Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 11, с. 668 – 674

Свежий взгляд на эффект исчезновения перехода Морина в наночастицах гематита

М. А. Чуев[+*1)], *И. Н. Мищенко*[+*], *С. П. Кубрин*[×], *Т. А. Ластовина*[°],

[+] *Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

[×] *НИИ физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия*

[°] *Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 24 апреля 2017 г.

Предложена альтернативная трактовка хорошо известного эффекта снижения температуры перехода Морина в гематите с уменьшением размера кристаллитов вплоть до полного исчезновения перехода для наночастиц размером порядка 20 нм и меньше. В отличие от стандартного умозрительного объяснения этого эффекта на языке влияния поверхности и дефектности зерен мы считаем, что решающим фактором является увеличение вклада анизотропии формы частиц с уменьшением их размера, которое приводит к разбросу ориентации осей результирующей магнитной анизотропии относительно кристаллографических осей. При этом наши соображения подтверждены численным анализом мессбауэровских спектров наночастиц гематита в рамках континуальной модели магнитной динамики ансамбля антиферромагнитных наночастиц в двухподрешеточном приближении, обобщенной на случай наличия слабого ферромагнетизма (взаимодействия Дзялошинского).

DOI: 10.7868/S0370274X17110030

Особенности магнитного фазового перехода низкотемпературного антиферромагнитного (АФМ) состояния гематита с ориентацией магнитных моментов подрешеток вдоль тригональной оси [111] к высокотемпературному слабоферромагнитному (СФМ) состоянию с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости (111), при температуре Морина $T_{\rm M} \approx 250$ K [1], исследовали в течение более полувека различными физическими методами. Было обнаружено, что с уменьшением размера кристаллических зерен значение $T_{\rm M}$ уменьшается, ширина перехода увеличивается, а для наночастиц гематита с размером (эффективным диаметром) меньше $\bar{D} \approx 20$ нм переход Морина исчезает (см., например, [2]). В этих исследованиях широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия, которая в отличие от стандартных магнитных измерений позволяет исследовать поведение локальных магнитных моментов на атомах, наличие которых приводит к появлению сверхтонкого магнитного поля $\mathbf{H}_{\rm hf}$ на ядре и соответствующей магнитной сверхтонкой структуры (СТС) в виде суперпозиции резонансных линий в спектре поглощения ([3–7] и ссылки в [2, 8]).

При этом влияние размера кристаллитов на переход Морина проявляется в виде характерных качественных изменений формы мессбауэровских спектров гематита. Спектры поглощения крупнозернистого (более микрона) гематита демонстрируют асимметричную магнитную СТС (секстет линий ядер ^{57}Fe) с отчетливым сдвигом двух внутренних пар линий секстета относительно пары внешних линий, причем выше $T_{\rm M}$ этот сдвиг – положительный, а ниже $T_{\rm M}$ – отрицательный (см. верхний и нижний спектры на рис. 1, слева). Такое поведение легко объясняется на языке комбинированного сверхтонкого дипольного магнитного и квадрупольного электрического взаимодействия магнитного момента ядра с электронной оболочкой [3], когда ниже $T_{\rm M}$ в АФМ-фазе направление магнитных моментов подрешеток (и, соответственно, $\mathbf{H}_{\rm hf}$) и главной оси тензора градиента электрического поля на ядре совпадают, а выше $T_{\rm M}$ в СФМ-фазе они ориентированы перпендикулярно друг другу. Для зерен гематита субмикронного размера вплоть до $\bar{D} \approx 30$ нм переход Морина в магнитных измерениях происходит при более низких температурах [2], а мессбауэровские спектры демонстрируют суперпозицию АФМ и СФМ фаз в довольно широком интервале температур (см.

