Письма в ЖЭТФ, том 74, вып. 2, с. 112 – 115

Новая модель релаксации суперпарамагнитных частиц в приложении к мессбауэровской спектроскопии

А. М. Афанасьев, М. А. Чуев

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2001 г.

После переработки 21 июня 2001 г.

Предложена модель релаксации в системе суперпарамагнитных частиц, учитывающая взаимодействие между ними, которое приводит к размытию энергетических уровней каждой отдельной частицы, так что релаксация между состояниями частицы с противоположными направлениями магнитного момента никогда не происходит как процесс перехода между уровнями одной и той же энергии. Такое обобщение релаксационной модели приводит к появлению разнообразных по своей форме релаксационных мессбауэровских спектров поглощения, что позволяет качественно описать все нестандартные особенности, наблюдавшиеся ранее в экспериментальных спектрах систем с частицами малых размеров.

PACS: 75.60.Jp, 76.80.+y

Система суперпарамагнитных частиц является одним из наиболее удобных объектов исследования для мессбауэровской спектроскопии с целью определения релаксационных характеристик таких систем. Мессбауэровская спектроскопия легко фиксирует релаксационные процессы во временном интервале $10^{-11}-10^{-6}$ с, и именно такие времена релаксации реализуются в суперпарамагнитных частицах в интервале температур от сверхнизких до комнатной и выше [1 – 7]. Для анализа соответствующих спектров, начиная еще с 60-х годов и вплоть до настоящего времени, используется так называемая двухуровневая модель релаксации [8, 9], согласно которой магнитный момент отдельной частицы случайным образом меняет во времени свое направление на обратное, оставаясь параллельным оси легчайшего намагничивания. При этом частице приходится преодолевать довольно большой энергетический барьер U_0, так что для вероятностей перехода в единицу времени из одного состояния в другое используется формула, предложенная Неелем еще в конце 40-х годов [10]:

$$p = p_0 \exp(-U_0/kT), \tag{1}$$

где p_0 – некая константа, T – температура, k – константа Больцмана. В последнее время делаются многочисленные попытки уточнения предэкспоненциального множителя в (1) и определения его зависимости от температуры и размера частиц. И, несмотря на большой интерес к этой проблеме, состояние теории в этой области нельзя считать удовлетворительным. Экспериментально наблюдаемые спектры не укладываются в рамки двухуровневой модели и требуют для своего описания введения довольно широкого распределения частиц по размерам, а тем самым, по энергиям магнитной анизотропии U_0 и релаксационным константам p_0.

Строго говоря, двухуровневая модель имеет отношение лишь к системам с определенными квантовыми уровнями, и ее использование для описания релаксации суперпарамагнитных частиц, состоящих из большого числа атомов (порядка 10^3-10^5), весьма проблематично. Частица обладает достаточно большим магнитным моментом, и даже небольшие взаимодействия с внешним окружением сильно размывают энергетические уровни такой частицы. И, как следствие, *релаксация между состояниями частицы с противоположными направлениями магнитного момента никогда не происходит как процесс перехода между уровнями одной и той же энергии.* В среднем уровни оказываются раздвинутыми на некоторую величину ΔE, которая может оказаться достаточно большой и сравнимой с температурой. Учет этого обстоятельства, как будет показано ниже, приводит к появлению разнообразных по своей форме релаксационных мессбауэровских спектров и позволяет качественно описать все наблюдавшиеся ранее экспериментальные данные.

