

Физико-технологический институт Российской академии наук

На правах рукописи

*И. Мищенко*

Мищенко Илья Никитич

Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики  
однодоменных частиц для описания кривых намагничивания и  
мёссбауэровских спектров магнитных наноматериалов

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,  
приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Чуев Михаил Александрович

Москва 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ МАГНЕТИЗМА ОДНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ .....	12
1.1. Общие свойства магнитных наночастиц .....	12
1.2. Статическое перемагничивание в модели Стонера–Вольфарта.....	14
1.3. Релаксация магнитного момента по Неелю.....	18
1.4. Тепловые флуктуации намагниченности в подходе Брауна.....	20
1.5. Эффект Мёссбауэра и гамма-резонансная спектроскопия .....	22
1.6. Мёссбауэровские спектры наночастиц в представлении Джонса–Шриваставы.....	39
1.7. Учёт электрического квадрупольного взаимодействия .....	45
1.8. Сравнение двухуровневой и многоуровневой моделей релаксации .....	47
1.9. Магнитные флуктуации в тяжелофермионном CePdSn.....	51
ГЛАВА 2. МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ.....	58
2.1. Неланжевенковская намагниченность наночастиц во внешнем поле .....	58
2.2. Квантовая статистика наночастиц в магнитном поле .....	61
2.3. Равновесные кривые намагничивания .....	65
2.4. Расчёт мёссбауэровских спектров .....	69
2.4.1. Предел медленной диффузии .....	69
2.4.2. Квазиклассическое приближение для релаксации .....	71
2.5. Анализ температурно-полевых серий мёссбауэровских спектров коммерческих образцов феррожидкости.....	75

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	86
3.1. Динамика магнитных моментов подрешёток идеальных антиферромагнитных частиц .....	86
3.1.1. Случай регулярной прецессии .....	86
3.1.2. Нутации намагниченностей подрешёток .....	89
3.2. Квантовая статистика идеальных антиферромагнитных частиц .....	95
3.3. Установление фазового состава мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа.....	100
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	111
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	113
П.1. Матричное представление операторов сверхтонкого взаимодействия и операторов ядерного перехода для $I_g = 1/2$ и $I_e = 3/2$ .....	113
П.2. LU-факторизация блочной трёхдиагональной матрицы с дополнительными ветвями.....	115
ЛИТЕРАТУРА .....	117
БЛАГОДАРНОСТИ .....	125

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Интерес к магнитным частицам и кластерам с размерами порядка нескольких нанометров, вследствие чего они оказываются однодоменными, обусловлен в первую очередь их широкой распространённостью и применением в различных материалах, устройствах, процессах и технологиях, таких как феррожидкости, магнитные и магнитооптические средства записи информации, приборы цветного изображения, ЯМР-томография, химический катализ, биотехнологическое производство, магнитная доставка лекарственных препаратов и других областях. Это предопределяет необходимость проведения систематических исследований структурных и магнитных свойств таких материалов как с целью оптимизации процессов их синтеза, так и для выяснения специфических особенностей магнетизма в системах частиц нанометрового размера.

Фундаментальное отличие наночастиц от объёмных материалов состоит в существенном влиянии на их поведение тепловых флуктуаций окружения, которые нельзя игнорировать при описании подобных систем. Это влияние может иметь различные проявления. В первую очередь за конечное время измерения вместо хорошо определённых мгновенных характеристик будут вырабатываться эффективные средние значения наблюдаемых величин в зависимости от соотношения между энергетическими масштабами изучаемой системы и задаваемой температурой характерной энергией возбуждений. Кроме того, значения самих средних будут носить вероятностный характер, что обуславливает формирование статистических распределений измеряемых величин. Наконец, случайные флуктуации могут приводить к стохастическим переходам между разными стационарными состояниями системы, что будет непосредственно влиять на результат измерения, если его время близко к характерному времени пребывания системы в текущем состоянии.

Существует несколько методов исследования довольно сложных процессов

магнитной релаксации в частицах малых размеров, которые на макроскопическом уровне проявляются, например, как перемагничивание образца с ярко выраженными гистерезисными свойствами в разных частотных диапазонах. Наиболее информативными методами изучения магнитной динамики наночастиц являются стандартные измерения намагниченности (восприимчивости) исследуемого образца и гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия, которые успешно используются для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств нанокристаллических магнитных материалов.

Эти методики во многом различаются и взаимно дополняют друг друга. Магнитометрия даёт абсолютное значение полного магнитного момента образца, являясь таким образом прямым, но интегральным методом. В мёссбауэровской спектроскопии датчиками взаимодействий служат ядра атомов резонансного изотопа, передающие локальную картину внутриатомных полей с дифференциацией по различным состояниям материнских атомов, однако эти, так называемые сверхтонкие поля представляют собой лишь косвенное отражение макроскопических полей внутри кристалла. Магнитные измерения практически всегда состоят в приложении к исследуемой системе внешнего поля и детектировании её отклика на это воздействие, что сильно усложняет теоретический анализ результатов из-за наложения на внутренние процессы системы внешнего возмущения. В то же время измерение магнитных характеристик вещества гамма-резонансным методом не требует внешнего источника поля, который заменяется сильными внутренними полями собственных атомов, что оказывается очень благоприятным при исследовании сложной магнитной динамики частиц малого размера. Магнитные кривые записываются в медленно меняющихся полях с частотами от мГц до кГц, задающими характерное время измерения. Чувствительность мёссбауэровской спектроскопии к динамическим процессам ограничена с одной стороны естественной шириной резонансной линии, с другой – ларморовской прецессией ядерных спинов в сверхтонком магнитном поле и для наиболее распространённых изотопов попадает в интервал частот от МГц до ГГц.

Естественно, для извлечения огромного богатства информации о наноманетиках, доставляемой этими и другими комплементарными экспериментальными методами, необходима разработка адекватных теоретических моделей, учитывающих необычные термодинамические и магнитные свойства исследуемых систем.

Существующие на сегодняшний день универсальные феноменологические модели магнетизма малых частиц, позволяющие работать с реальным экспериментом (в отличие от более точных, но экстремально затратных микромагнитных вычислений), основаны на рассмотрении суммарного магнитного момента однодоменной частицы и по своей сути применимы лишь к ферромагнетикам. Даже описание такого особого класса веществ как антиферромагнетики, магнитная структура которых включает две почти эквивалентные магнитные подрешётки, связанные обменным взаимодействием, основывается исключительно на представлении их нескомпенсированного магнитного момента, при котором обменное взаимодействие фактически выпадает из рассмотрения, что неминуемо приводит к смещению оценок извлекаемых физических параметров, а наиболее принципиальная идеальная ситуация равных моментов подрешёток вообще выпадает из поля зрения. Вместе с тем именно антиферромагнетики привлекают всё большее внимание исследователей в связи с наличием в них высокочастотных обменных мод терагерцового диапазона, что позволяет рассматривать эти материалы как основу будущей сверхвысокочастотной радиотехники и электроники.

### **Цели и задачи работы**

Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики кластеров и частиц нанометрового размера с целью описания как универсальных черт, присущих таким объектам и определяемых их однодоменным состоянием, так и выявления специфических свойств подобных систем, зависящих от типа их магнитного упорядочения.

Проведение компьютерного моделирования равновесных кривых

намагничивания ансамбля анизотропных наночастиц для выяснения закономерностей формирования кривых намагничивания реальных нанокompозитов.

Создание комплексов программ для согласованного анализа температурных и полевых серий экспериментальных мёссбауэровских спектров ферро-, антиферро- и ферримагнитных наночастиц.

Применение разработанного диагностического аппарата для решения широкого спектра как фундаментальных, так и прикладных задач, в том числе:

- исследования флуктуаций магнитных моментов доменов в тяжелофермионном соединении CePdSn;
- характеристики коммерческих образцов феррожидкости «ARA-250» (Chemicell GmbH, Germany);
- исследования особенностей магнитной динамики и термодинамики мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

В работе в рамках хорошо известной многоуровневой модели магнитной динамики предложен и обоснован простой способ определения скорости релаксации однодоменной частицы между двумя эквивалентными потенциальными ямами, отвечающей характерной скорости выравнивания заселённостей в статистическом ансамбле таких частиц, посредством расчёта наименьшего по абсолютной величине ненулевого собственного значения трёхдиагональной матрицы случайных переходов.

В рамках недавно предложенного квантового обобщения многоуровневой модели на случай аксиально-анизотропных частиц во внешнем поле произвольной ориентации проведено развёрнутое компьютерное моделирование равновесных кривых намагничивания ансамблей однодоменных частиц и для случая нетекстурированных систем в классическом пределе обнаружено универсальное ланжевеновское поведение начальных участков этих кривых, что обосновывает широко используемый простой метод оценки средних размеров наночастиц по

начальному наклону их кривых намагничивания.

Проведено обобщение указанной многоуровневой модели в поле для самосогласованного учёта релаксационных переходов между стационарными состояниями частицы под действием случайных полей окружения и обосновано предложенное ранее квазиклассическое приближение для их вероятностей.

Проведён сравнительный анализ недавно разработанных моделей магнитной динамики и квантовой статистики идеальных антиферромагнитных частиц с привлечением конкретных экспериментальных данных и доказана их эквивалентность в пределе больших спинов магнитных подрешёток.

Анализ мёссбауэровских данных Кондо-соединения  $\text{CePdSn}$  в релаксационных моделях магнитной динамики привёл к выводу о существенном влиянии флуктуаций на его магнитные свойства, что подтверждает ранее предложенную для этого соединения модель нарушенной магнитной структуры (“spin-flip”) и позволяет трактовать её как разбиение всего объёма образца на антиферромагнитные домены.

На базе реалистичных моделей магнитной динамики однодоменных частиц созданы комплексы программ для диагностики магнитных наноматериалов по температурным и полевым сериям их мёссбауэровских спектров. Это матобеспечение позволяет получать такую важную информацию об исследуемых структурах как распределение частиц по размерам, величины энергий их магнитной анизотропии и критические поля перемагничивания, а также предоставляет возможность определять количественное содержание резонансного изотопа как в самих наночастицах, так и в сопутствующих химических фазах.

Применение специфичных моделей антиферромагнетизма малых частиц к трактовке мёссбауэровских данных ультратонкого порошка трёхвалентного оксида железа дало указание на антиферромагнитный характер упорядочения его кристаллических зёрен как наиболее вероятный, что отвечает  $\alpha$ -фазе – гематиту, в отличие от  $\gamma$ -фазы – маггемита. Тем самым заложены основы новой методики определения фазового состава мелкодисперсных порошков по типу их магнитного упорядочения.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В рамках многоуровневой модели магнитной динамики однодоменных частиц предложен способ расчёта скорости релаксации в их ансамбле как наименьшего ненулевого собственного значения трёхдиагональной релаксационной матрицы.
2. Обнаружено ланжевеновское поведение равновесных кривых намагничивания ансамбля ферромагнитных частиц в слабых полях при изотропном пространственном распределении их лёгких осей.
3. Проведён расчёт стохастических переходов между стационарными состояниями ферромагнитной частицы во внешнем поле и обоснованы квазиклассические выражения для вычисления их вероятностей.
4. Доказана эквивалентность макроскопической термодинамики и квантовой статистики идеальных антиферромагнитных частиц в классическом пределе.
5. Обнаружены флуктуации магнитных моментов антиферромагнитных доменов в интерметаллиде CePdSn и измерены их динамические и энергетические характеристики.
6. Разработана методика диагностики магнитных наноматериалов на основе согласованного анализа температурно-полевых зависимостей их мёссбауэровских спектров.
7. В результате сравнительного анализа экспериментальных данных мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа сделан вывод о предпочтительном формировании в них  $\alpha$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематита) в противоположность  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемиту).

## **Личный вклад автора**

Автором лично получены все основные результаты диссертации, выполнены расчёты равновесных кривых намагничивания и стохастической магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц, разработан программный комплекс для одновременного анализа температурных и полевых серий

мёссбауэровских спектров магнитных наноматериалов и проведена обработка представленных экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи и анализе полученных результатов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на тематических конференциях.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов основывается на применении современных динамично развивающихся моделей магнетизма малых частиц и постоянном критическом сопоставлении теоретических выводов с обширными данными реального эксперимента. Высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями материалов работы в рецензируемых отечественных и международных журналах, а также докладами, представленными на национальных и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на национальных и международных школах и конференциях: Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2011); Международной научно-технической конференции «INTERMATIC» (2011); 3-й и 5-й Международной молодёжной научной Школе-Семинаре (2011, 2015); 31<sup>st</sup>, 32<sup>nd</sup> and 33<sup>rd</sup> International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2011, 2013, 2015); 4<sup>th</sup> International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers (RusNanoTech 2011); 8<sup>th</sup> International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME 2012); International Conference «Micro- and Nanoelectronics» (ICMNE 2012, 2014, 2016); 12-й, 13-й и 14-й Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения» (ICMSA 2012, 2014, 2016); 48-й, 49-й и 50-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС 2014, 2015, 2016); 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers (2014, 2016); 26-й Международной конференции «Радиационная физика твёрдого тела» (2016).

## **Публикации**

Результаты исследований опубликованы в 40 печатных работах, из них 16 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, список которых приводится в конце автореферата.

## **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, основных выводов и содержит 125 страниц, включая 2 приложения, 28 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 104 наименований.

# ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ МАГНЕТИЗМА ОДНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ

## 1.1. Общие свойства магнитных наночастиц

Наночастицы используются людьми с доисторических времён, в первую очередь как основа красок для настенной живописи. Другой пример применения наночастиц, подсказанный опытом, без точного знания природы этих объектов, – известное ещё в древности цветное стекло, в котором свет поглощается малыми вкраплениями благородных металлов. Начало изготовления контролируемых и воспроизводимых частиц малых размеров открыло новую страницу нанофизики и нанотехнологии. В работе [1] впервые описано производство наноразмерных платиновых частиц в значительных объёмах путём конденсации паров платины на холодном штифте в атмосфере инертного газа. Исследователи прессовали полученный порошок и изготавливали совершенно новый тип макроскопического материала, построенного исключительно из наночастиц. Вслед за этой пионерской работой было предложено, описано и успешно реализовано немало разнообразных способов получения больших количеств различных типов наночастиц. При их производстве необходимо строго придерживаться технологии: нанометровый размер частичек должен быть выдержан точно определённым количеством вещества, необходимым и достаточным для их роста.

Большому разнообразию наночастиц, способам их производства, исследованиям и приложениям посвящён обстоятельный обзор [2]. Мы же сосредоточим внимание на особом классе частиц из ферро- и ферромагнитных материалов, обычно называемых магнитными наночастицами. Благодаря малому размеру, они, как правило, однодоменны, что позволяет упростить описание систем таких частиц, считая, что каждая из них обладает «одним большим магнитным моментом». Наиболее часто они применяются в широко распространённых магнитных носителях информации. Интересным и многообещающим представляется использование функциональных магнитных частиц для медицинских приложений [3, 4]. Магнитные материалы на основе

наночастиц для терапии рака при помощи гипертермии описаны в работе [5]. Новым типам магнитных наночастиц для биотехнологии посвящён обзор [6].

Магнитные наночастицы проявляют ряд необычных свойств, среди которых стоит упомянуть самоорганизацию [7]. Современные технологии роста позволяют индивидуально покрывать частички заданными полимерами для предотвращения их неконтролируемого агрегирования [8, 9]. При этом возможно формирование таких необычных структур как замкнутые в виде ожерелья одномерные цепочки магнитных наночастиц [10]. Другой интересный тип упаковки – встраивание частиц в оболочки полых микрокапсул [11, 12], используемых в качестве переносчиков терапевтических агентов при адресной доставке лекарств.

В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в понимании свойств и процессов в системах магнитных наночастиц [13]. Однако эта задача оказывается весьма непростой, поскольку каждая отдельная частица обладает своим магнитным моментом и анизотропией, характеризуемой одной или несколькими лёгкими осями. Нередко важную роль играет взаимодействие между частицами системы [14], определяемое их локальным упорядочением. Задача описания реальных систем сильно усложняется вследствие неизбежных вариаций размеров и формы частиц, разброса расстояний между ними и пространственной разориентации их лёгких осей. Поэтому для систем наночастиц единственно возможным остаётся статистическое описание с оценкой усреднённых по ансамблю характеристик.

Стоит отметить, что попытка трактовать магнетизм в системе малых частиц в терминах суперпарамагнетизма, обычно описываемого хорошо известной функцией Ланжевена, оказывается безуспешной, что было отмечено ещё в работе [15]. Собственная анизотропия частиц нарушает простое ланжевенское поведение намагниченности, как установлено в опытах [16]. Влияние межчастичного взаимодействия было экспериментально продемонстрировано ещё в работе [17] и с тех пор предпринимались неоднократные попытки его теоретического описания [18–20], однако удовлетворительного решения этой проблемы не найдено и по сей день. Для малых частиц существенным может

стать вклад разориентированных магнитных моментов поверхностных атомов, меняющих как эффективную анизотропию самих частиц [21], так и релаксационные свойства их ансамблей [22].

Гамма-резонансная спектроскопия предоставляет широкие возможности в исследовании высокочастотной магнитной динамики наночастиц благодаря наличию «мёссбауэровского временного окна», для наиболее распространённого изотопа  $^{57}\text{Fe}$  перекрывающего интервал порядка  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  с. Впервые двухуровневая модель релаксации для объяснения данных гамма-резонансных экспериментов была применена в работе [23]. Работа [24] поставила вопрос о коллективных возбуждениях магнитных моментов в ансамбле наночастиц и о влиянии быстрой релаксации на измеряемые расщепления мёссбауэровских спектров. В статьях [25, 26] предложен альтернативный подход к интерпретации экспериментальных данных, учитывающий влияние взаимодействия между частицами.

В этой главе мы рассмотрим основные физические подходы к описанию магнетизма в ансамблях однодоменных частиц (или кластеров малых размеров), проследим взаимосвязи между ними, а также проиллюстрируем их возможности на примере сравнительного анализа данных гамма-резонансных экспериментов.

## 1.2. Статическое перемагничивание в модели Стонера–Вольфарта

Ещё в 1948 году для объяснения высокой коэрцитивности гетерогенных сплавов Стонером и Вольфартом (СВ) была предложена модель малых магнитных включений [27]. В ней ферромагнетик рассматривается как совокупность отдельных однодоменных частиц или кластеров, внутри которых действует сильное обменное взаимодействие. Каждая частица с объёмом  $V$  считается однородно намагниченной до величины  $M_0$ . Для простоты предполагается, что все частицы имеют форму эллипсоида вращения и потому обладают одноосной магнитной анизотропией с плотностью энергии  $K$ . Во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  частицы, представляющий собой векторную сумму вкладов составляющих атомов, может поворачиваться как единый

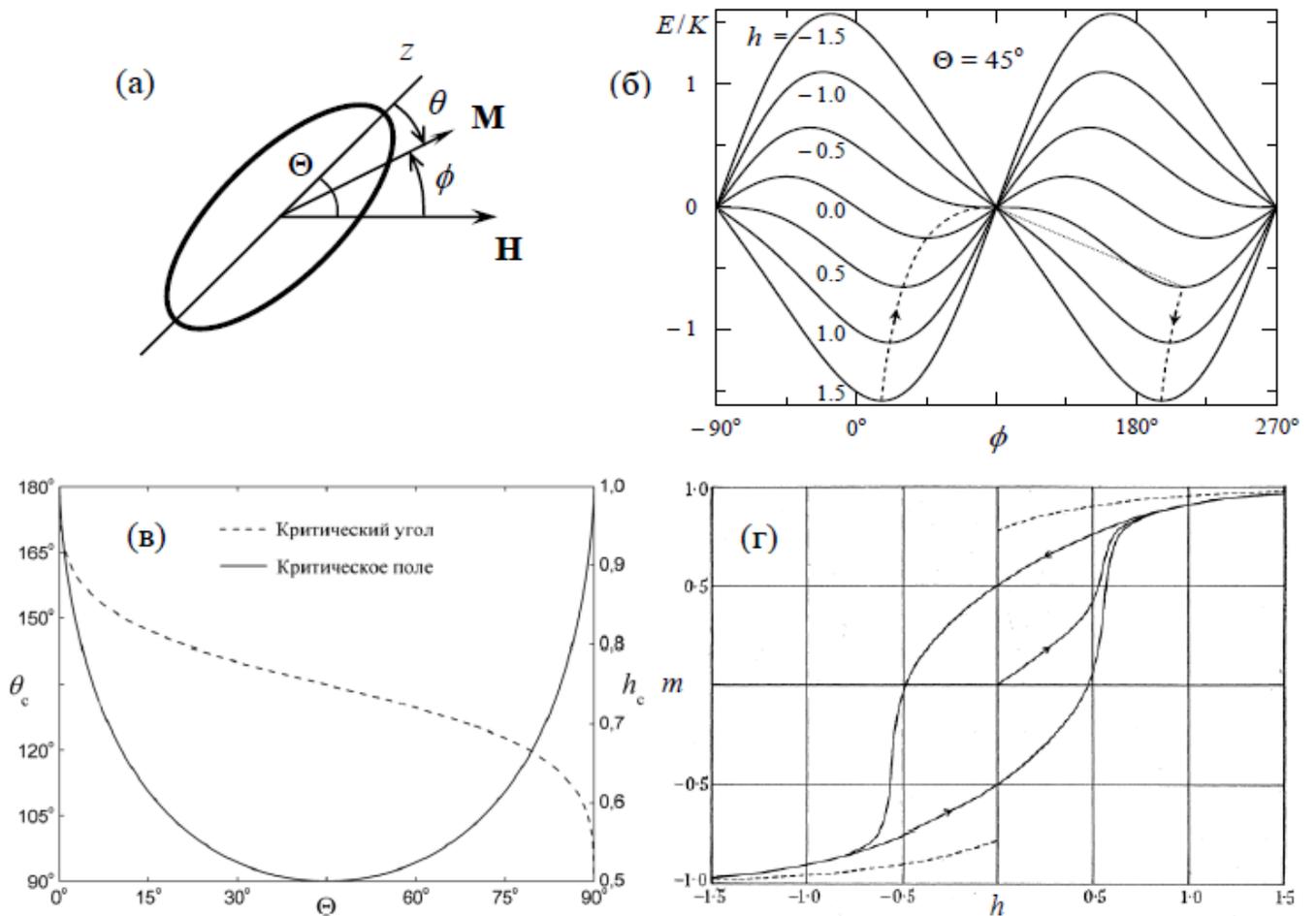


Рис. 1. (а) Вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  ферромагнитной частицы с лёгкой осью  $z$  в неколлинеарном магнитном поле  $\mathbf{H}$ . (б) Плотность энергии ферромагнитной частицы во внешнем поле разной нормированной напряжённости  $h$  с направлением  $\Theta = 45^\circ$  в зависимости от углового положения  $\phi$  её намагниченности. Штриховая линия показывает изменение равновесного положения намагниченности при убывании поля от положительных значений, превышающих критическое  $h_c(45^\circ) = 0,5$ . Пунктир символизирует переключение намагниченности при достижении полем порогового значения  $-h_c$ , когда исходный минимум исчезает. (в) Угол переключения намагниченности  $\theta_c$  и критическая напряжённость поля  $h_c$  в зависимости от его направления  $\Theta$ . (г) Статическое перемагничивание ансамбля ферромагнитных частиц с хаотической ориентацией их лёгких осей. Штриховая линия отвечает случаю сплюснутых частиц с легкой плоскостью ( $K < 0$ ) вместо лёгкой оси ( $K > 0$ ).

макроскопический момент с величиной  $M_0$ . Тогда плотность энергии  $E$  частицы будет складываться из её собственной анизотропии и зеемановского взаимодействия:

$$E = -K \cos^2 \theta - HM_0 \cos \phi, \quad (1)$$

где  $\theta$  и  $\phi$  есть углы, образуемые вектором намагниченности  $\mathbf{M}$  с лёгкой осью  $z$  и внешним полем напряжённости  $H$ , соответственно (рис. 1а).

При фиксированном угле  $\Theta$  между осью легчайшего намагничивания  $z$  и приложенным магнитным полем  $\mathbf{H}$  два эти направления выделяют плоскость, в которой будут лежать равновесные положения намагниченности  $\mathbf{M}$ , минимизирующие энергию (1) и удовлетворяющие условию связи  $\Theta = \theta + \phi$ , что позволяет перейти к одномерному выражению для потенциала (рис. 1б):

$$\begin{aligned} E/K &= -\cos^2(\Theta - \phi) - 2h \cos \phi = \\ &= -\cos^2 \theta - 2h \cos(\Theta - \theta) \end{aligned} \quad (2)$$

где введена безразмерная напряжённость поля

$$h = H/H_c, \quad H_c = 2K/M_0, \quad (3)$$

нормированная на максимальную коэрцитивную силу  $H_c$ , определяющую поле полного перемагничивания образца.

В отсутствии поля имеются два эквивалентных минимума энергии, отвечающие противоположным направлениям момента вдоль лёгкой оси частицы. При приложении поля равновесные положения сдвигаются в его направлении. Когда величина поля достигает порогового значения  $H_c(\Theta)$  (или  $h_c(\Theta) = H_c(\Theta)/H_c$ ), зависящего от ориентации частицы, один из минимумов исчезает.

При заданной величине и направлении поля экстремумы потенциальной энергии (2) являются алгебраическими корнями 4-ого порядка относительно тригонометрических функций углового положения момента ( $\theta$  или  $\phi$ ), однако их поиск проще проводить численно. В то же время критические значения поля  $h_c$  и положения намагниченности  $\theta_c$ , при котором один из минимумов сливается с локальным максимумом, имеют простые аналитические выражения (рис. 1в):

$$t = \tan \theta_c = \sqrt[3]{\tan \Theta}, \quad (4a)$$

$$h_c = \sqrt{1 - t^2 + t^4} / (1 + t^2). \quad (4b)$$

Важное допущение модели СВ состоит в наличии высокого по сравнению с тепловыми возбуждениями энергетического барьера между двумя основными состояниями частицы, в отсутствии поля равного

$$U_0 = KV \gg k_B T, \quad (5)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана, а  $T$  – температура. В этом случае магнитный

момент каждой частицы занимает одно из двух положений вдоль лёгкой оси и перескоки между этими локальными состояниями происходят крайне редко, так что за время измерения ими можно пренебречь. Если же величина внешнего поля меняется, скажем, от положительных значений  $h$ , превышающих  $h_c(\Theta)$ , магнитный момент частицы непрерывно отслеживает положение энергетического минимума и лишь при достижении полем отрицательного значения  $-h_c(\Theta)$  сваливается в новый глобальный минимум (рис. 1б).

При хаотической ориентации частиц в пространстве проекция единичного вектора  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$  на направление приложенного поля представляет вклад  $m(H, \Theta)$  частиц с заданным полярным углом  $\Theta$  в нормированную намагниченность. Полная же намагниченность ансамбля СВ частиц есть результат усреднения по всевозможным ориентациям

$$m(H) = \int_0^{\pi/2} m(H, \Theta) \sin \Theta d\Theta = \int_0^1 m(H, \cos \Theta) d\cos \Theta. \quad (6)$$

Основной интерес представляют кривые намагничивания во внешнем периодическом поле с амплитудой  $H_0$  и циклической частотой  $\omega_0$

$$H(t) = H_0 \sin(\omega_0 t). \quad (7)$$

Когда нормированная амплитуда внешнего периодического магнитного поля превышает значение  $h=1$ , зависимость намагниченности частиц от времени имеет форму петли гистерезиса (рис. 1г). Если амплитуда переменного поля ниже минимального критического значения  $h_c(45^\circ) = 0,5$ , то в соответствии с моделью СВ все частицы остаются в одном из двух локальных минимумов энергии и зависимость намагниченности от поля будет однозначной. В промежуточном диапазоне приложенных полей  $0,5 < h_0 = H_0/H_c < 1$  некоторые частицы будут перемагничиваться, в то время как другие останутся в режиме слабого поля.

Отметим, что хотя отправным положением модели СВ служит магнитная анизотропия частиц, обусловленная отличием их формы от сферической, базовое выражение (1) для энергии частицы остаётся справедливым как в случае одноосной магнито-кристаллической анизотропии (типичный пример –

гексагональный кобальт), так и при магнитострикционной анизотропии, вызванной равномерной упругой деформацией [27]. При этом даже для слабо несферических частиц коэрцитивность, обусловленная формой, обычно намного превосходит как естественную кристаллическую, так и максимальную деформационную составляющие, так что при наличии нескольких возможных источников анизотропии форм-фактор, как правило, можно считать основным и приближённо характеризовать систему тем же энергетическим профилем (2).

В то же время условие малости тепловых флуктуаций (5) сильно ограничивает применимость модели СВ относительно крупными магнитными включениями (либо низкими температурами эксперимента) и не слишком малыми скоростями развёртки внешнего поля, которые должны быть достаточными, чтобы термодинамическим выравниванием заселённостей обоих потенциальных ям за время измерения можно было пренебречь.

Таким образом, модель СВ позволяет вычислять собственные магнитные свойства нанокompозитов и проводить анализ предельно неравновесных (статических) петель гистерезиса. Однако поведение физической системы в этой модели не зависит ни от характерного времени измерения, ни от температуры, так что модель СВ даже качественно не может быть применена ни к описанию температурной зависимости кривых намагничивания, ни к анализу мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц.

### **1.3. Релаксация магнитного момента по Неелю**

Тогда как Стонер и Вольфарт при описании магнитных включений полностью пренебрегли тепловыми воздействиями, в том числе случайными перескоками между локальными стационарными состояниями системы, появившаяся почти одновременно работа Нееля [28] посвящена именно релаксационным явлениям в малых частицах геологического происхождения. Для описания вероятности изменения ориентации момента под действием тепловых флуктуаций Неель ввёл эффективную скорость релаксации между двумя локальными минимумами, разделёнными энергетическим барьером высоты  $U_0$

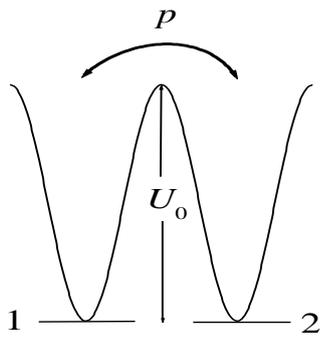


Рис. 2. Схема двухуровневой модели однодоменной частицы.

$$p = p_0 \exp(-U_0/k_B T), \quad (8)$$

где частота флуктуаций в отсутствии барьера  $p_0$  слабо зависит от температуры  $T$  в сравнении с больцмановским экспоненциальным множителем (рис. 2). Ассоциируя магнитную релаксацию с магнитострикцией и флуктуациями размагничивающих факторов, вызванными наинизшими модами упругих колебаний частиц, Неель получил следующее выражение для собственной частоты флуктуаций (см. также [29]):

$$p_0 = \gamma H_c \left| 3\lambda G + D_p M_0^2 \right| \sqrt{2V/(\pi G k_B T)}, \quad (9)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\lambda$  – коэффициент магнитострикции,  $G$  – модуль Юнга, а  $D_p$  – размагничивающий фактор.

Для частиц металлического железа с размерами порядка десяти нанометров оценка по формуле (9) приводит к собственной частоте флуктуаций момента в диапазоне ГГц [29]. При этом детектируемая скорость релаксации (8) экспоненциально быстро убывает с понижением температуры, так что характерные времена установления термодинамического равновесия в ансамбле могут как попадать в «мёссбауэровское временное окно», так и быть сопоставимыми с периодами развёртки поля в стандартных магнитометрических измерениях.

Когда скорость релаксации  $p$  исследуемой системы оказывается намного ниже характеристической частоты  $\omega_0$  выбранного экспериментального метода, результатом измерения будет сумма по хорошо определённым локальным состояниям системы, подобно статической намагниченности (6) в модели СВ. Если же релаксационная скорость намного превосходит частоту детектирования, то за время измерения вне зависимости от начальных условий между возможными состояниями системы установится термодинамическое равновесие и её отклик на внешнее воздействие будет однозначным (явление, названное Неелем суперпарамагнетизмом). В промежуточном диапазоне скоростей система

будет реагировать на изменение внешних условий с заметной задержкой (т.н. магнитная вязкость), и измеряемый сигнал будет существенно зависеть как от специфики экспериментального метода, так и от деталей внутреннего строения объекта исследования.

#### 1.4. Тепловые флуктуации намагниченности в подходе Брауна

Общая теория магнитной динамики однодоменных частиц с учётом тепловых воздействий была заложена Брауном в работе [30] в 1963 г. Трактую случайную переориентацию вектора  $\mathbf{M}$  под действием быстро флуктуирующего поля  $\mathbf{h}(t)$  как броуновское блуждание, он дополнил уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта [31, 32] стохастическим членом, придав ему форму уравнения Ланжевена:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left[ \mathbf{H}_{\text{eff}} - \eta \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \mathbf{h}(t) \right] \quad (10)$$

с коэффициентом диссипации  $\eta$  и эффективным полем

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} \equiv \mathbf{H}_{\text{eff}}(\theta, \varphi) = -\nabla E(\theta, \varphi) / M_0, \quad (11)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  – соответственно полярный и азимутальный углы, задающие ориентацию намагниченности  $\mathbf{M}$  по отношению к лёгкой оси частицы, а плотность энергии (1) в этих переменных даётся выражением

$$E(\theta, \varphi) = -K \cos^2 \theta - HM_0 (\cos \Theta \cos \theta + \sin \Theta \sin \theta \cos \varphi). \quad (12)$$

В предположении стационарности и изотропности стохастического процесса  $\mathbf{h}(t)$ :

$$\langle h_i(t) \rangle = 0, \quad \langle h_i(t) h_j(t + \tau) \rangle = \mu \delta_{ij} \delta(\tau), \quad i, j = 1, 2, 3, \quad \mu - \text{const}, \quad (13)$$

Браун получил кинетическое уравнение, описывающее заселенность  $W(\theta, \varphi)$  состояний с заданным направлением  $\mathbf{M}$ :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\hat{P}W, \quad (14)$$

где оператор диффузии может быть представлен в виде [33]:

$$\hat{P} = -D \left[ \Delta - \frac{V}{k_B T} \nabla (\nabla E(\theta, \varphi)) \right] - \frac{\gamma}{M_0} \nabla \left( \frac{\mathbf{M}}{M_0} \times \nabla E(\theta, \varphi) \right), \quad (15)$$

с коэффициентом диффузии, удовлетворяющим соотношению Эйнштейна

$$D = \frac{\gamma \eta k_B T}{V M_0} = \frac{\gamma \mu}{2 M_0}. \quad (16)$$

Релаксационный оператор (15) имеет вид оператора Фоккера–Планка, а его члены последовательно описывают изотропную диффузию, снос в направлении локальных минимумов энергии и прецессию вектора  $\mathbf{M}$  в эффективном поле  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ . Соотношение же (16) позволяет выразить средний квадрат микроскопических случайных полей  $\mu$  через экспериментально измеримые величины намагниченности насыщения  $M_0$  и скорости диффузии  $D$ .

Решение уравнения (14) для аксиально симметричного потенциала ( $\Theta = 0$ ) Браун предложил искать в виде разложения, каждый член которого может быть последовательно найден в процессе минимизации интегрального функционала при соблюдении набора условий. Ограничивая рассмотрение первым физически осмысленным собственным значением оператора (15), он получил выражение для скоростей релаксации магнитного момента между двумя потенциальными ямами в предельном случае высокого энергетического барьера:

$$p_{12,21} = p_0 (1 \pm h)(1 - h^2) \exp\left(- (1 + h)^2 \kappa\right), \quad \kappa = KV/k_B T \gg 1, \quad (17)$$

которое в отсутствие поля переходит в (8), с собственной частотой флуктуаций

$$p_0 = \left( \gamma H_c / 2 \right) \sqrt{KV / (\pi k_B T)}. \quad (18)$$

Подробному сопоставлению классических моделей Нееля и Брауна посвящена статья Джонса и Шриваставы [29]. Они указали на то обстоятельство, что хотя для крупных наночастиц (порядка 30 нм для железа) формулы (9) и (18) приводят к одному результату, сама зависимость  $p$  от  $V$  и  $T$  может несколько видоизменяться соответственно тем или иным физическим предположениям, принятым в конкретной модели. Поэтому часто полагают  $p_0$  в (8) или  $D$  в (15) просто константой, не задавая явно микроскопического механизма релаксации.

Подход Брауна в принципе позволяет проводить анализ как магнитометрических, так и гамма-резонансных данных ансамблей наночастиц. Однако его применение на практике до последнего времени ограничивалось лишь численным моделированием не только мёссбауэровских спектров [34, 35], но даже магнитных кривых [36–38] без какого-либо анализа реального эксперимента, за исключением единственной работы [39]. Более того, почти все расчёты проводились в простейшем аксиально-симметричном случае ( $\Theta = 0$ ), не отвечающем реальной физической ситуации. Сложность учёта стохастической магнитной динамики частиц в общем случае несимметричного потенциала (12) неоднократно отмечалась самим Брауном [30]. Однако с тех пор не предпринималось даже попыток расчёта хотя бы равновесных температурных зависимостей намагничивания наночастиц в поле произвольной ориентации. Вместо этого исследователи предпочитают интерпретировать экспериментальные данные реальных образцов в простейших классических моделях [27, 28], что часто сводится к оценкам одного или нескольких эмпирических параметров, таких как температура блокирования, коэрцитивность, средний размер частиц или константы магнитной анизотропии [21, 26, 40–46].

Лишь в последние годы был предложен ряд физических моделей [47–50], позволивших преодолеть математические трудности при работе с аксиально-несимметричным потенциалом (12) и приступить к анализу данных реальных нанокompозитов [51, 52]. Подробному рассмотрению этих подходов посвящена глава 2.

### **1.5. Эффект Мёссбауэра и гамма-резонансная спектроскопия**

В 1958 Рудольфом Мёссбауэром был открыт эффект резонансного испускания и поглощения гамма-квантов ядрами некоторых изотопов в твёрдых телах без потери энергии на отдачу [53, 54, см. перевод в 55], положивший начало новому направлению, плодотворному как для ядерной физики, так и для физики твёрдого тела [56, 57].

При прохождении монохроматического излучения частоты  $\nu$  через поглотитель толщиной  $d$  с концентрацией рассеивающих центров  $n$  ослабление интенсивности проходящего излучения определяется экспоненциальным законом

$$J(\nu, d) = J_0 \exp(-nd\sigma(\nu)), \quad (19)$$

где  $J_0$  – интенсивность падающего пучка, а  $\sigma(\nu)$  – сечение поглощения на один атом. Вблизи резонанса сечение поглощения ядром  $\gamma$ -кванта с энергией  $E = h\nu$  описывается формулой Брейта–Вигнера:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma_0^2 / 4}, \quad (20)$$

где  $E_0$  – резонансная энергия возбуждения ядра,  $\Gamma_0$  – неопределённость энергии возбуждённого состояния, связанная с конечностью его времени жизни  $\tau$  соотношением неопределённостей Гайзенберга

$$\Gamma_0 = \hbar / \tau, \quad (21)$$

а максимальное сечение

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{a + 1}, \quad (22)$$

где  $I_g$  и  $I_e$  – спины ядра в основном (g) и возбуждённом (e) состояниях,  $a = w_e / w_\gamma$  – коэффициент внутренней конверсии, равный отношению вероятностей распада ядра с передачей энергии атомному электрону  $w_e$  и испусканием  $\gamma$ -кванта  $w_\gamma$ ,  $\lambda = 2\pi\hbar / E$  – длина волны излучения,  $\hbar = 2\pi\hbar$  – постоянная Планка.