1) e-mail: chuev@ftian.ru

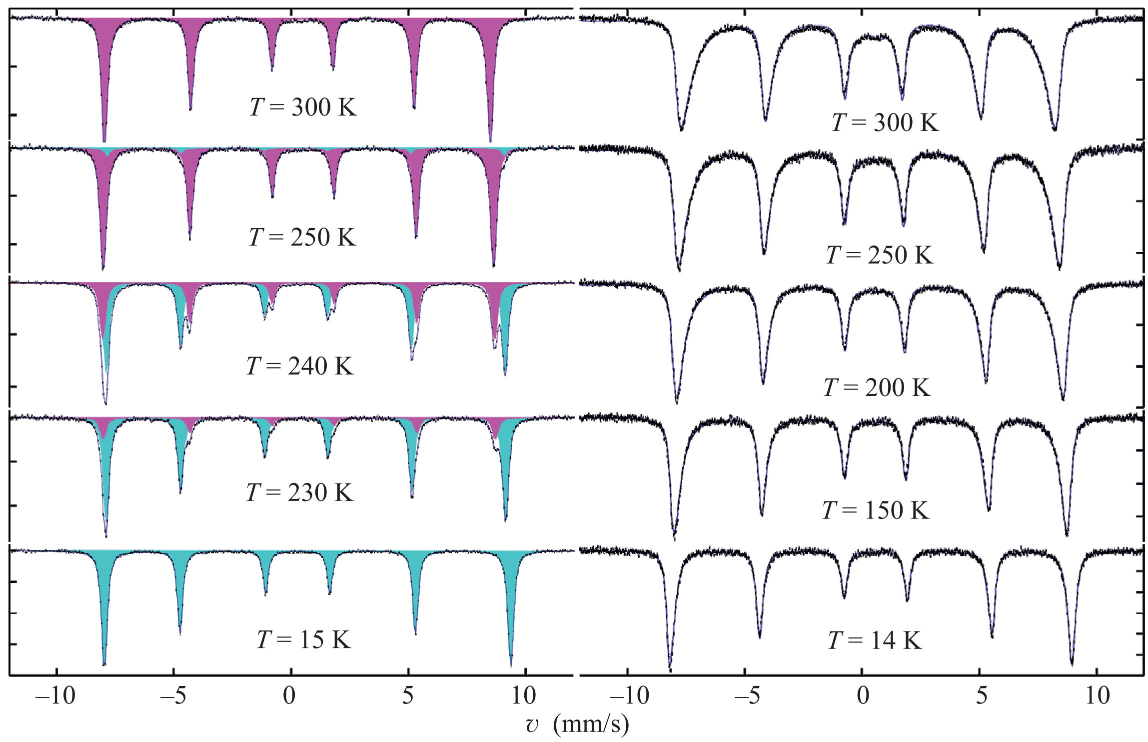

Рис. 1. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер ^{57}Fe в наночастицах гематита со средним диаметром кристаллитов $\bar{D} \approx 20$ нм (справа) и 70 нм (слева), измеренные при разных температурах T. Сплошные линии показывают результирующие спектры, рассчитанные в рамках гауссовского распределения $H_{\rm hf}$ (слева) и модели магнитной динамики ансамбля АФМ частиц (справа, см. текст). Парциальные спектры АФМ и СФМ фаз показаны голубым и фиолетовым цветом соответственно

рис. 1, слева), что обычно объясняют наличием распределения зерен по размеру [6]. Наночастицы гематита с размером меньше $\bar{D} \approx 20$ нм по данным магнитных измерений находятся в СФМ-состоянии, и переход Морина отсутствует вплоть до предельно низких температур (рис. 1, справа) [2]. В то же время, в мессбауэровских спектрах таких наночастиц при достаточно низких температурах квадрупольный сдвиг магнитных компонент СТС полностью отсутствует [4, 5, 7], т.е. наблюдается практически симметричный относительно центра спектра секстет линий, формально никак не соответствующий параметрам СТС-спектров крупно-зернистого гематита.

Описанные выше размерные эффекты, включая исчезновение перехода Морина для мелких частиц, обычно объясняются в рамках увеличения роли поверхности зерен с уменьшением их размера, так что происходит эффективное понижение симметрии кристаллической решетки и нарушение химических связей поверхностных атомов, которые, в свою очередь, приводят к разориентации спинов и нарушению АФМ-порядка [2]. Однако, во-первых, рассуждения такого рода справедливы лишь для частиц очень малого размера (по крайней мере, менее 10 нм), во-вторых, влияние поверхности и дефектности зерен должно приводить также к нарушению СФМ-порядка, и в-третьих, эти рассуждения не были ни разу подтверждены численным анализом экспериментальных кривых намагничивания и/или мессбауэровских спектров в рамках какой-либо, даже простейшей, магнитной модели. С другой стороны, недавно была предложена континуальная модель магнитной динамики ансамбля идеальных АФМ-наночастиц в двухподрешеточном приближении [9], в рамках которой был успешно проведен численный анализ температурной серии мессбауэровских спектров очень малых ($\bar{D} \approx 4$ нм) частиц гематита [7]. В основе этого анализа лежало совершенно другое качественное соображение [10], что решающим фактором для размерных магнитных эффектов является увеличение вклада анизотропии формы частиц с уменьшением их размера, приводящее к хаотической ориентации осей результирующей магнитной анизотропии относительно кристаллографических осей. Отметим, что модель [9] дает также феноменологическое объяснение макроскопических квантовых эффектов, наблюдавшихся в спектрах поглощения гематита [4] и описанных в квантово-механической модели АФМ наночастиц [11].

