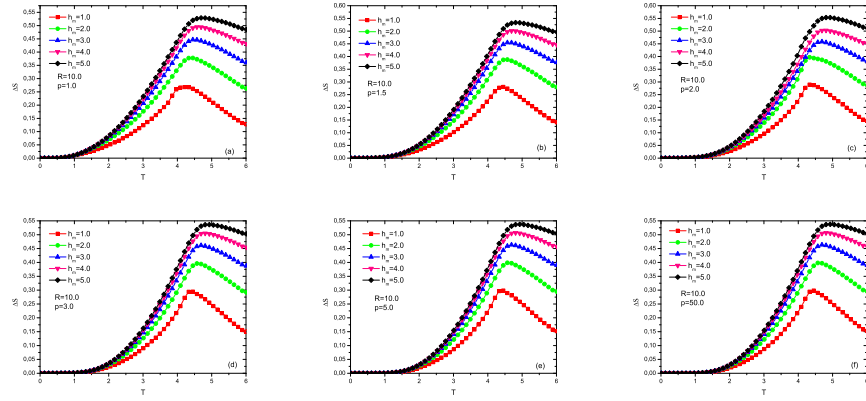
Şekil 6.4 Tüm p parametreleri ve $R=10.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $h_m = 1,0$ (b) $h_m = 2,0$ (c) $h_m = 3,0$ (d) $h_m = 4,0$ (e) $h_m = 5,0$



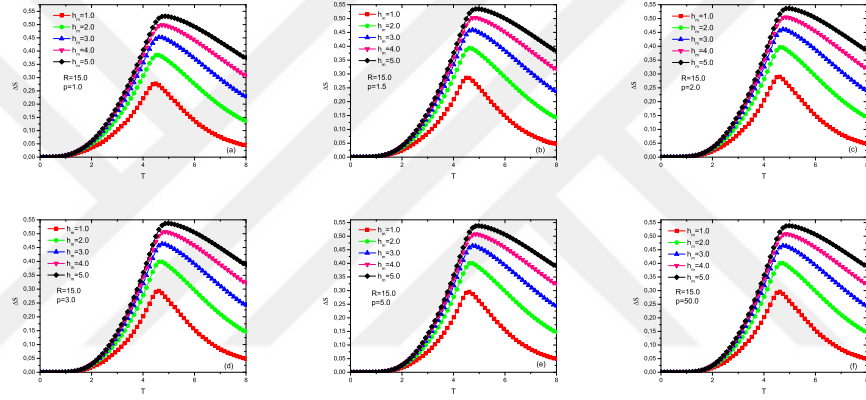
Şekil 6.5 Tüm p parametreleri ve $R=15.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $h_m = 1,0$ (b) $h_m = 2,0$ (c) $h_m = 3,0$ (d) $h_m = 4,0$ (e) $h_m = 5,0$

Şekil 6.4’de yarıçap $R=10,0$ için denklem (4.6) ile elde edilen manyetik entropi değişimleri sabit bir dış manyetik alan büyüklüğünde farklı p parametreleri için verilmiştir. Aynı şekilde şekil 6.5’de yarıçap $R=15,0$ için manyetik entropi değişimleri görülmektedir.

Manyetik entropi değişiminin nanoparçacığın geçiş sıcaklığı civarında maksimum değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Manyetik entropi değişimi piklerinin sabit dış manyetik alan büyüklüklerinin her değerinde oktahedral ($p=1,0$) şekilli nanoparçacıklardan kürelere $p \rightarrow \infty$ gidildikçe hem pik noktalarının değerinin hemde kritik sıcaklık değerlerinin arttığı görülmektedir.