Максимальные резонансные сечения, определяемые квадратом длины волны излучения, очень велики. Так, для наиболее часто используемого мёссбауэровского перехода в  $^{57}\text{Fe}$  на энергии  $E_0 = 14,4$  кэВ  $\sigma_0 = 2,56 \cdot 10^6$  барн. В то же время низколежащие ядерные состояния относительно стабильны, так что ядерный резонанс оказывается весьма острым. В рассматриваемом примере  $^{57}\text{Fe}$   $\tau = 142$  нс (период полураспада  $T_{1/2} = 98$  нс) и  $\Gamma_0 = 4,66 \cdot 10^{-9}$  эВ.

Практически всегда падающее излучение имеет некоторое спектральное

распределение  $J_0(E)$ , так что наблюдаться будет интегральная интенсивность

$$J(d) = \int_0^{\infty} J_0(E) \exp(-nd\sigma(E)) dE. \quad (23)$$

В лабораторных опытах по гамма-резонансу используется излучение тождественных атомов, форма линии которого совпадает с (20). Если сдвиги и уширения линий излучения и поглощения отсутствуют, то в линейном приближении для относительной величины эффекта поглощения имеем

$$\zeta = 1 - J(d)/J(0) = nd\sigma_0/2, \quad \zeta \ll 1. \quad (24)$$

В действительности линии испускания и поглощения могут быть смещены друг относительно друга. При излучении  $\gamma$ -кванта свободным, первоначально покоившимся ядром массы  $M$  это смещение вызвано уменьшением энергии  $\gamma$ -кванта  $E$  на величину энергии отдачи ядра  $E_R$ . В соответствии с законом сохранения количества движения импульс отдачи ядра по величине равен импульсу  $\gamma$ -кванта  $P_\gamma = E/c$  ( $c$  – скорость света), так что

$$\Delta E = E_R = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_0^2}{2Mc^2}. \quad (25)$$

Здесь пренебрегается изменением массы ядра на величину, уносимую  $\gamma$ -квантом,  $M_\gamma = E^2/c \ll M$  и, соответственно, отличием энергии кванта от энергии перехода  $E_R \ll E \approx E_0$ . При резонансном поглощении такую же энергию  $\gamma$ -квант должен передать покоящемуся ядру, в результате чего линии испускания и поглощения оказываются разнесёнными на величину  $2E_R$  (рис. 3а). Из-за больших энергий ядерных реакций эти величины на несколько порядков превосходят естественные ширины ядерных уровней  $\Gamma_0$ , так что линии испускания и поглощения практически не перекрываются и резонансный эффект (23) становится неизмеримо малым. Так, для  $^{57}\text{Fe}$   $E_R = 1,96 \cdot 10^{-3}$  эВ, что почти на шесть порядков больше естественной ширины. Этим гамма-резонанс кардинально отличается от аналогичных явлений в оптике, где энергии фотонов малы, а ширины короткоживущих электронных состояний велики, и свечение атомов под действием излучения того же вещества легко наблюдается.

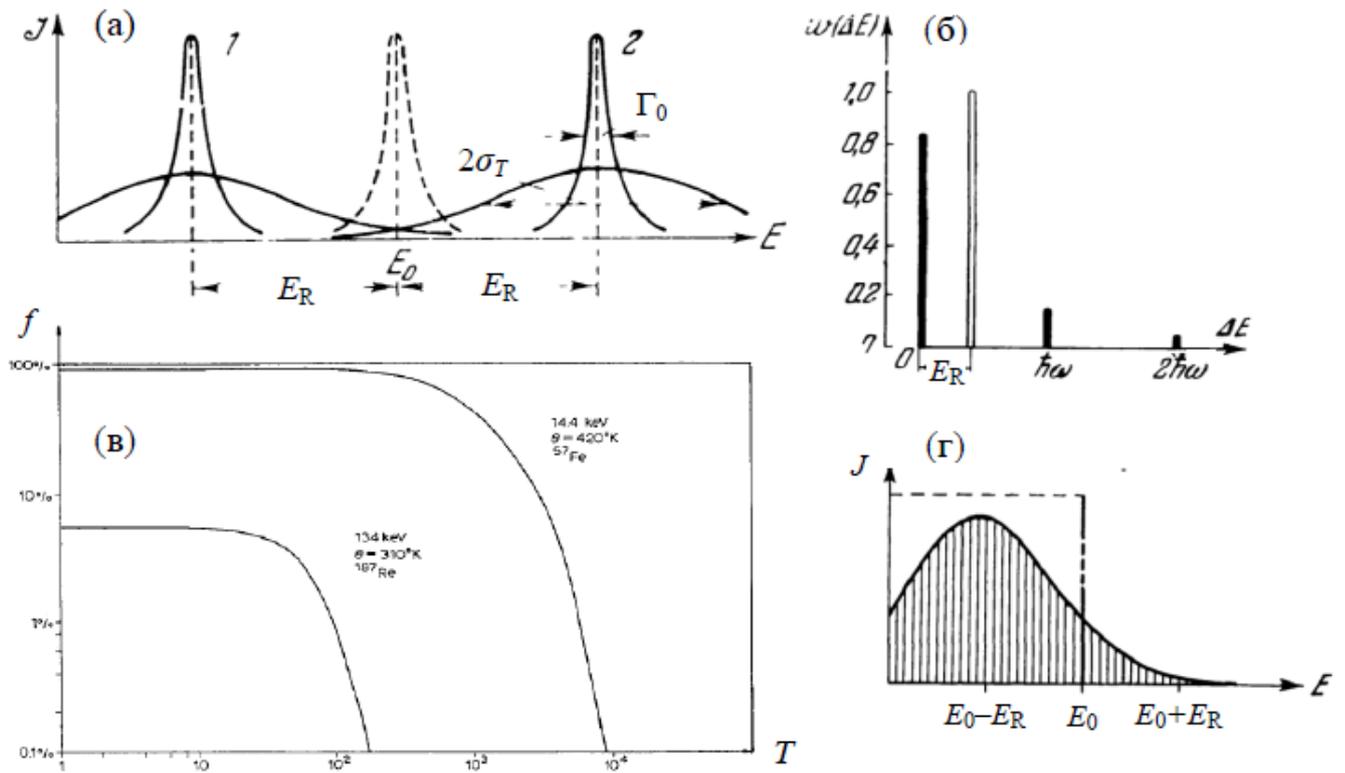


Рис. 3. (а) Смещение линий испускания (1) и поглощения (2)  $\gamma$ -излучения свободным ядром из-за потери энергии на отдачу. При повышении температуры линии уширяются за счёт эффекта Доплера. (б) Вероятность возбуждения различных состояний эйнштейновского осциллятора при испускании (поглощении)  $\gamma$ -кванта при температуре абсолютного нуля. (в) Температурная зависимость вероятности процесса без отдачи в модели Дебая для металлического железа и рения. (г) Спектр испускания  $\gamma$ -квантов твёрдым телом при высокой температуре. Отдельная линия отвечает процессу без отдачи.

В то же время тепловое движение атомов приводит к сильному размытию резонансных линий. Если до испускания кванта ядро имело импульс  $\mathbf{P}$ , то для газообразного источника смещение линии излучения будет определяться изменением кинетической энергии ядра

$$\Delta E = \Delta E_c = \frac{(\mathbf{P} - \mathbf{P}_\gamma)^2}{2M} - \frac{\mathbf{P}^2}{2M} = E_R - E_\nu, \quad (26)$$

где второй член есть доплеровское смещение энергии излучения при движении источника со скоростью  $\mathbf{v}$ :

$$E_\nu = \frac{v}{c} E_0 \cos(\mathbf{P}, \mathbf{P}_\gamma). \quad (27)$$

Для максвелловского распределения по скоростям линии испускания и

поглощения будут иметь форму того же распределения

$$F(E_v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_T} \exp\left[-\frac{(E_v - E_0 \pm E_R)^2}{2\sigma_T^2}\right] \quad (28)$$

с доплеровской шириной

$$\sigma_T = \frac{E_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{2M}} = \sqrt{E_R k_B T}. \quad (29)$$

При повышении температуры эти распределения уширяются (рис. 3а), что в принципе позволяет осуществить условие резонанса для части испускаемых  $\gamma$ -квантов.

Доплеровское сдвиг (27) открывает и иную возможность наблюдения гамма-резонанса посредством приведения источника и поглотителя во встречное движение, компенсирующее энергию отдачи. Именно этот способ был исторически первым, позволившим экспериментально установить явление гамма-резонанса [58], однако необходимые для этого скорости механических перемещений достигают сотен метров в секунду, совпадая по порядку величины с тепловыми скоростями.

Совершенно отличная ситуация возникает, когда излучающее ядро связано в кристаллической решётке. Оказывается, в этом случае оно не может воспринимать энергию отдачи как свободное и при определённых условиях существует вероятность испускания  $\gamma$ -квантов без потери энергии на отдачу.

Природу этого эффекта легко понять на примере излучения ядер многоатомных молекул газа. В этом случае уменьшение энергии  $\gamma$ -кванта будет определяться не только изменением механического движения молекулы  $\Delta E_c$ , но и дискретным изменением её квантового состояния  $\Delta E_q$ :

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_q. \quad (30)$$

Если в рассматриваемом процессе внутреннее состояние молекулы не меняется ( $\Delta E_q = 0$ ), форма  $\gamma$ -линии снова будет даваться распределением (28), но так как масса молекулы больше массы ядра, смещения линии из-за отдачи (25) и её тепловое уширение (29) будут значительно меньше. В общем случае в спектре

будут присутствовать и побочные линии той же формы с  $\Delta E_q \neq 0$ , положения и интенсивности которых задаются спектром состояний молекулы.

Для  $\gamma$ -перехода в кристалле передаваемая ему энергия тоже определяется выражением (30), но вследствие фактически неограниченной массы кристалла ( $M \rightarrow \infty$ ) изменение его механической энергии  $\Delta E_c$  будет исчезающе мало и существенным оказывается лишь изменение внутреннего состояния. В случаях, когда состояние кристалла не меняется, вся энергия ядерного перехода уносится  $\gamma$ -квантом без потери на отдачу. Это явление аналогично когерентному рассеянию рентгеновских лучей или резонансному поглощению медленных нейтронов кристаллической решёткой, предсказанному ещё в 1939 году Лэмбом [59]. Однако такая аналогия была замечена лишь Мёссбауэром, давшим на основании теории Лэмба правильное истолкование наблюдаемого им явления.

Энергетическое распределение  $\gamma$ -квантов, испускаемых ядрами в кристалле, определяется спектром его собственных колебаний, который может быть весьма сложен и часто неизвестен. Однако для наиболее важной резонансной составляющей излучения удаётся получить ряд универсальных результатов даже при сравнительно простом рассмотрении.

Интересная закономерность была установлена Липкиным [60], показавшим, что если взаимодействие атомов в решётке не зависит от их скоростей, то средняя энергия, передаваемая кристаллу, будет равна энергии отдачи свободного ядра  $E_R$ . Из этого правила сумм следует, что доля переходов без отдачи будет велика, только если с заметной вероятностью кристаллу может быть передана

льшая  $E_R$  (рис. 3б). В простейшей эйнштейновской модели твёрдого тела, описывающей атомы в кристалле как набор независимых гармонических осцилляторов с циклической частотой  $\omega$ , энергия может передаваться кристаллу лишь квантами  $\hbar\omega$  с вероятностью процессов без отдачи при нулевой температуре

$$f_0 = \exp(-E_R/\hbar\omega). \quad (31)$$

В общем случае величина  $\hbar\omega$  представляет среднюю энергию нулевых колебаний решётки [60]. При повышении температуры вероятность резонансного эффекта

будет падать в соответствии с общим выражением [59]

$$f = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2), \quad (32)$$

определяемым величиной среднеквадратичного теплового смещения атомов  $\langle x^2 \rangle$  в направлении вылета  $\gamma$ -кванта по сравнению с его де-бройлевской длиной волны. Явное выражение для доли бесфоннных процессов в дебаевской модели твёрдого тела даётся фактором Дебая–Валлера (рис. 3в)

$$f(T) = \exp(-2W(T, T_D)), \quad (33)$$

$$2W(T, T_D) = \frac{6E_R}{k_B T_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \int_0^{T_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right].$$

В области температур  $T$ , низких по сравнению с температурой Дебая  $T_D$ , вероятность упругих процессов почти не зависит от температуры и определяется формулой (31) со средней энергией собственных колебаний  $\hbar\omega = 2/3 k_B T_D$ ; при высоких температурах эта вероятность падает экспоненциально.

Общий вид спектра  $\gamma$ -излучения твёрдого тела представляет собой сумму чрезвычайно узкой лоренцевой линии (20) естественной ширины  $\Gamma_0$  и широкого фонного крыла, которое при высоких температурах приобретает форму смещённого на энергию отдачи  $E_R$  гауссова распределения (28) с шириной  $\sigma_{T^*} = \sqrt{E_R k_B T^*}$ , где  $T^*$  есть эффективная температура, определяемая средней энергией на одну колебательную степень свободы ( $T^* > T$ , рис. 3г).

Обнаружение в спектре ядерного излучения кристалла несмещённой линии естественной ширины дало в руки исследователей беспрецедентный по точности метод измерения энергии. Доплеровский сдвиг (27), позволивший впервые осуществить  $\gamma$ -резонанс [58], в новой ситуации может быть использован для точной подстройки линий испускания и поглощения или же непрерывной модуляции частоты падающего излучения с целью сканирования образца в требуемом диапазоне энергий. Необходимые для этого скорости продольных перемещений

$$v = E_\nu / E_0 c \quad (34)$$

определяются относительной шириной резонанса  $\Gamma_0/E_0$  и обычно измеряются миллиметрами в секунду. Например для  $^{57}\text{Fe}$ ,  $\Gamma_0/E_0 = 3,23 \cdot 10^{-13}$ , а ширина линии в единицах скорости  $\gamma_0 = v(\Gamma_0) = 0,097 \text{ мм/с}$ . Сам спектр поглощения в стандартной схеме измерения записывается как функция доплеровского смещения линии:

$$\begin{aligned} \zeta(v) = 1 - J_v(\sigma_a)/J_\infty &= f_r \left[ 1 - \int_{-\infty}^{\infty} L_S(\varepsilon - v, \gamma_0) \exp(-\sigma_a L_H(\varepsilon - \delta, \gamma_0)) d\varepsilon \right] \approx \\ &\approx \frac{f_r \sigma_a}{2} L_H(v - \delta, 2\gamma_0), \quad \sigma_a \ll 1, \end{aligned} \quad (35)$$

где  $J_\infty$  – значение интенсивности проходящего пучка  $J_v$  вдали от резонанса,  $f_r$  – доля резонансных  $\gamma$ -квантов в падающем потоке излучения,  $L_S$  и  $L_H$  – функции Лоренца спектрального распределения падающего и поглощённого излучения, нормированные на единичную площадь ( $S$ ) и высоту ( $H$ ),  $\delta$  – смещение линии поглощения относительно линии покоящегося источника, а эффективная толщина поглотителя

$$\sigma_a = ndf\sigma_0 \quad (36)$$

даёт величину эффекта поглощения резонансного монохроматического излучения. Форма спектра поглощения (35) в линейном по величине эффекте приближении представляет собой лоренцеву линию удвоенной ширины и половинной амплитуды, смещённую относительно нуля скорости, если состояния резонансных атомов в источнике и поглотителе не тождественны. Известная форма спектральной линии позволяет сравнивать резонансные энергии источника и поглотителя с точностью до сотых и даже тысячных долей естественной ширины.

Необычайные возможности, открываемые явлением  $\gamma$ -резонанса, были сразу и по достоинству оценены физиками. Особое внимание обращают на себя рекордно узкие относительные ширины резонансных линий, которые можно рассматривать как эталоны частоты и, следовательно, времени. На основе этой аналогии уже через два года после выхода первой работы Мёссбауэра были поставлены фундаментальные опыты по прямой проверке предсказаний специальной и общей теории относительности, такие как решение «парадокса часов» [61] и измерение инерционного [62] и гравитационного [63] красного

смещения в лабораторных условиях, во всех случаях подтвердившие выводы теории. В наиболее прецизионном из этих экспериментов, обнаружившем сдвиг частоты  $\gamma$ -излучения в поле силы тяжести, измеряемый эффект составлял величину  $5 \cdot 10^{-15}$  и был установлен с 10%-ной точностью (на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ ).

Остановимся на вопросе релятивистского замедления времени и связанном с ним температурном сдвиге линий [61]. При движении системы отсчёта ход её часов, определяемый частотами  $\nu$  протекающих в ней периодических процессов, замедляется относительно неподвижного наблюдателя в соответствии с преобразованиями Лоренца:

$$\delta\nu/\nu = \sqrt{1 - v^2/c^2} - 1 \approx -v^2/2c^2, \quad v \ll c, \quad (37)$$

где  $\delta\nu$  – изменение частоты колебания. Для излучающего ядра, участвующего в тепловом движении, уменьшение энергии испускаемого кванта будет определяться его среднеквадратичной скоростью при данной температуре  $T$

$$\delta E_T/E_0 = -\langle v^2/2c^2 \rangle = -\langle E_c/Mc^2 \rangle \approx -\frac{3k_B T}{2Mc^2}, \quad T \gg T_D. \quad (38)$$

К тому же результату можно прийти, рассматривая изменение массы ядра при безотдачном процессе или трактуя уменьшение частоты как квадратичный эффект Доплера, обусловленный поперечными движениями атомов. Отсюда видно, что в классическом пределе сдвиг резонансной линии пропорционален температуре, причём коэффициент наклона есть универсальная для данного изотопа величина. Для  $^{57}\text{Fe}$  он составляет  $-2,4 \cdot 10^{-15} \text{ K}^{-1}$ , так что при охлаждении поглотителя до температуры жидкого азота дополнительное смещение линии по порядку величины совпадает с её естественной шириной. Эти выводы хорошо согласуются с результатами измерений, несмотря на большие величины ускорений, испытываемых колеблющимися атомами, что доказывает несущественное влияние ускорения на темп течения времени в движущейся системе.

Вторая область применения эффекта Мёссбауэра определяется малостью самой ширины линии по сравнению с энергиями сверхтонких расщеплений атомных уровней, вызванных взаимодействием электронов оболочки с

пространственным распределением заряда ядра и его магнитным моментом. Обычно выделяют три основных типа сверхтонкой структуры (СТС): изомерный (химический) сдвиг, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействие. Мы коротко рассмотрим эти вклады на примере изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , обладающего ядерными спинами  $I_g = 1/2$  в основном и  $I_e = 3/2$  в первом возбуждённом состоянии ( $E_0 = 14,4$  кэВ), переходы между которыми определяются значениями проекций спинов  $m_g = \pm 1/2$  и  $m_e = \pm 1/2, \pm 3/2$  на ось квантования (рис. 4). Результаты этого рассмотрения будут применимы и к изотопу  $^{119}\text{Sn}$ , имеющему те же значения ядерных спинов, с соответствующей перенормировкой ядерных констант и характерных величин электронных полей.

Ядерный изомерный сдвиг линий, аналогичный изотопическому сдвигу оптических спектров, возникает как результат электростатического взаимодействия облака атомных электронов с пространственным распределением ядерного заряда вследствие различия эффективных размеров основного и возбуждённого состояний ядра. Сила этого контактного кулоновского взаимодействия пропорциональна плотности электронного заряда в области расположения ядра, поэтому, если химическое окружение резонансного изотопа в источнике и поглотителе различно, должен наблюдаться сдвиг линии поглощения относительно линии источника (рис. 4а)

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \left( |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right) \left( \langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle \right), \quad (39)$$

где  $Z$  – атомный номер,  $e$  – заряд электрона,  $\psi_{s,a}(0)$  – значение волновой функции атомных электронов в области ядра (где радиус-вектор  $\mathbf{r} \approx 0$ ) для источника (s) и поглотителя (a),  $\langle r_{g,e}^2 \rangle$  – средний квадрат радиуса ядра, вычисленный по распределению его заряда в основном (g) и возбуждённом (e) состояниях. Таким образом, химический изомерный сдвиг оказывается дважды разностным эффектом, зависящим как от электронных, так и от ядерных параметров резонансных атомов. По известным электронным конфигурациям источника и поглотителя формула (39) позволяет установить изменение среднего размера ядер

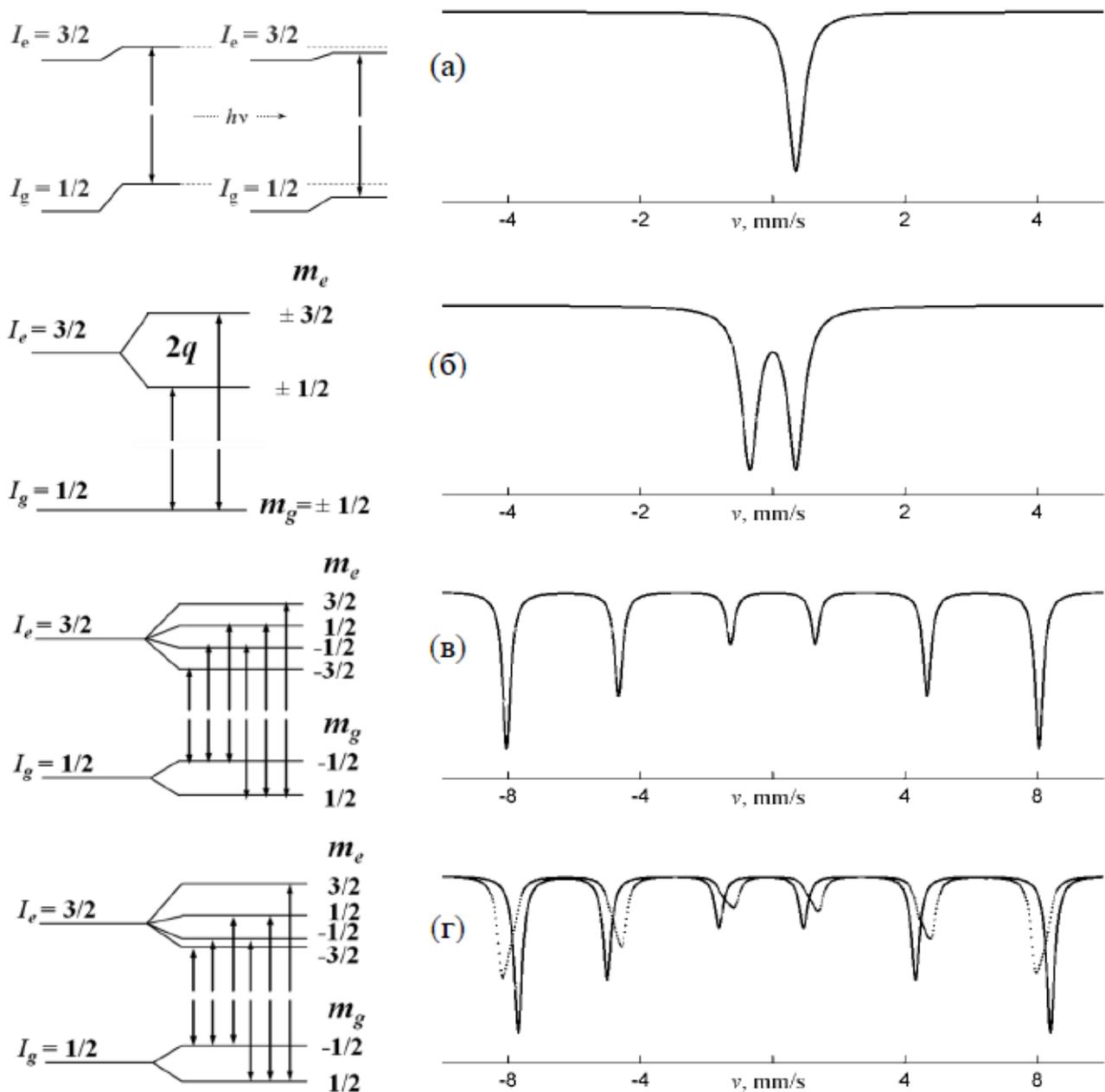


Рис. 4. Сверхтонкая структура ядерных уровней  $^{57}\text{Fe}$  (слева) и соответствующие мёссбауэровские спектры поглощения (справа): (а) изомерный химический сдвиг,  $\delta = 0,35$  мм/с; (б) электрическое квадрупольное взаимодействие,  $q = 0,35$  мм/с; (в) магнитное дипольное взаимодействие,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ; (г) комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ,  $q = 0,35$  мм/с,  $\Theta = 0^\circ$  и в случае хаотической ориентации  $z$  и  $z'$  (пунктир). Расчёты проводились для неполяризованного излучения и поликристаллического образца; полная ширина линии поглощения  $\Gamma = 2\Gamma_0 + \Delta\Gamma = 3\Gamma_0$ .

при возбуждении. Результаты оценок оказались неожиданными: для многих изотопов, в том числе  $^{57}\text{Fe}$ , возбуждённое состояние имеет меньшие размеры, чем основное. Обратно, коль скоро ядерный множитель известен, химический сдвиг

ядерных спектров даёт возможность исследовать электронное окружение резонансных атомов. Систематические измерения изомерных сдвигов эталонных соединений позволили создать базы данных для проведения фазового анализа сложных многокомпонентных систем на основании их  $\gamma$ -резонансных спектров.

Вторым слагающим электростатического взаимодействия ядра с окружающими его зарядами является квадрупольный член, описывающий воздействие на сферически-асимметричное ядро неоднородного электрического поля. Отклонение формы ядра от сферической в аксиально-симметричном случае выражается единственным параметром – квадрупольным моментом ядра  $Q$ . Для вытянутого ядра  $Q > 0$ , для сплюснутого  $Q < 0$ . Квадрупольный момент связан с полным спином  $I$  и для состояний с  $I = 0$  и  $I = 1/2$  обращается в ноль. Таким образом, основное состояние  $^{57}\text{Fe}$  не имеет квадрупольного момента. Тензор градиента электрического поля (ГЭП) в системе своих главных осей  $x, y, z$  задаётся тремя диагональными компонентами  $V_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ), удовлетворяющими уравнению Лапласа

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (40)$$

В качестве независимых параметров обычно выбирают  $z$ -компоненту  $V_{zz}$  и параметр асимметрии

$$\eta_q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}. \quad (41)$$

Выбор осей  $x, y, z$  производят так, чтобы выполнялось условие  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ , при котором  $0 \leq \eta_q \leq 1$ . В случае аксиально-симметричного градиента поля ( $\eta_q = 0$ ) гамильтониан электрического квадрупольного взаимодействия представим в виде

$$\hat{H}_Q = q \frac{3\hat{I}_z^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}, \quad (42)$$

где  $\hat{I}_z$  – оператор проекции спина на ось квантования  $z$  с собственными значениями  $m = I, I-1, \dots, -I$ , а константа квадрупольного взаимодействия

$$q = eQV_{zz}/4. \quad (43)$$

Для  $^{57}\text{Fe}$  возбуждённый уровень с  $I_e = 3/2$  расщепляется на два вырожденных

подуровня  $\delta E_Q = \pm q$ , отвечающих  $m_e = \pm 3/2$  и  $\pm 1/2$ , расстояние между которыми составляет  $2q$  (рис. 4б).

Вообще говоря, интенсивности компонент электрической СТС зависят от направления распространения  $\gamma$ -квантов относительно главных осей тензора ГЭП, однако в случае неполяризованного излучения и поликристаллического образца, представляющего для нас наибольший интерес, усреднение по всевозможным ориентациям кристаллитов приводит к одинаковым интенсивностям линий дублета, как показано на рис. 4б. Отметим также, что для  $I = 3/2$  тензор ГЭП общего вида ( $\eta_q \neq 0$ ) не снимает вырождения по знаку  $m$ , и, хотя величина расщепления дублета в этом случае будет несколько больше  $2q$ , усреднённые интенсивности снова оказываются одинаковыми, так что различить эти ситуации на основании чисто электрической СТС спектров поликристалла невозможно.

Аналогично изомерному химическому сдвигу (39), экспериментально измеряемый квадрупольный сдвиг (43) зависит одновременно и от ядерного параметра  $Q$ , и от характеристики окружения  $V_{zz}$  и предоставляет ценную информацию как для ядерной физики, так и для физики твёрдого тела. Фактически, определить квадрупольные моменты короткоживущих возбуждённых состояний ядер каким-либо другим методом не представляется возможным. Так, для первого возбуждённого состояния  $^{57}\text{Fe}$  измерения дали  $Q = 0,2$  барн. В то же время исследование градиентов электрических полей позволяет устанавливать как валентности собственных ионов, так и симметричные свойства кристалла в целом.

Наиболее известна магнитная СТС ядерных спектров, возникающая в результате дипольного взаимодействия магнитного момента ядра  $\mu$ , обусловленного его спином  $I$ , с магнитным полем в области ядра  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ , называемым сверхтонким и порождаемым электронами собственного атома либо налагаемым внешним источником. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{\text{hf}} = -\mu \mathbf{H}_{\text{hf}} = -g_n \mu_N H_{\text{hf}} \hat{I}_z, \quad (44)$$

где  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $g_n$  – гиромагнитное отношение для рассматриваемого состояния ядра (часто называемое ядерным  $g$ -фактором), а ось квантования  $z$

направлена по магнитному полю  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ . Это взаимодействие расщепляет ядерные уровни на  $2I+1$  подуровней, характеризуемых магнитным квантовым числом  $m$  и отстоящих друг от друга на величину  $g_n \mu_N H_{\text{hf}}$  (рис. 4в).

В опытах по ядерному магнитному резонансу наблюдаются переходы между соседними магнитными подуровнями, для которых магнитное квантовое число меняется на единицу ( $\Delta m = \pm 1$ ). В отличие от них в экспериментах по эффекту Мёссбауэра  $\gamma$ -переходы возникают между двумя ядерными уровнями, каждый из которых может иметь магнитную СТС. При этом правилами отбора запрещены переходы с изменением магнитного квантового числа более чем на единицу ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ), так что для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  возможно шесть магнитных дипольных переходов (магнитный секстет линий, рис. 4в).

Вероятности переходов между подуровнями основного и возбуждённого расщеплённых состояний зависят как от их магнитных квантовых чисел  $m_g$  и  $m_e$ , так и от направления  $\theta_\gamma$  распространения  $\gamma$ -кванта относительно выделенной оси:

$$J_\alpha(\theta) = |C_\alpha|^2 F_\alpha(\theta_\gamma), \quad \alpha = (m_g, m_e), \quad (45)$$

где  $C_\alpha$  есть коэффициенты Клебша–Гордана, для  $^{57}\text{Fe}$  равные

$$|C_{\pm(1/2, 3/2)}|^2 = 3/12, \quad |C_{\pm(1/2, 1/2)}|^2 = 2/12, \quad |C_{\pm(1/2, -1/2)}|^2 = 1/12, \quad (46)$$

а угловые распределения для неполяризованного излучения даются функциями

$$F_{\pm(1/2, 1/2)}(\theta_\gamma) = 3/2 \cdot (1 - \cos^2 \theta_\gamma), \quad F_{\pm(1/2, 3/2)}(\theta_\gamma) = F_{\pm(1/2, -1/2)}(\theta_\gamma) = 3/4 \cdot (1 + \cos^2 \theta_\gamma). \quad (47)$$

Для поликристалла в отсутствие внешнего поля в результате усреднения по хаотической ориентации атомных полей угловые зависимости (47) выпадают и вероятности переходов определяются выражениями (46), давая для компонент СТС отношение интенсивностей  $3 : 2 : 1$ , считая от внешней пары линий ко внутренней (рис. 4в). Для монокристалла либо в сильном поле, когда образец намагничен до насыщения, отношение интенсивностей будет плавно меняться от  $3 : 0 : 1$  при продольном наблюдении ( $\theta = 0^\circ$ ), когда внутренние линии пропадают, до  $3 : 4 : 1$  в поперечном направлении ( $\theta = 90^\circ$ ), при котором эти линии наиболее выражены.

Аналогично изомерному (39) и квадрупольному (43) сдвигам, зеемановское расщепление (44) зависит от комбинации ядерных  $g$ -факторов и величины внутриатомного поля  $H_{hf}$ . Для определения ядерных характеристик в принципе можно использовать изменение СТС спектров при наложении внешнего поля, однако надёжнее воспользоваться результатами ЯМР, дающими для основного состояния  $^{57}\text{Fe}$   $g_g = 0,18$ . Так же как и в случае квадрупольного момента, установить гиромангнитное отношение для возбуждённого состояния ядра возможно только с привлечением мёссбауэровских данных, что нетрудно сделать по относительным положениям компонент магнитного секстета при известной величине  $g_g$ , так что для  $^{57}\text{Fe}$  получается  $g_e = -0,10$ .

Располагая значениями ядерных  $g$ -факторов, можно оценить величины полей, действующих на ядра атомов. Многочисленные исследования показали, что эти поля весьма велики. Так, для металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$   $H_{hf} = 330$  кЭ, причём внутриатомное поле оказывается направлено противоположно кристаллическому; в оксидах железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сверхтонкие поля достигают величин  $H_{hf} = 500 \div 550$  кЭ, с антипараллельными направлениями для двух магнитных подрешёток. Теоретический анализ механизмов формирования внутриатомных полей достаточно сложен и не всегда способен объяснить эмпирические закономерности, однако опыт показывает, что для ферромагнитных веществ температурная зависимость сверхтонкого поля совпадает с кривой спонтанной намагниченности:

$$\mathbf{H}_{hf}(T) \propto \mathbf{M}(T), \quad (48)$$

что позволяет ассоциировать внутренние поля атомов с макроскопическими полями кристалла. Высокая чувствительность СТС ядерных спектров к магнитным полям в сочетании с хорошей селективностью по локальному окружению резонансных ядер сделала мёссбауэровскую спектроскопию уникальным инструментом изучения физики магнитных явлений.

Часто СТС ядерных спектров обусловлена комбинированным магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействием и полный гамильтониан основного ( $g$ ) и возбуждённого ( $e$ ) состояний ядра  $^{57}\text{Fe}$  имеет вид

$$\hat{H}^{(g,e)} = \hat{H}_{\text{hf}}^{(g,e)} + \hat{H}_{\text{Q}}^{(e)} = -g_{g,e}\mu_{\text{N}}H_{\text{hf}}\hat{I}_z^{(g,e)} + q[\hat{I}_{z'}^2 - I_e(I_e + 1)/3], \quad (49)$$

где  $\hat{I}_z^{(g,e)}$  – операторы проекций ядерных спинов на направление  $z$  сверхтонкого поля  $\mathbf{H}_{\text{hf}}$ , а  $\hat{I}_{z'}$  – оператор проекции ядерного спина в возбужденном состоянии на направление  $z'$  оси симметрии тензора ГЭП. Задача на собственные значения (СЗ) и собственные векторы (СВ) для оператора (49) в общем случае аналитического решения не имеет, однако, если электрическое взаимодействие мало по сравнению с магнитным, приближённые выражения для сдвигов энергии резонансного перехода в зависимости от угла  $\Theta$  между направлениями  $z$  и  $z'$  можно выписать явно:

$$\delta E_{m_g m_e}(\Theta) \approx (g_g m_g - g_e m_e)\mu_{\text{N}}H_{\text{hf}} \pm q(3\cos^2\Theta - 1)/2, \quad |q| \ll |g_e\mu_{\text{N}}H_{\text{hf}}|, \quad (50)$$

где  $m_g$  и  $m_e$  – проекции спина ядра на направление сверхтонкого поля, а знаки "+" и "-" соответствуют ядерным переходам с  $|m_e| = 3/2$  и  $|m_e| = 1/2$ . Это выражение показывает, что слабый градиент электрического поля нарушает симметричное расположение линий магнитного секстета, сдвигая его внешние и внутренние компоненты в противоположных направлениях на одинаковую величину  $q'$ , определяемую ориентацией главной оси ГЭП и лежащую в интервале от  $-q/2$  до  $q$  (рис. 4г).

Для поликристаллического поглотителя необходимо также учитывать хаотическое распределение его кристаллографических направлений по отношению к пучку  $\gamma$ -квантов. Здесь возможны два случая. Если сверхтонкое поле на ядре обусловлено магнито-кристаллической анизотропией, то для любого кристаллита направление поля будет жёстко связано с главными осями тензора ГЭП и усреднение по случайной ориентации зёрен образца сведётся лишь к исчезновению поляризационных зависимостей эффекта поглощения, так что в спектре будут наблюдаться линии (50) естественной ширины с интенсивностями (46), подобные сплошным кривым на рис. 4г. Если же основным источником магнитного поля служит анизотропия формы частиц образца, непосредственно не связанная с их кристаллической структурой, то помимо усреднения поляризаций (46) будет иметь место размытие профиля линии поглощения (20) в соответствии

с угловой зависимостью резонансных энергий (50):

$$\sigma_{\alpha}(v) = \sigma_0 |C_{\alpha}|^2 \int_0^{\pi/2} L_H(v - \delta_{\alpha}(\Theta), \gamma_0) \sin \Theta d\Theta, \quad \alpha = (m_g, m_e). \quad (51)$$

Нелинейная зависимость решений  $\delta_{\alpha}$  задачи (49) от параллельной полю составляющей тензора ГЭП обуславливает ассиметричную форму интегральных линий поглощения (51) с центрами тяжести, совпадающими с собственными значениями невозмущённого гамильтониана (44):

$$v_{m_g m_e} = c/E_0 \cdot (g_g m_g - g_e m_e) \mu_N H_{hf}, \quad (52)$$

и эффективным уширением  $3/2 q$ , как показано пунктиром на рис. 4г.

Ассиметричное уширение линий поглощения может возникать и при чисто магнитном взаимодействии, если сверхтонкое поле на ядре не имеет строго определённого значения, а распределено вследствие неоднородного окружения резонансных атомов или из-за вариаций их собственных электронных состояний. В этом случае для описания внутриатомных полей  $H_{hf}$  удобно ввести функцию распределения плотности вероятности  $P(H_{hf})$  [64], так что зависимость сечения резонансного поглощения от доплеровского сдвига будет даваться интегралом

$$\sigma(v) = \sigma_0 \int L(v, H_{hf}) P(H_{hf}) dH_{hf}, \quad (53)$$

где кривая поглощения в заданном поле есть взвешенная сумма лоренцевых линий на резонансных скоростях (52):

$$L(v, H_{hf}) = \sum_{\alpha=(m_g, m_e)} J_{\alpha} L_H(v - v_{\alpha}(H_{hf}), \gamma_0). \quad (54)$$

Усовершенствованный вариант этой методики, основанный на параметрическом задании функции распределения  $P(H_{hf})$  [65], позволяет не только восстанавливать вклады в экспериментальный спектр от различных значений сверхтонких полей, но и оценивать допустимые отклонения формы искомым распределений (рис. 5).