Для подтверждения предложенного выше альтернативного объяснения размерных эффектов в гематите в настоящей статье будет проведено обобщение континуальной модели магнитной динамики [9] и процедуры численного анализа мессбауэровских спектров, описанной в [7], на случай наличия слабого ферромагнетизма. Для демонстрации самих эффектов и апробации соответствующего формализма мы проведем анализ температурных серий мессбауэровских спектров двух образцов гематита со средним размером зерен $\bar{D} \approx 20$ и 70 нм. Первый из них приблизительно соответствует размерной границе исчезновения перехода Морина, но в то же время его зерна являются достаточно крупными, чтобы минимизировать влияние поверхности. Второй образец был выбран в качестве репера для классического проявления перехода Морина в мессбауэровских спектрах гематита. Размер кристаллитов был согласованно аттестован методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Детали этих измерений, а также условий приготовления этих и других образцов гематита будут приведены в следующей, более подробной публикации. Мессбауэровские спектры двух образцов были измерены на спектрометре MC1104Em (НИИ физики ЮФУ) в гелиевом криостате CCS-850 (Janis inc., USA) с источником ^{57}Co(Rh) и показаны на рис. 1.

Классический переход Морина в гематите объясняется присутствием в этом антиферромагнетике слабого ферромагнетизма, обусловленного наличием релятивистских взаимодействий [12]. В этом случае простейшее выражение для плотности энергии АФМ зерна в приближении двух подрешеток с намагниченностями $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ ($M_1 = M_2 = M$) имеет вид

$$E = J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 - D\mathbf{n}_z[\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2] - \frac{K}{2}(\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2), \tag{1}$$

где $J > 0$ – константа обменного взаимодействия, D – константа взаимодействия Дзялошинского, K – константа аксиальной магнитной анизотропии, θ_1 и θ_2 – углы между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ и легкой осью с единичным вектором $\mathbf{n}_z$.

В соответствии с выражением (1) и соотношением входящих в него констант реализуется одно из двух возможных основных состояний: АФМ-состояния с противоположной ориентацией магнитных моментов подрешеток вдоль оси [111] в случае, когда

$$k(2 + k) \geq d^2, \tag{2}$$

и СФМ-состояния с магнитными моментами подрешеток, лежащими в базисной плоскости и скошенными под углом $\pi - \Phi$ друг к другу, в противоположном случае. Здесь введены нормированные значения параметров $k = K/(JM^2)$ и $d = D/J$, причем последний определяет угол скоса Φ:

$$\sin\Phi = d/\sqrt{1 + d^2}. \tag{3}$$

Именно этот угол определяет появление слабого ферромагнетизма не обменной, а релятивистской природы при наличии взаимодействия Дзялошинского. В рамках общепринятого предположения о малости энергии анизотропии и взаимодействия Дзялошинского по сравнению с обменной энергией [12]

$$k \ll 1, \quad d \ll 1, \quad \Phi \ll 1. \tag{4}$$

В гематите при низких температурах условие (2) выполняется, а при температуре выше T_{M} – нет.

Форма мессбауэровских спектров в обоих случаях определяется гамильтонианом комбинированного сверхтонкого магнитного и квадрупольного взаимодействия ядра в основном (g) и возбужденном (e) состояниях ядер ^{57}Fe [10]:

$$\hat{H}^{(\mathrm{g,e})} = \hat{H}^{(\mathrm{g,e})}_{\mathrm{hf}} + \hat{H}^{(\mathrm{e})}_{\mathrm{Q}} =$$
$$= -g_{\mathrm{g,e}}\mu_{\mathrm{N}} H_{\mathrm{hf}} \hat{I}^{(\mathrm{g,e})}_z + q\left[\hat{I}^2_{z'} - \frac{1}{3} I_{\mathrm{e}}(I_{\mathrm{e}} + 1)\right], \tag{5}$$

где μ_{N} – ядерный магнетон, $g_{\mathrm{g,e}}$ – ядерные g-факторы, $I_{\mathrm{g}} = 1/2$ и $I_{\mathrm{e}} = 3/2$ – ядерные спины, $\hat{I}^{(\mathrm{g,e})}_z$ – операторы их проекций на направление $\mathbf{H}_{\mathrm{hf}}$, $\hat{I}_{z'}$ – оператор проекции ядерного спина в возбужденном состоянии на направление главной оси z' градиента электрического поля на ядре, q – константа квадрупольного взаимодействия.