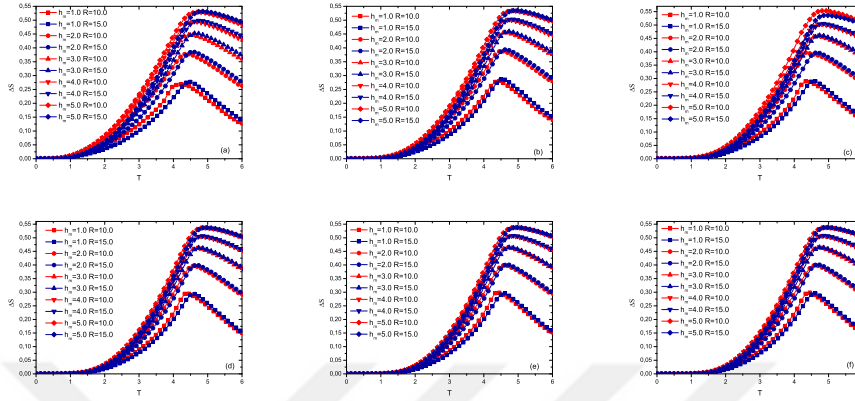
Şekil 6.6 Dış manyetik alan büyüklüklerine göre $R=10.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$



Şekil 6.7 Dış manyetik alan büyüklüklerine göre $R=15.0$ için manyetik entropi değişim eğrileri (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$

Şekil 6.6 ve 6.7’de $R=10,0$ ve $15,0$ için her bir p parametresinin farklı dış manyetik alan büyüklüklerine göre entropi değişimleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi her p değeri manyetik entropi değişiminin maksimum değerinin uygulanan dış manyetik alan ile birlikte artış sergilediği ortaya konulmuştur.

Şekil 6.8’de ise tüm p parametreleri için elde edilen manyetik entropi değişimlerinin hem dış alan hemde yarıçap ile nasıl değiştiği gösterilmiştir. Özet niteliğinde olan bu grafikten sıcaklık eksenindeki tüm artışlar açıkça görülmektedir.

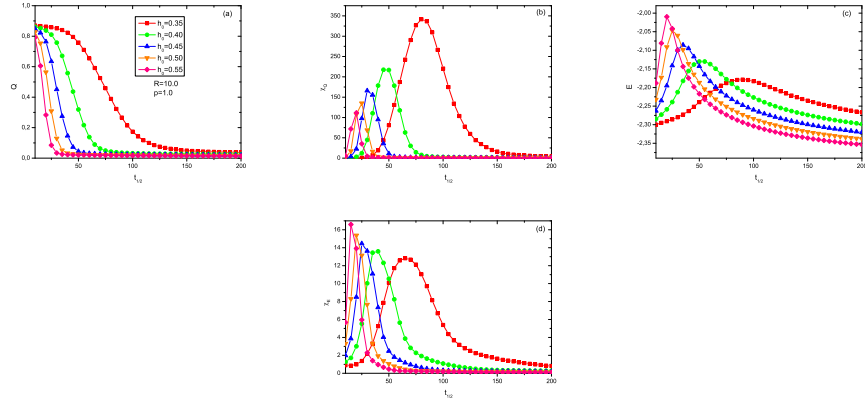


Şekil 6.8 Manyetik entropi değişim eğrilerinin yarı çap ve dış manyetik alan büyüklüklerine bağlılığı (a) $p=1,0$ (b) $p=1,5$ (c) $p=2,0$ (d) $p=3,0$ (e) $p=5,0$ (f) $p=50,0$