Представление мёссбауэровских спектров магнитных материалов через распределения сверхтонких полей на резонансных ядрах оказалось универсальным и весьма удобным инструментом при анализе данных гамма-резонансных экспериментов [41, 44, 65, 66]. Однако основной недостаток такого

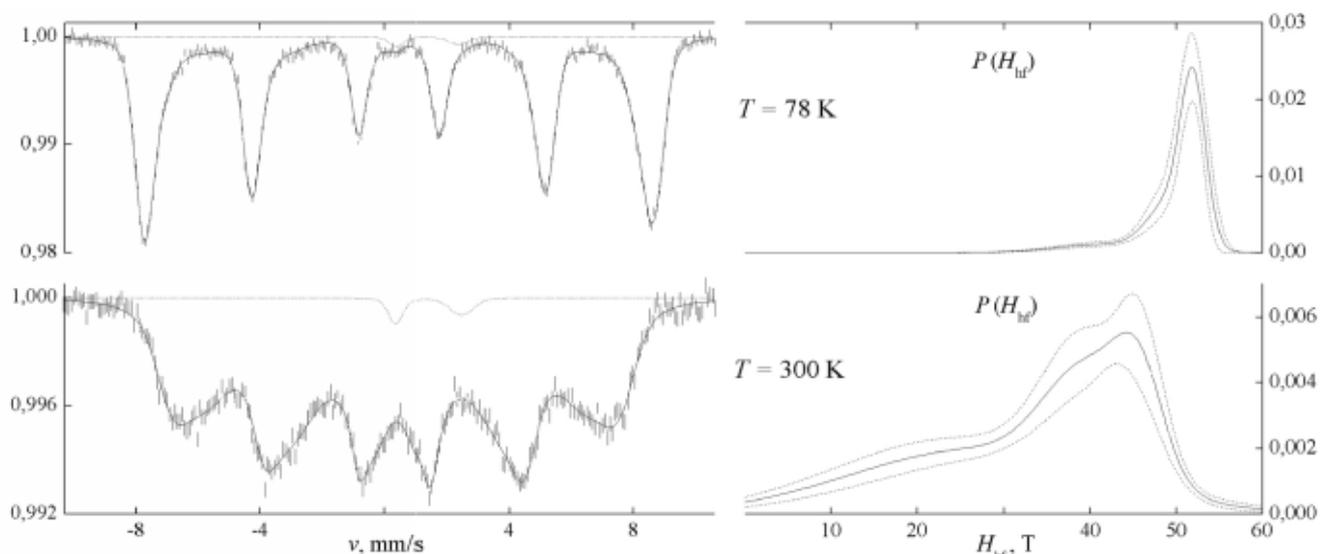


Рис. 5. Экспериментальные мёссбауэровские спектры (вертикальные штрихи) наночастиц ARA-250 при температуре жидкого азота (вверху) и комнатной (внизу) и результаты их анализа (сплошные линии, слева) в модели распределённых магнитных полей (справа). Пунктиром на спектрах обозначена добавочная немагнитная компонента; штриховые линии дают доверительные интервалы для функций распределения полей.

подхода состоит в формально-математическом характере получаемых распределений и их температурно-полевых зависимостей, которые нуждаются в физической интерпретации. Кроме того, разложение (53) даже с учётом комбинированного взаимодействия (49) даёт лишь статическую картину внутриатомных полей и не в состоянии описать динамические эффекты в СТС ядерных спектров.

### 1.6. Мёссбауэровские спектры наночастиц в представлении Джонса–Шриваставы

Специфичные распределения сверхтонких полей естественным образом возникают в спектрах магнитных наночастиц [34]. В отсутствие внешнего поля в выражении (1) для плотности энергии ферромагнитной частицы остаётся лишь слагаемое, описывающее её собственную магнитную анизотропию:

$$E = -K \cos^2 \theta, \quad (55)$$

и решениями уравнения движения (10) для вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  частицы в стационарном случае  $\eta = 0$  будут эквипотенциальные орбиты равномерной

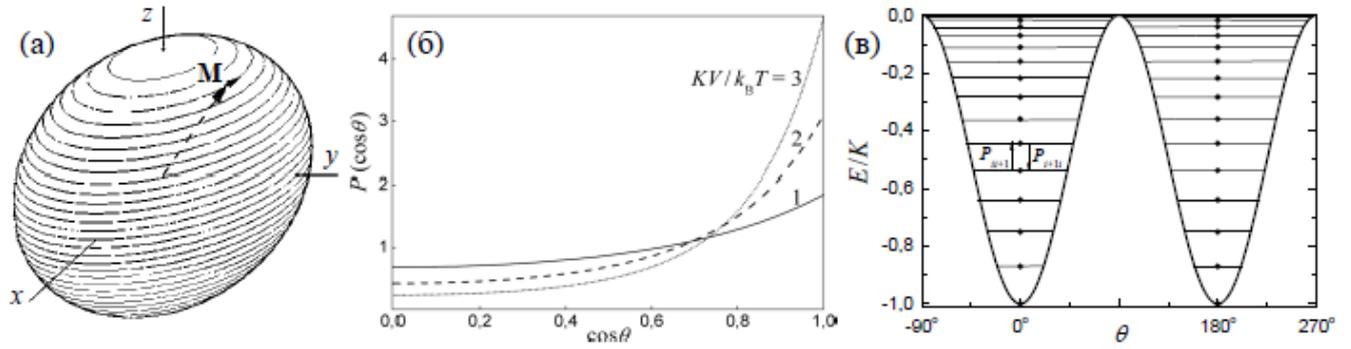


Рис. 6. (а) Орбиты равномерной прецессии вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  ферромагнитной частицы в поле её собственной магнитной анизотропии. (б) Распределение относительной величины сверхтонкого поля на атомных ядрах в результате прецессионного движения магнитных моментов частиц для разного соотношения между величиной анизотропии  $KV$  и температурой  $T$ . (в) Квантово-механические уровни энергии ферромагнитной частицы в аксиально-симметричном потенциале её магнитной анизотропии.

прецессии (рис. 6а) в аксиальном поле магнитной анизотропии

$$\mathbf{H}_{\text{an}} = H_C \cos\theta \mathbf{n}_z \quad (56)$$

с частотой

$$\Omega = -\gamma H_{\text{an}}/\hbar = -\Omega_0 \cos\theta, \quad (57)$$

где  $H_C$  – поле полного перемагничивания, определяемое выражением (3), а единичный вектор  $\mathbf{n}_z$  направлен вдоль лёгкой оси частицы. Если характерная частота прецессии магнитного момента

$$\Omega_0 = \gamma H_C/\hbar = g\mu_B H_C/\hbar, \quad (58)$$

где  $g$  – электронный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора, намного превосходит частоты ларморовской прецессии ядерных спинов в сверхтонком поле

$$\omega_{g,e} = g_{g,e}\mu_N H_{\text{hf}}/\hbar, \quad (59)$$

ядро не сможет отслеживать быстрые изменения электронного окружения, а будет ощущать лишь среднюю величину магнитного момента, выражающуюся в эффективном уменьшении внутриатомного поля

$$\bar{H}_{\text{hf}}(\theta) = H_{\text{hf}} \cos\theta. \quad (60)$$

Таким образом, в мёссбауэровских спектрах будет наблюдаться распределение

величин сверхтонких полей (рис. 6б) в соответствии с равновесной заселённостью различных состояний частицы в энергетическом потенциале (55):

$$W \propto \exp(-EV/k_B T) = \exp(\kappa z^2), \quad \kappa = KV/k_B T, \quad z = \cos \theta = \bar{H}_{\text{hf}}/H_{\text{hf}}. \quad (61)$$

Поскольку численное значение магнетона Бора  $\mu_B/\hbar = 1,40$  МГц/Э почти в 2000 раз превосходит величину ядерного магнетона  $\mu_N/\hbar = 0,76$  кГц/Э, то даже для внутриатомных полей  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ ядерные частоты  $\omega_g \approx 70$  МГц и  $\omega_e \approx 40$  МГц оказываются на полтора–два порядка ниже характерных частот прецессии магнитных моментов, которые для обычных значений  $H_C$ , измеряемых в кЭ, лежат в диапазоне нескольких ГГц. Сравнение рисунков 5 и 6б показывает, что даже такое простое рассмотрение магнитной динамики наночастиц в состоянии даёт качественное объяснение экспериментальным закономерностям, проявляющимся в мёссбауэровских спектрах магнитных наноматериалов.

Учёт влияния тепловых возмущений на магнитную динамику малых частиц удобнее проводить в квантовом представлении [34], при котором магнитный момент частицы заменяется её макроспином  $S$ , имеющим  $N = 2S + 1$  возможных значений проекции  $m = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$  на ось лёгкого намагничивания. Согласно (55), объёмная плотность энергии этих состояний есть (см. рис. 6в)

$$E_m = -K m^2/S^2, \quad (62)$$

а вероятности случайных переходов между соседними состояниями определяются квадратами матричных элементов операторов рождения  $\hat{S}_+$  и уничтожения  $\hat{S}_-$ :

$$\begin{aligned} p_{m,m+1} &= D \left| \langle m+1 | \hat{S}_+ | m \rangle \right|^2 = \\ p_{m+1,m} &= D \left| \langle m | \hat{S}_- | m+1 \rangle \right|^2 = D [S(S+1) - m(m+1)], \end{aligned} \quad (63)$$

где константа диффузии  $D$  пропорциональна среднему квадрату случайных полей и задаёт интенсивность релаксационного процесса, аналогично выражению (16) в подходе Брауна. Для переходов с повышением энергии необходимо дополнительно преодолеть разделяющий уровни потенциальный барьер, что в соответствии с принципом детального равновесия приводит к появлению

температурной зависимости вероятностей:

$$f_{m,m\pm 1} = \min\{1, \exp(-(E_{m\pm 1} - E_m)V/k_B T)\}. \quad (64)$$

Если смежные состояния разделены максимумом энергии, то в приведённом выражении следует использовать высоту барьера в направлении перехода. Скачки с изменением спина более единицы запрещены правилами отбора, так что их вероятности равны нулю. Таким образом, релаксационная матрица  $\hat{P}$ , описывающая временную эволюцию статистического ансамбля магнитных наночастиц, оказывается трёхдиагональной и задаётся элементами

$$\hat{P}_{m,m} = -\hat{P}_{m,m-1} - \hat{P}_{m,m+1}, \quad \hat{P}_{m,m\pm 1} = -p_{m,m\pm 1} f_{m,m\pm 1}, \quad (65)$$

а отвечающие ей равновесные заселённости уровней даются распределением Больцмана

$$W_m = \exp(-E_m V/k_B T) / \sum \exp(-E_m V/k_B T). \quad (66)$$

Зависимость сечения резонансного поглощения  $\gamma$ -кванта от доплеровского сдвига скорости можно получить на основании общего выражения для формы линии системы, участвующей в марковском процессе с  $N$  состояниями [67]:

$$\sigma(\nu) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2} \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \text{Im} \langle W | \hat{A}_{\alpha}^{-1}(\nu) | 1 \rangle, \quad (67)$$

где  $\langle W |$  есть строка заселённостей (66),  $|1\rangle$  – столбец единиц, а матрица системы

$$\hat{A}_{\alpha}(\nu) = \nu - \hat{\nu}_{\alpha} + i\hat{P} + i\Gamma_0/2 \quad (68)$$

определяется диагональной матрицей резонансных скоростей (52) с распределёнными величинами сверхтонких полей (60)

$$(\hat{\nu}_{\alpha})_{m,m'} = \nu_{\alpha} m/S \cdot \delta_{m,m'} \quad (69)$$

и релаксационной матрицей (65). Здесь и далее  $\Gamma_0 \equiv \gamma_0 = c/E_0 \cdot \Gamma_0$ . В силу инвариантности выражения (69) относительно одновременной замены  $(\alpha, m)$  на  $(-\alpha, -m)$  в формуле (67) достаточно брать сумму лишь по трём парам ядерных индексов. (62)–(66)

Трёхдиагональная форма матриц (68) позволяет применить эффективный

метод расчёта матричных произведений в (67). Используя разложение исходной матрицы на произведение нижней и верхней двудиagonalных  $\hat{A}_\alpha = \hat{L}_\alpha \hat{U}_\alpha$  и вводя новое обозначение для искомого столбца  $|X\rangle = \hat{A}_\alpha^{-1}|1\rangle$ , получим для него две последовательные системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ):

$$\hat{A}_\alpha |X\rangle = \hat{L}_\alpha \hat{U}_\alpha |X\rangle = |1\rangle \Leftrightarrow \hat{L}_\alpha |Y\rangle = |1\rangle, \hat{U}_\alpha |X\rangle = |Y\rangle, \quad (70)$$

требующие для разрешения лишь  $O(N)$  арифметических действий. Для квантово-механической задачи (62)–(69) принципиален также быстрый выход решения на макроскопический предел, так что требуемые в реальных расчётах величины спина  $S$  не превышают 100. Наконец отметим, что при записи сечения поглощения в форме (67) для вычисления его свёртки (35) с функцией распределения источника в линейном по величине эффекте приближении достаточно в формуле (68) заменить естественную ширину линии  $\Gamma_0$  на суммарную  $\Gamma = 2\Gamma_0 + \Delta\Gamma_s + \Delta\Gamma_a$ , где  $\Delta\Gamma_{s,a}$  – возможные уширения линий источника и поглотителя, вызываемые малыми неоднородностями электронного окружения.

Конкретный вид больцмановского распределения (66), а с ним и форма спектра (67) в целом, задаются величиной барьера магнитной анизотропии  $KV$ , а значит, объёмом отдельной частицы  $V$ , так что анализ реального эксперимента (рис. 5) требует учёта неоднородности частиц образца. В соответствии с принятым в электронной микроскопии форматом представления данных, мы параметризуем этот разброс гауссовым распределением количества частиц по диаметрам

$$P_d(r > 0) \propto \exp\left(- (r - 1)^2 / 2\gamma_d^2\right), \quad r = d/d_0, \quad (71)$$

с наиболее вероятным значением  $d_0$  и относительной величиной дисперсии  $\gamma_d$ . Такая форма распределения требует явного введения разного количества атомов в частицах разного размера, так что для результирующего спектра (рис. 7) получим

$$\bar{\sigma}(v) = \int \sigma(v, r^3) r^3 P_d(r) dr / \int r^3 P_d(r) dr. \quad (72)$$

Аналогично вычисляется средняя «наблюдаемая» величина энергетического барьера:

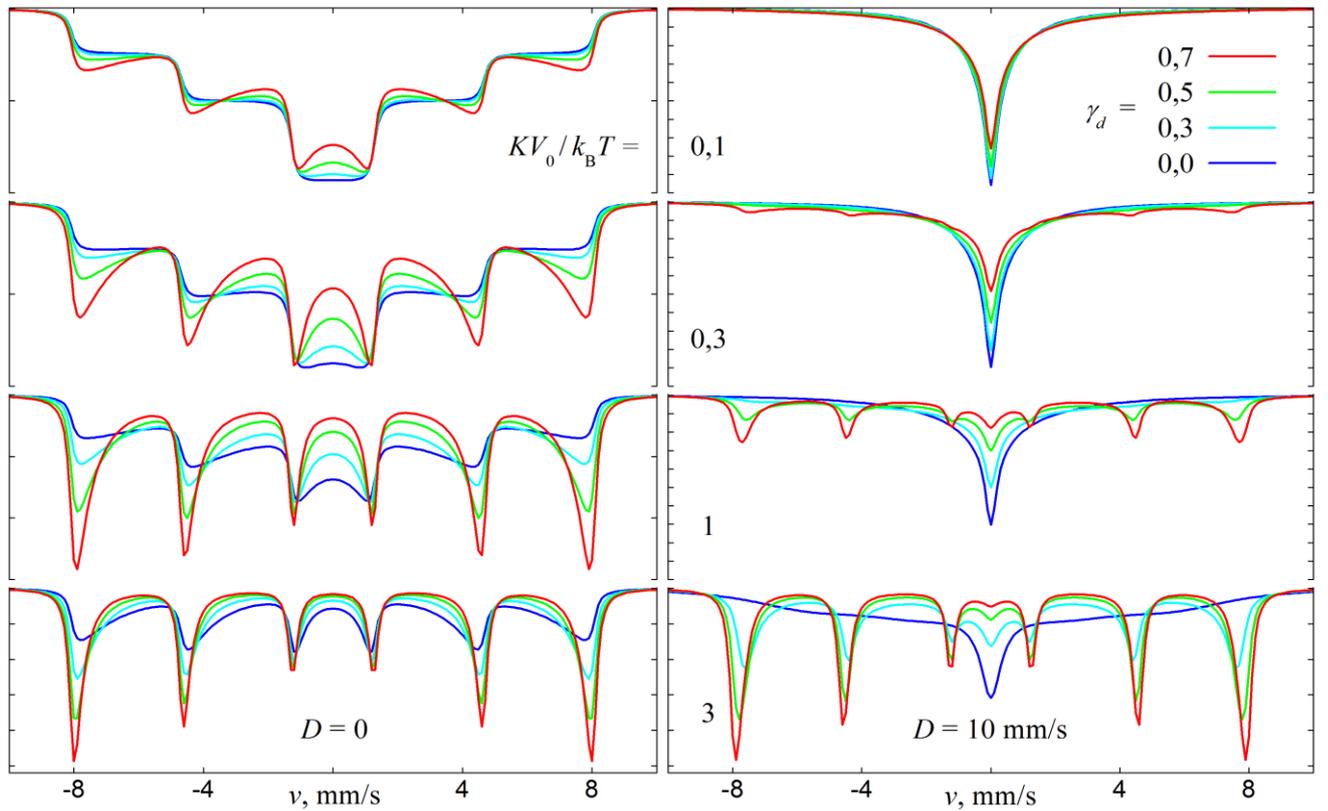


Рис. 7. Статические (слева) и релаксационные (справа) мёссбауэровские спектры магнитных наночастиц в зависимости от температуры (сверху вниз) и величины разброса линейных размеров частиц ансамбля при чистом магнитном сверхтонком взаимодействии,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ.

$$K\bar{V} = KV_0 \int r^6 P_d(r) dr / \int r^3 P_d(r) dr, \quad (73)$$

где  $KV_0$  – извлекаемая из эксперимента величина барьера, отвечающая центру  $d_0$  гауссова распределения (71). Входящие в последнее выражение высокие степени линейного размера  $x$  определяют быстрое увеличение эффективного барьера  $K\bar{V}$  при возрастании ширины распределения  $\gamma_d$ , что отчётливо проявляется в статических спектрах на левой панели рис. 7. Сами эти спектры демонстрируют переход от «объёмного» секстета (52) (ср. рис. 4в), отвечающего фиксированному значению сверхтонкого поля в предельном случае низких температур, когда моменты всех частиц «заморожены» вдоль своих лёгких осей, до характерного пятиступенчатого пьедестала в высокотемпературном пределе, при котором все ориентации моментов, а с ними и величины сверхтонких полей равновероятны. Включение релаксации (правая панель рис. 7) усложняет картину, так что помимо температурного перехода от хорошо разрешённой магнитной структуры до

коллапса спектра в одиночную линию, когда вызванное релаксацией смещение электронных состояний велико, при широком распределении по размерам может наблюдаться септет линий, отвечающий одновременному осуществлению режимов быстрой и медленной релаксации для мелких и крупных частиц, соответственно.

### 1.7. Учёт электрического квадрупольного взаимодействия

Для создания полноценной методики диагностики наноматериалов на основании температурной эволюции их мёссбауэровских спектров необходимо, помимо учёта разброса размеров частиц (71), включить в рассмотрение комбинированное сверхтонкое взаимодействие (49). Сложность последней задачи заключается в том, что, в дополнение к смещению электронных состояний системы за счёт релаксации (63), в присутствии квадрупольного взаимодействия будут смешиваться зеемановские подуровни возбуждённого состояния ядра (44), так что отдельное рассмотрение сверхтонких переходов, подобное (67), становится невозможным и приходится решать стохастическую проблему в расширенном пространстве электронных  $m$  и ядерных  $\alpha$  переменных.

Решение этой задачи в рамках общего стохастического подхода Андерсона [68] было найдено в работе [69]. Учитывая отсутствие квадрупольного момента у ядра  $^{57}\text{Fe}$  в основном состоянии и принимая во внимание диагональность оператора зеемановского взаимодействия в пространстве проекций ядерных спинов на направление магнитного поля, сечение поглощения  $\gamma$ -кванта при релаксации магнитного момента и комбинированном сверхтонком взаимодействии с углом  $\Theta$  между осью симметрии тензора ГЭП и лёгкой осью частицы можно записать в виде

$$\sigma(v, \Theta) = \sigma_0 \Gamma_0 \text{Im} \sum_{m_e} |C_{\alpha_e}|^2 \left( \langle \mathbf{W} | \hat{\mathbf{A}}^{-1}(v, \Theta) | \mathbf{1} \rangle \right)_{m_e, m_e}, \quad \alpha_e = (m_g | m_e), \quad (74)$$

с блочно-трёхдиагональной матрицей

$$\hat{\mathbf{A}}(v, \Theta) = v + i\Gamma_0/2 - \hat{\mathbf{L}}_e(\Theta) + i\hat{\mathbf{P}}, \quad (75)$$

где блочная строка заселённостей  $\langle \mathbf{W} |$ , блочный столбец единиц  $| \mathbf{1} \rangle$  и блочно-

трёхдиагональная релаксационная матрица  $\hat{\mathbf{P}}$  суть расширения соответствующих матричных величин в пространство возбуждённых ядерных состояний  $m_e$  при помощи единичной матрицы  $\hat{\mathbf{I}}_e$  ранга  $(2I_e + 1)$ :

$$\langle \mathbf{W} | = \langle W | \otimes \hat{\mathbf{I}}_e, \quad | \mathbf{1} \rangle = | 1 \rangle \otimes \hat{\mathbf{I}}_e, \quad \hat{\mathbf{P}} = \hat{P} \otimes \hat{\mathbf{I}}_e, \quad (76)$$

а диагональный по электронным переменным супероператор сверхтонкого взаимодействия  $\hat{\mathbf{L}}_e$  задаётся элементами

$$\left( \hat{\mathbf{L}}_e \right)_{m, m'; m_e, m'_e} = \left( \left( \hat{H}_Q^{(e)} \right)_{m_e, m'_e} + \frac{m}{S} v_{\alpha_e} \delta_{m_e, m'_e} \right) \delta_{m, m'}, \quad \alpha_e = \left( m_g | m_e \right), \quad (77)$$

с резонансными скоростями  $v_{\alpha_e}$  магнитного расщепления (52) и гамильтонианом  $\hat{H}_Q^{(e)}$  квадрупольного взаимодействия (49), матричное представление которого в системе координат, заданной сверхтонким полем, зависит от угла  $\Theta$  и может быть найдено в [57] (см. также приложение 1).

Замена формального обращения матриц решением двух СЛАУ (70) может быть применена и в новой ситуации к трёхдиагональной матрице блоков ранга  $(2I_e + 1) = 4$  (для  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) путём замены алгебраических операций над числами на матричные действия с блоками (см. приложение 2). Для случая магнитной анизотропии, не связанной с кристаллической структурой, необходимо провести усреднение по относительной ориентации лёгких осей и тензора ГЭП:

$$\sigma(v) = \int_0^{\pi/2} \sigma(v, \Theta) \sin \Theta d\Theta = \int_0^1 \sigma(v, \cos \Theta) d \cos \Theta, \quad (78)$$

и учесть распределение по размерам (72). Результаты такого расчёта представлены на рис. 8. В статическом случае (левая панель) наблюдается переход от уширенного и ассиметричного секстета линий объёмного образца при низких температурах (ср. с рис. 4г) к расщеплённому пятиступенчатому пьедесталу в высокотемпературном пределе, отражающий совместное влияние распределения сверхтонких полей (61) и решения задачи на собственные значения (51) для ядерного гамильтониана. Релаксационные спектры на правой панели демонстрируют температурную эволюцию от разрешённой магнитной СТС, модифицированной квадрупольным взаимодействием, к широкому квадрупольному

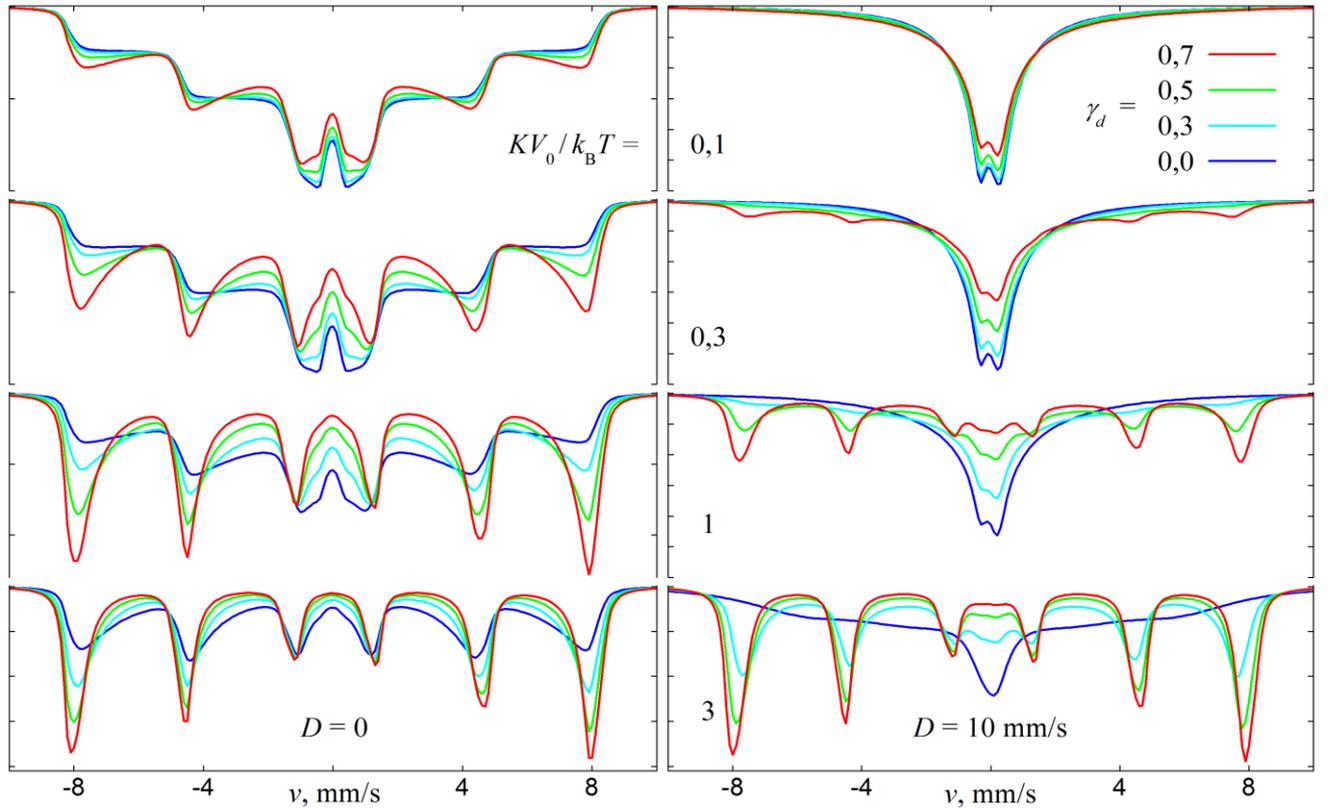


Рис. 8. Статические (слева) и релаксационные (справа) мёссбауэровские спектры магнитных наночастиц в зависимости от температуры (сверху вниз) и величины разброса линейных размеров частиц ансамбля при смешанном магнитном и электрическом сверхтонком взаимодействии,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ,  $q = 0,35$  мм/с, оси анизотропии и ГЭП распределены хаотично.

дублету линий с «магнитной» асимметрией через промежуточную стадию сосуществования обоих режимов для полидисперсных образцов.

### 1.8. Сравнение двухуровневой и многоуровневой моделей релаксации

Сравнительно сложные выражения (67) и (74) для спектра поглощения в многоуровневой модели релаксации (МУР) существенно упрощаются в двухуровневом приближении (ДУР), которое формально отвечает случаю  $S = 1/2$ , так что выражение для сечения поглощения в отсутствии квадрупольного взаимодействия можно записать в аналитической форме [23]:

$$\sigma(v) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2} \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \text{Im} \frac{\tilde{v} + ip}{\tilde{v}^2 - v_{\alpha}^2 + p^2}, \quad (79)$$

где  $\tilde{v} = v + i\Gamma_0/2 + ip$ , а скорость релаксации между двумя уровнями, разделёнными энергетическим барьером  $U_0 = KV$ , даётся выражением

$$p = D \exp(-KV/k_B T), \quad (80)$$

совпадающим с формулой Нееля (8) с точностью до обозначения  $p_0 = D$ . В случае слабой (по сравнению со сверхтонким расщеплением) релаксации выражению (79) для сечения поглощения можно придать совсем простой вид:

$$\sigma(\nu) \approx \sigma_0 \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0 + \Delta\Gamma} \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 L_H(\nu - \tilde{\nu}_{\alpha}, \Gamma_0 + \Delta\Gamma), \quad p \ll \nu_{\alpha}, \quad (81)$$

показывающий, что медленная релаксация вызывает однородное уширение линий поглощения и слегка сдвигает их к центру спектра:

$$\Delta\Gamma = 2p, \quad \tilde{\nu}_{\alpha} \approx \nu_{\alpha} (1 - p^2/2\nu_{\alpha}^2). \quad (82)$$

Физическая причина уширения мёссбауэровских линий заключается в том, что случайные флуктуации магнитного момента ограничивают время существования электронных атомных состояний и, аналогично конечному времени жизни возбуждённого состояния ядра (21), приводят к дополнительной неопределённости энергии атома в целом.

Простота двухуровневой модели определила её широкое распространение в исследовании магнетизма малых частиц, поэтому важно установить её связь с моделью МУР, с тем чтобы иметь возможность сравнивать результаты, полученные в обоих подходах. Решению этой задачи посвящена работа [70].

Аналогично континуальному рассмотрению (14–16) в дискретном представлении (62–65) временная эволюция статистического ансамбля частиц описывается системой дифференциальных уравнений

$$\langle \dot{W} | = \langle W | \hat{P}, \quad (83)$$

выражающих скорость перезаселения уровней через текущие значения их заселённости и вероятности переходов между ними. Решение этой системы имеет вид разложения

$$\langle W(t) | = \sum_j a_j \langle W_j | \exp(-p_j t), \quad (84)$$

где  $p_j$  и  $\langle W_j |$  есть СВ релаксационной матрицы  $\hat{P}$ :

$$\langle W_j | \hat{P} = -p_j \langle W_j |, \quad (85)$$

а весовые коэффициенты  $a_j$  определяются разложением начальных заселённостей по этой системе векторов:

$$\langle W(0) | = \sum_j a_j \langle W_j |. \quad (86)$$

Таким образом, для сравнения нескольких моделей достаточно рассмотреть задачу на СЗ (85) для каждой из них. Из определения (65) вытекает равенство нулю суммы столбцов релаксационной матрицы при любом размере  $N$  и существование нулевого СЗ, отвечающего равновесной бoльцмановской заселённости уровней (66). В случае модели ДУР второе СЗ

$$p_{\text{TL}} = 2p = 2D \exp(-KV/k_B T) \quad (87)$$

имеет характер экспоненциальной зависимости от температуры. В общем случае модели МУР спектр релаксационной матрицы приходится находить численно. Результаты расчётов для нескольких низших значений спина  $S$  приведены на рис. 9. Среди ненулевых СЗ выделяется наименьшее  $p_2$ , температурная зависимость которого схожа с экспонентой (87) и которое с возрастанием спина выходит на классическую асимптоту  $p_{\text{ML}}$ . Остальные СЗ  $p_{j>2}$  лежат много выше во всём температурном интервале и не сказываются на динамике системы.

Суть различия двух моделей состоит в том, что преодоление частицами энергетического барьера  $KV$  в многоуровневом случае происходит не одним скачком, а через ряд промежуточных состояний. При этом пройти «по ступенькам» оказывается проще, чем перескочить через «препятствие» в результате одной крупной флуктуации. Однако когда средняя энергия тепловых возбуждений  $k_B T$  намного превосходит высоту барьера  $KV$ , различие между этими ситуациями должно стираться, так что следует ожидать

$$p_{\text{ML}} \approx p_2(S) \approx p_{\text{TL}}, \quad KV/k_B T \ll 1. \quad (88)$$

Те же соображения позволяют оценить число состояний, при превышении которого решение задачи практически не зависит от конкретного количества уровней. Для этого наибольшая из «ступенек»  $|E_{m+1} - E_m|$  должна быть мала по

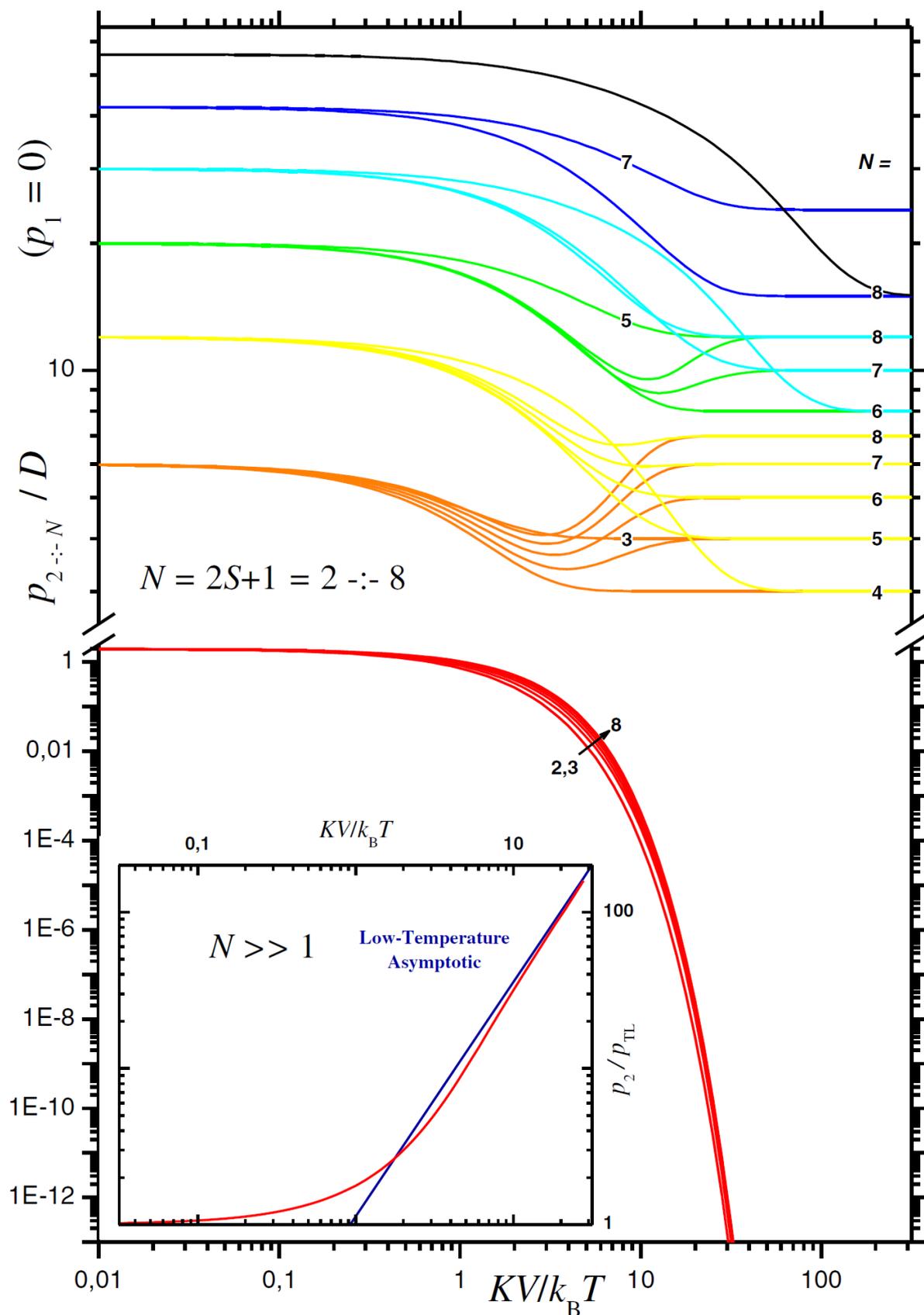


Рис. 9. Спектр собственных значений релаксационной матрицы модели МУР для нескольких наименьших значений спина  $S$  в зависимости от температуры. На вставке показано наименьшее ненулевое собственное значение  $p_2$  в пределе большого спина в сравнении со скоростью релаксации  $p_{TL}$  в модели ДУР.

сравнению с энергией тепловых флуктуаций  $k_B T$ . Используя выражение (62) для энергии частицы, получим

$$p_{ML} \approx p_2(S), \quad S \gg 2KV/k_B T. \quad (89)$$

Сравнение ДУР и МУР моделей в пределе большого спина при низких температурах, выполненное в работе [34], приводит к асимптотике

$$p_{ML}/p_{TL} \approx 2/\sqrt{\pi} \cdot (KV/k_B T)^{3/2}, \quad KV/k_B T \gg 1. \quad (90)$$

При этом выражение (18) для частоты флуктуаций  $p_0$  в представлении Брауна соответствует определённой зависимости константы диффузии  $D$  от других параметров модели МУР:

$$D = \gamma k_B T / 2M_0 V. \quad (91)$$

В общем случае скорость релаксации в модели МУР может быть найдена как наименьшее по модулю ненулевое собственное значение трёхдиагональной матрицы, определяемой соотношениями (62)–(65), для заданных параметров  $D$ ,  $KV$ ,  $T$  и, возможно,  $S$ . Результаты такого расчёта представлены на вставке рис. 9.

### 1.9. Магнитные флуктуации в тяжелофермионном CePdSn

Возможности представленной методики мы продемонстрируем на примере оригинального исследования магнитных фазовых переходов в Кондо-соединении CePdSn методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  [70].

Тройной интерметаллид CePdSn – классический представитель тяжелофермионных соединений, в которых сосуществуют и конкурируют антиферромагнитное взаимодействие при низких (порядка  $T_N \approx 7$  К) температурах и одноионные Кондо-эффекты при более высоких [71–74]. Вместе с тем CePdSn проявляет наибольшие значения и аномальную температурную зависимость электросопротивления среди редкоземельных соединений типа RPdSn [71].

Исследования магнитного упорядочения в CePdSn при помощи дифракции нейтронов показали, что магнитная структура в этом соединении несоразмерна кристаллической [72]. В то же время в экспериментальных данных по прецессии мюонного спина в локальном магнитном поле отчетливо проявлялись несколько

хорошо разрешенных фурье-компонент, не требующих введения такой несоразмерности [73]. Для качественного объяснения этого разногласия была предложена spin-flip модель магнитной структуры, которая является локально соразмерной, что проявляется в измерениях релаксации мюонного спина, и макроскопически несоразмерной, что демонстрируют нейтронные данные [74].

Заметим, что эта модель фактически соответствует разбиению всего объема образца на антиферромагнитные домены нанометрового размера, так что в динамическом эксперименте должна проявляться флуктуация (релаксация) их магнитных моментов. Детальному исследованию спиновых флуктуаций в тяжелофермионном соединении CePdSn методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  с привлечением релаксационных моделей магнитной динамики однодоменных кластеров посвящены работы [70].

Соединение CePdSn было синтезировано стандартным методом электродугового плавления стехиометрической смеси исходных компонентов в атмосфере аргона. Мёссбауэровские спектры ядер  $^{119}\text{Sn}$  в приготовленных образцах снимались на стандартном спектрометре в режиме постоянного ускорения и геометрии на пропускание.

Первым этапом обработки данных стала их коррекция посредством учета эффективной толщины поглотителя [75] в рамках процедуры прецизионного анализа мёссбауэровских спектров DISCOVER [76], суть которой состоит в «вычитании» из экспериментальных кривых нелинейной по величине эффекта (36) части, так что последующий анализ можно проводить в линейном приближении, не прибегая к явной свёртке (35) с формой линии источника. При этом сама процедура коррекции не требует какой-либо априорной информации о форме спектров поглощения, а определяется долей резонансных  $\gamma$ -квантов  $f_r$  в потоке излучения и уширением линии источника  $\Delta\Gamma_s$ , измеряемыми независимо. В нашем случае их оценки составили  $f_r = 0,50$  и  $\Delta\Gamma_s = 0,16 \pm 0,01$  мм/с ( $\Gamma_0 = 0,321$  мм/с для  $^{119}\text{Sn}$ ). Процедура коррекции применяется нами и в последующем всякий раз, когда максимальная величина видимого эффекта поглощения превышает 5 %.