В соответствии с выражением (5) несимметричное расположение линий СТС или их энергетические сдвиги относительно центра тяжести спектра, обусловленные слабым (по сравнению с магнитным) квадрупольным взаимодействием, определяются углом Θ между осями z и z':

$$\hbar\omega_{m_{\mathrm{e}}m_{\mathrm{g}}} \approx$$
$$\approx (g_{\mathrm{e}}m_{\mathrm{e}} - g_{\mathrm{g}}m_{\mathrm{g}})\mu_{\mathrm{N}}H_{\mathrm{hf}} \pm (1 + 3\cos 2\Theta)q/4, \tag{6}$$

где m_{e} и m_{g} – проекции спина ядра на направление $\mathbf{H}_{\mathrm{hf}}$, знаки + и − соответствуют ядерным переходам с $|m_{\mathrm{e}}| = 3/2$ (внешняя пара линий магнитного секстета) и $|m_{\mathrm{e}}| = 1/2$ (две внутренние пары линий секстета).

В АФМ-состоянии гематита магнитные моменты подрешеток ориентированы вдоль оси [111], оси z и z'

совпадают ($\Theta = 0$), так что внешние линии смещаются на величину q в сторону больших энергий (доплеровских скоростей источника), а внутренние – на ту же величину в противоположную сторону (см. нижний левый спектр на рис. 1). В СФМ-состоянии магнитные моменты лежат в базисной плоскости (111), оси z и z' перпендикулярны ($\Theta = \pi/2$), так что внешние линии смещаются на величину $q/2$ в сторону меньших энергий, а внутренние – на ту же величину в сторону больших (верхний левый спектр на рис. 1).

В соответствии с литературными данными мессбауэровские спектры образца гематита с $\bar{D} \approx 70$ нм демонстрируют суперпозицию АФМ и СФМ фаз в довольно широком интервале температур от 200 до 260 К (см. рис. 1, слева). Такое поведение объясняется наличием распределения зерен по размеру [2, 6], а также разной температурной зависимостью параметров k и d, так что условие (2) будет выполняться или не выполняться при разных температурах для зерен разного размера. В соответствии с (5) и (6) мессбауэровские спектры в этом случае можно представить в виде суперпозиции двух секстетов с гауссовым распределением $H_{\rm hf}$ с шириной $\sigma_{\rm H}$ [13], которая довольно хорошо описывает температурную эволюцию формы экспериментальных спектров (см. рис. 1, слева). Соответствующие параметры СТС для этого образца показаны на рис. 2 и отчетливо демонстрируют ранее наблюдавшиеся сильно размытый переход Морина [6], четкое различие констант квадрупольного расщепления $\varepsilon = \hbar(\omega_{3/2,1/2} - \omega_{1/2,1/2})$ и значений $H_{\rm hf}$ для АФМ и СФМ фаз, а также идентичность изомерных сдвигов δ для обеих фаз [3].

Теперь перейдем к анализу формы спектров образца гематита с размером зерен $\bar{D} \approx 20$ нм, показанных в правой колонке рис. 1. Предварительный анализ этих спектров в виде суперпозиции нескольких секстетов с гауссовым распределением $H_{\rm hf}$ [13] показал, что во всем довольно широком интервале температур 15–300 К значения квадрупольного сдвига магнитных компонент СТС находятся в интервале $\varepsilon = -0.19 \div -0.21$ мм/с, которые соответствуют СФМ-фазе. Вместе с тем, при низких температурах сами линии секстета являются симметричными, а с ростом температуры они все более приобретают асимметричную форму с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами. При высоких температурах в центре спектров начинает проявляться в явном виде дублет линий, обусловленный наличием сверхтонкого квадрупольного взаимодействия $\hat{H}_{\rm Q}^{(\rm e)}$.

Такая эволюция формы спектров с температурой обусловлена наличием тепловых возбуждений магнитных наночастиц в режиме медленной релаксации [14], а соответствующая теория для описания спектров АФМ наночастиц была описана в [9]. С другой стороны, симметричную относительно центра форму спектров для ансамбля наночастиц можно объяснить наличием хаотической ориентации осей магнитной анизотропии, заданной формой частиц, относительно главной оси градиента электрического поля, которая связана с кристаллической структурой частиц. Соответствующий формализм для описания спектров ФМ и АФМ наночастиц был развит в [9, 10], но в случае наночастиц гематита крайне желательно провести его обобщение на случай наличия взаимодействия Дзялошинского в выражении (1).