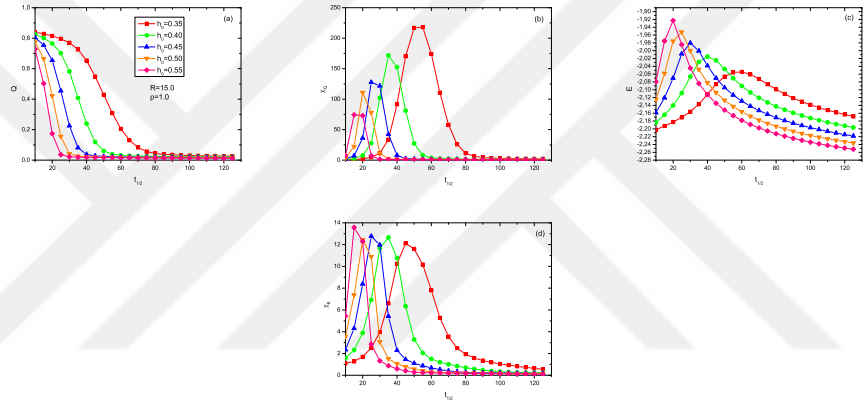
Özetlemek gerekirse, manyetik hipertermi etkilerini incelemek için Monte Carlo simülasyonu kullanıldı. Manyetik nanoparçacıklar $R=10,0$ ve $15,0$ yarıçaplı $p=1,0$, $1,5$, $2,0$, $3,0$, $5,0$ ve $50,0$ parametrelerine sahip üç boyutlu nanoparçacıkları tasarlandı ve düzen parametresi, manyetik duygunluğu ve iç enerjileri elde edildi. Elde edilen bu değerler ile manyetokalorik özellikleri incelendi. Aynı nanoparçacık şekilleri için izotermle manyetik entropi değişiminin termal değişimi uygulanan farklı dış alan büyüklükleri için elde edilmiştir. Manyetik entropi değişiminin nanoparçacığın geçiş sıcaklığı civarında maksimum değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Manyetik entropi değişiminin maksimum değerinin uygulanan dış manyetik alan ile birlikte artış sergilediği ortaya konmuştur. Ayrıca, sabit nanoparçacık büyüklüğü için oktahedral şekilli nanoparçacıklardan küresel nanoparçacıklara doğru gidildikçe manyetik entropi değişimi daha yüksek sıcaklıklarda maksimum değer sergilediği gözlemlenmiştir. Belirli bir manyetik nanoparçacık şekli için nanoparçacık büyüklüğü arttıkça manyetik entropi değişimi eğrisi sıcaklık ekseninde sağa doğru kaymıştır. Son olarak nümerik sonuçlar, nanoparçacığın boyutunun ve geometrisinin değiştirilmesinin parçacığın manyetokalorik özelliklerinin kontrol edilebilmesi için olanak sağladığını göstermiştir.

6.2 Manyetik Hipertermi Sonuçları

Bu çalışmada manyetik hipertermi özelliklerini incelemek amacıyla iki farklı yarıçapta ve üç farklı p parametresine sahip üç boyutlu nanoparçacık simüle edilmiştir. Yarıçap değerleri $R=10,0$ ve $15,0$ olup p parametreleri ise 1,0, 2,0 ve 50,0 olarak seçilmiştir. Dinamik faz geçişleri sabit bir sıcaklık değeri altında ele alınmıştır $T = 3,0$. Bu seçim dış manyetik alan bileşenlerinin (dış alan periyodu ve genlik) sistem üzerindeki etkisini belirlemeyi daha açık hale getirir. Burada zamana bağlı salınım yapan dış manyetik alan $h(t) = h_0 \cos(\omega t)$ şeklinde seçilmiştir ve dış alan genlik değerleri $h_0 = 0,35, 0,40, 0,45, 0,50$ ve $0,55$ olarak belirlenmiştir. Monte Carlo simülasyonu için Monte Carlo adım sayısı $MCS = 10000p$ ve ihmal edilen adım sayısı $DISC = 2500p$ olarak alınmıştır. Deney sayısı 10 olarak belirlenip sonuçlar için ortalama alınmıştır. Denklem 5.6 ile elde edilen ve şekil 5.3'te gösterilen zaman serilerinden dinamik düzen parametresi 5.7 denklemi ile elde edilir. Alanın yarı periyoduna bağlı faz geçiş noktaları ise düzen parametresinin varyasyonunun χ_Q pik noktaları ile bulunur. Şekil 6.9 ve 6.10'da yarıçap $R=10,0$ ve $R=15,0$ için $p=1,0$ parametresine ait dinamik düzen parametresi, manyetik duygunluk, iç enerji ve özgül ısı eğrileri verilmiştir. Şekil 6.9(a) ve 6.10(a)'dan dinamik düzen parametresinin yarı periyot değerlerinin artmasıyla sonlu bir değerden başlayıp sistematik bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu bölgede düzenli faz ve düzensiz faz arasında bir faz geçişi meydana gelir. Bu noktaların değerleri genel olarak seçilen parçacığın büyüklüğüne bağlıdır. Şekil 6.9(b) ve 6.10(b)'de verilen düzen parametresinin varyansının davranışında düzen parametresinde görülen davranışları doğrular. Dış alanın yarı periyodu kritik değere ulaşıncaya manyetik duygunluk ıraksar, bu ıraksama aynı zamanda sistemde var olan ikinci derece faz geçişinin göstergesidir. Şekillerden faz geçiş noktalarının dış alanın genliğine bağlılığı açıkça görülmektedir.