Мёссбауэровские спектры поглощения ядер  $^{119}\text{Sn}$  в «толстом» образце  $\text{CePdSn}$ , измеренные в интервале температур  $T = 5 \div 300$  К и скорректированные на толщину поглотителя, показаны на рис. 10. При комнатной температуре наблюдается симметричный дублет линий, соответствующий взаимодействию квадрупольного момента ядра с электрическим полем некубического локального окружения атомов олова. При низких температурах появляется слабо разрешенная магнитная структура, обусловленная наведением сверхтонкого поля на ядра немагнитного олова магнитными моментами церия. Такую форму гамма-резонансных спектров обычно объясняют как комбинацию статических гамильтонианов магнитного и электрического сверхтонкого взаимодействия (49). Спектры, рассчитанные в этой модели со свёрткой с лоренцевой формой линии источника и без неё, показаны сплошными линиями на рис. 10. Соответствующие величины изомерного сдвига  $\delta$ , квадрупольного параметра  $q$ , угла  $\Theta$  между осью симметрии ГЭП  $z'$  и направлением  $z$  сверхтонкого поля с величиной  $H_{\text{hf}}$  указаны в таблице 1. Прежде всего, отметим хорошее согласие экспериментальных спектров с расчетными и соответствие значений базовых параметров  $\delta$ ,  $q$  и  $H_{\text{hf}}$  при температурах  $T = 5$  и  $300$  К ранее полученным величинам [71].

Нетривиальное поведение исследуемой Кондо-системы было обнаружено в интервале температур  $T = 7 \div 77$  К, где сохраняется конечное значение сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  на ядре олова, плавно уменьшающееся с повышением температуры. При этих же температурах наблюдается резкое возрастание величины угла  $\Theta$  между осью магнитокристаллической анизотропии и главным направлением тензора ГЭП, что связано с перестроением электронного окружения атомов олова в процессе установления РККИ-взаимодействия. Поведение изомерного  $\delta$  и квадрупольного  $q$  сдвигов с температурой также немонотонно, со скачками ниже  $T = 77$  К. По мере повышения температуры наблюдается пик параметра квадрупольного взаимодействия  $q$ , что говорит о скачкообразном смещении максимума распределения коллективизированных электронов вблизи атома олова, а затем резко изменяется химический сдвиг  $\delta$ , характеризующий среднюю плотность этих электронов.

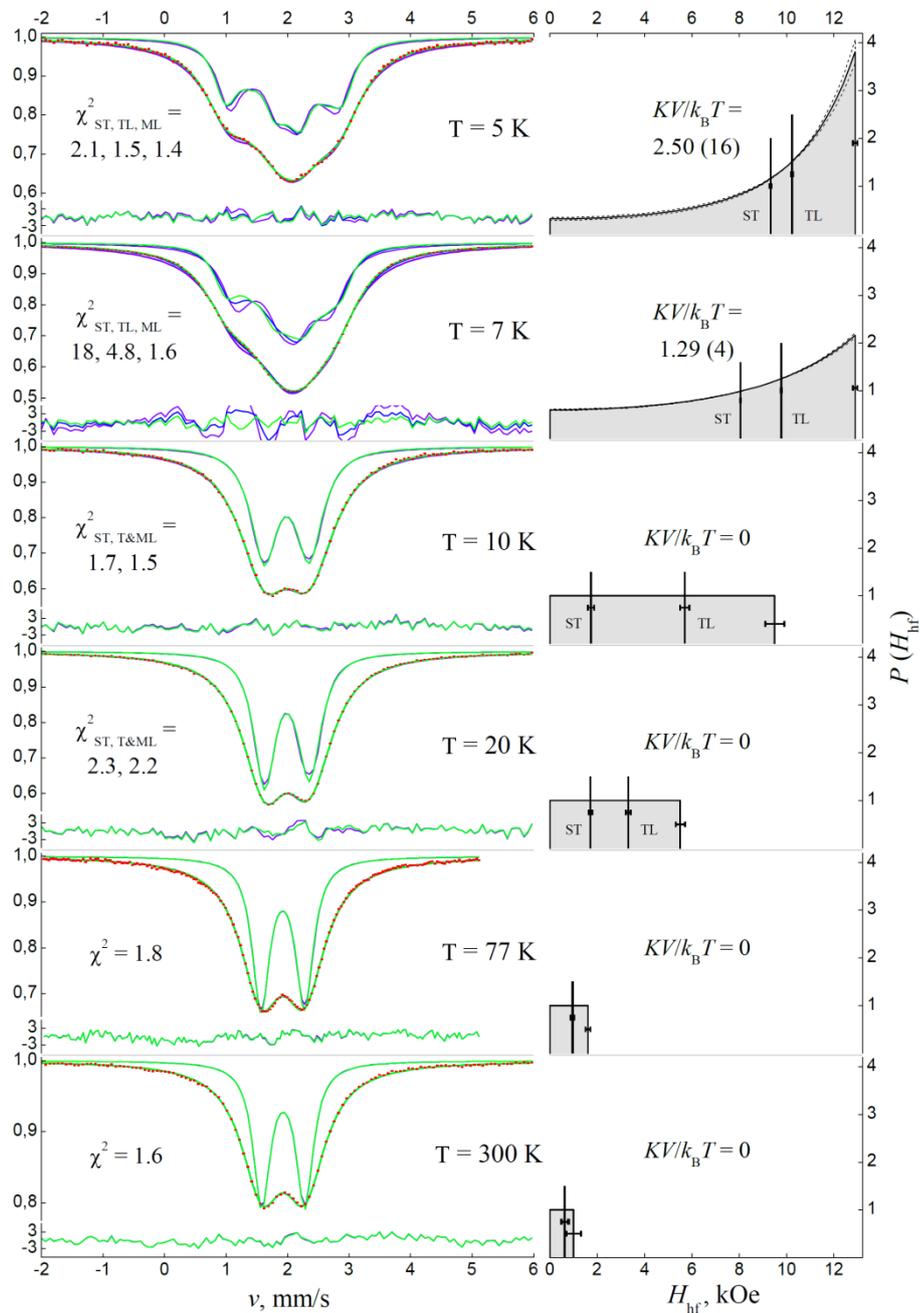


Рис. 10. Левая панель. Мессбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер  $^{119}\text{Sn}$  в образце CePdSn в зависимости от температуры, скорректированные на толщину поглотителя, а также теоретические кривые, рассчитанные в статической (фиолетовые), ДУР (синие) и МУР (зелёные линии) моделях. Тонкими линиями показаны спектры поглощения в образце без свертки с лоренцевой функцией линии источника в уменьшенном вдвое масштабе. Приведены значения функционала ошибок  $\chi^2$  для всех моделей. Правая панель. Соответствующие распределения сверхтонкого поля  $P(H_{\text{hf}})$ , приведённые к единому среднему значению (закрашенные области), в модели МУР. Штриховыми линиями представлены их предельные значения, отвечающие погрешностям в определении параметра  $KV$ . Правая граница распределения есть максимальная величина  $H_{\text{hf}}$  в модели МУР. Значения  $H_{\text{hf}}$ , восстановленные в статической и ДУР моделях, обозначены вертикальными линиями. Их ошибки указаны горизонтальными штрихами.

Таблица 1. Параметры соединения CePdSn при разных температурах  $T$ , восстановленные по его мёссбауэровским спектрам в рамках статической, ДУР и МУР моделей: изомерный  $\delta$  и квадрупольный  $q$  сдвиги, угол  $\Theta$  между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля с величиной  $H_{\text{hf}}$ , а также уширение линии в поглотителе  $\Delta\Gamma_a$  в статической модели, скорость релаксации  $p$  в обоих релаксационных моделях и энергетический барьер  $KV$  в поле анизотропии вместе с релаксационной константой  $D$  в модели МУР. Здесь и далее в скобках приведены среднеквадратичные ошибки в последнем знаке. Также указаны соответствующие значения функционала ошибок  $\chi^2$ .

$T$ , К	5	7	10	20	77	300
Статическая модель						
$\chi^2$	2.1	18.	1.7	2.3	1.9	1.6
$\delta$ , мм/с	1.977 (2)	1.978 (1)	1.986 (1)	1.990 (1)	1.922 (1)	1.930 (1)
$-q$ , мм/с	0.341 (2)	0.305 (1)	0.366 (1)	0.362 (1)	0.354 (1)	0.350 (1)
$\Theta$ , °	38.8 (5)	33.7 (3)	67 (1)	90 (10)	90 (20)	90 (30)
$H_{\text{hf}}$ , кЭ	9.32 (4)	8.05 (2)	1.7 (1)	1.7 (1)	0.96 (7)	0.64 (15)
$\Delta\Gamma_a$ , мм/с	0.154 (9)	0.237 (4)	0.135 (9)	0.041 (5)	–	–
Двухуровневая модель релаксации						
$\chi^2$	1.5	4.8	1.5	2.2	1.9	1.6
$\delta$ , мм/с	1.977 (2)	1.976 (1)	1.986 (1)	1.991 (1)	1.922 (1)	1.930 (1)
$-q$ , мм/с	0.354 (3)	0.331 (2)	0.357 (1)	0.359 (1)	0.354 (1)	0.351 (1)
$\Theta$ , °	41.1 (4)	38.5 (2)	57 (1)	71 (2)	90 (20)	90 (30)
$H_{\text{hf}}$ , кЭ	10.24 (5)	9.77 (3)	5.7 (2)	3.3 (1)	0.94 (8)	0.61 (15)
$p$ , МГц	1.56 (9)	2.87 (6)	8.0 (9)	4.1 (6)	–	–
Многоуровневая модель релаксации						
$\chi^2$	1.4	1.6	1.5	2.2	1.9	1.6
$\delta$ , мм/с	1.979 (2)	1.977 (1)	1.986 (1)	1.991 (1)	1.922 (1)	1.930 (1)
$-q$ , мм/с	0.350 (3)	0.330 (2)	0.357 (1)	0.359 (1)	0.354 (1)	0.351 (1)
$\Theta$ , °	40.3 (4)	36.4 (2)	57 (1)	71 (2)	90 (20)	90 (30)
$H_{\text{hf}}$ , кЭ	12.9 (1)	12.9 (1)	9.5 (4)	5.5 (2)	1.6 (1)	1.0 (3)
$KV$ , К	12.5 (8)	9.0 (3)	–	–	–	–
$D$ , МГц	2.9 (12)	0.6 (1)	7.6 (9)	3.9 (6)	–	–
$p$ , МГц	0.8 (3)	0.3 (1)	7.6 (9)	3.9 (6)	–	–

Однако при таком подходе для адекватного описания экспериментальных спектров пришлось ввести еще один варьируемый параметр – дополнительную ширину линии в поглотителе  $\Delta\Gamma_a$  для температурного интервала  $T = 5 \div 20$  К.

Найденные уширения также указаны в таблице 1. Эти дополнительные ширины линий в первом приближении означают не что иное, как неопределенность в энергиях соответствующих резонансных переходов (81), что явилось еще одним основанием для применения релаксационных моделей.

Эффективный энергетический потенциал для антиферромагнитной частицы с макроскопической точки зрения является практически одномерным, как и для ферромагнитной частицы [77]. Поэтому простейшим вариантом релаксационной модели в нашем случае, как и в работе [74], будет предположение, что лёгкая ось является единой для всего кристалла и что с повышением температуры за счет термоактивации или Кондо-эффектов возникает вероятность переходов между двумя состояниями антиферромагнитного домена с противоположными направлениями магнитных моментов подрешеток. Спектры, рассчитанные в ДУР ( $S = 1/2$ ) модели (62–66, 74–77), показаны на рис. 10. Соответствующие мёсбауэровские параметры  $\delta$ ,  $q$ ,  $\Theta$ ,  $H_{\text{hf}}$ , а также скорость релаксации  $p$ , представлены в таблице 1.

Приближение медленной релаксации (82) применимо к нашим данным при  $T = 5$  и  $7$  К, когда в образце существует антиферромагнитный порядок и сверхтонкое поле  $H_{\text{hf}}$  относительно велико. Релаксационные скорости  $p$ , восстановленные в модели ДУР при этих температурах, приводят к уширениям  $\Delta\Gamma_a = 0.16(1)$  и  $0.30(1)$  мм/с, которые находятся в хорошем согласии с дополнительными ширинами линий  $\Delta\Gamma_a$ , найденными при статическом рассмотрении.

В противоположном случае быстрой релаксации она приводит, прежде всего, к смещению электронных состояний системы и, следовательно, к замыванию магнитной сверхтонкой структуры спектра. Такая ситуация возникает в промежуточном температурном диапазоне  $T = 10$  и  $20$  К, когда относительно слабое, но дальнедействующее РККИ-взаимодействие вытесняет обменное. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению намагниченности кластеров, о чём свидетельствует понижение величины сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$ , и с другой, – к усилению взаимного влияния кластеров друг на друга, о чём говорит резкое увеличение релаксационного параметра  $p$ .

Когда температура возрастает до азотной и комнатной величин, РККИ-взаимодействие сменяется Кондо-экранированием, то есть происходит распад кластеров на изолированные магнитные ионы. Это приводит к дальнейшему уменьшению сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  и к прекращению коллективных движений магнитных моментов ионов, что проявляется в исчезновении релаксации в системе, так что при  $T = 77$  и  $300$  К мы фактически наблюдаем статические мёссбауэровские спектры (49).

Более полное описание магнитной динамики доменов в модели МУР, учитывающей энергетический «рельеф» исследуемой системы, позволяет получить о ней дополнительную информацию. Спектры, рассчитанные в этой модели ( $S = 20$ ), представлены на том же рис. 10. Отвечающие им мёссбауэровские параметры, а также величина энергетического барьера  $KV$  в поле анизотропии, константа диффузии  $D$  и многоуровневый аналог  $p_{\text{ML}}/2$  двухуровневой скорости релаксации  $p$  (см. 87) приведены в таблице 1.

Распределение сверхтонкого поля (правая панель рис. 10), возникающее в модели МУР, приводит к эффективному уширению наблюдаемых линий и, вследствие этого, к уменьшению скорости релаксации  $p$  по сравнению с моделью ДУР, где добавочная ширина может возникнуть только как результат релаксационного процесса. Этот эффект особенно заметен в спектрах с хорошо разрешённой магнитной структурой при низкой температуре.

Более точная модель МУР лучше согласуется с экспериментом и позволяет оценить энергетический барьер  $KV$  в поле анизотропии при температурах антиферромагнитного упорядочения. При подходе к точке Нееля  $T_N$  величина  $KV$  постепенно уменьшается и после перехода через  $T_N$  оказывается неизмеримо малой. Это вынудило нас исключить величину барьера  $KV$  из процедуры обработки, и таким образом, единственное различие релаксационных моделей в промежуточном и высокотемпературном диапазоне сводится к равномерному распределению величины сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  в модели МУР вместо фиксированного значения этого параметра в статическом и ДУР варианте.

## ГЛАВА 2. МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

### 2.1. Неланжевенковская намагниченность наночастиц во внешнем поле

Простота модели Джонса и Шриваставы [34] (§1.6), позволившая легко ввести набор стационарных состояний магнитной наночастицы и определить вероятности релаксационных переходов между ними, обусловлена аксиальной симметрией потенциала (12) в отсутствие поля (либо при его продольной ориентации относительно лёгкой оси) и независимостью в этом случае релаксационного оператора (15) от азимутального угла  $\varphi$ , в результате чего уравнение движения (10) для магнитного момента частицы фактически становится одномерным. Однако ясно, что такое упрощение не применимо ни к расчёту мёссбауэровских спектров наночастиц во внешнем поле, ни при описании их кривых намагничивания, и для задания модели магнитной динамики однодоменных частиц в общем случае приходится учитывать наличие двух выделенных направлений собственной лёгкой оси и внешнего поля произвольной ориентации.

Физический подход к решению классического уравнения (10) был предложен в работах [48, 49]. Его ключевая идея – факторизация задачи и сохранение одномерного набора состояний частицы в виде эквипотенциальных орбит прецессии  $C_E$  вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  частицы в эффективном поле (11) в отсутствие диссипации (рис. 11а) вместо прямого расчёта (14) двумерного распределения вероятностей  $W(\theta, \varphi)$  в подходе Брауна. Наиболее существенно в этом представлении то, что угловая скорость прецессии

$$\Omega_E(\theta, \varphi) = -\gamma \mathbf{H}_{\text{eff}}^{(E)}(\theta, \varphi), \quad (92)$$

определяющая время прохождения вектором  $\mathbf{M}$  участка пути близи точки  $(\theta, \varphi)$ , непрерывно меняется вдоль каждой траектории  $C_E$  не только по направлению, но и по величине (рис. 11б):

$$\Omega_E(\theta, \varphi) = -\Omega_0 \sqrt{m_z^2(\theta, \varphi) + 2hm_z(\theta, \varphi)\cos\Theta + h^2}, \quad (93)$$

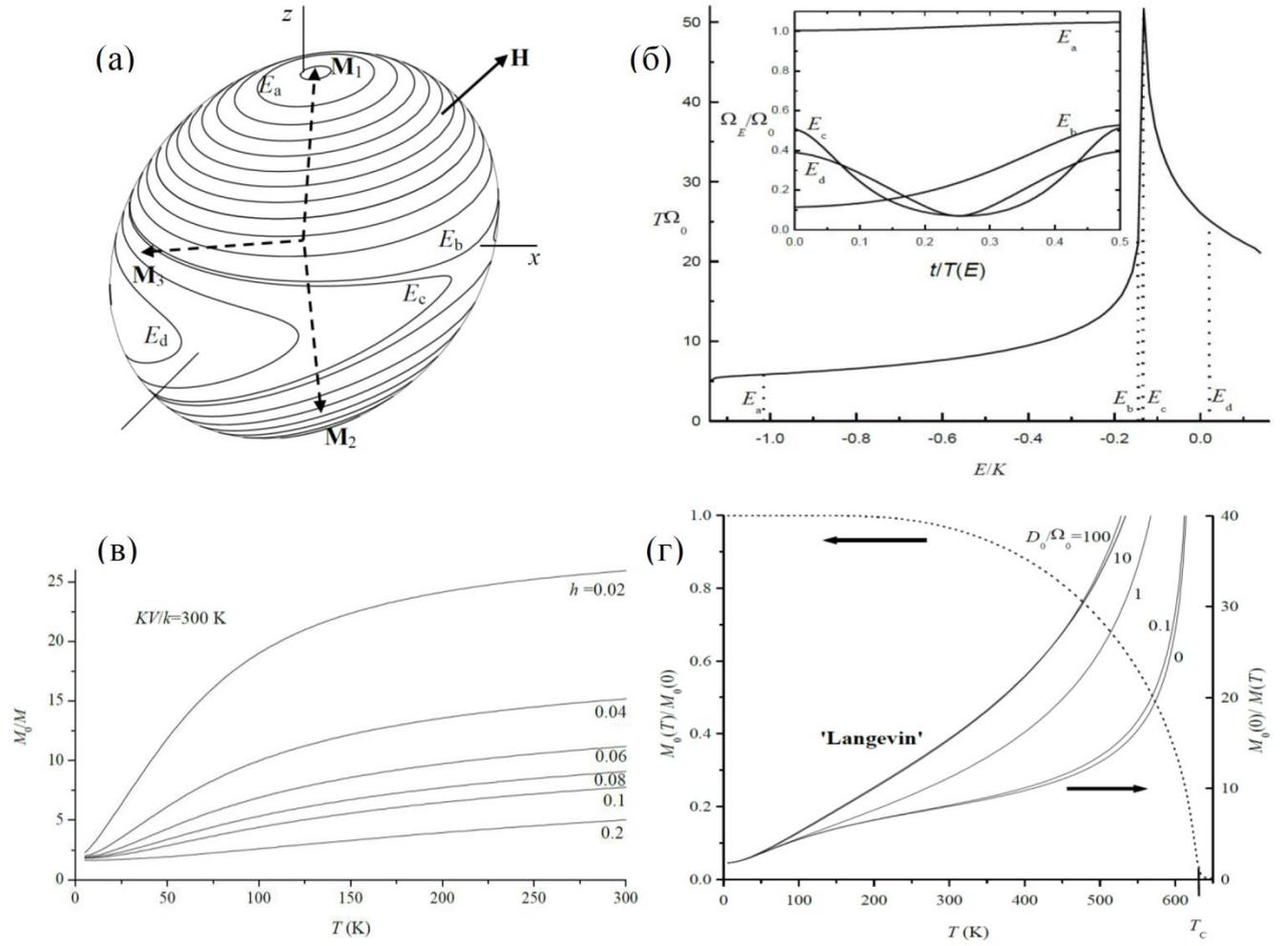


Рис. 11. (а) Уровни постоянной энергии – орбиты прецессии вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  ферромагнитной частицы с лёгкой осью  $z$  в магнитном поле с относительной напряжённостью  $h = 0,1$  и направлением  $\Theta = 45^\circ$  вокруг локальных минимумов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и абсолютного максимума  $\mathbf{M}_3$  энергии. (б) Зависимость периода прецессии вдоль орбиты  $C_E$  от её энергии  $E$ . На вставке показано изменение угловой скорости прецессии вдоль нескольких выбранных траекторий. (в) Температурные зависимости обратной намагниченности ансамбля наночастиц в магнитном поле разной напряжённости в отсутствие диффузии и (г) то же при  $h = 0,02$  ( $KV/k_B = 300$  К) для диффузии, линейно зависящей от температуры (правая ордината), с учётом температурной зависимости намагниченности насыщения (левая ордината, пунктир).

где  $m_z = M_z/M_0$  – проекция нормированной намагниченности на ось анизотропии, а каждая орбита характеризуется средним значением намагниченности с учётом разного времени прохождения разных участков траектории

$$\bar{M}_{z,x}(E) = \int_{C_E} \frac{M_{z,x} dm}{\Omega_E(\theta, \varphi)} \bigg/ \int_{C_E} \frac{dm}{\Omega_E(\theta, \varphi)}, \quad \bar{M}_y(E) = 0, \quad (94)$$

где вектор  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости  $(x, z)$ . Равновесное состояние частицы при таком

подходе описывается больцмановским распределением по стохастическим орбитам с заданной энергией  $E$ :

$$W_p(E, T) \propto \exp(-EV/k_B T) \int_{C_{E,p}} d\Omega, \quad (95)$$

где интеграл берется по телесному углу вдоль заданной траектории  $C_{E,p}$ , а индекс  $p$  нумерует разные прецессионные орбиты, соответствующие одной и той же энергии  $E$ . Намагниченность группы частиц с заданной ориентацией  $\Theta$  определяется интегрированием по всем локальным состояниям (орбитам)

$$M(\Theta, T) = \int dE \sum_p (\bar{M}_z^{(p)} \cos \Theta + \bar{M}_x^{(p)} \sin \Theta) \cdot W_p(E, T), \quad (96)$$

а намагниченность всего ансамбля даётся усреднением парциальных вкладов (96) по хаотическому распределению осей анизотропии (6) (рис. 11в).

Изложенная схема в принципе позволяет задать вероятности стохастических переходов между соседними орбитами путём введения криволинейных интегралов типа (94) и тем самым полностью определить динамическую задачу (83). Однако при расчёте равновесных кривых намагничивания существенна лишь вызванная релаксацией перенормировка угловой скорости прецессии (93), входящей в выражения для средних магнитных моментов состояний (94):

$$\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi) = \sqrt{\Omega_E^2(\theta, \varphi) + p_E^2(\theta, \varphi)}, \quad (97)$$

где  $p_E(\theta, \varphi)$  – локальная скорость релаксации. При изотропной диффузии  $p_E = D_0$  её влияние сводится к выравниванию локальных заселённостей  $W(\theta, \varphi)$  и реализации в пределе  $D_0 \rightarrow \infty$  классического ланжевеновского поведения нормированной намагниченности

$$m(x) = \text{cth} x - 1/x, \quad x = HM_0 V / k_B T. \quad (98)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии (91), которую здесь удобнее записать в форме  $p_E = D_0 T / T_C$  ( $T_C$  – температура Кюри), может приводить к реализации для одной и той же системы как высокотемпературного ланжевеновского поведения, так и описанной специфичной термодинамики в области низких температур (рис. 11г).

## 2.2. Квантовая статистика наночастиц в магнитном поле

Изложенный макроскопический подход к описанию стохастической динамики наночастиц во внешнем поле весьма универсален и при этом достаточно компактен, что позволяет использовать его для анализа данных реального эксперимента. Однако наибольшая трудность его практического применения связана с необходимостью расчёта криволинейных интегралов (94, 95) вдоль траекторий прецессии  $C_E$  как с целью определения средних значений физических наблюдаемых для разных состояний частицы, так и для корректного учёта плотности распределения по энергии самих стохастических состояний. В то же время, как видно из формулы (97) и на рис. 11г, влияние релаксации на равновесные характеристики ансамбля частиц заметно лишь при скоростях диффузии  $D_0$ , сравнимых с характерной частотой прецессии  $\Omega_0$  электронного спина в поле собственной анизотропии частицы (58), составляющей обычно несколько ГГц. Если интенсивность броуновского блуждания существенно ниже скорости прецессии, расчёт намагниченности образца можно провести, не привлекая динамического описания, а ограничиваясь лишь стационарными характеристиками исследуемой системы. В этой ситуации наиболее естественным представляется квантовое рассмотрение задачи [50], по аналогии с моделью МУР [34] для случая отсутствия поля.

Перейдём от энергии частицы (1) к её гамильтониану

$$\hat{H} = -K \left( \hat{S}_z^2 / S^2 + 2h \cos \Theta \hat{S}_z / S + 2h \sin \Theta \hat{S}_x / S \right), \quad (99)$$

где  $S^2 \equiv S(S+1)$ ,  $S \equiv \sqrt{S(S+1)}$ ,  $\hat{S}_{z,x}$  – операторы проекции спина на орты системы координат. Стационарные состояния (прецессионные орбиты в макроскопическом представлении) являются собственными функциями гамильтониана (99):

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (100)$$

с собственными значениями энергии  $E_n$  (рис. 12а) и могут быть представлены в виде разложения по базисным функциям проекции момента

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_{nm} |m\rangle. \quad (101)$$

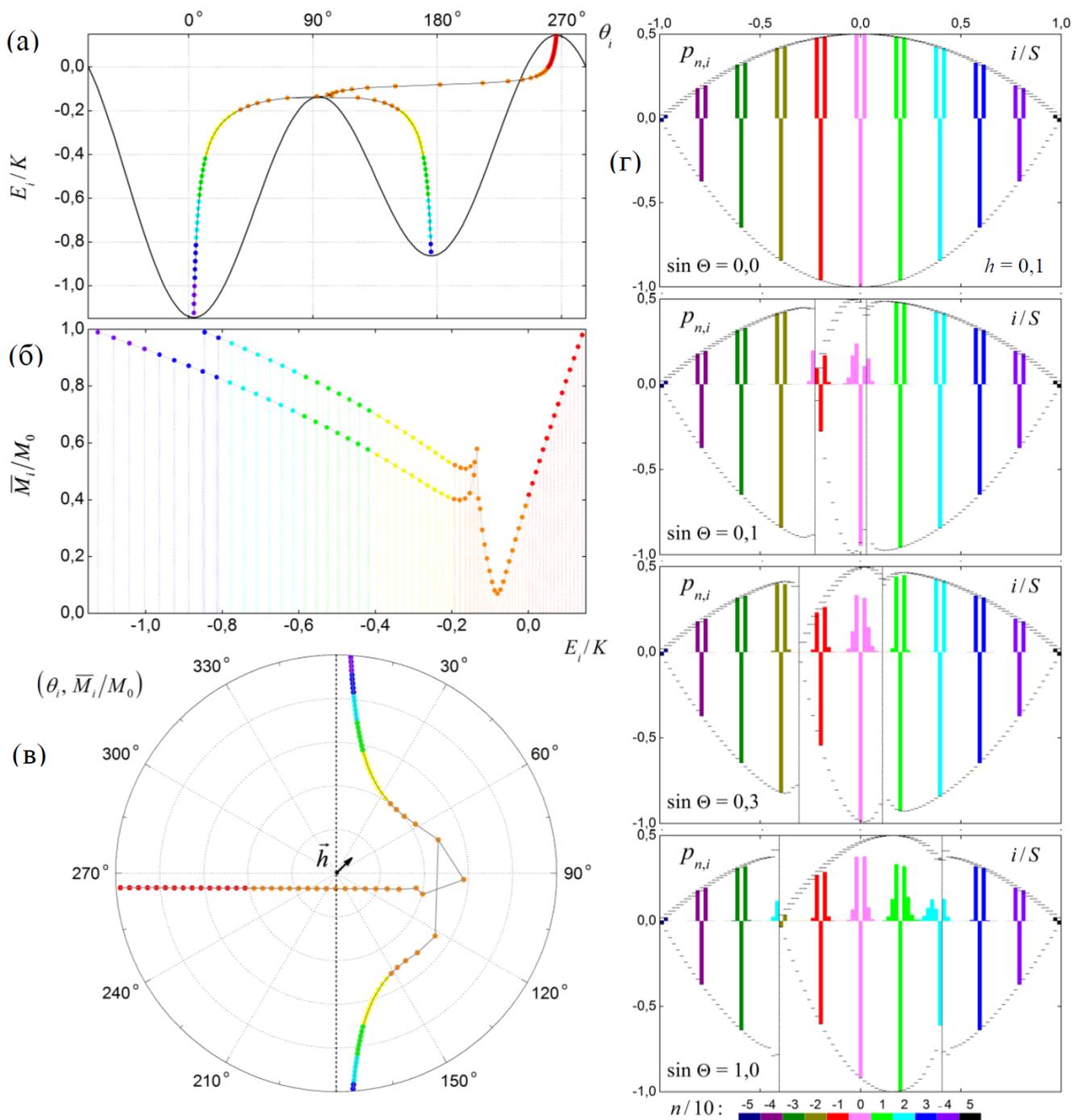


Рис. 12. (а) Макроскопический энергетический профиль ферромагнитной частицы в магнитном поле с относительной напряжённостью  $h = 0,1$  и направлением  $\Theta = 45^\circ$  совместно с набором квантово-механических энергетических уровней частицы при  $S = 50$ . (б) Величины средних моментов стационарных состояний частицы в зависимости от их энергии. (в) Положения средних моментов частицы в плоскости лёгкой оси и внешнего поля. (г) Вероятности квантово-механических переходов между различными состояниями частицы (верхние колонки) и суммарная вероятность покинуть текущее состояние (нижние колонки) для различных направлений поля ( $h = 0,1$ ) вместе с их квазиклассическими аналогами (горизонтальные штрихи). Вертикальные линии указывают границы квазиклассических ветвей релаксации.

Тогда вместо среднего значения намагниченности  $\bar{\mathbf{M}}(E)$  для каждой из прецессионных орбит в континуальной модели стационарные состояния (101) можно характеризовать средними значениями спина (рис. 12б, в)

$$\bar{\mathbf{S}}_n = \langle \psi_n^* | \hat{S}_z \mathbf{e}_z + \hat{S}_x \mathbf{e}_x | \psi_n \rangle, \quad \bar{\mathbf{S}}_n \mathbf{e}_y = 0, \quad (102)$$

где  $\mathbf{e}_{x,y,z}$  – орты координатных осей. При этом равновесное состояние группы частиц с заданным  $\Theta$  в таком представлении описывается дискретным распределением

$$W_n(\Theta) = e^{-E_n V / k_B T} / \sum e^{-E_i V / k_B T}. \quad (103)$$

Простота предложенного подхода обусловлена трёхдиагональным и симметричным видом гамильтониана (99) в базисе (101) [78], который позволяет использовать эффективные методы решения задачи (100) на СЗ и СВ. Характерную иллюстрацию такого расчёта представляют рис. 12а–в, на которых отчетливо проявляются три области финитного движения, отвечающие устойчивой прецессии вектора  $\mathbf{M}$  вокруг одного из двух минимумов и максимума энергии (1) в классическом представлении (см. рис. 11а).

Случайная переориентация магнитного момента частицы под действием окружения, слабо влияющая на равновесные кривые намагничивания, может оказаться критической при динамических методах исследования, например, в мёссбауэровской спектроскопии (§1.5) или при описании петель гистерезиса (§1.1), когда характерные скорости измерения на многие порядки меньше электронной частоты  $\Omega_0$ . В этом случае можно сохранить представление (101) для стационарных состояний частицы и рассмотреть вероятности переходов между ними под действием хаотических полей окружения  $\mathbf{h}(t)$  (13) по аналогии с выражениями (63) модели МУР [34]. Однако в новой ситуации собственные векторы (101) представляют собой смесь всех возможных значений проекций момента на ось квантования, так что переходы могут происходить между любой парой состояний  $(n, i)$  и для вычисления их вероятностей необходимо учитывать слагающие случайного поля  $\mathbf{h}(t)$  вдоль всех направлений  $\mathbf{e}_{x,y,z}$  (рис. 12г):

$$p_{n,i} = D \left| \langle \psi_i^* | \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z | \psi_n \rangle \right|^2 = D \sum_{\eta=x,y,z} \left| \langle i | \hat{S}_\eta | n \rangle \right|^2, \quad i \neq n, \quad (104)$$

где константа  $D$ , пропорциональная среднему квадрату случайного поля  $\mathbf{h}(t)$ , аналогична коэффициенту диффузии (63) модели МУР с точностью до нормировочного множителя 2.

Хотя последнее выражение формально допускает переходы между любыми состояниями, фактически заметные вероятности перескоков существуют лишь для нескольких ближайших соседей, так что встаёт вопрос разумного упорядочения набора стационарных состояний (101) с целью упрощения матрицы переходов (104) и сокращения объёма вычислений (83) при описании динамического поведения системы. Такое упорядочение можно провести на основе предложенного в работе [50] квазиклассического приближения для релаксации, согласно которому в полях  $h < h_c(\Theta)$  меньших критического (4) выделяются три упорядоченные по энергии ветви, границей которых служит локальный максимум (четвёртый экстремум) макроскопического энергетического профиля (2) между двумя его потенциальными ямами (рис. 12а). (В полях  $h > h_c(\Theta)$  одна из ям исчезает и состояния естественным образом упорядочиваются по энергии.) В этом приближении внутри ветвей переходы возможны лишь между ближайшими соседями, а в точке ветвления – между надбарьерным и двумя подбарьерными состояниями разных потенциальных ям. Если в полном наборе состояний располагать ветви последовательно, то итоговая релаксационная матрица окажется почти трёхдиагональной с единственным «выпадающим» элементом, описывающим третий возможный переход в точке ветвления. Именно таким способом производилось упорядочение на рис. 12г, где, читая справа налево, мы движемся от глобального минимума энергии, проходим точку ветвления и поднимаемся к глобальному максимуму, а затем, с разрывом возвращаясь к точке ветвления, опускаемся до второго локального минимума. Как видно, при таком порядке следования переходы располагаются наиболее компактно, локализуясь около текущего состояния, всего лишь с несколькими разорванными группам вблизи классической точки ветвления.

Представляет интерес прямое сравнение картин релаксации, даваемых квантовомеханической и квазиклассической моделями. Пусть низшее надбарьерное состояние имеет номер  $k$ , а высший подбарьерный уровень второй потенциальной ямы – номер  $l$ . Тогда предложенные в работе [50] собственные вероятности переходов, аналогичные выражениям (63) модели МУР, принимают вид

$$\begin{aligned} p_{n,n-1} &= p_{n-1,n} = D[S(S+1) - \bar{S}_n \cdot \bar{S}_{n-1}], \quad n \neq l, \\ p_{l,k} &= p_{k,l} = D[S(S+1) - \bar{S}_l \cdot \bar{S}_k], \\ p_{l,l-1} &= p_{l-1,l} = 0. \end{aligned} \quad (105)$$

Эти квазиклассические вероятности представлены на рис. 12г горизонтальными штрихами. Видно, что они с хорошей точностью воспроизводят квантовомеханические аналоги, за исключением сильно размытых переходов третьей ветви, относящейся к максимуму энергии. Совпадение двух подходов становится почти тождественным, если интересоваться суммарной вероятностью покинуть текущее состояние, перейдя на любой другой уровень (рис. 12г):

$$p_{n,n} = \sum_{i \neq n} p_{n,i}. \quad (106)$$

Принимая во внимание, что с точки зрения мёссбауэровской спектроскопии основную роль играет именно скорость распада текущего электронного состояния, можно утверждать, что при анализе гамма-резонансных экспериментов квазиклассическое приближение для релаксации (105) представляет прекрасную альтернативу полному, но значительно более сложному квантово-механическому описанию (104).

### 2.3. Равновесные кривые намагничивания

Изложенная схема расчёта стационарных состояний однодоменных частиц наиболее просто переносится на описание равновесных кривых намагничивания. Рассмотренная в предыдущем разделе слабая релаксация не влияет на величину результирующего магнитного момента системы, при условии, что скорость развёртки внешнего поля достаточно мала, чтобы в каждый момент времени

успевало устанавливаться термодинамическое равновесие (103). Тогда нормированная на намагниченность насыщения  $M_0$  составляющая магнитного момента вдоль направления  $\Theta$  приложенного поля будет даваться взвешенной суммой средних моментов (102) с бoльцмановскими заселённостями (103):

$$m(\kappa, h, \Theta) = \sum_n W_n(\kappa, h, \Theta) \cdot \bar{S}_n(h, \Theta) / \sqrt{S(S+1)} \cdot \cos(\theta_n - \Theta) \Leftrightarrow$$

$$m(\kappa, x, \Theta) = \sum_n W_n(\kappa, x, \Theta) \cdot \bar{S}_n(x/\kappa, \Theta) / \sqrt{S(S+1)} \cdot \cos(\theta_n - \Theta), \quad (107)$$

$$\kappa = KV/k_B T, \quad h = HM_0/2K, \quad x = HM_0V/k_B T = 2\kappa h,$$

где  $\bar{S}_n$  – абсолютная величина, а  $\theta_n$  – угол отклонения от лёгкой оси среднего спина в состоянии  $n$  (рис. 12в), а сама относительная намагниченность  $m$  выражается через безразмерную величину барьера анизотропии  $\kappa$  (ср. (61)) и нормированную на коэрцитивную силу ( $h$ , (3)) либо энергию флуктуаций ( $x$ , ср. (98)) напряжённость внешнего поля. Характерные примеры расчёта равновесных кривых намагничивания в квантовой модели магнитной статистики (99)–(103) представлены на рис. 13а. В отсутствие анизотропии ( $\kappa=0$ ) в классическом пределе ( $S \rightarrow \infty$ ) мы переходим к функции Ланжевена (98). При возрастании анизотропии парциальные кривые (107) заметно трансформируются, отражая увеличение намагниченности для частиц с ориентацией лёгких осей вдоль приложенного поля ( $\Theta \sim 0^\circ$ ) и уменьшение результирующего момента при поперечном расположении частиц ( $\Theta \sim 90^\circ$ ).