По аналогии с [9, 15] феноменологическое рассмотрение можно провести в рамках предположения, что уравнения движения для намагниченностей каждой i-ой подрешетки определяются внутренним эффективным полем $\mathbf{H}_i^{(\rm eff)}$:

$$\dot{\mathbf{M}}_i = -\gamma[\mathbf{M}_i, \mathbf{H}_i^{(\rm eff)}], \tag{7}$$

где γ – магнитомеханическое отношение,

$$\mathbf{H}_i^{(\rm eff)} = -\partial E/\partial \mathbf{M}_i. \tag{8}$$

Общие решения уравнений (7) описываются системой дифференциальных уравнений для продольных и поперечных компонент намагниченностей АФМ кристаллитов. В частности, для продольных компонент имеем

$$dm_{1z} = -dm_{2z} = \pm\omega_E \sqrt{F(m_{1z}, m_{2z}, E)dt}, \tag{9a}$$

$$F(m_{1z}, m_{2z}, E) = (1 + d^2)(1 - m_{1z}^2)(1 - m_{2z}^2) - \\ - \left(E' - m_{1z}m_{2z} + \frac{k}{2}(m_{1z}^2 + m_{2z}^2)\right)^2. \tag{9b}$$

где $\omega_E = \gamma JM$, $E' = E/A$, $A = JM^2$ – плотность энергии обменного взаимодействия и введены нормированные значения проекций намагниченностей подрешеток на легкую ось $m_{iz} = M_{iz}/M$. Из выражения (9a) следует, что наряду с энергией интегралом движения является проекция суммарного магнитного момента на ось анизотропии

$$m = m_{1z} + m_{2z}. \tag{10}$$

Если условие (2) выполняется, то спектр возбуждений АФМ частиц при наличии взаимодействия Дзялошинского качественно не отличается от спектра возбуждений идеальных АФМ частиц, представляющего собой три низколежащие ветви возбуждения, соответствующие нормальным модам прецессии намагниченностей подрешеток, и непрерывного спектра сопутствующих этим модам нутаций намагниченностей [9]. В этом случае снова действительны уравнения движения для продольной компоненты вектора антиферромагнетизма [9]:

$$dl_z = \pm\frac{\omega_0}{2}\sqrt{F(l_z,E,m)}dt =$$

$$= \pm\frac{\omega_0}{2}\sqrt{(l_z^2 - l_1(E,m)(l_2(E,m) - l_z^2)}dt, \qquad (11)$$

где $l_z = m_{1z} - m_{2z}$. И происходит всего лишь перенормировка значений параметров этого уравнения с учетом наличия параметра d:

$$\omega_0 = \sqrt{k(2+k) - d^2}, \qquad (12a)$$

$$l_{1,2}(E,m) = l_0 \pm \Delta l =$$

$$= -4\frac{(1+d^2+E'(1+k)) + (k^2+d^2)m^2 \pm \sqrt{s}}{k(2+k) - d^2}, \qquad (12b)$$

$$s = (1+d^2)\big((1+k+E')^2 -$$

$$- \big[k(1-E') - d^2\big]m^2 + k^2m^4/4\big). \qquad (12c)$$

При выполнении условий (4) для заданного значения энергии область допустимых значений m будет снова определяться модифицированным условием положительности параметра s:

$$m^2 \le m^2_{\max}(E) \equiv$$

$$\equiv 2\frac{k(1-E') - d^2 - \omega_0\sqrt{-k(2E'+k) - d^2}}{k^2}. \qquad (13)$$