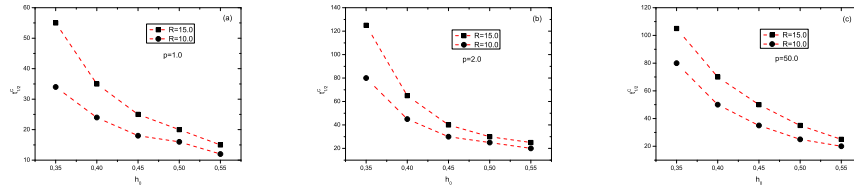


Şekil 6.9 $R=10,0$ $p=1,0$ için farklı dış alan genliklerine karşılık gelen (a) düzen parametre eğrileri (b) manyetik duygunluk eğrileri (c) iç enerji eğrileri (d) özgül ısı eğrileri



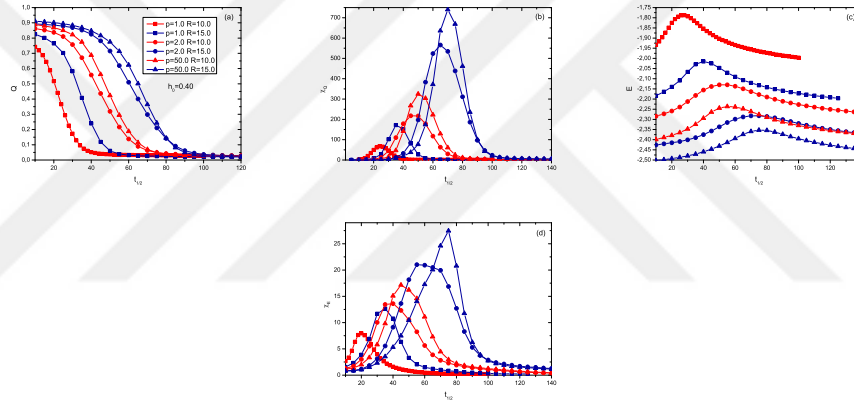
Şekil 6.10 $R=15,0$ $p=1,0$ için farklı dış alan genliklerine karşılık gelen (a) düzen parametre eğrileri (b) manyetik duygunluk eğrileri (c) iç enerji eğrileri (d) özgül ısı eğrileri

Düzen parametresinin varyansının pik noktalarından elde edilen kritik faz geçiş noktaları Şekil 6.11’de gösterilmiştir. Şekilden, dinamik olarak düzenli ve düzensiz fazların geçiş noktası olan kritik yarı periyot $t_{1/2}$ değerleri, dış manyetik alanın genliğinin düşük olduğu bölgelerde yüksek değerler alırken genlik arttıkça kritik değerin azaldığı açıkça görülmektedir.