Для нетекстурированных образцов требуется усреднить парциальные кривые (107) по хаотической ориентации лёгких осей:

$$m(\kappa, x) = \int_0^{\pi/2} m(\kappa, x, \Theta) \sin \Theta d\Theta. \quad (108)$$

Результаты такого расчёта для случаев большого и малого спина представляет рис. 13б. При малом спине проявляется эффект квантового «выполаживания» кривых намагничивания, связанный с уменьшением максимальной проекции момента на ось квантования:  $S/\sqrt{S(S+1)} < 1$ . При большом спине возникает другая нетривиальная особенность, а именно универсальное поведение начальных

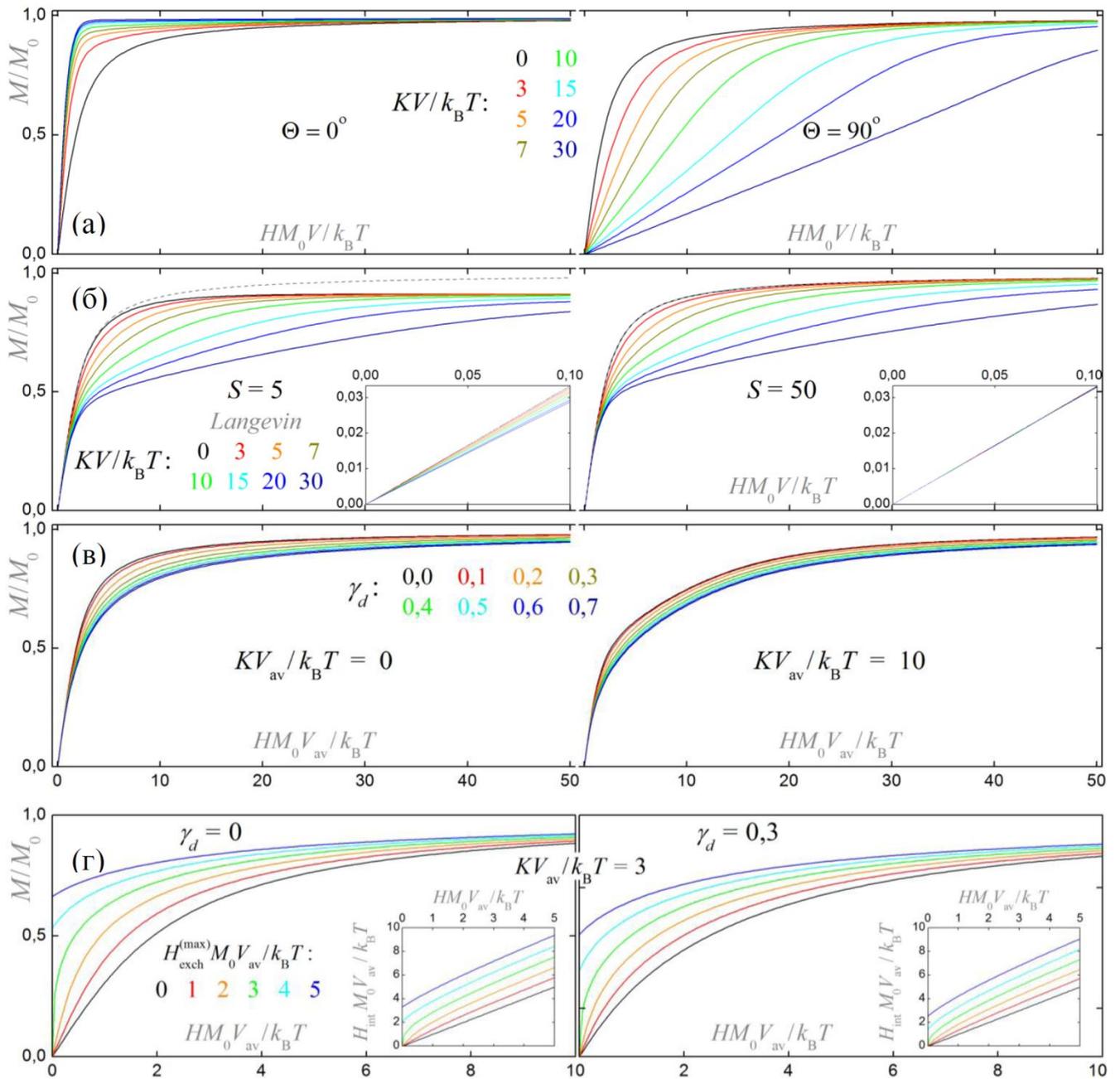


Рис. 13. Равновесные кривые намагничивания ансамбля ферромагнитных частиц (а) с фиксированным направлением лёгких осей относительно приложенного поля в зависимости от величины их собственной магнитной анизотропии в классическом пределе; при хаотической ориентации лёгких осей (б) для случаев малого и большого спина, штриховая линия соответствует классической функции Ланжевена, вставки воспроизводят начальные участки кривых; в предельном случае большого спина (в) для разных средних значений магнитной анизотропии в зависимости от относительной ширины распределения частиц по диаметрам; (г) при заданной средней величине анизотропии для разных значений разброса линейных размеров частиц в зависимости от силы взаимодействия между частицами ансамбля, вставки показывают соответствующее возрастание внутреннего поля в системе.

участков равновесных кривых намагничивания, не зависящее от величины собственной магнитной анизотропии частиц:

$$m(\kappa, x) \approx x/3, \quad x \ll 1, \quad (109)$$

эквивалентное асимптотике классической функции Ланжевена (98) в слабых полях. Поскольку параметр  $x$  представляет собой комбинацию экспериментально измеряемых величин  $H$ ,  $M_0$ ,  $T$  и априори неизвестного объёма частиц  $V$ , начальный участок (109) равновесной кривой намагничивания даёт простой способ определения размеров ферромагнитных наночастиц.

Естественно, что для реальных образцов следует также учитывать распределение частиц по размерам. Здесь стоит обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, СВ гамильтониана (99) не зависят от объёма частиц, полностью определяясь отношением  $h$  напряжённости приложенного поля к плотности энергии собственной магнитной анизотропии частиц, поэтому при интегрировании по распределению размеров нет необходимости в пересчёте средних значений момента (102) и в выражении (107) требуется усреднить лишь равновесные заселённости (103). Во-вторых, в силу линейной зависимости слабой намагниченности (109) от объёма частиц  $V$ , универсальный характер её поведения сохранится, если в нормировке внешнего поля  $\bar{x}$  использовать средний объём частиц  $\bar{V}$ . Именно так нормировались модельные параметры на рис. 13в, дающем примеры кривых намагничивания дисперсных порошков

$$\bar{m}(\bar{\kappa}, \bar{x}) = \int m(\bar{\kappa}, \bar{x}, r^3) r^3 P_d(r) dr / \int r^3 P_d(r) dr, \quad (110)$$

где функция распределения по диаметрам  $P_d(r)$  задана соотношением (71), а средние величины барьера анизотропии  $\bar{\kappa}$  и напряжённости поля  $\bar{x}$  определены в соответствии со средним объёмом  $\bar{V}$  (73). Видно, что при разумной нормировке параметров модели форма равновесных кривых намагничивания слабо зависит от разброса размеров частиц, который влияет в основном на скорость выхода намагниченности образца на насыщение.

Наконец, можно учесть взаимодействие между частицами образца в рамках представления о молекулярном поле [79], согласно которому помимо поля  $H$  от

внешнего источника, на каждую частицу действует также суммарное поле  $H_{\text{ex}}$  других частиц ансамбля, порождаемое их результирующей намагниченностью  $\bar{M}$ :

$$H_{\text{in}} = H + H_{\text{ex}}(\bar{M}) = H + H_{\text{ex}}^{(0)} \bar{M}(H_{\text{in}})/M_0, \quad (111)$$

где  $H_{\text{ex}}^{(0)}$  – обменное поле в образце при его насыщении:  $\bar{M} = M_0$ . В безразмерных величинах эта неявная зависимость принимает вид:

$$x_{\text{in}} = x + x_{\text{ex}}^{(0)} \bar{m}(x_{\text{in}}), \quad (112)$$

разрешать которую удобно методом последовательных приближений. В малых полях (109) решение выписывается в виде ряда:

$$x_{\text{in}} \approx x \cdot \sum_{k=0}^{\infty} (x_{\text{ex}}^{(0)}/3)^k = x/(1 - x_{\text{ex}}^{(0)}/3), \quad x \ll 1, \quad x_{\text{ex}}^{(0)} < 3, \quad (113)$$

представляющего собой сумму геометрической прогрессии, которая сходится лишь при условии, что нормированное значение максимального обменного поля не превышает 3. В противном случае ряд расходится, указывая на лавинообразное нарастание намагниченности образца в любом затравочном поле, ограниченное лишь её выходом на насыщение, – явление спонтанной намагниченности [79]. Характерные кривые намагничивания для обоих режимов, а также зависимости внутреннего поля в образце от напряжённости поля внешнего источника, показаны на рис. 13г. Отметим всё же, что наблюдать спонтанную намагниченность магнитных порошков в эксперименте автору не приходилось.

## 2.4. Расчёт мёссбауэровских спектров

### 2.4.1. Предел медленной диффузии

Предложенный подход к описанию термодинамики магнитных наночастиц во внешнем поле позволяет проводить расчёт и их гамма-резонансных спектров. Особенно просто это сделать в случае отсутствия релаксации, когда стационарные состояния (100) взаимно независимы и для каждого из них можно выбрать свою ось квантования ядерных спинов вдоль направления среднего момента (102). Тогда расчёт кривых резонансного поглощения [50] сводится к распределению сверхтонких полей (102) с больцмановскими весами (103) и усреднению

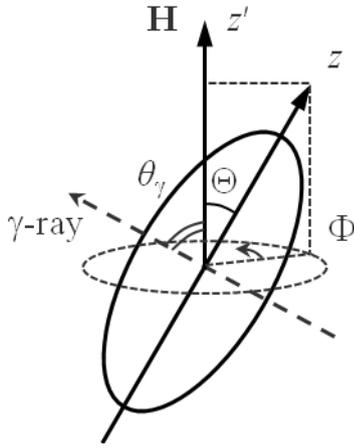


Рис. 14. К усреднению углового распределения интенсивности излучения однодоменной частицы в поле.

поляризационных множителей (47) по азимутальному углу поворота  $\Phi$  лёгких осей частиц  $z$  вокруг направления внешнего поля  $z'$  для каждого локального состояния частицы при заданном угле раствора  $\Theta$  конуса  $(z, z')$  (рис. 14), которое можно выполнить аналитически:

$$\sigma(\nu) = \int \sin \Theta d\Theta \sum_n L_n(\nu, \Theta) W_n(\Theta), \quad (114)$$

$$L_n(\nu, \Theta) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0^2}{4} \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2 \langle F_{\alpha}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle_n}{(\nu - \nu_{\alpha} \bar{S}_n(\Theta)/S)^2 + \Gamma_0^2/4}, \quad (115)$$

$$\begin{aligned} \langle F_{m_g m_g}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle_n &= 3/2 \cdot (1 - \langle \cos^2 \theta_{\gamma} \rangle_n) \\ \langle F_{m_g m_g \pm 1}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle_n &= 3/4 \cdot (1 + \langle \cos^2 \theta_{\gamma} \rangle_n) \end{aligned} \quad (116)$$

$$\langle \cos^2 \theta_{\gamma} \rangle_n = \cos^2 \theta_{\gamma} \cos^2 \tilde{\theta}_n + \sin^2 \theta_{\gamma} \sin^2 \tilde{\theta}_n / 2, \quad \tilde{\theta}_n = \theta_n(\Theta) - \Theta, \quad (117)$$

где  $\theta_{\gamma}$  – угол между направлением внешнего поля и пучком  $\gamma$ -квантов. Характерные мёссбауэровские спектры в пределе медленной диффузии, рассчитанные по формулам (114)–(117) для разных величин и направлений внешнего поля, представлены на рис. 15. В слабых полях  $h \ll 1$  поляризационные эффекты не играют заметной роли и трансформация кривых резонансного поглощения полностью определяется перестройкой схемы уровней (100) частиц в поле, в первую очередь, отсутствием состояний с нулевым значением среднего момента (рис. 12б, в), что приводит к глубоким провалам в центральной части спектров поглощения. В диапазоне критических полей  $h \sim 0,5 \div 1$  проявляется совместное действие распределения сверхтонких полей (115) и усреднения поляризаций (116) и форма спектров очень чувствительна как к величине, так и к направлению внешнего поля. В сильных полях  $h \gg 1$  собственная анизотропия частиц становится несущественной и форма гамма-резонансных кривых описывается «ланжевенским» распределением полей

$$W \propto \exp(xz), \quad x = HM_0 V / k_B T, \quad z = \cos \theta = \bar{H}_{\text{hf}} / H_{\text{hf}} \quad (118)$$

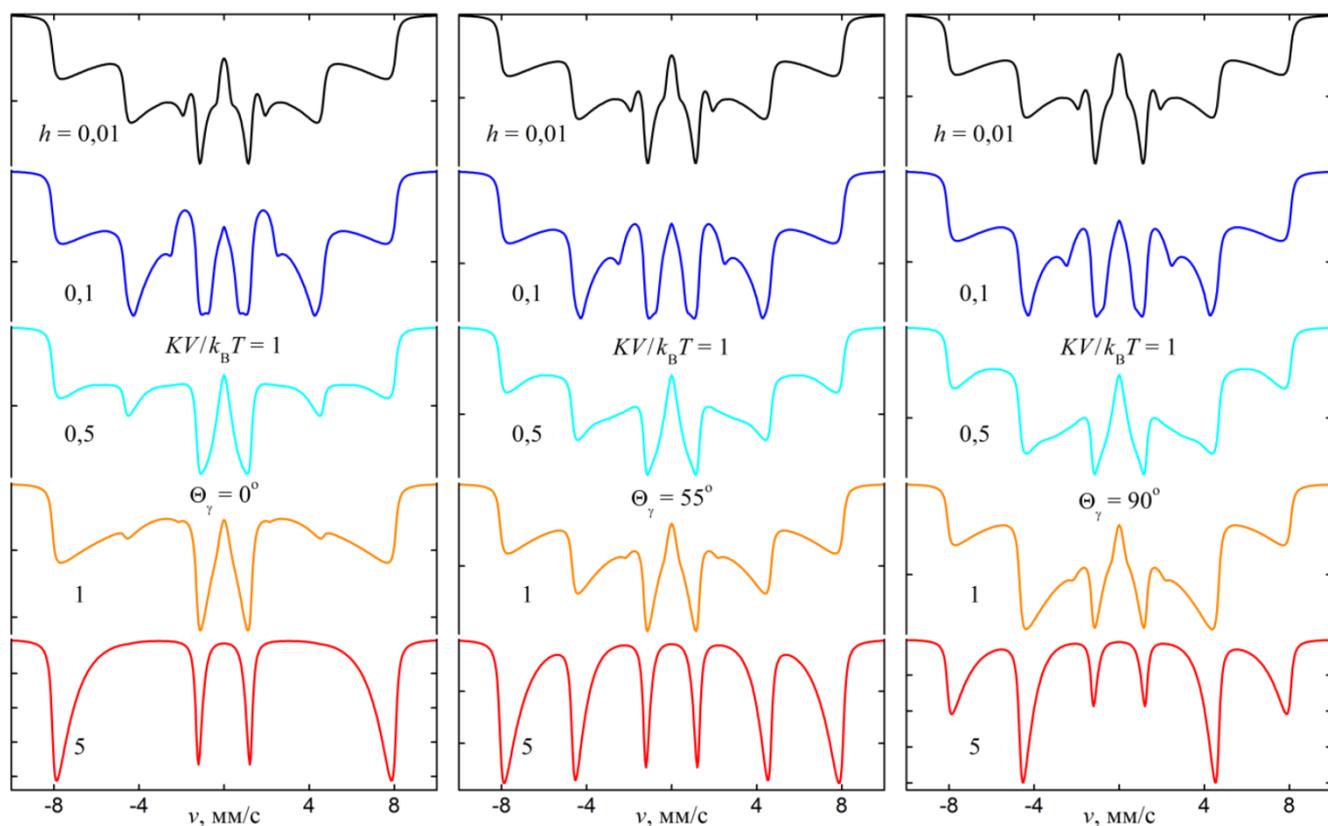


Рис. 15. Статические мёсбауэровские спектры ансамбля ферромагнитных частиц в поле разной напряжённости (сверху вниз) и направления относительно  $\gamma$ -луча (слева направо).

и угловыми зависимостями интенсивности излучения (47).

#### 2.4.2. Квазиклассическое приближение для релаксации

Стохастические переходы между стационарными состояниями наночастиц приводят к существенному усложнению схемы расчёта мёсбауэровских спектров в поле. Во-первых, релаксация связывает разные локальные состояния частицы, так что выбор независимой системы координат для описания сверхтонких взаимодействий в каждом отдельном состоянии становится невозможным и, подобно случаю комбинированного взаимодействия (§1.7), приходится рассматривать стохастическую проблему в объединённом пространстве  $2S+1$  электронных и  $(2I_g+1)(2I_e+1)$  ядерных переменных. Во-вторых, даже в наиболее простом квазиклассическом приближении (105) блочная матрица системы  $\hat{A}$  перестаёт быть трёхдиагональной по электронным переменным из-за ветвления релаксационного процесса (рис. 16) и при работе с ней требуется применение специальных алгоритмов. Наконец, в новой ситуации усреднение поляризаций по

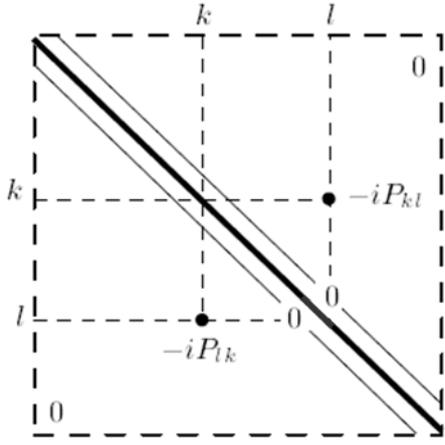


Рис. 16. Схематический вид релаксационной матрицы ядерных блоков с одной точкой ветвления.

азимутальному углу  $\Phi$  (рис. 14) необходимо проводить одновременно для всех квантово-механических состояний (100). Проблема расчёта релаксационных мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц во внешнем поле в квазиклассическом приближении решена в работе [50], где в рамках общего стохастического подхода Андерсона [68] получено следующее выражение для сечения поглощения неполяризованного  $\gamma$ -излучения группой частиц, отклонённых от направления поля на угол  $\Theta$ :

$$\sigma(\nu, \Theta) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4} \text{Im} \sum_{\eta=x',y,z'} \bar{\alpha}_\eta^2(\theta_\gamma) \langle J_\eta | \langle \mathbf{W} | \hat{\mathbf{A}}^{-1}(\nu, \Theta) | \mathbf{1} \rangle | J_\eta^+ \rangle, \quad (119)$$

$$\hat{\mathbf{A}}(\nu, \Theta) = \nu + i\Gamma_0/2 - \hat{\mathbf{L}}(\Theta) + i\hat{\mathbf{P}}. \quad (120)$$

Здесь блочные матрицы заселённостей  $\langle \mathbf{W} |$ , единиц  $|\mathbf{1}\rangle$  и релаксации  $\hat{\mathbf{P}}$  представляют собой расширения соответствующих матричных величин в пространство ядерных состояний  $(m_g, m_e)$  при помощи единичной матрицы  $\hat{\mathbf{I}}$  ранга  $(2I_g+1)(2I_e+1) = 8$  (для  $^{57}\text{Fe}$ ):

$$\langle \mathbf{W} | = \langle W | \otimes \hat{\mathbf{I}}, \quad |\mathbf{1}\rangle = |\mathbf{1}\rangle \otimes \hat{\mathbf{I}}, \quad \hat{\mathbf{P}} = \hat{P} \otimes \hat{\mathbf{I}}, \quad (121)$$

равновесные заселённости  $\langle W |$  определяются выражением (103), релаксационная матрица  $\hat{P}$  формируется по схеме (65) с собственными вероятностями переходов (105), а диагональный по электронным переменным  $n$  супероператор сверхтонкого взаимодействия  $\hat{\mathbf{L}}$  задаётся элементами

$$(\hat{\mathbf{L}}_n)_{m_g m_e m'_g m'_e} = \hat{H}_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - H_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e}, \quad (122)$$

которые в ядерном подпространстве выражаются через гамильтонианы сверхтонкого взаимодействия

$$\hat{H}_n^{(g,e)}(\Theta) = g_{g,e} \mu_N H_{\text{hf}} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)} \bar{\mathbf{S}}'_n(\Theta) / S, \quad (123)$$

где  $\hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$  – операторы ядерных спинов. Операторы  $\hat{\mathbf{L}}_n$  определяются величинами  $\bar{S}_n$  и угловыми положениями  $\tilde{\theta}_n$  средних электронных моментов (102) относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$ . Их матричное представление для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  можно найти в [80], а также в приложении 1. Поляризационные эффекты задаются направлением  $\theta_\gamma$  внешнего поля по отношению к пучку  $\gamma$ -квантов:

$$\bar{\alpha}_z^2(\theta_\gamma) = \sin^2 \theta_\gamma, \quad \bar{\alpha}_x^2(\theta_\gamma) = \bar{\alpha}_y^2(\theta_\gamma) = (1 + \cos^2 \theta_\gamma)/2, \quad (124)$$

и компонентами  $\hat{J}_n$  векторного оператора ядерного перехода, которые выражаются через стандартные  $3j$ -символы [81] и также вынесены в приложение 1. Процедура работы с почти трёхдиагональной матрицей блоков  $\hat{\mathbf{A}}$  при наличии точек ветвления путём её LU-факторизации с целью разрешения внутреннего супероператорного выражения в (119) описана в приложении 2. Кроме того, необходимо усреднить сечение поглощения (119) по полярной ориентации осей анизотропии (78), а также распределению размеров частиц (72).

Характерные мёссбауэровские спектры поглощения магнитных наночастиц во внешнем поле, рассчитанные в релаксационной модели магнитной динамики (119)–(124) в квазиклассическом приближении (105) в зависимости от напряжённости поперечного поля и интенсивности релаксационного процесса, представлены на рис. 17. Они демонстрируют широкое разнообразие нетривиальных форм. Их наиболее заметные особенности – быстрое размытие тонких эффектов статической сверхтонкой структуры (рис. 15), обусловленных специфичным распределением внутриатомных полей наночастиц в поле, и в первую очередь – «затирание» центральных провалов из-за интенсивного смещения электронных состояний с малыми значениями среднего спина (рис. 12в), а также присутствие спектров с сильно размытыми внешними и резкими внутренними фронтами, в противоположность кривым поглощения, даваемым многоуровневой моделью релаксации в отсутствии внешнего поля (рис. 7).

Наконец, коснёмся проблемы учёта электрического квадрупольного взаимодействия при описании мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц во внешнем поле. В принципе, общий супероператорный подход, используемый

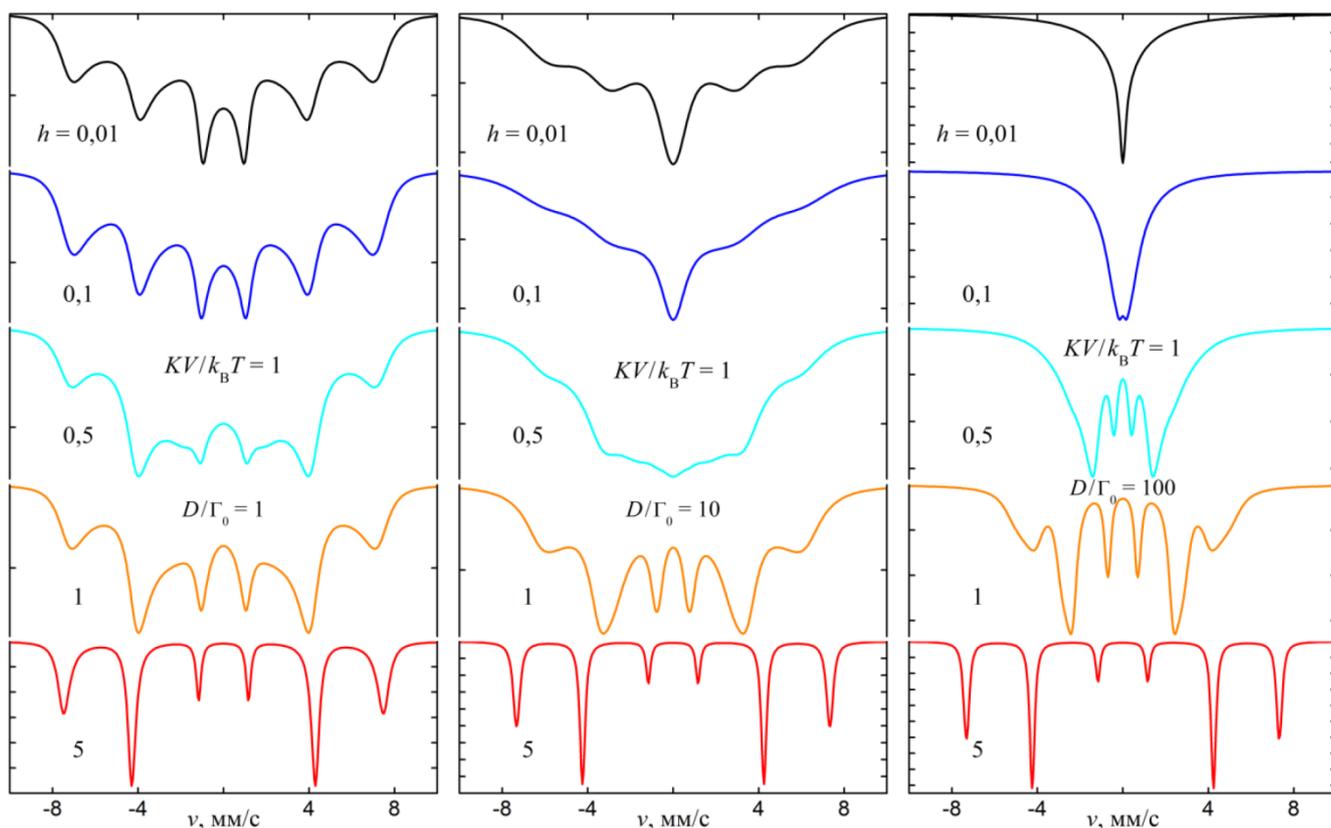


Рис. 17. Релаксационные мёсбауэровские спектры ансамбля ферромагнитных частиц в поле разной напряжённости (сверху вниз,  $\theta_\gamma = 90^\circ$ ) при разных значениях коэффициента диффузии (слева направо).

при выводе выражений для сечения резонансного поглощения как в случае аксиальной симметрии электронных состояний и смешанного сверхтонкого взаимодействия (74), так и при нарушении симметрии магнитной структуры частиц в результате наложения внешнего поля (119), позволяет рассчитать комбинированную релаксационную СТС спектров наночастиц в магнитном поле. Однако при этом, помимо существенного увеличения объёма вычислений, связанного с необходимостью численного интегрирования формы спектра по ориентации ( $\Theta_q, \Phi_q$ ) оси симметрии тензора ГЭП в системе координат лёгкая ось – внешнее поле (рис. 12в), необходимо получить явные выражения для усреднения поляризационных множителей по углу вращения  $\Phi$  самой системы координат по отношению к пучку  $\gamma$ -квантов (рис. 14) в присутствии неоднородного электрического поля, что составляет отдельную задачу, выходящую за рамки представленной работы. В то же время, по аналогии с трансформацией спектров в

модели МУР при введении квадрупольного взаимодействия (74), можно утверждать, что комбинированное взаимодействие (49) приведёт не только к «электрическому» расщеплению релаксационных спектров в поле при высокой температуре (верхние правые панели рис. 17), но и к асимметричному уширению линий при низких температурах (рис. 17 внизу), форма которых будет зависеть от взаимной ориентации внешнего поля и пучка  $\gamma$ -квантов (рис. 15).

## **2.5. Анализ температурно-полевых серий мёссбауэровских спектров коммерческих образцов феррожидкости**

Описанные многоуровневые модели магнитной динамики однодоменных частиц легли в основу оригинальных программных комплексов диагностики магнитных наноматериалов на базе одновременного анализа температурных и полевых серий их гамма-резонансных спектров. Для решения задачи (100) на СЗ симметричного трёхдиагонального гамильтониана (99) наночастиц в поле использовалась открытая библиотека математических алгоритмов AlgLib [82]. В то же время соответствующие СВ рассчитывались методом обратных итераций [83], который оказался намного экономичнее аналогичной процедуры профессионального пакета. Поиск оптимального для всего набора данных теоретического описания проводился путём минимизации общего функционала ошибок  $\chi^2$  при помощи записи экспериментальных данных, модельных кривых и производных от них по искомым параметрам в структуру объединённых массивов с дублирующей системой адресации, позволившей как обращаться к конкретному спектру серии при вычислении текущих значений производных, так и работать одновременно с полным набором кривых при формировании матрицы линеаризованной СЛАУ и столбца её правых частей на каждом шаге итерационного спуска к минимуму.

В качестве иллюстрации возможностей предложенной методики мы приведём исследование магнитной релаксации в коммерческих наночастицах «ARA-250» (Chemicell GmbH, Germany) [84], предназначенных для применения в биологии и медицине и использованных нами ранее для изучения процессов

деградации и трансформации магнитных терапевтических агентов в организме лабораторных мышей [85–87]. Здесь же мы перенесём фокус на свойства самих магнитных частиц.

Образцы для мёссбауэровских исследований приготавливались путём высушивания исходной феррожидкости, представляющей собой водную суспензию полимерных глобул с внедрёнными в них наночастицами магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полимерное покрытие препятствует агрегации частичек как в исходной феррожидкости, так и в лиофилизированных образцах. Мёссбауэровские спектры поглощения ядер  $^{57}\text{Fe}$ , снятые на стандартном спектрометре в режиме постоянного ускорения в диапазоне температур от кипения азота до комнатной, приведены на рис. 18 (см. также рис. 5).

Температурная эволюция экспериментальных данных качественно повторяет кривые рис. 7, рассчитанные в МУР модели магнитной динамики однодоменных частиц (62)–(69), которая и была применена нами для описания эксперимента (рис. 18, слева). В таблице 2 представлены характеристики наночастиц, найденные в результате совместного анализа серии спектров: общая для всего температурного диапазона величина энергетического барьера собственной магнитной анизотропии  $KV_0$ , отвечающая центральному значению гауссова распределения числа частиц по диаметрам с относительной шириной  $\gamma_d$ , температурная зависимость скорости диффузии магнитных моментов частиц  $D$ , а также мёссбауэровские параметры – сверхтонкие поля на резонансных ядрах  $H_{\text{hf}}$  и сдвиги центров тяжести спектров  $\delta$ .

Прежде всего, отметим удовлетворительное качество теоретического описания ( $\chi^2 \sim 2$ ) во всём температурном диапазоне за исключением его верхней границы. Найденная величина энергии анизотропии  $KV_0 > 300$  К соответствует «сильномагнитному» состоянию частиц вплоть до комнатной температуры. Значение разброса размеров частиц  $\gamma_d \sim 0,3$  также вполне реалистично. Зависимость константы диффузии  $D(T)$  близка к линейной, что согласуется с её определением в модели Брауна (91). Уменьшение сверхтонкого поля на

Зависимость константы диффузии  $D(T)$  близка к линейной, что согласуется с её

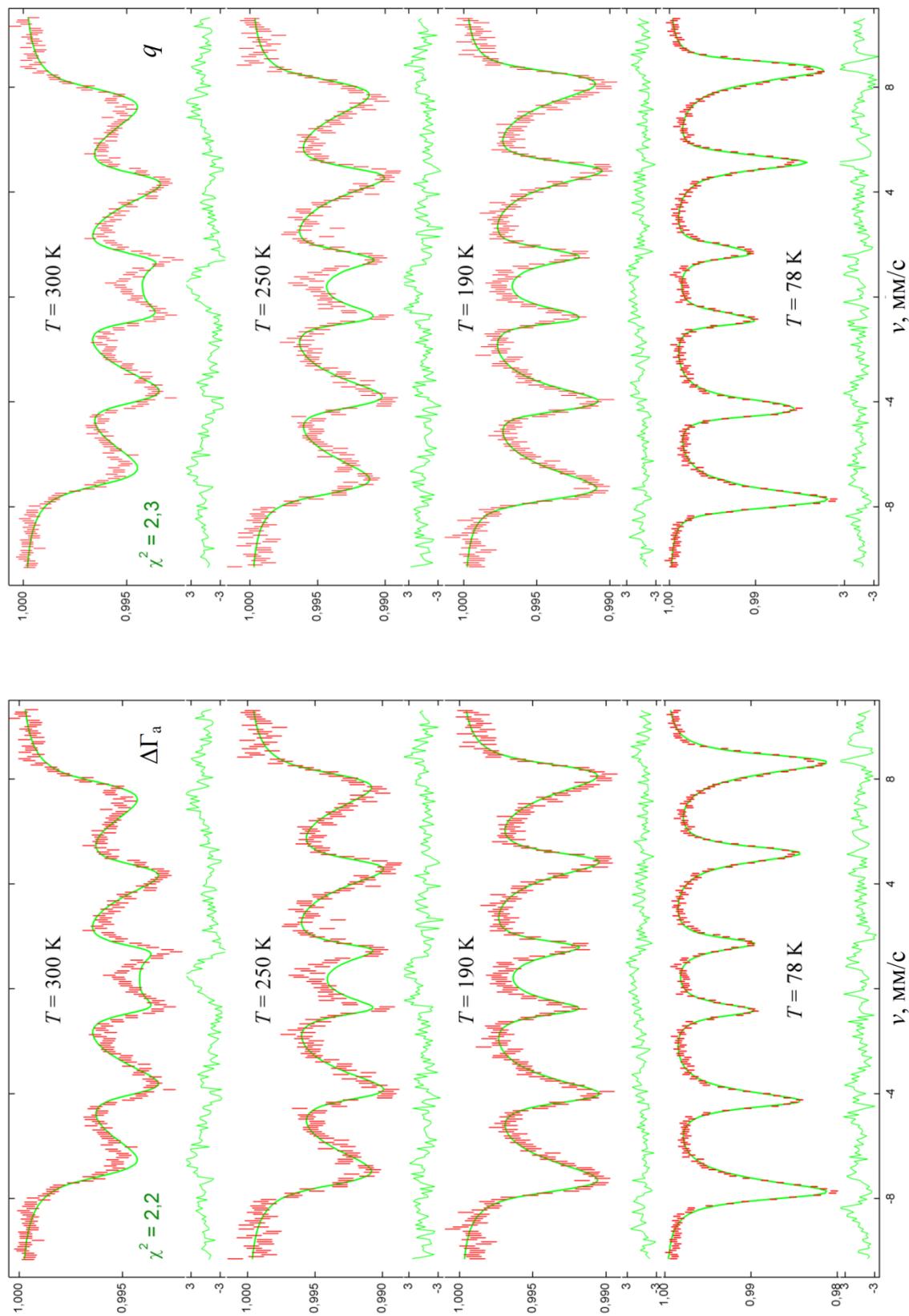


Рис. 18. Мёсбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце наночастиц «ARA-250» при разных температурах и теоретические кривые (сплошные линии), рассчитанные в многоуровневой модели магнитной динамики однодоменных частиц в отсутствие (слева) и при наличии (справа) электрического квадрупольного взаимодействия.

Таблица 2. Параметры наночастиц «ARA-250» при разных температурах  $T$ , восстановленные по их мёссбауэровским спектрам в рамках МУР моделей ферро- и ферримагнитных частиц с учётом комбинированной СТС и без неё: энергия анизотропии  $KV_0$  для центра гауссова распределения частиц по диаметрам с относительной шириной  $\gamma_d$ , константа диффузии  $D$ , уширение линии в поглотителе  $\Delta\Gamma_a$  либо квадрупольный сдвиг  $q$ , сверхтонкое поле на ядре  $H_{hf}$  и общий сдвиг спектра  $\delta$ . Индексы А и В относятся к тетраэдрической и октаэдрической позициям атомов Fe, соответственно.

$T, K$	300	250	190	78
Универсальная модель однодоменных частиц				
$KV_0, K$	360 (20)			
$\gamma_d$	0.31 (2)			
$\Delta\Gamma_a, \text{мм/с}$	0.23 (1)			
$D, \text{МГц}$	11.5 (5)	7.2 (6)	5.7 (8)	2.5 (6)
$H_{hf}, \text{кЭ}$	496 (2)	512 (2)	523 (2)	528 (1)
$\delta, \text{мм/с}$	0.349 (8)	0.359 (8)	0.411 (7)	0.444 (2)
--/-- с учётом комбинированного взаимодействия				
$KV_0, K$	370 (10)			
$\gamma_d$	0.28 (1)			
$q, \text{мм/с}$	- 0.34 (1)			
$D, \text{МГц}$	12.7 (5)	8.9 (6)	7.7 (8)	13 (2)
$H_{hf}, \text{кЭ}$	501 (2)	517 (2)	527 (1)	530 (1)
$\delta, \text{мм/с}$	0.352 (8)	0.366 (8)	0.414 (7)	0.448 (2)
«Интуитивная» модель ферримагнитных частиц				
$KV_0, K$	370 (20)			
$\gamma_d$	0.30 (1)			
$D, \text{МГц}$	9.4 (4)	9.3 (6)	8.2 (9)	8 (2)
$H_{hfA}, \text{кЭ}$	434 (2)	488 (3)	527 (2)	526 (1)
$H_{hfB}, \text{кЭ}$	514 (2)	525 (2)	523 (2)	530 (1)
$\delta_A, \text{мм/с}$	0.44 (2)	0.39 (2)	0.22 (2)	0.241 (5)
$\delta_B, \text{мм/с}$	0.34 (1)	0.35 (1)	0.50 (1)	0.536 (2)
--/-- с учётом комбинированного взаимодействия				
$KV_0, K$	320 (20)			
$\gamma_d$	0.37 (2)			
$q_A, \text{мм/с}$	- 0.44 (2)			
$q_B, \text{мм/с}$	- 0.28 (1)			
$D, \text{МГц}$	11.5 (6)	9.2 (8)	8 (1)	4 (1)
$H_{hfA}, \text{кЭ}$	419 (2)	466 (3)	517 (3)	514 (1)
$H_{hfB}, \text{кЭ}$	503 (2)	517 (2)	516 (2)	529 (1)
$\delta_A, \text{мм/с}$	0.42 (2)	0.44 (2)	0.26 (3)	0.349(10)
$\delta_B, \text{мм/с}$	0.34 (1)	0.35 (1)	0.48 (1)	0.485 (4)

определением в модели Брауна (91). Уменьшение сверхтонкого поля на ядрах атомов с повышением температуры отражает спад намагниченности насыщения (48) частиц из-за теплового разупорядочения магнитных моментов составляющих их атомов. При замораживании образца до температуры жидкого азота центр тяжести спектра  $\delta$  смещается на величину естественной ширины линии  $\Gamma_0 = 0,097$  мм/с, что находится в согласии с температурным сдвигом (38).

Однако серьёзная трудность такого подхода состоит в необходимости введения уширения резонансных линий в поглотителе  $\Delta\Gamma_a$  (помимо независимо установленного уширения в источнике  $\Delta\Gamma_s \sim 0,1$  мм/с), превышающего естественную ширину линии поглощения  $2\Gamma_0$  (35). Как указывалось в §§1.5 и 1.7, одним из источников дополнительной ширины мёссбауэровской линии может быть электрическое квадрупольное взаимодействие (рис. 4г и 8), появление которого в наночастицах магнетита может быть вызвано вкладом поверхностных атомов, находящихся в условиях нарушенной кристаллической симметрии. Для проверки этого предположения мы провели описание тех же экспериментальных данных в МУР модели (74–77), учитывающей комбинированное сверхтонкое взаимодействие (49). Результаты такого анализа представлены на правых панелях рис. 18. Соответствующие параметры  $KV_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $D$ ,  $H_{hf}$  и  $\delta$  вместе с общей для всех температур константой квадрупольного взаимодействия  $q$  (43) приведены в таблице 2.