Обратимся сначала к стандартной двухуровневой модели. В случае, когда отклонением направления магнитного момента частицы от оси легчайшего намагничивания можно пренебречь, и сверхтонкое поле на ядре $\mathbf{H}_{hf}$ в процессе релаксации может лишь менять свое направление на обратное, сечение поглощения гамма-кванта обычно выражают следующим образом [9]:

$$\varphi(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \sum_{\alpha} |C_\alpha|^2 \mathrm{Im} \langle W | (\tilde{\omega} \hat{1} - \hat{\omega}_\alpha + i\hat{P})^{-1} | 1 \rangle, \tag{2}$$

где $\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma_0/2$, $\alpha = (M, m)$ нумерует сверхтонкие переходы с проекциями спина ядра на направление сверхтонкого поля m и M для основного и возбужденного состояний, соответственно, коэффициенты C_α определяют интенсивности соответствующих переходов, σ_α – эффективная толщина поглотителя, Γ_0 – ширина уровня возбужденного состояния ядра, $\langle W| = (1/2\ 1/2)$ – вектор заселенности энергетических состояний, $\hat{1}$ – единичная матрица, $|1\rangle$ – единичный столбец,

$$\hat{\omega}_\alpha = \begin{pmatrix} \omega_\alpha & 0 \\ 0 & -\omega_\alpha \end{pmatrix} \tag{3}$$

и

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} p & -p \\ -p & p \end{pmatrix} \tag{4}$$

– матрица сверхтонких переходов и релаксационная матрица, соответственно. Здесь $\omega_\alpha = M\omega_e - m\omega_g$, $\omega_{e,g} = g_{e,g}\mu_N H_{hf}$, μ_N – ядерный магнетон, $g_{g,e}$ – ядерный g-фактор для основного и возбужденного состояний ядра, соответственно.

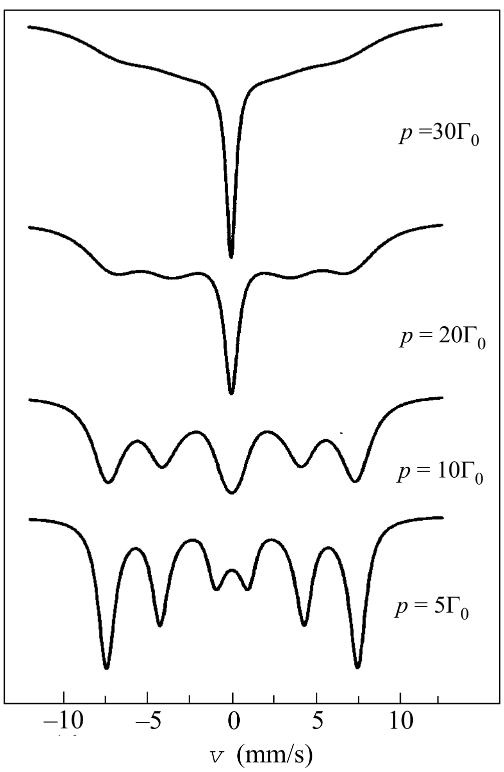

Рис.1. Мессбауэровские спектры поглощения в стандартной двухуровневой релаксационной модели в зависимости от скорости релаксации p. Расчеты спектров выполнены для ядер ^{57}Fe с величиной $\omega_{3/2,1/2} = 75\Gamma_0$

Типичные спектры поглощения, рассчитанные в рамках двухуровневой модели по формулам (2)–(4), представлены на рис.1. В случае слабой релаксации ($p < \omega_\alpha$ для всех сверхтонких переходов) должна наблюдаться хорошо разрешенная магнитная сверхтонкая структура (секстет линий для ядер ^{57}Fe) с одинаково уширенными (на величину $\Delta\Gamma = 2p$) линиями, при этом также происходит небольшой сдвиг линий к центру спектра, пропорциональный $(p/\omega_\alpha)^2$. С дальнейшим ростом скорости релаксации, как только параметр p начинает превосходить соответствующую величину ω_α, происходит поочередное схлопывание пар линий, соответствующих сверхтонким переходам с одинаковыми по величине и противоположными по знаку проекциями ядерного спина m и M. В пределе быстрой релаксации спектр схлопывается в одиночную линию (или квадрупольный дублет) (см., например, [9]). Можно найти примеры, когда экспериментальные мессбауэровские спектры удовлетворительно описываются в рамках этой модели.