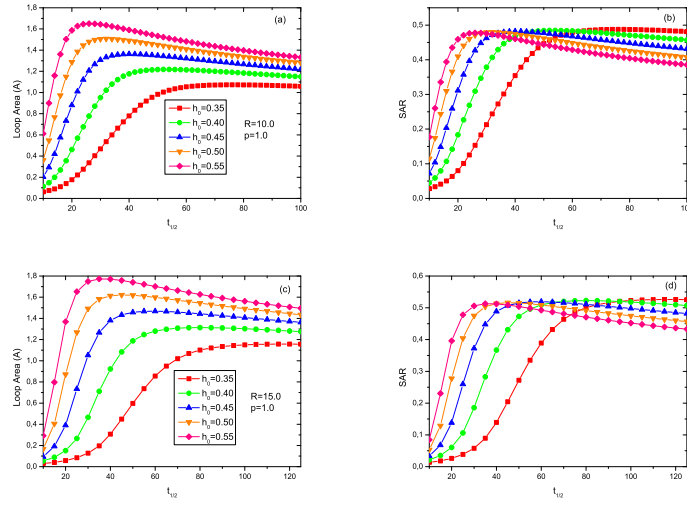
Şekil 6.11 Tüm nanoparçacık şekillenim ve boyutları için faz diyagramları (a) $p=1,0$ (b) $p=2,0$ (c) $p=50,0$

Aynı geometriye sahip manyetik nanoparçacıklar için sistem boyutu ile faz geçiş noktalarının değeri de artar (şekil 6.12). Manyetik nanoparçacığın boyutu büyüdüğünde aynı zamanda sistemin sahip olduğu parçacık sayısı da artar. Spin sayısının artmasıyla toplam enerjiye olan katkı da artar. Böylece daha büyük boyutlu bir nanoparçacığın fazını değiştirmek için daha büyük yarı periyot değerlerine ulaşılması gerekir.

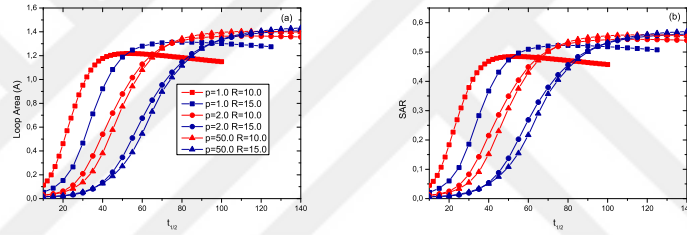


Şekil 6.12 $h_0 = 0.40$ için tüm yarıçap ve p parametrelerinin karşılaştırılması (a) düzen parametresi (b) manyetik duygunluk (c) iç enerji (d) özgül ısı

Manyetik hipertermi için uygun nanoparçacığı belirlemek ya da başka bir değişle en uygun ısıtma sürecini saptamak amacıyla manyetik nanoparçacıkların SAR değerleri hesaplanmıştır. Bunun için öncelikle manyetizasyonun dış alana göre elde edilen histeresis eğrilerinin altında kalan alan olan *loop area* (A) değerleri belirlenmiştir. Daha sonra bu değerlerden yararlanılarak SAR değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.13’de $p=1,0$ $R=10,0$ ve $15,0$ için *loop area* ve SAR değerleri verilmiştir. A ve SAR üzerindeki boyut etkileri şekil 6.14’te açıkça görülmektedir.