Совпадение результатов анализа в моделях разной полноты (рис. 18) при беглом просмотре вызывает даже некоторое замешательство. Более пристальное рассмотрение всё же обнаруживает заметную разницу в описании «хвостов» спектров при больших скоростях развёртки  $\nu$ , свидетельствующую в пользу физического подхода, хотя появляющаяся с введением квадрупольной асимметрии теоретического секстета не везде адекватна эксперименту. Среди искомых параметров наиболее чувствительной к изменению модели оказывается температурная зависимость коэффициента диффузии  $D(T)$ , «превращающаяся» из прямой пропорциональности в константу, что, впрочем, вполне допускается неопределённостью микроскопического задания релаксационного параметра (см.

обсуждение в §1.4). При этом величина коэффициента диффузии при комнатной температуре  $D(300\text{ K})$  остаётся практически неизменной, как и значения макроскопических характеристик – энергии анизотропии  $KV_0$  и разброса размеров частиц  $\gamma_d$ , совпадающие в обоих подходах в пределах экспериментальных погрешностей.

В то же время напрашивается и другое, не менее естественное объяснение уширенной и асимметричной формы наблюдаемых гамма-резонансных линий, а именно различие сверхтонких параметров  $H_{\text{hf}}$ ,  $\delta$  и, возможно,  $q$  для тетраэдрических А ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и октаэдрических В ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) позиций атомов железа в решётке ферримагнитного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полноценной теории магнитной динамики ферримагнитных наночастиц на сегодняшний день не существует, однако, если плотность энергии А обменной связи двух подрешёток намного превосходит их суммарную магнитную анизотропию  $K = K_A + K_B$ , то для не слишком высоких температур (5) основным типом движения двух магнитных моментов подрешёток должна быть их согласованная прецессия вокруг лёгкой оси частицы с антипараллельной взаимной ориентацией, аналогичная прецессии момента ферромагнитной частицы (рис. ба), а в их мёссбауэровских спектрах будут наблюдаться две «ферромагнитные» компоненты, отвечающие единому барьеру анизотропии  $KV$  и константе диффузии  $D$ , но разным сверхтонким параметрам  $H_{\text{hf}}$ ,  $\delta$  и  $q$ , с относительными интенсивностями, пропорциональными содержанию резонансных атомов в каждой из подрешёток ( $\sigma_A : \sigma_B = 1 : 2$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [88]. Описание экспериментальных данных в таком представлении в предположении чисто магнитного и смешанного сверхтонкого взаимодействия показано на рис. 19. Соответствующие магнитные параметры  $KV_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $D$ , общие для двух подрешёток, а также характеристики  $H_{\text{hf}}$ ,  $\delta$ ,  $q$  сверхтонкого взаимодействия, индивидуальные для каждой из них, приведены в таблице 2.

Результаты анализа в «интуитивной» модели ферримагнетизма производят двойственное впечатление. С одной стороны, качество описания низкотемпературных кривых ( $T < 200\text{ K}$ ) близко к идеалу, особенно в предположении  $q \neq 0$ , что подтверждает правоту идеи разложения спектра на две

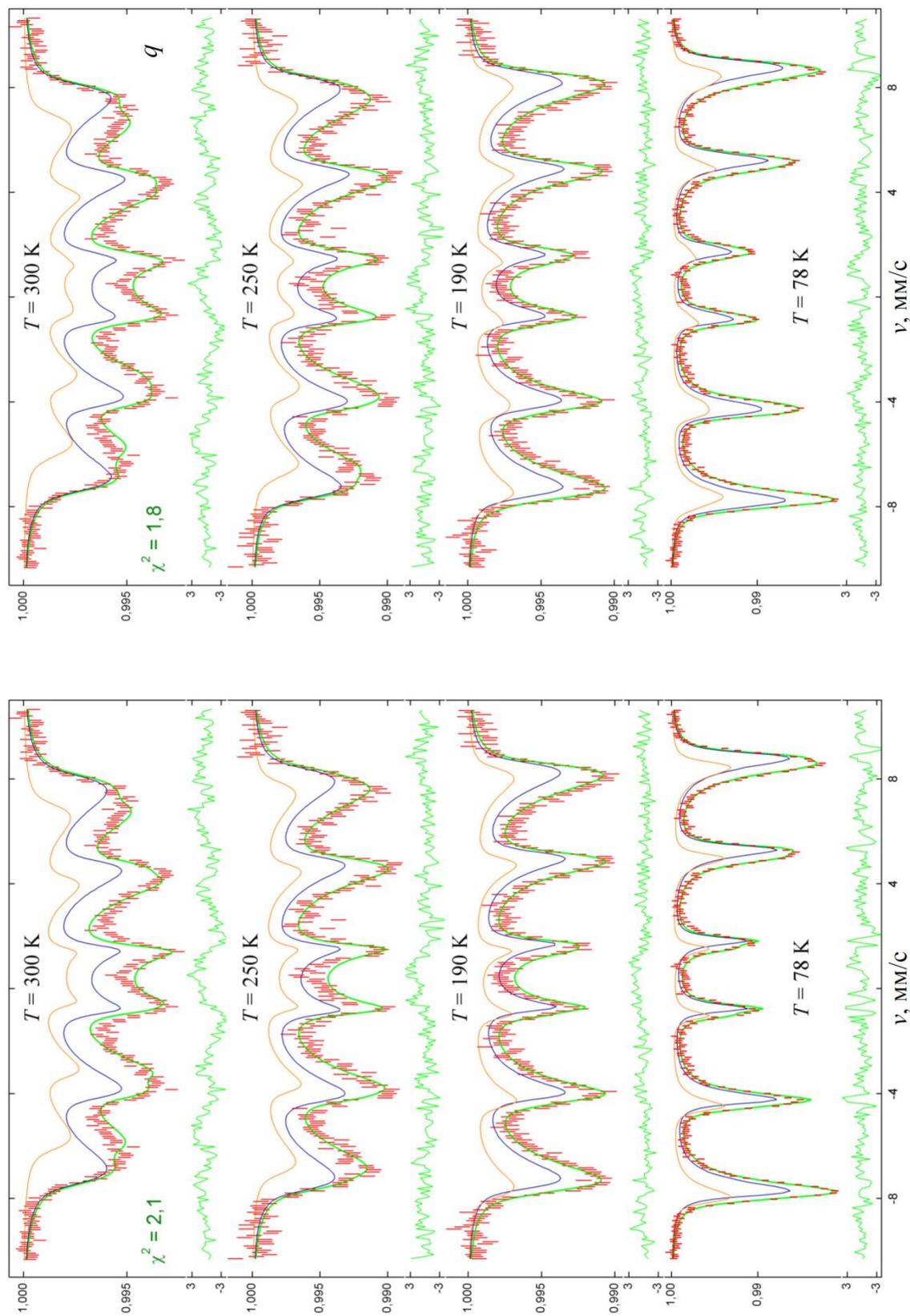


Рис. 19. Экспериментальные (вертикальные штрихи) и теоретические (зелёные линии) спектры наночастиц «ARA-250» в многоуровневой модели магнитной динамики ферромагнитных частиц в отсутствие (слева) и при наличии (справа) квадрупольного взаимодействия. Оранжевые и фиолетовые линии указывают вклады магнитных подрешёток А и В позиций атомов Fe, соответственно.

магнитные компоненты (которая применительно к малым частицам не очевидна, см. [89] и ссылки в ней). В то же время, соответствие между экспериментом и теорией для высокотемпературных измерений ( $T > 200$  К) выглядит весьма «натянутым» как с математической, так и с физической точки зрения. Полученные значения мёссбауэровских параметров также разбиваются на две группы, с близкими значениями сверхтонких полей  $H_{hf A,B}$  и сильно разнесёнными центрами тяжести  $\delta_{A,B}$  при низких температурах и  $H_{hf A} < H_{hf B}$ ,  $\delta_A \sim \delta_B$  при  $T > 200$  К. Всё же установленные в ферримагнитной модели величины макроскопических характеристик  $KV_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $D(T)$  близки их значениям, найденным в универсальной модели однодоменных частиц, что говорит о преемственности двух подходов.

Неудовлетворительная трактовка высокотемпературных измерений в рамках упрощённой модели жёсткой связи между ферримагнитными подрешётками, на наш взгляд, свидетельствует о специфичной термодинамике ферримагнитных наночастиц при высоких температурах [90], когда существенными становятся отклонения магнитных моментов подрешёток от взаимно противоположной ориентации. При этом характер их движения может сильно усложняться (см. подробнее главу 3), что должно находить отражение в мёссбауэровских спектрах в виде нестандартного распределения сверхтонких полей и эффективного усреднения изомерных сдвигов, отвечающих «смешанным» состояниям движения двух моментов. Будущая теория магнитной динамики ферримагнитных наночастиц должна прояснить возможные механизмы такой трансформации.

Помимо широко распространённой методики исследования магнитных свойств малых частиц на основании температурной эволюции их мёссбауэровских спектров можно предложить и другой, не менее информативный метод измерения гамма-резонансных кривых в слабых магнитных полях. Его основное достоинство состоит в возможности проведения измерений только при комнатной температуре, без использования дорогостоящих хладагентов, хотя для интерпретации данных подобных измерений требуется привлечение моделей

магнитной динамики в присутствии внешнего поля. Здесь мы приведём пример такого исследования и обсудим характер доставляемой им информации.

Экспериментальные кривые резонансного поглощения тех же образцов наночастиц «ARA-250», снятые во внешнем магнитном поле разной напряжённости  $H$ , перпендикулярном пучку  $\gamma$ -квантов, приведены на рис. 20. Принимая во внимание спорность разложения спектра ферромагнитных частиц на независимые подрешётки при высоких температурах, особенно при наложении внешнего поля [89], и учитывая технические трудности введения комбинированного сверхтонкого взаимодействия, обсуждавшиеся в конце предыдущего параграфа, описание экспериментальных данных мы проводили в наиболее простом представлении (119–124). При этом мы использовали значения общих параметров  $KV_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $\Delta\Gamma_a$ , согласованно найденные по температурной серии спектров, и варьировали величины  $D$ ,  $H_{hf}$ ,  $\delta$ , введённые независимо для каждой температурной точки, а также определяли индивидуальные для каждого полевого спектра значения относительного внутреннего поля  $h_{in}$  в образце, задающего структуру уровней (100) однодоменной частицы во внешнем магнитном поле. Результаты одновременного анализа полевой серии спектров представлены на рис. 20, а найденные значения модельных параметров сведены в таблицу 3.

Прежде всего, обращает на себя внимание довольно высокое качество теоретического описания спектров в поле, даже несколько неожиданное для используемой «минималистской» модели. Также приятно отметить согласие найденных значений варьируемых параметров – константы диффузии  $D$ , сверхтонкого поля  $H_{hf}$  и сдвига центра тяжести  $\delta$  при  $T = 300\text{ K}$  – и соответствующих величин, полученных при анализе температурной серии, что указывает на адекватность выбранного подхода реальной физической ситуации. В то же время зависимость внутреннего поля  $h_{in}$  от приложенного  $H$  оказывается намного более резкой, чем можно было ожидать в предположении слабого взаимодействия частиц ансамбля друг с другом. Это нетрудно заметить уже при визуальном анализе экспериментальных кривых по сильному проявлению поляризационных эффектов даже для самой малой величины внешнего поля

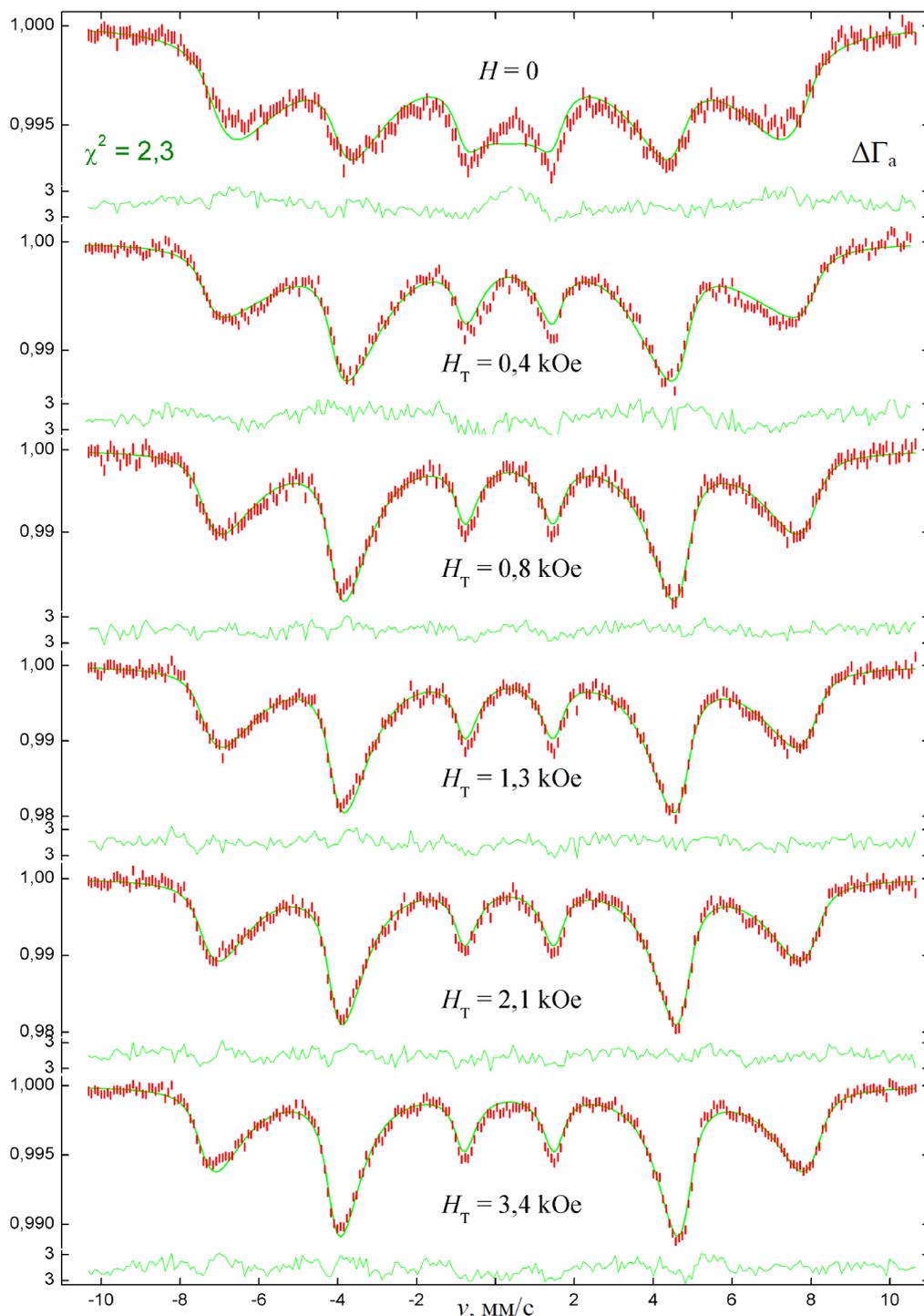


Рис. 20. Мёссбауэровские спектры (вертикальные штрихи) наночастиц «ARA-250» в поперечном магнитном поле разной напряжённости и теоретические кривые (сплошные линии), рассчитанные в квантовой модели магнитной релаксации однодоменных частиц.

$H = 400 \text{ Э}$ . Формально такое поведение отвечает режиму спонтанной намагниченности ансамбля сильно взаимодействующих частиц (рис. 13г), который, однако, не подтверждается прямыми измерениями равновесных кривых намагничивания [85, 86].

Таблица 3. Параметры наночастиц «ARA-250» в поперечном магнитном поле разной напряжённости  $H$ , восстановленные по их мёссбауэровским спектрам в квантовой модели магнитной релаксации однодоменных частиц:  $KV_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $\Delta\Gamma_a$ ,  $D$ ,  $H_{hf}$  и  $\delta$ , аналогичные приведённым в таблице 2, а также относительное внутреннее поле  $h_{in}$  в образце.

$H$ , кОе	0	0.4	0.8	1.3	2.1	3.4
$KV_0$ , К	360 (10)					
$\gamma_d$	0.31 (1)					
$\Delta\Gamma_a$ , мм/с	0.23 (1)					
$D$ , МГц	12.3 (5)					
$H_{hf}$ , кЭ	497 (1)					
$\delta$ , мм/с	0.345 (2)					
$h_{in}$	–	0.95 (1)	1.33 (2)	1.29 (2)	1.50 (2)	1.67 (3)

По нашему мнению, резкое проявление поляризационных эффектов следует отнести на счёт той же специфичной термодинамики ферримагнитных частиц, которая не допускает представления спектров при высокой температуре простой суперпозицией вкладов двух магнитных подрешёток. Квантово-механический расчёт структуры энергетических уровней ферримагнитной частицы [90] показывает, что плотность её стационарных состояний быстро возрастает с увеличением энергии, так что вклад высокоэнергетичных уровней в общую структуру спектра ферримагнитной частицы должен быть существенно выше, чем для ферромагнитной. В то же время, как видно из рис. 12в, именно околбарьерные состояния с максимальной энергией оказываются наиболее чувствительными к воздействию внешнего возмущения. Так что можно полагать, что влияния поля на нанокристаллический ферримагнетик должно быть более выраженным, чем на ферромагнетик тех же размеров, что находит своё выражение в эффективном увеличении приложенного поля при упрощённой трактовке ферримагнетизма малых частиц в ферромагнитной модели. Впрочем, для подтверждения этой качественной картины необходима разработка реалистичных моделей термо- и магнитной динамики ферримагнитных наночастиц во внешнем магнитном поле.

## ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 3.1. Динамика магнитных моментов подрешёток идеальных антиферромагнитных частиц

#### 3.1.1. Случай регулярной прецессии

Описание магнитной динамики идеальных антиферромагнитных (АФМ) частиц мы начнём со случая регулярной прецессии векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  намагниченностей двух эквивалентных ( $M_1 = M_2 = M_0$ ) магнитных подрешёток вокруг лёгкой оси частицы [91]. Для этого рассмотрим наиболее простое выражение для плотности энергии двух одинаковых магнитных моментов, связанных обменным взаимодействием с силовой константой  $A = JM_0^2$  (или  $J > 0$ ) и находящихся в поле аксиальной магнитной анизотропии с плотностью энергии  $K$ :

$$\begin{aligned} E &= J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 - K/2 \cdot (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) = \\ &= A\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2 - K/2 \cdot (m_{1z}^2 + m_{2z}^2), \end{aligned} \quad (125)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы между векторами  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и лёгкой осью  $z$ ,  $\mathbf{m}_{1,2} = \mathbf{M}_{1,2} / M_0$  – единичные векторы намагниченностей,  $m_{1,2z}$  – их проекции на ось анизотропии. По аналогии с теорией антиферромагнитного резонанса [92], уравнение движения для намагниченностей подрешёток можно представить в виде:

$$\dot{\mathbf{M}}_{1,2} = -\gamma [\mathbf{M}_{1,2}, \mathbf{H}_{1,2}^{(\text{eff})}]. \quad (126)$$

Здесь эффективные поля, действующие на каждую из подрешёток,

$$\mathbf{H}_{1,2}^{(\text{eff})} = -\partial E / \partial \mathbf{M}_{1,2} = -H_E \mathbf{m}_{2,1} + H_A m_{1,2z} \mathbf{n}_z \quad (127)$$

выражаются через эффективные поля обменного взаимодействия и анизотропии:

$$H_E = JM_0 = A/M_0, \quad H_A = K/M_0, \quad (128)$$

$\mathbf{n}_z$  – единичный вектор, направленный вдоль лёгкой оси частицы, а  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

В предположении аксиальной симметрии решений уравнение (126) определяет четыре нормальные моды согласованной и однородной прецессии

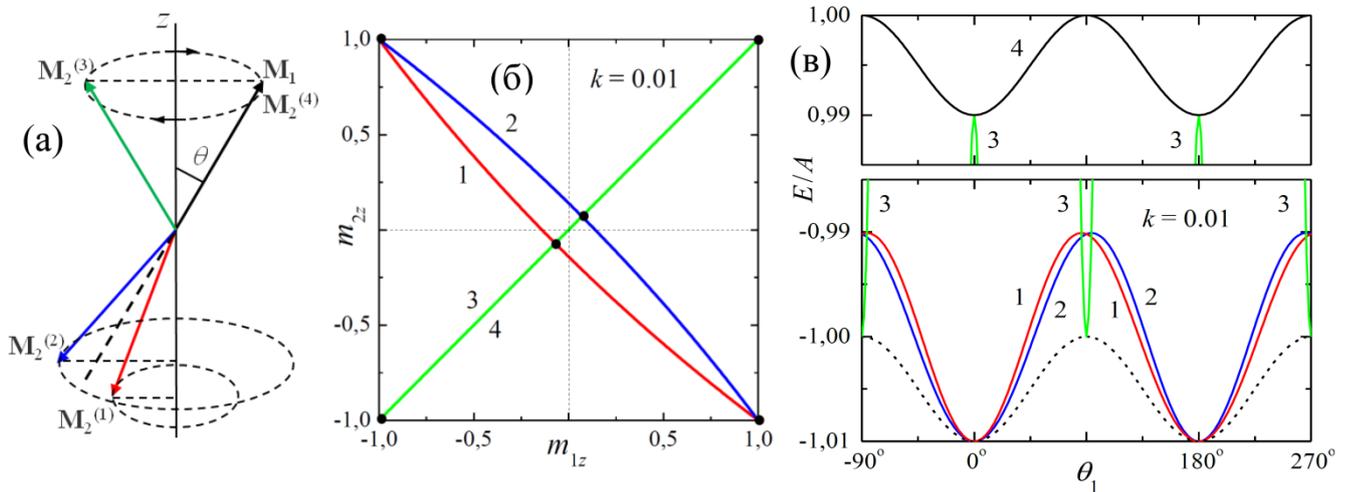


Рис. 21. (а) Четыре нормальные моды согласованной прецессии векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  намагниченностей подрешёток идеальной АФМ частицы, (б) взаимосвязь проекций этих векторов на ось анизотропии и (в) спектр возбуждений для каждой из мод при  $k = K/A = 0,01$ ; штриховая линия воспроизводит энергетический профиль ФМ частицы.

векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  вокруг лёгкой оси частицы (рис. 21а), которые задаются параметрическими соотношениями между их проекциями на ось  $z$  (рис. 21б):

$$m_{2z}^{(1,2)} = \frac{-m_{1z} \pm (1 - m_{1z}^2)(1 + k)\sqrt{k(2 + k)}}{1 + (1 - m_{1z}^2)k(2 + k)}, \quad (129a)$$

$$m_{2z}^{(3,4)} = m_{1z} \equiv m_z, \quad (129б)$$

где введены отношение плотности энергии анизотропии к силе обменного взаимодействия  $k = K/A$  и верхний индекс для нумерации ветвей решения. При этом для трёх первых мод поперечные компоненты  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  имеют противоположную ориентацию, а для четвёртой моды векторы  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  совпадают (рис. 21а).

В рамках общепринятого предположения о малости энергии анизотропии по сравнению с обменной, когда

$$k = K/A \ll 1, \quad (130)$$

спектр возбуждения двух основных мод

$$E_{1,2}/A = -\frac{1 - km_{1z}m_{2z}}{1 + k} - \frac{k}{2}(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) \quad (131)$$

качественно повторяет энергетический профиль (55) ферромагнитной частицы

(рис. 21в), а прецессионные частоты определяются выражениями

$$\omega_{1,2} \approx \pm \omega_0 [1 - k(1 - m_{1z}^2)], \quad (132)$$

где  $\omega_0 = \gamma/\hbar \sqrt{H_A(2H_E + H_A)}$ , которые соответствуют классической теории АФМ резонанса в нулевом внешнем магнитном поле [92]. Третья мода

$$E_3/A = -1 + (2 - k)m_{1z}^2, \quad (133)$$

характеризуемая «обменной» частотой  $\omega_E = \gamma H_E/\hbar$ :

$$\omega_3 = -\omega_E(2 - k)m_{1z}, \quad (134)$$

вносит сопоставимый вклад в спектр лишь для состояний с малыми проекциями магнитного момента на ось симметрии. Четвёртая «ферромагнитная» мода

$$E_4/A = 1 - km_{1z}^2 \quad (135)$$

с низкой частотой порядка  $\omega_A = \gamma H_A/\hbar$ :

$$\omega_4 = \omega_A m_{1z}, \quad (136)$$

лежит много выше по энергии и обычно не играет существенной роли.

Две основные моды равномерной прецессии магнитных моментов подрешёток с близкой к антипараллельной взаимной ориентацией (129а) и почти постоянными по всему спектру частотами (132) составляют основу метода АФМ резонанса, позволяющего изучать динамические процессы в веществе в диапазоне десятков и сотен ГГц. При этом угловая зависимость энергии этих мод (131) в общих чертах воспроизводит форму спектра возбуждений ферромагнитной частицы с удвоенной константой анизотропии (рис. 21в) и качественно объясняет универсальное температурное поведение гамма-резонансных спектров АФМ наночастиц.

В то же время две другие моды (129б) выпали из поля зрения исследователей прежде всего из-за используемого в теории АФМ резонанса приближения малого отклонения моментов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  от лёгкой оси, при котором эти ветви лежат много выше по энергии, чем основные моды (129а). Однако именно для третьей ветви реализуется наибольший диапазон прецессионных частот (134), простирающийся от нуля до многих ТГц, что может стать основой

нового подхода к решению остро стоящей проблемы создания устройств сверхбыстрой магнитной памяти [93]. Кроме того, наличие узкого углового диапазона, отвечающего вращению векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  вблизи «экваториальной» плоскости частицы, когда энергия третьей ветви становится сравнимой и даже меньше энергии двух основных мод (рис. 21в), приводит к формированию дополнительной плотности состояний АФМ частицы с близкими к нулю проекциями магнитных моментов на лёгкую ось, что должно проявляться в мёссбауэровских спектрах как увеличение вклада слабомагнитных состояний с малыми значениями сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$ . Таким образом, третья прецессионная мода является ключом к пониманию нестандартной термодинамики АФМ наночастиц. Что же касается четвёртой «ферромагнитной» ветви, её влияние должно быть существенным в условиях метамагнетизма  $k \gg 1$  [89].

Однако расчёт мёссбауэровских спектров ансамбля АФМ наночастиц, основанный лишь на прецессионных траекториях движения векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , не даёт удовлетворительного согласия ни с квантовой моделью термодинамики АФМ частиц (см. §3.2), ни с данными эксперимента [94], что говорит о необходимости построения полного решения задачи (126) с учётом возможных вариаций полярных угловых положений векторов намагниченностей на фоне их непрерывного вращения вокруг выделенной анизотропией оси симметрии энергетического рельефа (125) – нутаций намагниченностей подрешёток АФМ частицы, по аналогии с общими решениями хорошо известных задач о движении тяжёлого гироскопа и сферического маятника в однородном поле силы тяжести [95].

### 3.1.2. Нутации намагниченностей подрешёток

Для построения общего решения задачи (126), наряду с векторами намагниченностей  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , удобно ввести их разность  $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ , называемую вектором антиферромагнетизма, и рассмотреть его нормированную проекцию на ось симметрии  $l_z = m_{1z} - m_{2z}$ . Тогда для описания динамики системы можно получить следующее дифференциальное уравнение [96]:

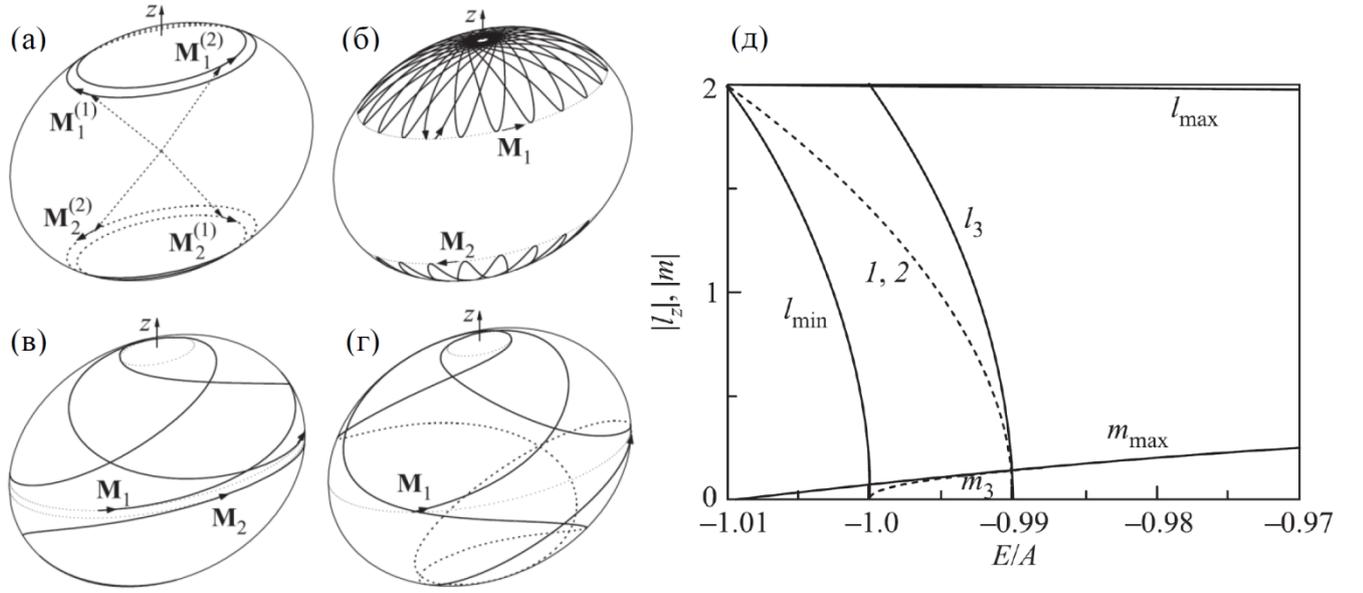


Рис. 22. Траектории движения векторов намагниченностей подрешёток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  идеальной АФМ наночастицы в поле аксиальной магнитной анизотропии с  $k = 0,01$ : (а) две основные моды равномерной прецессии, (б) симметричные нутации низкой энергии, (в) локализованные и (г) делокализованные нутации среднего диапазона энергий; (д) диаграмма возможных проекций суммарного момента  $m$  и вектора антиферромагнетизма  $l_z$  на ось анизотропии, штриховые линии 1 и 2 соответствуют основным модам равномерной прецессии.

$$dl_z = \pm \frac{\omega_0}{2} \sqrt{(l_z^2 - l_1(E', m))(l_2(E', m) - l_z^2)} dt, \quad (137)$$

определяемое двумя интегралами движения: нормированной величиной энергии  $E' = E/A$  и нормированной проекцией  $m = m_{1z} + m_{2z}$  полного магнитного момента  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$  на лёгкую ось. Входящие в подкоренное выражение величины  $l_1$  и  $l_2$  задаются равенствами:

$$l_{1,2} = l_0 \pm \Delta l = -4 \frac{1 + E'(1+k) + k^2 m^2 / 4 \pm \sqrt{s}}{k(2+k)}, \quad (138)$$

где параметр  $s$  представляет собой биквадратное выражение от  $m$ :

$$s = (1 + k + E')^2 + k^2 m^4 / 4 - km^2(1 - E'). \quad (139)$$

Примеры расчёта траекторий движения векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  на поверхности сферы радиуса  $M_0$  представлены на рис. 22а–г. Однако поскольку периоды высокочастотных нутаций  $T_{E',m}$  существенно меньше характерных времен большинства экспериментальных методов исследования АФМ частиц, основной

интерес для нас будут представлять средние за период нутаций величины проекций намагниченностей подрешеток на лёгкую ось.

Характер и размах нутаций определяются условиями положительности подкоренных выражений в соотношениях (137) и (138), которые разбивают фазовую диаграмму  $(E', m)$  на несколько областей (рис. 22д). Для низких энергий  $E' \leq -1$  возможные значения проекции суммарного момента  $m$  задаются неравенством

$$m^2 \leq m_{\max}^2 \equiv 2 \frac{1 - E' - \sqrt{-(2+k)(k+2E')}}{k}. \quad (140)$$

В свою очередь, для заданных значений  $E'$  и  $m$  диапазон изменения  $l_z$  ограничен условиями

$$l_1(E', m) \leq l_z^2 \leq l_2(E', m). \quad (141)$$

При этом максимальный размах нутаций достигается для симметричной ситуации  $m = 0$  (рис. 22б, кривые  $l_{\min}$  и  $l_{\max}$  на рис. 22д). При возрастании абсолютного значения  $m$  этот размах уменьшается вплоть до нуля при  $m = \pm m_{\max}(E')$ , когда  $l_1 = l_2$  и реализуются моды однородной прецессии (рис. 22а, кривые 1 и 2 на рис. 22д). Кроме того, в этой области энергий средние за период нутаций значения продольных компонент намагниченностей подрешёток выражаются как

$$\bar{m}_{1,2z}(E', m) = \frac{m}{2} \pm \left\langle \frac{l_z}{2} \right\rangle_{T_{E',m}} = \frac{m}{2} \pm \frac{\pi \sqrt{l_2}}{4I(\sqrt{l_1/l_2})}, \quad (142)$$

где введён интеграл

$$I(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^2 - \varepsilon^2)(1 - x^2)}}. \quad (143)$$

В следующем диапазоне энергий, в котором сосуществуют три моды однородной прецессии (рис. 21в),

$$-1 \leq E' \leq E_c^{(1,3)} = E_c^{(2,3)} \equiv -1 + k \frac{2-k}{2+k}, \quad (144)$$

где  $E_c^{(1,3)}$  (или  $E_c^{(2,3)}$ ) соответствует точкам пересечения ветвей 1 и 3 (или 2 и 3, рис. 21б,в), могут реализоваться две возможные ситуации. Для заданного

значения  $E'$  всегда найдётся величина проекции суммарного момента

$$m_3(E') \equiv 2\sqrt{\frac{1+E'}{2-k}}, \quad (145)$$

отвечающая третьей моде однородной прецессии, для которой  $l_1(E', m_3(E')) = 0$ . Тогда при  $m_3 \leq |m| \leq m_{\max}$  реализуется описанная выше ситуация ( $E' \leq -1$ ), когда нутации локализованы у одного из двух эквивалентных минимумов энергии (125) и выражения для их размаха (141) и средних проекций моментов (142) остаются в силе (рис. 22в). В диапазоне  $0 \leq |m| \leq m_3$  имеет место иная ситуация, когда  $l_1(E', m) \leq 0$  и нутации становятся симметричными относительно замены знака  $l_z$  в интервале

$$-\sqrt{l_2(E', m)} \leq l_z \leq \sqrt{l_2(E', m)} \quad (146)$$

(см. рис. 22г). Тогда  $\langle l_z \rangle_{T_{E', m}} = 0$  и для средних значений намагниченностей имеем

$$\bar{m}_{1,2z}(E', m) = \frac{m}{2}. \quad (147)$$

Кривая  $l_3$  на рис. 22д разделяет области, в которых реализуются эти две ситуации.

Наконец, в третьем диапазоне энергий

$$E'_c{}^{(1,3)} \leq E' \leq -k/2, \quad (148)$$

где верхний предел устанавливается требованием положительности биквадратного выражения (139) и не накладывает серьёзных ограничений на общность рассмотрения в приближении сильной связи двух моментов (130), область возможных значений  $m$  в отличие от (140) ограничена значением проекции полного момента для третьей моды однородной прецессии:

$$|m| \leq m_3(E'), \quad (149)$$

и нутации всегда симметричны по знаку  $l_z$  с размахом (146), а средние значения проекций намагниченностей подрешеток определяются формулой (147).

Формулы (138–140, 142–149) полностью определяют термодинамику скомпенсированных АФМ частиц и, в частности, позволяют найти распределения сверхтонких полей на атомных ядрах, вызванные нутационными движениями

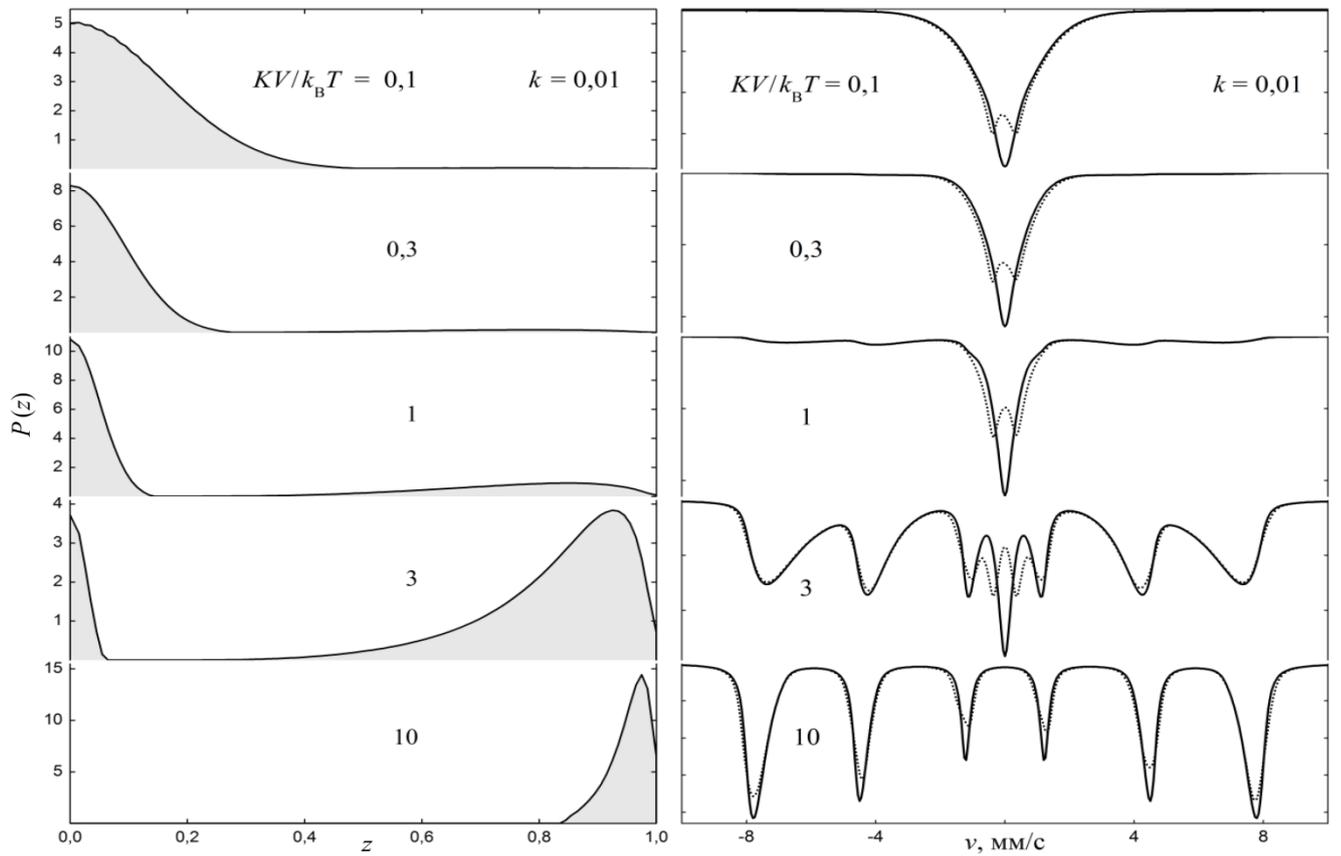


Рис. 23. Левая панель. Распределения сверхтонких полей на атомных ядрах в результате нутационного движения магнитных моментов подрешёток идеальных АФМ частиц в зависимости от температуры при  $k = 0,01$ . Правая панель. Соответствующие им статические мёссбауэровские спектры ансамбля АФМ наночастиц при чистом магнитном (сплошные линии,  $H_{hf} = 500$  кЭ) и смешанном (пунктирные линии,  $H_{hf} = 500$  кЭ,  $q = 0,35$  мм/с) сверхтонком взаимодействии.