С другой стороны, во многих работах наблюдаются линии необычной формы, которые никак не укладываются в рамки рассмотренной выше модели [3–7]. В случаях, когда сверхтонкая структура еще может быть разрешена, наблюдаются сильно асимметричные линии с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами типа изображенных на рис.2. Для объяснения такого рода спектров обычно привлекаются модели, в которых предполагается разброс частиц по размерам, и до настоящего времени не было найдено никакого альтернативного объяснения существования линий такой экзотической формы.

Как уже отмечалось выше, использование двухуровневой модели релаксации для суперпарамагнитных частиц требует более тщательного анализа, и в первую очередь следует принять во внимание тот факт, что состояния с противоположно направленными моментами оказываются раздвинутыми по энергии за счет взаимодействия с внешней средой, так что релаксационный процесс всегда происходит между разнозаселенными состояниями. Эту модель мы будем называть обобщенной двухуровневой (ОДУ) моделью.

Для описания мессбауэровских спектров в этом случае можно использовать ту же формулу (2), но входящая в эту формулу релаксационная матрица будет иметь другой вид:

$$\hat{P}(\Delta E) = \begin{pmatrix} p_{12}(\Delta E) & -p_{12}(\Delta E) \\ -p_{21}(\Delta E) & p_{21}(\Delta E) \end{pmatrix}, \tag{5}$$

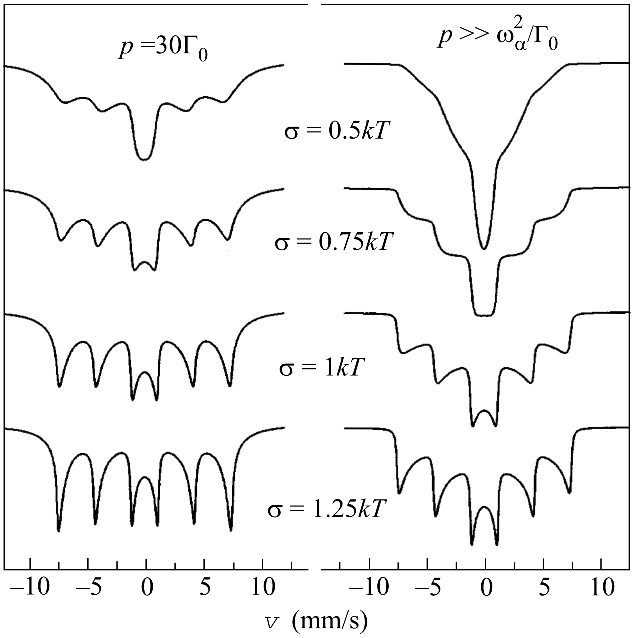

Рис.2. Спектры поглощения системы суперпарамагнитных частиц одинакового размера в обобщенной двухуровневой релаксационной модели в зависимости от ширины распределения сдвига энергетических уровней σ для $p = 30\Gamma_0$ и в пределе быстрой релаксации

где $p_{12}(\Delta E)$ и $p_{21}(\Delta E)$ – вероятности перехода в единицу времени из состояния (1) в состояние (2) и наоборот. Будем считать, что взаимодействие частицы с внешним окружением мало, то есть $\Delta E \ll U_0$. Тогда энергия состояния (1), соответствующего положительной проекции вектора магнитного момента частицы на направление случайного магнитного поля от соседних частиц, уменьшается на величину ΔE, и в свою очередь, энергия состояния (2) повышается на ту же величину. При этом с точностью до членов, малых по параметру $\Delta E/U_0$, максимум энергии частицы, соответствующий направлению ее магнитного момента, перпендикулярному оси легчайшего намагничивания, будет оставаться неизменным. (Более точный расчет величин энергетических барьеров для однодоменных частиц с разной ориентацией осей легчайшего намагничивания при произвольных значениях напряженности внешнего поля можно найти, например, в классической работе Стонера и Вольфарта [11].) В этом случае для релаксационных констант нетрудно получить следующее выражение:

$$p_{12,21}(\Delta E) = p\exp(\mp\Delta E/kT), \qquad (6)$$

где p определяется формулой (1). Из принципа детального равновесия находятся заселенности этих состояний:

$$w_{1,2}(\Delta E) = \frac{\exp(\pm\Delta E/kT)}{\exp(\Delta E/kT) + \exp(-\Delta E/kT)}. \qquad (7)$$

По формулам (2), (3), (5)–(7) несложно рассчитать спектр поглощения при заданной величине ΔE.

Магнитные поля от соседних частиц являются случайными величинами, а следовательно, соответствующие сдвиги энергии состояний частицы ΔE будут распределены в некотором интервале. В качестве простейшего распределения величины ΔE можно использовать гауссовское распределение

$$P(\Delta E, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(\Delta E)^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (8)$$

при этом сечение поглощения будет определяться шириной энергетического распределения σ:

$$\overline{\varphi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\omega, \Delta E) P(\Delta E, \sigma) d(\Delta E). \qquad (9)$$

В пределе быстрой релаксации, $p \gg \omega_\alpha^2/\Gamma_0$, это выражение сводится к непрерывному распределению линий лоренцевской формы с естественной шириной линии Γ_0:

$$\overline{\varphi}(\omega) = \frac{\sigma_a \Gamma_0^2}{4} \sum_\alpha |C_\alpha|^2 \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{[\omega - \overline{\omega}_\alpha(\Delta E)]^2 + \Gamma_0^2/4} P(\Delta E, \sigma) d(\Delta E), \qquad (10)$$

где стохастически средние частоты сверхтонких переходов

$$\overline{\omega}_\alpha(\Delta E) = \omega_\alpha \tanh(\Delta E/kT) \qquad (11)$$

определяют положения спектральных линий, соответствующих сдвигу энергии ΔE, а $P(\Delta E, \sigma)$ – их интенсивность. Из выражения (10) видно, что в ОДУ модели должны наблюдаться линии асимметричной формы, которая будет полностью определяться шириной энергетического распределения (8) σ и температурой.

На рис.2 представлены спектры поглощения, рассчитанные по формуле (9). Видно, что релаксационные спектры в обобщенной релаксационной модели резко отличаются от спектров, рассчитанных в стандартной двухуровневой модели (рис.1). Прежде всего, учет взаимодействия частицы с внешним окружением приводит к значительному замедлению релаксационного процесса, как отчетливо видно из сравнения сильно размытого верхнего спектра на рис.1 ($p = 30\Gamma_0$) и левой серии спектров на рис.2, в которых разрешенная сверхтонкая структура наблюдается уже при небольших по сравнению с температурой значениях параметра σ. В качественном отношении наиболее яркой особенностью спектров в ОДУ модели является появление линий асимметричной формы с явно выраженным "завалом" к центру спектра. Линии такого типа часто наблюдаются в экспериментальных мессбауэровских спектрах суперпарамагнитных частиц (см., например, [3-7] и ссылки в них). Для объяснения формы спектров такого типа, как правило, используется обычная стандартная двухуровневая модель, но с введением распределения частиц по размерам [2]. Что же касается спектров на рис.2, то они рассчитаны для системы суперпарамагнитных частиц одного размера.