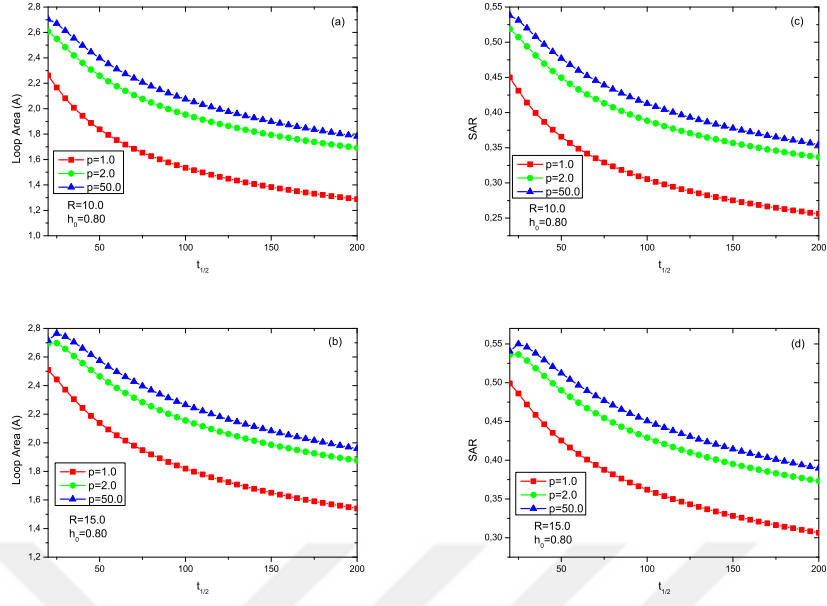


Şekil 6.13 $p=1,0$ parametresi için histeresis döngü alanları ve SAR değerleri (a) $R=10,0$ Loop Area (A) (b) $R=10,0$ SAR (c) $R=15,0$ Loop Area (A) (d) $R=15,0$ SAR

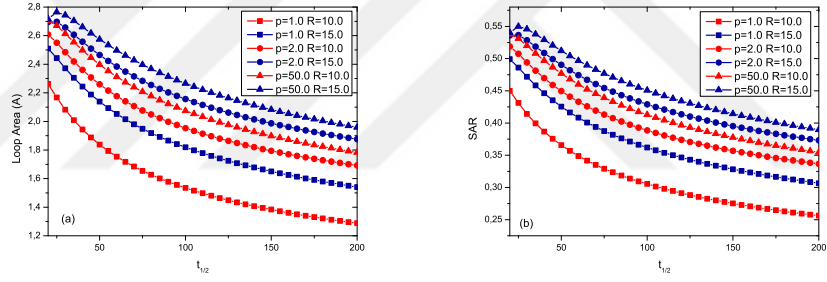


Şekil 6.14 $h_0 = 0.40$ olduğu durumda tüm yarıçap ve p parametreleri için histeresis döngü alanları ve SAR değerleri karşılaştırılması (a) Loop Area (A) (b) SAR

Manyetik hipertermi tedavisinde kullanılacak nanoparçacıkların SAR değerlerini belirlemek için parametre uzayı paramanyetik fazı içerecek şekilde seçilir. Bunun nedeni, dış alan periyodunun histeresis döngü alanı ve SAR değerleri üzerindeki etkisini daha kapsamlı bir şekilde inceleyebilmektir. Paramanyetik bölge dış bir manyetik alan ile kolaylıkla manipüle edilebilir. Bu çalışmada histeresis döngü alanı A ve SAR değerlerini paramanyetik bölgede hesaplayabilmek için dış alanın genliği $h_0 = 0,80$ olarak seçilmiştir. Şekil 6.15'te $R=10,0$ ve $15,0$ değerleri için $h_0 = 0,80$ 'de tüm p parametrelerinin histeresis döngü alanları ve SAR değerleri verilmiştir. Şekil 6.16'da ise histeresis döngü alanı ve SAR için boyut etkisi gözlenmektedir.



Şekil 6.15 Paramanyetik bölge için elde edilen histeresis döngü alanları ve SAR değerleri $h_0 = 0.80$



Şekil 6.16 $h_0 = 0.80$ paramanyetik bölge için histeresis döngü alanları ve SAR değerlerinin boyut karşılaştırması (a) Loop Area (b) SAR

Şekildende görüldüğü gibi parçacığın boyutu arttığında histeresis döngü alanı ve SAR değerleride artmaktadır. $R=15,0$ ve $p=50,0$ olan manyetik nanoparçacık en yüksek histeresis döngü alanı ve SAR değeri vermiştir.