магнитных моментов подрешёток (рис. 23, слева):

$$P(z) \propto \iint_{(E',m)} \exp(-\alpha E') \delta(z - |\bar{m}_{1z}(E',m)|) dE' dm, \quad \alpha = AV/k_B T, \quad z = |\bar{m}_z|, \quad (150)$$

где в качестве распределённой величины выступает средняя проекция намагниченности  $\bar{m}_z$  любой из эквивалентных подрешёток на ось симметрии, а интегрирование  $\delta$ -функции проводится по всей области допустимых значений энергии  $E'$  и суммарной проекции  $m$  (рис. 22д) с учётом Больцмановских заселённостей состояний.

Картина эволюции внутриатомных полей с температурой (рис. 23, слева) отчётливо отражает постепенную смену двух типов нутационных движений намагниченностей подрешёток: локализованных нутаций низкой энергии со

значительными проекциями магнитных моментов на лёгкую ось (рис. 22а–в), распределение которых в целом схоже с распределением сверхтонких полей ферромагнитной частицы (см. рис. 6б и рис. 10, справа), хотя и отличается менее резкими внешними и более крутыми внутренними фронтами, и делокализованных высокоэнергетичных движений с малыми продольными составляющими средних моментов (рис. 22г), вклад которых быстро нарастает с повышением температуры, сопровождаясь медленным уширением самого слабомагнитного пика в соответствии с расширением допустимого диапазона проекций полного момента (149) при увеличении энергии. Это уширение отчасти фиктивно и должно нивелироваться релаксационным смещением траекторий равной энергии, однако приемлемой теории стохастической динамики неферромагнитных частиц пока нет. В то же время суммарные магнитные моменты частиц, определяющие силу диполь–дипольных взаимодействий между ними, в антиферромагнетиках на порядки ниже, чем в ферро- и ферримагнетиках, так что релаксационные явления для них не должны играть столь заметной роли, как для сильномагнитных материалов.

Зная распределение (150), можно рассчитать статические мёссбауэровские спектры поглощения ансамбля идеальных АФМ наночастиц, которые в случае чисто магнитного сверхтонкого взаимодействия описываются простыми формулами (53, 54) (рис. 23, справа, сплошные линии). При смешанном взаимодействии для каждой величины сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  можно искать СЗ задачи (49), однако мы предпочитаем альтернативный путь, основанный на общих выражениях (74–77), которые в статическом случае  $\hat{P} = 0$  сводятся к независимому обращению ядерных блоков супероператоров сверхтонкого взаимодействия для всех возможных значений полей с весами (150) (рис. 23, справа, пунктир):

$$\sigma(\nu, \Theta) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{2} \int dH_{\text{hf}} P(H_{\text{hf}}) \sum_{s=\pm 1} \sum_{m_e} |C_{\alpha_e}|^2 \text{Im} \left( \hat{A}_s^{-1}(\nu, \Theta, H_{\text{hf}}) \right)_{m_e, m_e}, \quad (151a)$$

$$\hat{A}_{m_e, m_e}^{(\pm)} = \left( \nu + i\Gamma_0 / 2 \mp \nu_{\alpha_e}(H_{\text{hf}}) \right) \delta_{m_e, m_e} - \left( \hat{H}_Q^{(e)} \right)_{m_e, m_e}, \quad \alpha_e = \left( m_g | m_e \right). \quad (151b)$$

Мёссбауэровские спектры ансамбля идеальных АФМ наночастиц (рис. 23, справа) качественно воспроизводят неоднократно наблюдавшиеся особенности

температурной эволюции кривых резонансного поглощения мелкодисперсных антиферромагнетиков [97–99], основная черта которой состоит в перераспределении интенсивности между хорошо разрешённой магнитной компонентой и узким центральным пиком (либо квадрупольным дублетом линий) в отсутствие как промежуточной сверхтонкой структуры, так и релаксационного размытия компонент. Обратим особое внимание на то, что этот результат получен в рамках самой простой физической модели АФМ частиц, не привлекающей ни декомпенсации магнитного момента в подрешётках, ни распределения частиц по размерам и игнорирующей какие бы то ни было релаксационные явления, а основанной лишь на точном решении классических уравнений движения (126) для двух связанных магнитных моментов, находящихся в поле аксиальной магнитной анизотропии простейшей формы (125).

### 3.2. Квантовая статистика идеальных антиферромагнитных частиц

Описанная в предыдущем разделе картина температурного перераспределения интенсивности между сильно- и слабомагнитной компонентами сверхтонкой структуры спектров АФМ наночастиц напоминает ситуацию перезаселения с температурой отдельных, хорошо определённых уровней с существенно различными величинами средних моментов, характерную для макроскопических квантовых эффектов. Для выяснения возможности проявления таких эффектов в АФМ частицах перейдём от магнитных моментов подрешёток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  к их макроспинам  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$ , связанным обменным взаимодействием и находящимся в поле собственной магнитной анизотропии. В наиболее простом случае равных спинов  $S_1 = S_2 = S$  гамильтониан идеальной АФМ частицы записывается в виде [100]:

$$\hat{H} = \frac{A}{S(S+1)} \left[ \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 - \frac{k}{2} (\hat{S}_{z1}^2 + \hat{S}_{z2}^2) \right], \quad (152)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}_{1,2}$  и  $\hat{S}_{z1,2}$  – операторы макроспинов подрешёток и их проекций на лёгкую ось.

В отсутствие анизотропии ( $k=0$ ) гамильтониан (152) обладает сферической симметрией, так что будет сохраняться полный момент количества движения

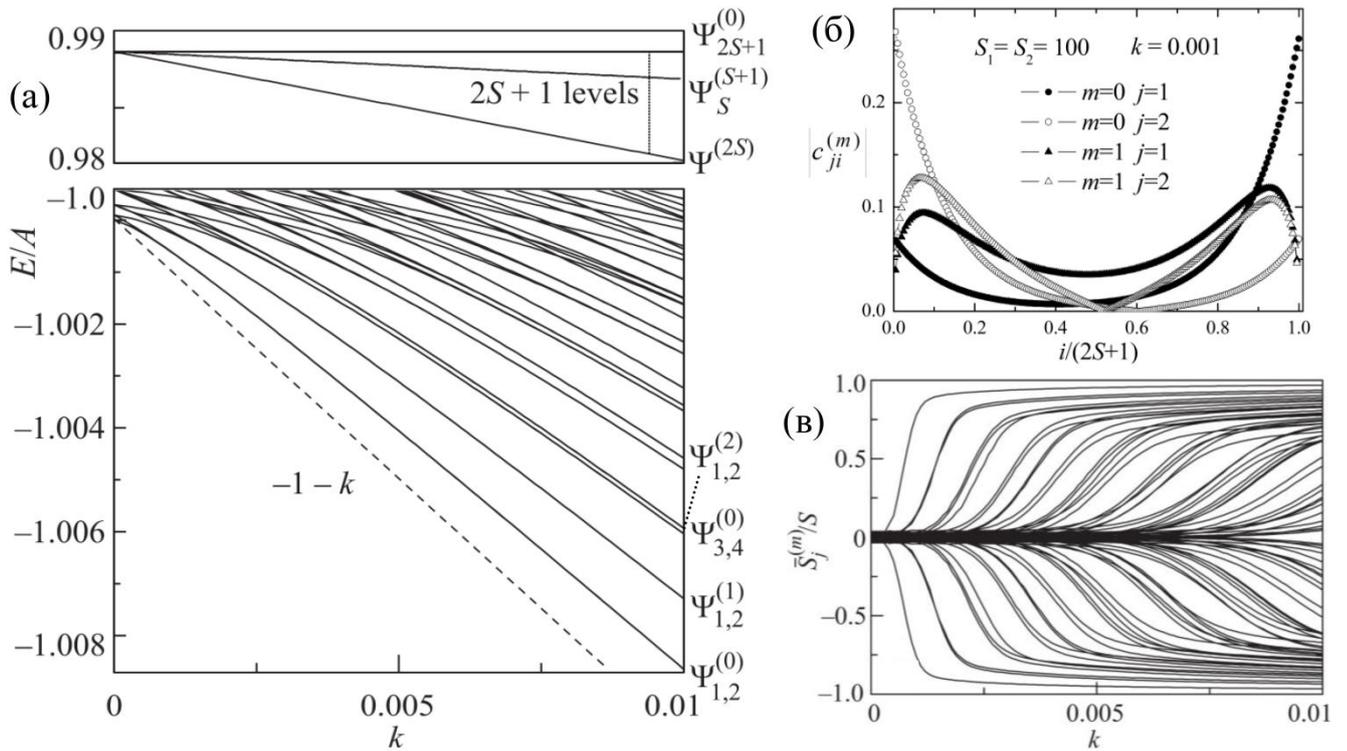


Рис. 24. (а) Схема квантово-механических уровней энергии АФМ частицы в зависимости от отношения  $k = K/A$  для  $S_1 = S_2 = S = 100$ ; штриховая линия указывает глубину макроскопического энергетического профиля. (б) Разложение волновых функций  $\Psi_j^{(m)}$  стационарных состояний АФМ наночастицы для  $k=0,001$  по базису собственных функций  $\psi_i^{(m)}$  проекций моментов подрешёток  $i = (m_1, m_2)$ ; при заданной суммарной проекции  $m = m_1 + m_2$  с увеличением номера  $j$  энергия состояния  $E_j^{(m)}$  возрастает. (в) Средние значения моментов подрешёток для низколежащих состояний АФМ частицы в зависимости от  $k$ .

$M = 0, 1, \dots, 2S$ , а стационарные состояния идеальной АФМ частицы окажутся  $2M+1$ -кратно вырожденными в соответствии с собственными значениями оператора обменного взаимодействия [78] (рис. 24а, см. также рис. 2а в [100]):

$$\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} [M(M+1) - 2S(S+1)]. \quad (153)$$

Аксиальная магнитная анизотропия снимает вырождение по полному моменту  $M$  (рис. 24а), но не смешивает состояний с разными значениями его проекции  $m = 0, 1, \dots, 2S$  на лёгкую ось (состояния с  $m \neq 0$  остаются вырожденными по знаку  $m$ ). Это позволяет упростить процедуру расчета энергетических уровней АФМ частицы в базисе волновых функций проекций  $m_1$  и  $m_2$  моментов подрешеток на ось квантования:

$$\psi_i^{(m)} \equiv \psi_{m_1, m_2}^{(m)}, \quad m = m_1 + m_2. \quad (154)$$

В таком представлении стационарные состояния частицы описываются волновыми функциями (рис. 24б):

$$\Psi_j^{(m)} = \sum_{i=1}^{2S+1-m} c_{ji}^{(m)} \psi_i^{(m)}, \quad (155)$$

удовлетворяющими независимым секулярным уравнениям

$$\hat{H}|\Psi_j^{(m)}\rangle = E_j^{(m)}|\Psi_j^{(m)}\rangle, \quad j = 1, \dots, 2S + 1 - m, \quad (156)$$

где  $E_j^{(m)}$  – собственные значения энергии для каждого  $j$ -го состояния с заданным значением  $m$ . Простота расчетов обусловлена также трехдиагональной и симметричной формой оператора (152) в базисе функций (154).

Стационарные состояния (155) характеризуются средними значениями моментов (рис. 24в):

$$\bar{S}_j^{(m)} \equiv \bar{S}_{1j}^{(m)} = \langle \Psi_j^{(m)*} | \hat{S}_{z1} | \Psi_j^{(m)} \rangle = \sum_{i=1}^{2S+1-m} |c_{ji}^{(m)}|^2 m_{1i}, \quad \bar{S}_{2j}^{(m)} = m - \bar{S}_{1j}^{(m)}, \quad (157)$$

совокупность которых одинакова для обеих эквивалентных подрешёток, и равновесными заселённостями

$$W_j^{(m)} \propto \exp(-E_j^{(m)}V/k_B T). \quad (158)$$

Наиболее существенным обстоятельством в схеме расщепления уровней АФМ частицы является переход от режима сильной связи магнитных моментов подрешеток ( $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$ ), когда анизотропия  $k$  достаточно мала и мультиплеты с разными значениями  $M$  не пересекаются, к режиму слабой связи, когда для достаточно больших значений  $k$  формируются слаборасщеплённые дублеты энергетических уровней, отвечающих волновым функциям  $\Psi_{j, j+1}^{(m)}$  (рис. 24а). В соответствии с формой операторов (152) и (153) для наиболее низколежащих термов  $\Psi_{1,2}^{(m)}$  с заданной проекцией момента  $m$  такой переход характеризуется параметром скейлинга

$$\beta_{1,2}^{(m)} = kS^2/(m+1). \quad (159)$$

Режим сильной связи реализуется при  $\beta_{1,2}^{(m)} \ll 1$ , а слабой – при  $\beta_{1,2}^{(m)} \gg 1$ .

Для других пар уровней критический параметр  $\beta_{j,j+1}^{(m)}$  монотонно растёт с увеличением  $j$  (рис. 24а). В режиме сильной связи разложение волновых функций (155) почти симметрично по отношению к перестановке проекций моментов  $m_1$  и  $m_2$  (рис. 24б,  $m = 1$ ) и средние моменты подрешёток (157) близки к нулю. В режиме слабой связи происходит локализация волновых функций вблизи одного из двух предпочтительных направлений (рис. 24б,  $m = 0$ ) и каждая из подрешёток оказывается намагниченной практически до насыщения. Важно то, что разрыв связи при возрастании относительной величины анизотропии  $k$  происходит весьма резко (рис. 24в), так что абсолютное большинство низколежащих состояний всегда находится в одном из предельных режимов, с малыми либо большими результирующими моментами подрешёток.

Масштабный параметр основного состояния  $\beta \equiv \beta_{1,2}^{(0)} = kS^2$  также определяет условия проявления квантовых эффектов в АФМ частицах. При не слишком больших значениях  $\beta \sim 1$  в область макроскопического барьера попадает всего несколько энергетических уровней, так что формально для любой величины спина  $S$  (размера частиц  $V$ ) всегда можно подобрать такие константы анизотропии  $K$  и обмена  $A$ , что их соотношение  $k = K/A$  будет достаточно малым и поведение системы будет носить квантовый характер.

В то же время для заданных значений  $K$  и  $A$  при увеличении спина  $S$  должен происходить предельный переход к классической механике, основанной на динамических уравнениях движения (126). Специфику такого перехода в АФМ частицах удобно рассмотреть на примере физически наблюдаемых распределений сверхтонких полей, дискретное представление которых в квантовой модели можно задать как (см. рис. 25, слева)

$$P(z)dz = \sum_{m,j} W_j^{(m)} \delta_{dz} \left( z - \left| \bar{S}_j^{(m)} \right| / S \right) \quad (160)$$

с учётом двукратного вырождения состояний с  $m \neq 0$ , где ступенька  $\delta_{dz}$  отлична от нуля и равна единице только в интервале шириной  $dz$  в окрестности точки  $z = 0$ .

Эти распределения снова демонстрируют определяющий вклад локализованных и делокализованных состояний в условиях слабой и сильной

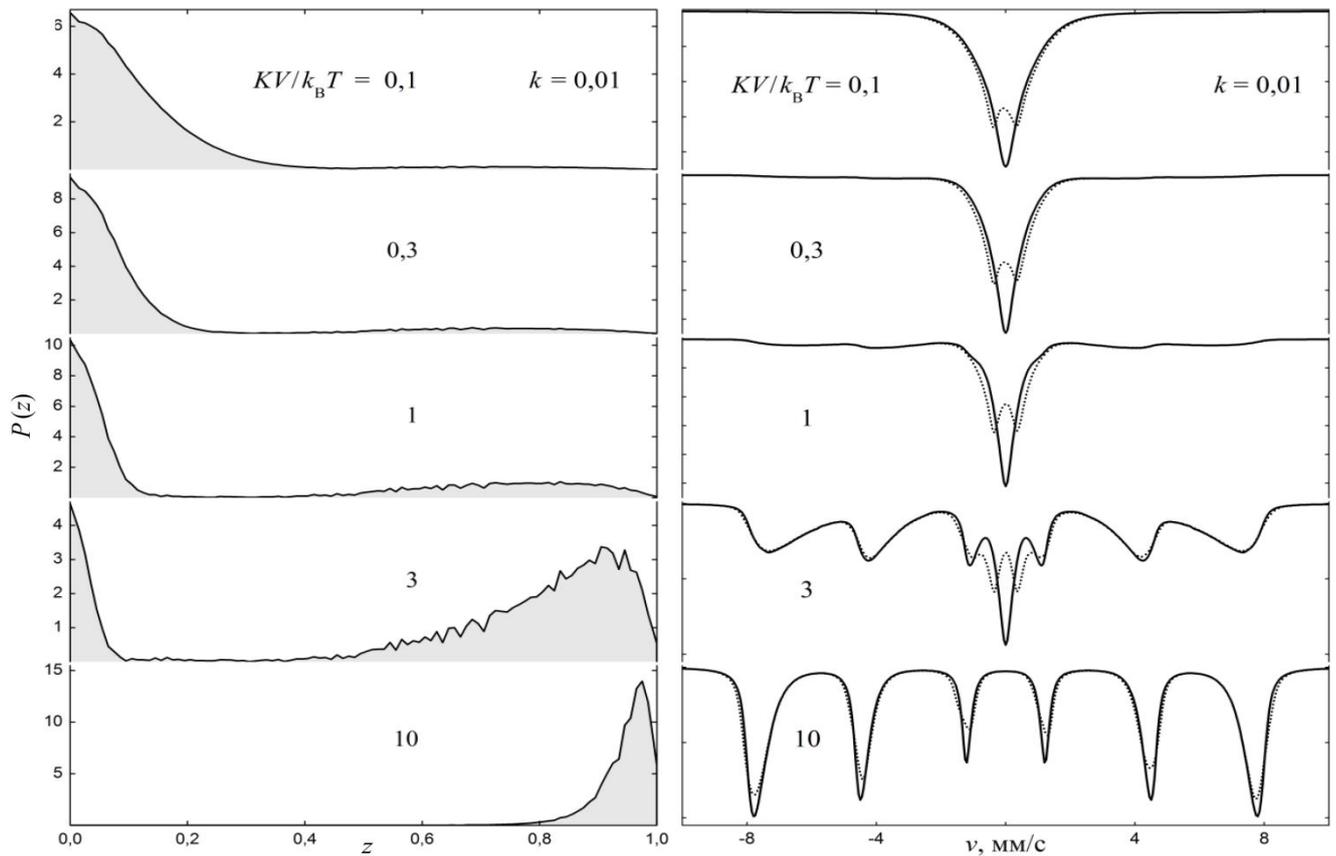


Рис. 25. Левая панель. Распределения сверхтонких полей на атомных ядрах в результате квантования состояний идеальных АФМ частиц в зависимости от температуры при  $k = 0,01$  и  $S = 500$ . Правая панель. Соответствующие им статические мёссбауэровские спектры ансамбля АФМ наночастиц при чистом магнитном (сплошные линии,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ) и смешанном (пунктирные линии,  $H_{\text{hf}} = 500$  кЭ,  $q = 0,35$  мм/с) сверхтонком взаимодействии.

связи подрешёток, соответственно, а их форма практически повторяет распределения внутриатомных полей, вызванные нутациями намагниченностей подрешёток в континуальной модели магнитной динамики АФМ частиц (ср. рис. 23, слева). Однако для формирования квазинепрерывной картины полей в антиферромагнетике требуются весьма большие значения макроспинов (по сравнению с квантовой моделью ферромагнитных частиц) несмотря на то, что число его возможных состояний равняется  $(2S+1)^2$ , в то время как для ферромагнетика оно составляет лишь  $2S+1$ .

Расчёт статических мёссбауэровских спектров АФМ наночастиц на основании распределения (160) можно провести по тем же формулам (151), что и в случае макроскопического описания (рис. 25, справа). Они демонстрируют те же

особенности, что и кривые, полученные в континуальном представлении (ср. рис. 23, справа). Кроме того, ограниченная разрешающая способность метода гамма-резонанса (конечная ширина линии  $\Gamma$ ) нивелирует квантовые артефакты, долго сохраняющиеся в распределениях сверхтонких полей (160), и позволяет ослабить жёсткие требования к величине макроспина  $S$ , благодаря чему квантовая модель (152, 154–158) остаётся конкурентоспособной и при описании макроскопической термодинамики АФМ наночастиц.

### **3.3. Установление фазового состава мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа**

В этом разделе мы продемонстрируем возможности описанных подходов на примере исследования магнитных свойств и фазового состава ультратонких порошков трёхвалентного оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [101].

С развитием нанотехнологии всё большее значение приобретают магнитные наночастицы на основе оксидов железа. Эти материалы широко распространены в природе, легко синтезируются в лабораторных и промышленных условиях, а также нетоксичны, что позволяет использовать их в качестве функциональной основы в биологических и медицинских приложениях. Расширение сферы применения магнитных наноматериалов настоятельно требует совершенствования средств и методик их диагностики, что составляет отдельную научно-техническую задачу.

Методы электронной микроскопии позволяют контролировать размеры и форму получаемых частиц, однако они нечувствительны к химическому составу и магнитному упорядочению исследуемых веществ. Рентгеновские методики, широко используемые для характеристики объёмных материалов, зачастую оказываются малоинформативными для мелкодисперсных порошков вследствие сильного уширения дифракционных пиков от зёрен нанометрового размера. Химические (и, в частности, гистологические) методы позволяют установить присутствие железа определённой валентности, но они не могут ответить на вопрос о количественном содержании той или иной фазы.

В этой связи особую ценность приобретает высокоразрешающая гамма-резонансная спектроскопия, в течение последнего полувека успешно применяемая для исследования как объёмных, так и нанокристаллических материалов. Во-первых, рекордно малая ширина резонансной линии позволяет различать сверхтонкую структуру ядерных уровней, определяемую внутриатомными и кристаллическими полями, а значит, валентностями поглощающих атомов и их химическим окружением, так что спектральные вклады от разных соединений могут быть разделены, а их абсолютные величины позволяют судить о концентрациях соответствующих фаз.

Во-вторых, специфические распределения сверхтонких параметров, возникающие при переходе от объёмных образцов к нанокристаллитам, а также малое время распада возбуждённого состояния ядра, сопоставимое с характерными скоростями релаксационных процессов в системах малых частиц, дают возможность наблюдать размерные и динамические эффекты, присущие исследуемым объектам.

Наконец, чувствительность мёссбауэровской спектроскопии к локальным полям в областях расположения резонансных ядер, в противоположность усреднённым по образцу макроскопическим характеристикам, делает её мощным средством изучения магнитной структуры вещества. Однако для извлечения столь богатой информации, заключённой в экспериментальных мёссбауэровских спектрах магнитных наноконпозитов, необходима разработка адекватных теоретических моделей, учитывающих специфичные термодинамические и магнитные свойства таких систем.

Синтез нанокристаллов оксида железа в оболочке из декстрана детально описан в статье [102], посвящённой их всесторонним экспериментальным исследованиям методами электронной микроскопии, магнитометрии, ЯМР- и гамма-резонансной спектроскопии. Первоочередной задачей, стоявшей перед исследователями, было получение практически монодисперсных частиц очень малого размера, и данные просвечивающей электронной микроскопии, обнаруживающие малый разброс диаметров магнитных ядер с максимумом

возле 3 нм, свидетельствуют о достижении авторами [102] желаемого результата.

Дальнейшие усилия учёных были направлены на изучение магнитного поведения ансамбля синтезированных ультрамалых частиц. Полагая изначально, что они имеют дело с ферримагнитными кристаллитами маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , авторы работы [102] интерпретировали эволюцию мёссбауэровских спектров от хорошо разрешенного магнитного секстета при низких температурах до ярко выраженного квадрупольного дублета при высоких как релаксационный переход от «вмороженного» состояния спинов к суперпарамагнитному. В этих же терминах ими трактовались прямые измерения магнитной восприимчивости в постоянных и переменных полях, а также косвенные данные по ядерному магнитному резонансу на атомах водорода, входящих в состав полимерной оболочки. Возникающие при этом трудности описания и отклонения поведения системы от ожидаемого списывались на наличие в частицах разупорядоченного внешнего слоя и на влияние межчастичного взаимодействия.

Желая проверить свои выводы, авторы [102] обратились к нам с предложением провести количественный анализ имеющихся у них мёссбауэровских данных, любезно предоставив их в наше распоряжение. Эти данные, ранее уже частично опубликованные в указанной работе, представлены на рис. 26.

В качестве теоретической базы для одновременного анализа температурной серии спектров мы выбрали хорошо известную многоуровневую модель магнитной динамики однодоменных частиц [34], обобщённую на случай наличия в системе квадрупольного взаимодействия [69]. Ключевыми параметрами этого представления, помимо характеристик сверхтонких взаимодействий: контактного кулоновского  $\delta$ , магнитного дипольного  $H_{\text{hf}}$  и электрического квадрупольного  $q$ , выступают характерная энергия магнитной анизотропии, задаваемая произведением  $KV$  ( $K$  – константа анизотропии,  $V$  – объём частицы), и коэффициент диффузии  $D$ , определяемый интенсивностью стохастического релаксационного процесса. Результаты обработки в этой модели представлены на рис. 26, а восстановленные значения параметров приведены в табл. 4.

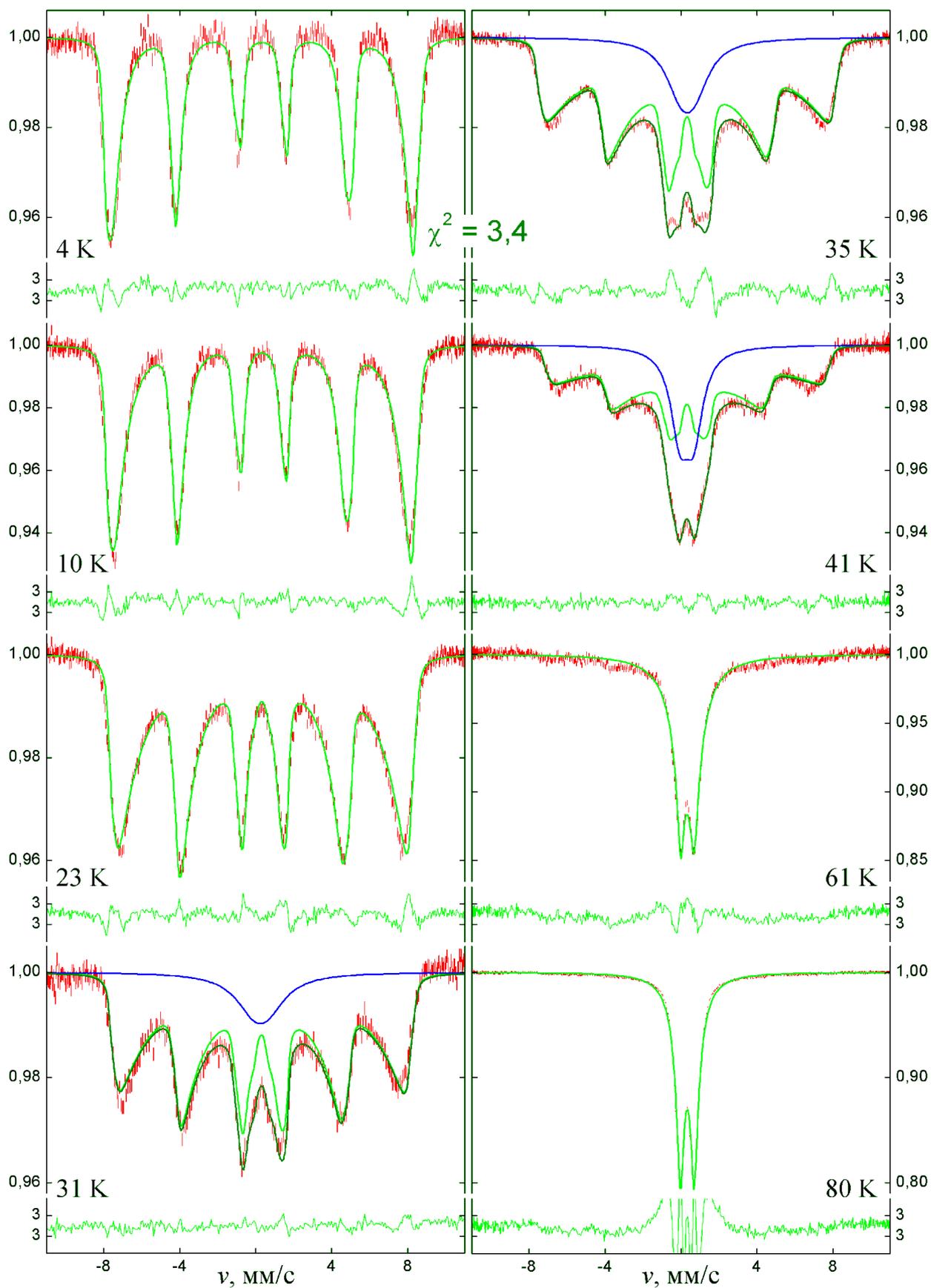


Рис. 26. Мёсбауэровские спектры (вертикальные штрихи) наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при разных температурах и теоретические кривые (сплошные линии), рассчитанные в МУР релаксационной модели однодоменных частиц с дополнительным вкладом слабомагнитных состояний.

Таблица 4. Параметры наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при разных температурах  $T$ , восстановленные по их мёссбауэровским спектрам в рамках МУР моделей ферро- и антиферромагнитных частиц: обменная энергия  $AV$ , константа квадрупольного взаимодействия  $q$ , коэффициент диффузии  $D$ , энергия анизотропии  $KV$ , сверхтонкое поле на ядре  $H_{hf}$ , изомерные сдвиги  $\delta$  и  $\delta_2$  и эффективные толщины поглотителя  $\sigma$  и  $\sigma_2$  для основной и добавочной компонент, соответственно, а также полная ширина линий эффективного дублета  $\Gamma_2$ .

$T, K$	4	10	23	31	35	41	61	80	
	Универсальная модель однодоменных частиц								
$q, \text{мм/с}$	0.3655 (3)								
$D, \text{мм/с}$	0						10.3 (1)	16.3 (1)	
$KV, K$	38.2 (7)	69.9 (7)	78.7 (4)	73.2 (17)	55.9 (8)	40.3 (16)	0		
$H_{hf}, \text{кЭ}$	507.7 (3)	502.0 (2)	491.4 (2)	486.8 (5)	484.6 (3)	460.9 (8)	430	400	
$\delta, \text{мм/с}$	0.326 (3)	0.330 (2)	0.336 (2)	0.322 (5)	0.340 (3)	0.366 (7)	0.340 (2)	0.327 (1)	
$\sigma$	2.84 (2)	3.06 (1)	2.95 (1)	2.34 (2)	2.51 (1)	2.04 (1)	2.59 (1)	2.822 (2)	
	Дополнительный вклад слабомагнитных состояний								
$\delta_2, \text{мм/с}$				0.25 (5)	0.32 (1)	0.30 (1)			
$\Gamma_2, \text{мм/с}$				2.4 (2)	1.9 (1)	1.2 (1)			
$\sigma_2$				0.33 (1)	0.47 (1)	0.76 (1)			
	Континуальная модель антиферромагнитных частиц								
$AV, K$	134 (1)								
$q, \text{мм/с}$	0.3541 (4)								
$KV, K$	32.7 (6)	65.4 (6)	85.0 (3)	79.5 (3)	71.4 (1)	55.1 (3)	32 (1)	35 (1)	
$H_{hf}, \text{кЭ}$	514.6 (5)	510.0 (3)	500.3 (2)	497.4 (5)	494.9 (3)	471.4 (9)	130 (2)	75 (1)	
$\delta, \text{мм/с}$	0.326 (3)	0.330 (2)	0.336 (2)	0.323 (5)	0.339 (2)	0.318 (4)	0.344 (2)	0.327 (1)	
$\sigma$	2.85 (2)	3.10 (1)	2.91 (1)	2.61 (1)	2.89 (1)	2.76 (1)	2.23 (1)	2.458 (2)	
	Квантовая модель антиферромагнитных частиц								
$AV, K$	180 (1)								
$q, \text{мм/с}$	0.3525 (4)								
$KV, K$	38.9 (3)	75.2 (4)	100.5 (4)	91.4 (4)	80.9 (2)	60.5 (3)	15 (1)	12 (1)	
$H_{hf}, \text{кЭ}$	512.3 (2)	507.9 (2)	497.8 (2)	497.3 (5)	496.1 (3)	474.8 (9)	180 (4)	100 (1)	
$\delta, \text{мм/с}$	0.326 (3)	0.331 (2)	0.336 (2)	0.323 (5)	0.338 (2)	0.326 (4)	0.343 (2)	0.328 (1)	
$\sigma$	2.80 (2)	3.07 (1)	2.91 (1)	2.61 (1)	2.92 (1)	2.80 (1)	2.29 (1)	2.491 (2)	

Однако проведённый анализ показывает, что стандартной модели релаксации недостаточно для описания всей совокупности спектров даже при фактически независимой обработке: в то время как низкотемпературные измерения могут быть объяснены в рамках выбранного подхода, если допустить возможность вариации с температурой энергии анизотропии  $KV$ , а высокотемпературную слаборазрешённую структуру формально можно приписать резкому возрастанию коэффициента диффузии  $D$ , то в промежуточном диапазоне температур форма экспериментальных кривых не укладывается в выбранную теоретическую схему и требует введения добавочной центральной компоненты. Этот дополнительный вклад представлен на рис. 26 уширенным дублетом линий с расщеплением  $2q$ , а его параметры приведены в табл. 4.

Хотя найденные значения изомерного сдвига  $\delta$  и сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  основной компоненты типичны для маггемита, наблюдаемая высокая интенсивность квадрупольного взаимодействия необычна для этого соединения, которое характеризуется практически нулевой величиной ГЭП на ядрах железа [103]. Кроме того, обращает на себя внимание то обстоятельство, что в большинстве случаев релаксационные процессы не играют заметной роли ( $D = 0$ ) и что даже в высокотемпературных спектрах сохраняются следы разрешенной магнитной структуры, указывающие на механизмы их формирования, отличные от релаксационных. Отметим также, что введение распределения частиц по размерам не улучшает качества описания, тем самым косвенно подтверждая хорошую монодисперсность исследуемых частиц.

Эти результаты наводят на мысль, что в данном случае мы имеем дело не с релаксационным переходом сильномагнитных частиц в суперпарамагнитное состояние, а с температурным перераспределением заселённостей между энергетическими уровнями системы с различными значениями магнитного момента, которое часто наблюдается в наночастицах слабомагнитных материалов [98, 99] и недавно получило теоретическое истолкование (см. [96, 100]), а сами исследуемые образцы, вопреки ожиданию, представляют собой антиферромагнитную фазу трёхвалентного оксида железа: гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Эта модификация, обладающая близкими значениями изомерного сдвига  $\delta$  и слегка большей величиной сверхтонкого поля  $H_{hf}$ , характеризуется квадрупольным взаимодействием, сильно зависящим от размера частиц ( $q = 0,5 \dots 0,2$  мм/с для частиц с диаметрами  $d = 4 \dots 20$  нм), и лишь в случае объёмного материала претерпевает переход Морина при  $T_M = 263$  К, когда ГЭП меняет свою ориентацию в кристалле [97]. Проверке нашего предположения и посвящена основная часть представленного исследования.

Для анализа имеющихся экспериментальных данных сначала воспользуемся наиболее простой макроскопической моделью магнитной динамики идеальных антиферромагнитных частиц [96], основанной на решении классических уравнений движения для намагниченностей двух подрешёток. Эти уравнения определяют витые траектории (нутаии) связанных магнитных моментов подрешёток, форма которых задаётся постоянной для каждой траектории величиной энергии и проекцией суммарного момента на ось симметрии. Выделяются два основных типа движений: низкоэнергетичные нутаии, локализованные вблизи одного из двух противоположных направлений лёгкого намагничивания, с большими средними (за период нутаий) моментами подрешёток, и высокоэнергетичные делокализованные траектории с малыми результирующими значениями намагниченностей. Совокупность средних моментов для состояний низкой энергии схожа с распределением сверхтонких полей, возникающим в ферромагнитных частицах [34], и определяется главным образом величиной магнитной анизотропии  $K$ . Слабомагнитные состояния высокой энергии специфичны для антиферромагнетиков, а их вклад в общую картину внутриатомных полей зависит в первую очередь от силы связи моментов подрешёток  $A$ . Результаты анализа в этой модели представлены на рис. 27, а соответствующие значения параметров приведены в табл. 4.

В первую очередь отметим удовлетворительное согласие теоретических спектров с экспериментальными как в низком, так и в наиболее сложном промежуточном диапазоне температур, а также соответствие полученных значений сверхтонких параметров аналогичным величинам, найденным на этапе

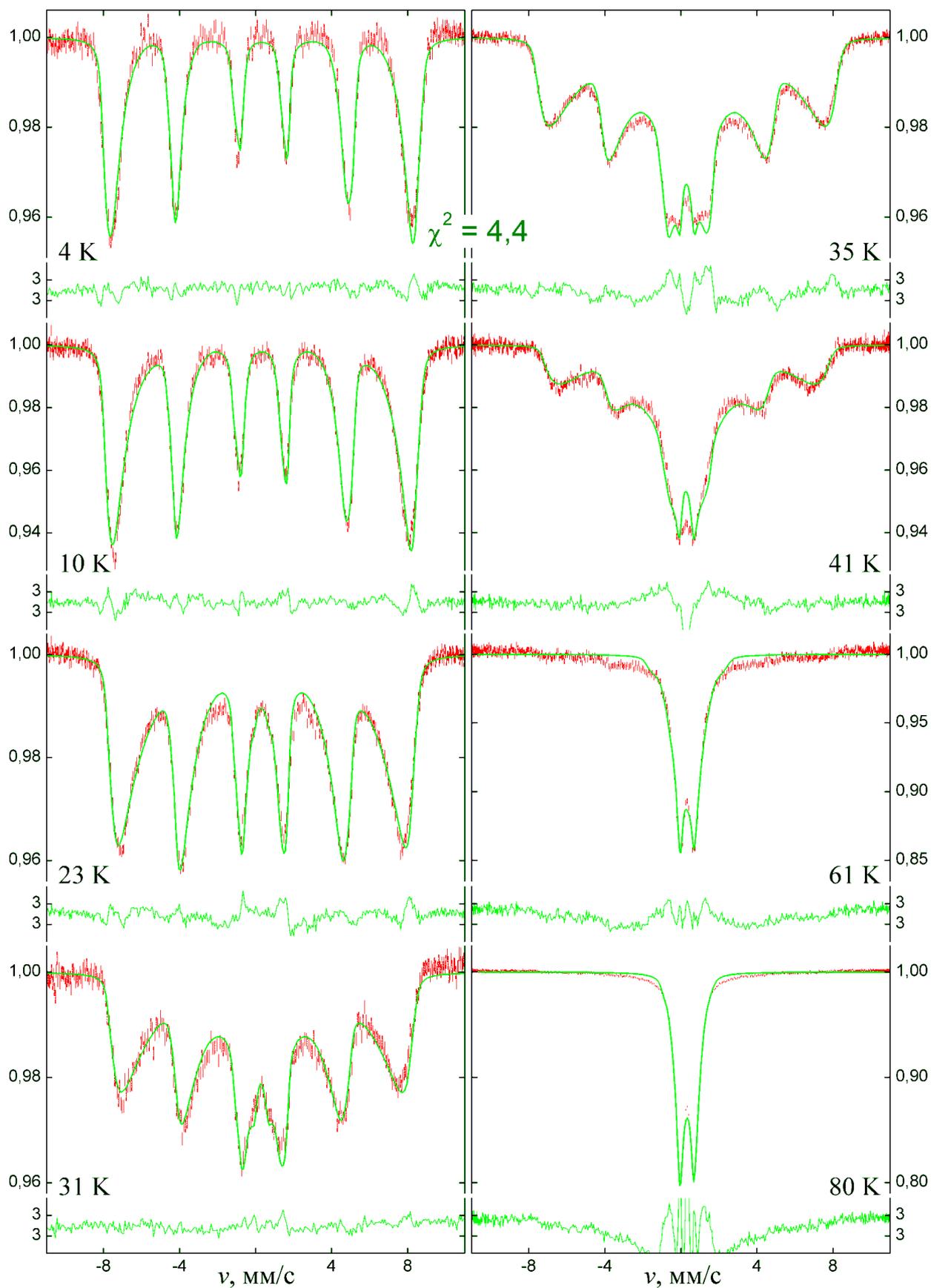


Рис. 27. Экспериментальные и теоретические спектры наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , рассчитанные в континуальной модели магнитной динамики антиферромагнитных частиц.