Важнейшей особенностью мессбауэровских спектров поглощения в ОДУ модели является тот факт, что в пределе быстрой релаксации спектры не схлопываются в одиночную линию, и при значениях параметра σ порядка kT демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (см. рис.2, справа). В этом случае реальное схлопывание магнитной сверхтонкой структуры происходит не за счет увеличения скорости релаксации, а за счет конкуренции между параметрами σ и kT. При высоких температурах, $kT \gg \sigma$, происходит схлопывание спектра в одиночную линию. Однако, как видно на рис.3, даже при очень малых значениях σ порядка

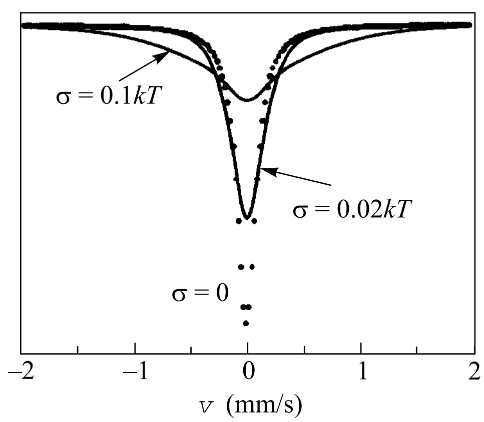

Рис.3. Спектры поглощения в ОДУ модели для малых значений σ (сплошные линии) и в стандартной двухуровневой модели (точки) в пределе быстрой релаксации

нескольких сотых kT наблюдаются заметные различия в форме спектров для двух рассмотренных моделей.

Взаимодействие между суперпарамагнитными частицами исследовалось как с точки зрения магнитной динамики таких систем, так и с точки зрения анализа мессбауэровских спектров. Однако основные усилия были сосредоточены на уточнении формулы (1) и на изменении величины барьера за счет этого взаимодействия. Кроме того, в ряде работ (см., например, [3]) анализировался вопрос о переходе системы суперпарамагнитных частиц в упорядоченное суперферромагнитное состояние. В случае, если такой переход имеет место, следует ожидать появления дополнительного сдвига отдельных линий с изменением температуры, но при этом форма этих линий существенно не меняется. Таким образом, мессбауэровские спектры типа изображенных на рис.2 получили свое теоретическое описание.

Предложенная ОДУ модель не отрицает учета распределения частиц по размерам, которые всегда присутствуют в системе парамагнитных частиц. Однако ясно, что анализ, в котором учитываются оба фактора, должен приводить к существенно другой форме распределения по сравнению с полученными ранее распределениями, которые восстанавливались в рамках стандартной двухуровневой модели.

Следует отметить, что последовательная теория релаксационных мессбауэровских спектров системы суперпарамагнитных частиц при наличии взаимодействия между ними, наряду с учетом процесса релаксации отдельной частицы и разброса параметра ΔE по некоторому интервалу, должна также самосогласованно учитывать и изменение ΔE со временем. Такой анализ сильно усложняет теорию и не входит в рамки настоящей работы. Однако ясно, что основные, качественные следствия упрощенной ОДУ модели должны сохраниться и в более сложных релаксационных моделях.

1. J. M. Williams, D. P. Danson, and C. Janot, Phys. Med. Biol. **23**, 835 (1978).
2. N. M. K. Reid, D. P. E. Dickson, and D. H. Jones, Hyperfine Interact. **56**, 1487 (1990).
3. S. Mørup, Hyperfine Interact. **90**, 171 (1994).
4. E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet et al., Hyperfine Interact. **95**, 129 (1995).
5. J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari et al., Phys. Rev. **B53**, 14291 (1996).
6. I. P.Suzdalev, A. S. Plachinda, V. N. Buravtsev et al., Chem. Phys. Reports **17**, 1355 (1998).
7. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui et al., J. Magn. Magn. Mater. **221**, 63 (2000).
8. A. Abraham, *The theory of nuclear magnetism*, Oxford University Press, London, 1961.
9. H. H. Wickman, in *Mössbauer effect methodology*, Ed. I. J. Gruverman, v.2, Plenum Press, New York, 1966.
10. L. Neel, Ann. Geophys. **5**, 99 (1949).
11. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Royal Soc. London **A240**, 599 (1948).