Özetlenecek olursa, bu tez çalışmasında kritik davranış, histeresis döngü alanı ve farklı şekillenimdeki nanoyapıların SAR değerleri Monte Carlo simülasyonu ile araştırıldı. Manyetik hipertermi için üç farklı tipte nanoparçacığa odaklanıldı $p=1,0$, $2,0$ ve $50,0$. Bu değerlerin seçilmesinin nedeni sınır değerler olmasıdır. $p = 1,0$ oktahedrale, $p=2,0$ küreye ve $p=50,0$ yaklaşık olarak küpe karşılık gelir. Tüm parametrelerin zaman serileri, dinamik düzen parametresi iç enerjisi ve bunların varyansları hesaplandı. Faz diyagramları elde edildi. Histeresis döngü alanları ve SAR değerleri bulundu. Faz geçiş noktaları birbiri ile kıyaslandığında boyut ve sistemin sahip olduğu parçacık sayısı ile orantılı şekilde artış gösterdiği bulundu.



KAYNAKLAR

- Acharyya, M. ve Chakrabarti, B. K. (1995). Response of ising system to oscillating and pulsed fields: Hysteresis, ac, and pulse susceptibility. *Physical Review B*, 52, 9.
- Akinci, U. (2015). Effective field theory in larger clusters-ising model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 386, 60-68.
- Basel, M., Balivada, S., Wang, H., Shresta, T., Seo, G. M. ve Pyle, M. (2012). Cell-delivered magnetic nanoparticles caused hyperthermia-mediated increased survival in a murine pancreatic cancer model. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 297-306.
- Bethe, H. A. (1935). Statistical theory of superlattices. *Proceedings of the Royal Society A*, 145, 699.
- Bhattacharjee, S. M. ve Khare, A. (2008). Fifty years of the exact solution of the two-dimensional ising model by onsager. *Physical Review B*, 95, 751-005.
- Bragg, W. L. ve Williams, E. J. (1933). The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proceedings of the Royal Society A*, 136, 200.
- Brown, G. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47, 3673.
- Buendia, G. M. ve Rikvold, P. A. (2008). Dynamic phase transition in the two-dimensional kinetic ising model in an oscillating field: Universality with respect to the stochastic dynamics. *Physical Review E*, 78(2), 1260-1265.
- Dutz, S. ve Hergt, R. (2013). Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy. *International Journal of Hyperthermia*, 29(8), 79-800.
- Erdogan, A. (2018). Kanser tanı ve tedavisinde manyetik nanopartiküller. *Natural and Applied Sciences Journal*, 1, 23-30.

- Franco, V., Blazquez, J., Ingale, B. ve Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42, 305-42.
- Kramers, H. A. ve Wannier, G. H. (1941). Statistics of the two-dimensional ferromagnet. *Physical Review*, 60, 252-276.
- Mahmoudi, K., Bouras, A., Bozec, D., Ivkov, R. ve Hadjipanayis, C. (2018). Magnetic hyperthermia therapy for the treatment of glioblastoma: A review of the therapy's history, efficacy and application in humans. *International Journal of Hyperthermia*, 3, 1464-5157.
- Mehdaoui, B., Meffre, A., Carrey, J., Lahaize, S., Lacroix, L., Gougeon, M., Chaudret, B. ve Respaud, M. (2011). Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study. *Advanced Functional Materials*, 21, 4573-4581.
- Pecharsky, V. K. ve Gschneidner, K. A. (2007). Advanced materials for magnetic cooling. *Material Matters*, 2, 4-4.
- Sabogal-Suarez, D., Alzate-Cardona, J. ve Restrepo-Parra, E. (2019). Influence of the shape on exchange bias in core/shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482, 120-124.
- Tome, T. ve Oliveira, M. (1989). Dynamic phase transition in the kinetic ising model under a time-dependent oscillating field. *Physical Review A*, 41(8), 4251-4254.
- Vatansever, Z., Yuksel, Y. ve Vatansever, E. (2021). Monte carlo simulations of magnetic fm/afm core/shell nanoparticles for hyperthermia applications. *The European Physical Journal B*, 94, 4.