предварительного анализа. В то же время отсутствие релаксационных механизмов приводит к заметной трансформации высокотемпературных кривых, при этом качество их описания остаётся вполне приемлемым, а форма отчасти объясняет разрешённую магнитную структуру, проявляющуюся в спектрах при высоких температурах. Что же касается параметров магнитной модели, то благодаря более жёсткой схеме расчёта их значения однозначно восстанавливаются из эксперимента без каких-либо априорных предположений, однако полученные для малых частиц величины обменной энергии  $AV$  и барьера анизотропии  $KV$  оказываются одного порядка. Это вступает в определённое противоречие с приближением сильной связи между подрешётками (130), на основании которого проводилось макроскопическое рассмотрение задачи.

В то же время квантовая трактовка термодинамических свойств АФМ частиц не налагает никаких ограничений на масштабы фигурирующих физических величин, что позволяет надеяться на получение для них более надёжных оценок. Такой подход основан на квантово-механическом рассмотрении задачи о двух макроспинах магнитных подрешёток, связанных обменным взаимодействием и находящихся в поле аксиальной магнитной анизотропии, и здесь мы воспользуемся её простейшим вариантом для случая эквивалентных спинов [100]. Расчёты в этой модели представляют собой решение полной задачи на собственные значения для двухспинового гамильтониана в базисе собственных функций проекций моментов, причём волновые функции для разных проекций полного момента ортогональны, что сильно упрощает вычисления и в сочетании с трёхдиагональной структурой матрицы плотности делает их посильными для персонального компьютера. Так же как и при макроскопическом описании, основная особенность схемы уровней идеальной АФМ частицы состоит в резком разграничении слабомагнитных состояний, находящихся в режиме сильной связи моментов подрешёток, и локализованных решений с разорванной связью и большими значениями средних моментов. Результаты обработки данных в квантовой модели термодинамики приведены на рис. 28, а найденные значения параметров – в табл. 4.

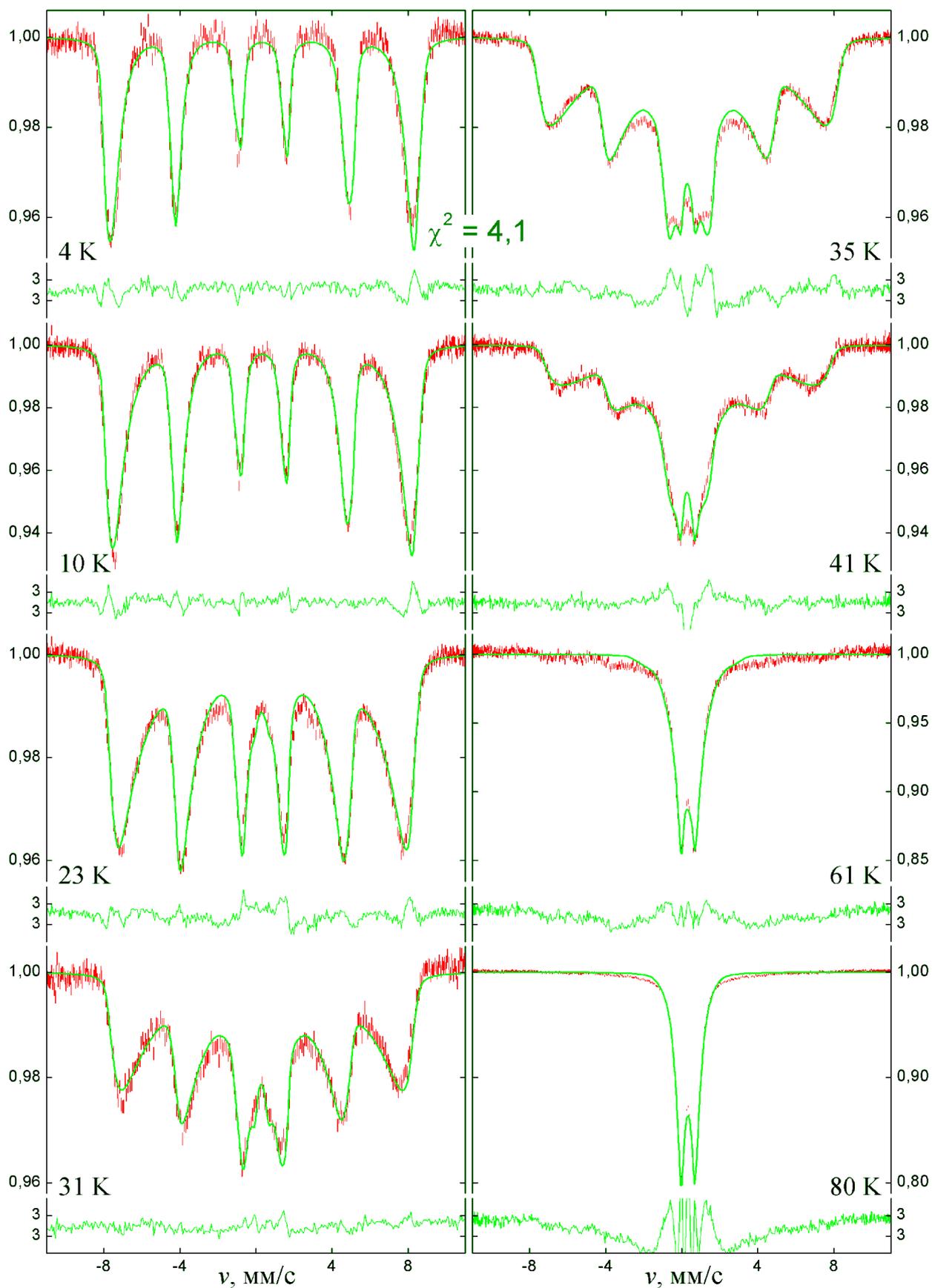


Рис. 28. Экспериментальные и теоретические спектры наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , рассчитанные в квантовой модели термодинамики антиферромагнитных частиц.

С первого взгляда привлекает внимание почти тождественное совпадение аппроксимирующих кривых в континуальном (рис. 27) и дискретном (рис. 28) подходах. Некоторое рассогласование заметно лишь для высокотемпературных измерений, когда нарушение предположения сильной обменной связи (130) наиболее критично. Значения параметров, восстановленные в обеих АФМ моделях, также близки друг другу, за исключением оценок при высоких температурах, когда величина анизотропии  $KV$  перестаёт играть существенную роль. В остальном температурном диапазоне наибольшее расхождение приходится на величину обменной энергии  $AV$  как на самый специфичный и трудно диагностируемый параметр.

Напомним, что приведённые результаты получены в моделях равновесной термодинамики идеальных АФМ наночастиц. Их дальнейшему уточнению и возможной корректировке должно послужить введение распределения по нескомпенсированному спину [77], не меняющее картины описания в целом, но повышающее его реалистичность. Определённую роль также может сыграть учёт релаксационных явлений в АФМ частицах по аналогии с ферромагнитными моделями [34, 50]. Наконец, большему согласию параметров, восстановленных при разных температурах, может способствовать введение поправочных вкладов в энергию анизотропии, для которой нами была выбрана простейшая однопараметрическая форма (125).

Между тем, даже результаты, полученные в самых простых физических моделях, представляются нам убедительным свидетельством антиферромагнитного поведения исследуемой системы. В пользу этой гипотезы говорят и многие измерения, выполненные самими авторами [102], такие как слабая намагниченность насыщения или высокие резонансные частоты, характерные именно для антиферромагнетиков. Заметим однако, что вопрос о магнитном упорядочении в ультрамалых частицах весьма непрост [104] и для вынесения окончательного заключения как в рассмотренном, так и во многих других трудных случаях требуется не только совершенствование моделей антиферромагнетизма, но и разработка полноценной теории ферромагнитных наночастиц.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление двухуровневой и многоуровневой моделей магнитной динамики однодоменных частиц и для общего случая предложен простой способ расчёта скорости релаксации как наименьшего ненулевого собственного значения трёхдиагональной релаксационной матрицы.
2. Проанализировано формирование равновесных кривых намагничивания ансамбля наночастиц с учётом как собственной магнитной анизотропии частиц, так и магнитного дипольного взаимодействия между ними. Для нетекстурированных систем в классическом пределе установлен ланжевенковский характер намагничивания в слабых полях.
3. Впервые рассмотрены стохастические переходы между стационарными состояниями магнитоанизотропных частиц во внешнем поле под действием случайных полей окружения и обосновано квазиклассическое приближение для вероятностей переходов.
4. Рассмотрена квантовая статистика идеальных антиферромагнитных наночастиц в приближении макроспинов двух магнитных подрешёток, связанных обменным взаимодействием и находящихся в поле собственной магнитной анизотропии. Исследована динамика магнитных моментов подрешёток таких частиц в предположении малости энергии анизотропии по сравнению с обменной. В рамках этого допущения доказана эквивалентность континуального и квантового представления в классическом пределе.
5. Определена температурная зависимость частоты магнитных флуктуаций в интерметаллиде CePdSn в условиях конкуренции обменного и РККИ-взаимодействия и найдена энергия магнитной анизотропии доменов при температурах антиферромагнитного упорядочения.
6. Предложена и реализована методика диагностики магнитных наноматериалов на основании температурных и полевых зависимостей их мёссбауэровских спектров. Разработанный аналитический комплекс использован для характеристики коммерческих образцов феррожидкости

с определением разброса размеров частиц, величины их магнитной анизотропии и температурной зависимости коэффициента диффузии.

7. Сравнительный анализ мёссбауэровских данных мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа в специфичных моделях магнитной динамики привёл к заключению об антиферромагнитном упорядочении исследуемых систем, соответствующем  $\alpha$ -фазе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематиту, в противоположность ранее предполагавшейся ферромагнитной модификации  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – маггемиту.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### П.1. Матричное представление операторов сверхтонкого взаимодействия и операторов ядерного перехода для $I_g = 1/2$ и $I_e = 3/2$

Гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента  $eQ$  возбуждённого состояния (e) ядра и градиента электрического поля с главным значением  $V_{z'z'}$  и углом  $\Theta$  между осью его симметрии  $z'$  и направлением квантования  $z$  ядерного спина с проекциями  $m_e$  задаётся матрицей

$$\begin{aligned} \left( \hat{H}_Q^{(e)} \right)_{m_e m'_e} &= q \left[ \hat{I}_{z'}^2 - I_e(I_e + 1)/3 \right]_{m_e m'_e} = \\ &= \frac{q}{4} \cdot \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 & 0 \\ q_2 & -q_1 & 0 & q_3 \\ q_3 & 0 & -q_1 & -q_2 \\ 0 & q_3 & -q_2 & q_1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad \begin{aligned} q_1 &= 1 + 3 \cos 2\Theta, \\ q_2 &= 2\sqrt{3} \sin 2\Theta, \\ q_3 &= 1 - \cos 2\Theta, \\ q &= eQV_{z'z'}/4. \end{aligned} \quad (\text{П.1.1})$$

Здесь  $\hat{I}_{z'}$  – оператор проекции спина ядра в возбужденном состоянии на направление  $z'$  оси симметрии тензора ГЭП.

Гамильтониан взаимодействия магнитного момента ядра в основном (g) и возбуждённом (e) состояниях

$$\hat{\mu}_{g,e} = g_{g,e} \mu_N \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}, \quad (\text{П.1.2})$$

где  $g_{g,e}$  – ядерные  $g$ -факторы,  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $\hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$  – операторы ядерных спинов, с магнитным полем на ядре, порождаемым средней намагниченностью  $\bar{\mathbf{M}}$ ,

$$\bar{\mathbf{H}}_{\text{hf}} = H_{\text{hf}} \bar{\mathbf{M}}/M_0 \equiv H_{\text{hf}} \bar{\mathbf{m}}, \quad (\text{П.1.3})$$

где  $M_0$  – намагниченность насыщения,  $H_{\text{hf}}$  – соответствующая ей величина сверхтонкого поля, имеет вид

$$\hat{H}_{\text{hf}}^{(g,e)} = -\hat{\mu}_{g,e} \bar{\mathbf{H}}_{\text{hf}} = -g_{g,e} \mu_N H_{\text{hf}} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)} \bar{\mathbf{m}}. \quad (\text{П.1.4})$$

Соответствующий лиувиллевский оператор сверхтонкого взаимодействия при угле  $\theta$  между направлением сверхтонкого поля  $z'$  и осью квантования  $z$  ядерных спинов с проекциями  $(m_g, m_e)$  задаётся матрицей

$$\begin{aligned}
(\hat{\mathbf{L}}_{\text{hf}})_{m_g m_e m'_g m'_e} &= \hat{H}_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - H_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e} = \\
\left( \begin{array}{cccccccc}
\omega_1 & \omega_5 & 0 & 0 & \omega_7 & 0 & 0 & 0 \\
\omega_5 & \omega_2 & \omega_6 & & & \omega_7 & \ddots & 0 \\
0 & \omega_6 & \omega_3 & \omega_5 & & \ddots & \omega_7 & 0 \\
0 & & \omega_5 & \omega_4 & 0 & & & \omega_7 \\
\omega_7 & & & 0 & -\omega_4 & \omega_5 & & 0 \\
0 & \omega_7 & \ddots & & \omega_5 & -\omega_3 & \omega_6 & 0 \\
0 & \ddots & \omega_7 & & & \omega_6 & -\omega_2 & \omega_5 \\
0 & 0 & 0 & \omega_7 & 0 & 0 & \omega_5 & -\omega_1
\end{array} \right), & \begin{aligned}
\omega_1 &= \cos \theta \cdot (3\omega_e - \omega_g) / 2, \\
\omega_2 &= \cos \theta \cdot (\omega_e - \omega_g) / 2, \\
\omega_3 &= -\cos \theta \cdot (\omega_e + \omega_g) / 2, \\
\omega_4 &= -\cos \theta \cdot (3\omega_e + \omega_g) / 2, \\
\omega_5 &= \sin \theta \cdot \sqrt{3} \omega_e / 2, \\
\omega_6 &= \sin \theta \cdot \omega_e, \\
\omega_7 &= -\sin \theta \cdot \omega_g / 2, \\
\omega_{e,g} &= -g_{g,e} \mu_N H_{\text{hf}} \bar{m}.
\end{aligned}
\end{aligned} \tag{П.1.5}$$

Здесь  $\delta_{mm'}$  – символ Кронекера по переменной  $m$ .

Компоненты оператора ядерного тока резонансного перехода в этих переменных имеют значения

$$\begin{aligned}
\langle J_z | &= \sqrt{2}/4 \cdot ( 0 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad 0 ), \\
\langle J_x | &= \sqrt{2}/4 \cdot ( \sqrt{3} \quad 0 \quad -1 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad -\sqrt{3} ), \\
\langle J_y | &= \sqrt{2}/4 \cdot ( \sqrt{3} \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad \sqrt{3} ).
\end{aligned} \tag{П.1.6}$$



Следующая процедура полностью решает поставленную задачу:

$$\begin{aligned}
 & l=1..N; \quad j < m=1..M & (П.2.4) \\
 & l \neq 1, l_m : v'_{0_{l-1}} = v_{0_{l-1}} & v'_{0_{l_m-1}} = v'_{m_{l_m-1}} \\
 & u'_{0_{l-1}} = d'_{l-1}{}^{-1} u_{0_{l-1}} & u'_{0_{l_m-1}} = u'_{m_{l_m-1}} \\
 & d'_1 = d_1 & d'_l = d_l - v'_{0_{l-1}} u'_{0_{l-1}} & d'_{l_m} = d_{l_m} - \sum_{l=1}^{l_m-1} v'_{m_l} u'_{m_l} \\
 & v'_{m_1} = v_{m_1} & l \neq 1, l_j : v'_{m_l} = v_{m_l} - v'_{m_{l-1}} u'_{0_{l-1}} & v'_{m_{l_j}} = v_{m_{l_j}} - \sum_{l=1}^{l_j-1} v'_{m_l} u'_{j_l} \\
 & u'_{m_1} = d'_1{}^{-1} u_{m_1} & u'_{m_l} = d'_l{}^{-1} (u_{m_l} - v'_{0_{l-1}} u'_{m_{l-1}}) & u'_{m_{l_j}} = d'_{l_j}{}^{-1} \left( u_{m_{l_j}} - \sum_{l=1}^{l_j-1} v'_{j_l} u'_{m_l} \right) \\
 & y_1 = d'_1{}^{-1} z_1 & l \neq 1, l_m : y_l = d'_l{}^{-1} (z_l - v'_{0_{l-1}} y_{l-1}) & y_{l_m} = d'_{l_m}{}^{-1} \left( z_{l_m} - \sum_{l=1}^{l_m-1} v'_{m_l} y_l \right) \\
 & x_N = y_N & l \neq N : x_l = y_l - u'_{0_l} x_{l+1} - \sum_{\substack{m: \\ l+1 < l_m}} u'_{m_l} x_{l_m}
 \end{aligned}$$

Фактически, при факторизации искомые штрихованные элементы могут размещаться на соответствующих местах исходной матрицы. Кроме того, вместо элементов главной диагонали  $d'_l$  можно сохранять обратные им величины  $d'_l{}^{-1}$ . Элементы столбцов  $Z$ ,  $Y$  и  $X$  также могут последовательно храниться в одном массиве. Если для  $m$ -ой пары ветвей ненулевые элементы начинаются лишь с номера  $k_m$ , вычисления можно сократить, изменив пределы суммирования:

$$\sum_{l=1}^{l_m-1} \rightarrow \sum_{l=k_m}^{l_m-1}, \quad \sum_{l=1}^{l_j-1} \rightarrow \sum_{\substack{l= \\ \max(k_j, k_m)}}^{l_j-1}, \quad \sum_{\substack{m: \\ l+1 < l_m}} \rightarrow \sum_{\substack{m: \\ k_m < l+1 < l_m}}. \quad (П.2.5)$$

Наконец, если исходная матрица является блочно-трёхдиагональной с дополнительными ветвями (т.е. вместо чисел в схеме (П.2.1) стоят матричные блоки фиксированного размера), а заданная правая часть  $Z$  и искомая величина  $X$  представляют собой столбцы блоков, то для разрешения матричного уравнения (П.2.2) достаточно в процедуре (П.2.4) вместо арифметических операций над числами производить соответствующие операции над матричными блоками.

## Литература

1. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquardt P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? // *Physics Letters A*, 1984. V. 102. P. 365–369.
2. Hempelmann R. // Special issue of “*Zeitschrift für Physikalische Chemie*” 2008/2-3, “Progress in Physical Chemistry”. Oldenbourg Wissenschaftsverlag. V. 2. A. 377.
3. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003. V. 36. P. 167–181.
4. Shinkai M., Ito A. Functional magnetic particles for medical application // *Adv. Biochem Engin./Biotechnol.*, 2004. V. 91. P. 191–220.
5. Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy // *J. Phys. Condens. Matter*, 2006. V. 38, N. 18. P. 2919–2934.
6. Hütten A., Sudfeld D., Ennen I. et al. New magnetic nanoparticles for biotechnology // *J. Biotechnology*, 2004. V. 112. P. 47–63.
7. Lyubutin I.S., Lin C.R., Starchikov S.S. et al. Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  // *Acta Mater.*, 2013. V. 61, N. 11. P. 3956–3962.
8. Duan H, Kuang M., Wang A., Mao H., Nie S. Reexamining the effects of particle size and surface chemistry on the magnetic properties of iron oxide nanocrystals: new insights into spin disorder and proton relaxivity // *J. Phys. Chem.C*, 2008. V. 112. P. 8127–8131.
9. Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts // *Chem. Comm.*, 2004. P. 2306–2307.
10. Salgueirino-Maceira V., Correa-Duarte M.A., Huchtd A., Farle M. One-dimensional assemblies of silica-coated cobalt nanoparticles: magnetic pearl necklaces // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006. V. 303, N. 1. P. 163–166.
11. Lin C.R., Chen I.H., Wang C.C., Chen M.L. Synthesis and characterization of magnetic hollow nanocomposite spheres // *Acta Mater.*, 2011. V. 59. P. 6710–6716.
12. Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Bukreeva T.V. et al. In situ synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in shells of biodegradable polyelectrolyte microcapsules // *Mater. Sci. Eng. C.*, 2014. V. 45. P. 225–233.

13. Киселева Т.Ю., Новакова А.А. Мёссбауэровская спектроскопия в технологии нанокompозитных функциональных материалов // Изв. РАН. Серия физ., 2015. Т. 79, № 8. С. 1132–1138.
14. Kiseleva T., Zholudev S., Novakova A., Grigoryeva T. The enhanced magnetodeformational effect in galphenol/polyurethane nanocomposites by the arrangement of particle chains // Composite Structures, 2016. V. 138. P. 12–16.
15. Bean C.P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders // J. Appl. Phys., 1955. V. 26. P. 1381–1383.
16. Williams H.D., O'Grady K., El Hilo M. Superparamagnetism in fine particle dispersions // J. Magn. Magn. Mater., 1993 V. 122. P. 129–133.
17. Weili L., Nagel S.R., Rosenbaum T.F., Rosensweig R.E. Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid // Phys. Rev. Lett., 1991. V. 67, N. 19. P. 2721–2724.
18. El-Hilo M., Shatnawy M., Al-Rsheed A. Modeling of interaction effects in granular systems // J. Magn. Magn. Mater., 2000. V. 221. P. 137–143.
19. Vieira S. R., Nobre F.D., da Costa F.A. m-Vector spin glasses in the presence of uniaxial anisotropies // J. Magn. Magn. Mater., 2000. V. 210. P. 390–402.
20. Hansen M.F., Jönsson P.E., Nordblad P., Svedlindh P. Critical dynamics of an interacting magnetic nanoparticle system // J. Phys.: Condens. Matter, 2002. V. 14. P. 4901–4914.
21. Tronc E., Ezzir A., Cherkaoui R. at el. Surface-related properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater., 2000. V. 221. P. 63–79.
22. Mørup S., Tronc E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles // Phys. Rev. Lett., 1994. V. 72. P. 3278–3281.
23. Wickman H.H. // In Mössbauer effect methodology, Ed. I.J. Gruverman. Plenum Press. New York, 1966. V. 2.
24. Mørup S, Topsøe H., Lipka J. Modified theory for Mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // J. Phys., 1976. V. 37. P. C6-287–290.
25. Афанасьев А.М., Чуев М.А. Новая модель релаксации суперпарамагнитных частиц в приложении к мёссбауэровской спектроскопии // Письма в ЖЭТФ, 2001. Т. 74, № 2. С. 112–115.
26. Chuev M.A., Hupe O., Afanas'ev A.M., Bremers H., Hesse J. Alternative approach for evaluation of Mössbauer spectra of nanostructured ferromagnetic alloys within generalized two-level relaxation model // JETP Lett., 2002. V. 76, N. 9. P. 558–562.

27. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Trans. Royal Soc. London A*, 1948. V. 240, N. 826. P. 599–642.
28. Neel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites // *Ann. Geophys.*, 1949. T. 5, F. 2. P. 99–136.
29. Jones D.H., Srivastava K.K.P. A re-examination of models of superparamagnetic relaxation // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1989. V. 78. P. 320–328.
30. Brown W.F. Jr. Thermal fluctuations of a single-domain particle // *Phys. Rev.*, 1963. V. 130, N. 5. P. 1677–1686.
31. Landau L.D., Lifshitz E.M. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies // *Phys. Z. Sowjetunion*, 1935. V. 8. P. 153–169.
32. Gilbert T. // *Phys. Rev.*, 1955, V. 100, P. 1243 (A) [Abstract only; full report: Armor research foundation project No. A059, supplementary report, May 1, 1956] (unpublished).
33. Афанасьев А.М., Седов В.Е. Об аномальных мессбауэровских спектрах сверхтонкой структуры суперпарамагнитных частиц // *Доклады АН*, 1986. Т. 289. № 6. С. 1350–1355.
34. Jones D.H., Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the Mössbauer of superparamagnets // *Phys. Rev. B*, 1986. V. 34, N. 11. P. 7542–7548.
35. Чуев М.А. Мессбауэровские спектры магнитных наночастиц в модели непрерывной диффузии и прецессии однородной намагниченности // *Письма в ЖЭТФ*, 2006. Т. 83, № 12. С. 668–674.
36. Aharoni A. Effect of a magnetic field on the superparamagnetic relaxation time // *Phys. Rev.*, 1969. V. 177. P. 793–796.
37. Schrefl T. Finite elements in numerical micromagnetics: part I: granular hard magnets // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999. V. 207. P. 45–65.
38. Sun Z.Z., Wang X.R. Fast magnetization switching of Stoner particles: a nonlinear dynamics picture // *Phys. Rev. B*, 2005. V. 71. P. 174430 (9).
39. van Lierop J., Ryan D.H. Mössbauer spectra of single-domain fine particle systems described using a multiple-level relaxation model for superparamagnets // *Phys. Rev. B*, 2001. V. 63. P. 064406 (8).
40. Hendriksen P.V., Bødker F., Linderøth S., Wells S., Mørup S. Ultrafine magnetic particles. 1. Studies of induced magnetic texture // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1994. V. 6. P. 3081–3090.
41. Suzuki K., Cadogan J.M. Random magnetocrystalline anisotropy in two-phase

- nanocrystalline systems // *Phys. Rev. B*, 1998. V. 58. P. 2730–2739.
42. Jönsson P., Hansen M.F., Nordblad P. Nonequilibrium dynamics in an interacting Fe-C nanoparticle system // *Phys. Rev. B*, 2000. V. 61. P. 1261–1266.
  43. Miglierini M., Schaaf P., Skorvanek I. et al. Laser-induced structural modifications of FeMoCuB metallic glasses before and after transformation into a nanocrystalline state // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001. V. 13. P. 10359–10369.
  44. Stankov S., Sepiol B., Kanuch T. et al. High temperature Mössbauer effect study of Fe<sub>80</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> nanocrystalline alloy // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2005. V. 17. P. 3183–3196.
  45. Michele O., Hesse J., Bremers H. Magnetization measurements on frozen ferrofluids: an attempt to separate interaction and anisotropy influences // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006. V. 18. P. 4921–4934.
  46. Du J., Zhang B., Zheng R.K., Zhang X.X. Memory effect and spin-glass-like behavior in Co-Ag granular films // *Phys. Rev. B*, 2007. V. 75. P. 014415 (7).
  47. Чуев М.А. Обобщённая модель Стонера-Вольфарта и неланжевенковский магнетизм однодоменных частиц // *Письма в ЖЭТФ*, 2007. Т. 85, № 12. С. 744–750.
  48. Чуев М.А. Неланжевенковская высокотемпературная намагниченность наночастиц в слабом магнитном поле // *ЖЭТФ*, 2009. Т. 135, № 2. С. 280–292.
  49. Chuev M.A., Hesse J. // Non-equilibrium magnetism of single-domain particles for characterization of magnetic nanomaterials. In “Magnetic Properties of Solids”. Ed. K.B. Tamayo. Nova Science Publishers. New York, 2009. P. 1–104.
  50. Чуев М.А. Многоуровневая релаксационная модель для описания мёссбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле // *ЖЭТФ*, 2012. Т. 141, № 4. С. 698–722.
  51. Mischenko I., Chuev M. Biotransformation and metabolism of magnetic nanoparticles in an organism from Mössbauer spectroscopy // *Journal of Physics: Conference Series*, 2012. V. 345. P. 012026 (8).
  52. Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M. et al. Magnetically coupled clusters in aggregated maghemite ferrofluid: Mössbauer and magnetization study // *Hyperfine Interact.*, 2016. V. 237:48. P. 1–9.
  53. Mössbauer R.L. // *Zs. f. Phys.*, 1958. V. 151. A. 124–137. См. [55]: Мёссбауэр Р. Ядерная резонансная  $\gamma$ -флуоресценция в Ir<sup>191</sup>. С. 47–73.
  54. Mössbauer R.L. // *Zs. Naturforsch.*, 1959. V. 14a. A. 211–216. См. [55]: Мёссбауэр Р. Ядерное резонансное поглощение  $\gamma$ -излучения в Ir<sup>191</sup>. С. 74–84.

55. Эффект Мёссбауэра // Сборник статей. Ред. Ю.М. Каган. Изд. ин. лит. Москва, 1962. С. 444.
56. Вертхейм Г. // Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения. Пер. А.М. Афанасьев, Ред. В.В. Скляревский. Изд. Мир. Москва, 1966. С. 172.
57. Шпинель В.С. // Резонанс гамма-лучей в кристаллах. Наука. Москва, 1969. С. 408.
58. Moon P.B. // Proc. Phys. Soc. A, 1951. V. 64. P. 76.
59. Lamb W.E. Capture of neutrons by atoms in a crystal // Phys. Rev., 1939. V. 55. P. 190–197.
60. Lipkin H.G. // Ann. of Phys., 1960. V. 9, N. 2. P. 332. См. [55]: Липкин Г. Некоторые простые закономерности эффекта Мёссбауэра. С. 183–192.
61. Sherwin C.W. // Phys. Rev., 1960. V. 120, N. 1. P. 17–21. См. [55]: Шервин К. Проверка «парадокса часов» в свете некоторых последних экспериментальных данных. С. 423–435.
62. Hay H.J., Schiffer J.P., Cranshaw T.E., Egelstaff P.A. // Phys. Rev. Lett., 1960. V. 4, N. 4. P. 165. См. [55]: Хей Х., Шиффер Дж., Крэншоу Т., Эгелстаф П. Измерение красного смещения в ускоренной системе с помощью эффекта Мёссбауэра на  $\text{Fe}^{57}$ . С. 415–417.
63. Pound R., Rebka G. // Phys. Rev. Lett., 1960. V. 4, N. 4. P. 337–340. См. перевод: Паунд Р., Ребка Г. Эффективный вес фотона // Сборник статей «Новейшие проблемы гравитации». Ред. Д. Иваненко. Изд. ин. лит. Москва, 1961. С. 488.
64. Hesse J., Rübartsch H. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra // J. Phys. E: Sci. Instr., 1974. V. 7. P. 526–532.
65. Hupe O., Chuev M.A., Bremers H., Hesse J., Afanas'ev A.M. Structural and magnetic information about a nanostructured ferromagnetic FeCuNbB alloy by novel model independent evaluation of Mössbauer spectra // Nanostruct. Mater., 1999. V. 12. P. 581–584.
66. Miglierini M., Skorvanek I., Grenèche J.M. Microstructure and hyperfine interactions of the  $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_{4.5}\text{Cr}_5\text{CuB}_{16}$  nanocrystalline alloys: Mössbauer effect temperature measurements // J. Phys.: Condens. Matter., 1998. V. 10. P. 3159–3176.
67. Sack A. A contribution to the theory of the exchange narrowing of spectral lines // Mol. Phys., 1958. V. 1. P. 163–167.
68. Anderson P.W. A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion // J. Phys. Soc. Jpn., 1954. V. 9. P. 316–339.

69. Чуев М.А. О механизме температурной эволюции «симметричной» магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров магнитных наночастиц к квадрупольному дублету линий // Письма в ЖЭТФ, 2011. Т. 94, № 4. С. 312–317.
70. Mischenko I., Chuev M., Cherepanov V., Polikarpov M. Antiferromagnetic fluctuations in CePdSn Kondo compound from Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interact.*, 2014. V. 226. P. 299–308.
71. Sakurai J., Yamaguchi Y., Mibu K., Shinjo T. Magnetic and transport studies on RPdSn (R = rare earth) // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990. V. 84. P. 157–161.
72. Kadowaki H., Kohgi M., Ohoyama K., Kasaya M. Neutron diffraction study of antiferromagnetic order in the Kondo compound CePdSn // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1994. V. 63. P. 2337–2342.
73. Kalvius G.M., Noakes D.R., Kratzer A. et al. Magnetic properties of the Kondo metals CePtSn and CePdSn from  $\mu$ SR // *Physica B.*, 1995. V. 206 & 207. P. 205–208.
74. Kadowaki H. Spin-slip model of the incommensurate structure of the Kondo antiferromagnets CePdSn and CePtSn // *J. Phys. Chem. Sol.*, 1999. V. 60. P. 1199–1201.
75. Rancourt D.G. Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 1989. V. 44. P. 199–210.
76. Афанасьев А.М., Чуев М.А. Дискретные версии мессбауэровских спектров // ЖЭТФ, 1995. Т. 107, № 3. С. 989–1004.
77. Чуев М.А. Роль нескомпенсированного спина в формировании сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров антиферромагнитных наночастиц // Докл. АН., 2012. Т. 447, № 1. С. 22–27.
78. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. Изд. Наука. Москва, 1974. С. 752.
79. Вонсовский С.В. // *Магнетизм*. Изд. Наука. Москва, 1971. С. 1032.
80. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Гессе Ю. Мессбауэровские спектры частиц Стонера–Вольфарта в радиочастотных полях в модифицированной релаксационной модели // ЖЭТФ, 1999. Т. 116. № 3(9). С. 1001–1026.
81. Kagan Yu., Afanas'ev A.M. Analysis of formation of the suppression effect of nuclear reaction inelastic channels in the presence of hyperfine splitting // *Z. Naturforsch.*, 1973. V. 28. P. 1352–1360.

82. <http://www.alglib.net>.
83. Калиткин Н.Н. // Численные методы. Изд. Наука. Москва, 1978. С. 508.
84. <http://www.chemicell.com>.
85. Chuev M.A., Cherepanov V.M., Deyev S.M. et al. Interpretation of the Mössbauer spectra of the magnetic nanoparticles in mouse spleen // AIP Conf. Proc., 2010. V. 1311. P. 322–328.
86. Mischenko I., Chuev M., Cherepanov V., Polikarpov M., Panchenko V. Characterization of nanoparticles in a media using multilevel models of magnetic dynamics // Proc. of SPIE, 2012. V. 8700. P. 0G (8).
87. Габбасов Р.Р. // Исследование магнитной динамики ансамблей наночастиц в среде методом мёссбауэровской спектроскопии. Канд. дис. Москва, 2016. С. 111.
88. Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V., Dmitrieva T.V., Chiang R.K. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites // J. Appl. Phys., 2009. V. 106. P. 034311 (6).
89. Чуев М.А. О форме гамма-резонансных спектров ферромагнитных наночастиц в условиях метамагнетизма. // Письма в ЖЭТФ, 2013. Т. 98, № 8. С. 523–528.
90. Чуев М.А. Мёссбауэровская спектроскопия магнитных наночастиц: от универсального качественного описания к реалистичным моделям магнитной динамики частиц разной магнитной природы и к диагностике наноматериалов. // Изв. РАН. Сер. физ., 2013. Т. 77, № 6. С. 725–729.
91. Чуев М.А. Спектр возбуждений и магнитная динамика антиферромагнитных наночастиц в мёссбауэровской спектроскопии. // Письма в ЖЭТФ, 2014. Т. 99, № 5. С. 319–324.
92. Kittel C. Theory of antiferromagnetic resonance // Phys. Rev., 1951. V. 82, P. 565.
93. Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th. Ultrafast optical manipulation of magnetic order. // Rev. Mod. Phys., 2010. V. 82. P. 2731–2784.
94. Мищенко И.Н., Чуев М.А.. Квантово-механическая и континуальная модели магнитной динамики антиферромагнитных частиц в анализе мёссбауэровских спектров // Изв. РАН. Сер. физ., 2015. Т. 79, № 8. С. 1122–1127.
95. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Механика. Изд. Наука. Москва, 1974. С. 216.
96. Чуев М.А. Нутации намагниченностей подрешёток и их роль в формировании мёссбауэровских спектров антиферромагнитных наночастиц // Письма в ЖЭТФ, 2016. Т. 103, № 3. С. 194–199.

97. Kündig W., Bömmel H., Constabaris G., Lindquist R.H. Some properties of supported small  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles determined by the Mössbauer effect // *Phys. Rev.*, 1966. V. 142, N. 2. P. 327–333.
98. Madsen D.E., Hansen M.F., Bendix J., Mørup S. On the analysis of magnetization and Mössbauer data for ferritin // *Nanotechnology*, 2008. V. 19, N. 31. P. 315712 (7).
99. Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. и др. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах с различными кластерными упорядочениями // *Российские нанотехнологии*, 2009. Т. 4, № 7–8. С. 102–108.
100. Чуев М.А. О термодинамике антиферромагнитных наночастиц на примере мёссбауэровской спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ*, 2012. Т. 95, № 6. С. 323–329.
101. Mischenko I., Chuev M. Quantum-mechanical and continual models of magnetic dynamics for antiferromagnetic particles in Mössbauer spectra analysis // *Hyperfine Interact.*, 2016. V. 237:21. P. 1–11.
102. Bordonali L., Furukawa Y., Kraken M. et al. <sup>1</sup>H-NMR study of the spin dynamics of fine superparamagnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B*, 2012. V. 85. P. 174426 (7).
103. Bauminger R., Conen S.G., Marinov A., Ofer S., Segal E. Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites, using Mössbauer absorption // *Phys. Rev.*, 1961. V. 122, N. 5. P. 1447–1450.
104. Суздалев И.П. // *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии*. Атомиздат. Москва, 1979. С. 192.

## Благодарности

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Чуеву Михаилу Александровичу за предложение исключительно многогранного направления исследований и определение аналитического характера работы, основополагающее участие в постановке задач и щедрость при обсуждении идей их решения, постоянное внимательное отношение к работе и ценную помощь при осмыслении результатов, за создание атмосферы творческого поиска и неизменную эмоциональную поддержку.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Черепанова Валерия Михайловича и д.ф.-м.н. Поликарпова Михаила Алексеевича за проведение мёссбауэровских экспериментов с соединением CePdSn и образцами феррожидкости, обсуждение задач экспериментальной части работы и помощь в интерпретации полученных результатов.

Также автор благодарен Prof. Jochen Litterst и Dr. Mathias Kracke, Technical University of Braunschweig (Германия), за предоставленные мёссбауэровские спектры наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

И, конечно, автор очень признателен всем сотрудникам лаборатории физики поверхности микроэлектронных структур Физико-технологического института РАН за создание неформальной и благожелательной атмосферы, интересные и плодотворные дискуссии, богатый опыт и ценные советы.