Для заданных значений E и m уравнение (11) определяет временную зависимость и диапазон изменений продольных компонент m_{1z} и m_{2z}, а их параметрическая связь с поперечными компонентами определяет тип и характеристики траекторий движения векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ в виде нутаций [9], т.е. самосогласованной прецессии этих векторов вокруг оси z с одновременными колебаниями по полярному углу в диапазоне, заданном параметрами $l_1(E,m)$ и $l_2(E,m)$. В соответствии с выражением (11), нутации также носят различный характер в трех (перенормированных) диапазонах энергии. При

$$E' = E/A \le E'_3 \equiv -\sqrt{1+d^2} \qquad (14)$$

максимальный размах нутаций по полярному углу реализуется при $m = 0$, т.е. в интервале

$$\sqrt{l_1(E,0)} \le |l_z| \le \sqrt{l_2(E,0)}.$$

С ростом $|m|$ размах нутаций уменьшается вплоть до $m = \pm m_{\max}(E)$, когда $s = 0$, реализуются моды однородной прецессии намагниченностей 1 и 2, а средние (за период нутаций $T_{E,m}$) значения компонент $\bar{m}_{1z}(E,m)$ и $\bar{m}_{2z}(E,m)$ для заданных значений E и m определяются полными эллиптическими интегралами первого рода (см. формулы (17) в [9]).

В следующем диапазоне энергий

$$E'_3 \le E' \le E'_{1-3} \equiv E'_3 + \frac{1-(k+E'_3)^2}{1+k-E'_3} \qquad (15)$$

сосуществуют три моды однородной прецессии намагниченностей подрешеток (см. рис. 2 в [9]), и могут

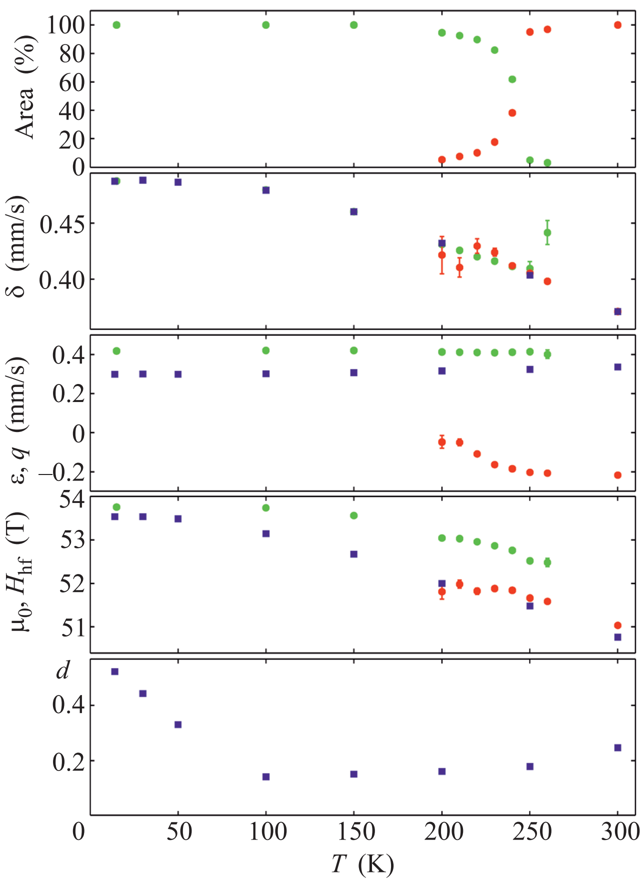

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость параметров СТС спектров АФМ (зеленые точки) и СФМ (красные точки) фаз в гематите с $\bar{D} \approx 70$ нм, а также наночастиц с $\bar{D} \approx 20$ нм (синие квадраты). Area – относительные спектральные площади поглощения АФМ и СФМ фаз, δ – изомерные сдвиги, ε – константа квадрупольного расщепления для АФМ и СФМ фаз, q – константа квадрупольного взаимодействия, $H_{\rm hf}$ – сверхтонкое магнитное поле, $d = D/J$ – нормированная константа взаимодействия Дзялошинского

реализоваться две возможные ситуации. Для заданного значения E всегда найдется значение

$$m = \pm m_3(E) \equiv \pm 2\sqrt{\frac{E' - E'_3}{1 - E'_3 - k}}, \qquad (16)$$

которое соответствует моде однородной прецессии 3, а $l_1(E, m_3(E)) = 0$. Тогда при $m_3(E) \leq |m| \leq \leq m_{\max}(E)$ реализуется ситуация, описанная выше. Другая ситуация реализуется при $0 \leq |m| \leq m_3(E)$, когда $l_1(E,m) < 0$, нутации становятся симметричными относительно замены знака l_z в интервале

$$-\sqrt{l_2(E,m)} \leq l_z \leq \sqrt{l_2(E,m)} \qquad (17)$$

и

$$\bar{m}_{1,2z}(E,m) = m/2. \qquad (18)$$

И, наконец, в третьем диапазоне энергий $E'_{1-3} \leq E' \leq (d^2 - k^2)/(2k)$ область возможных значений m в отличие от (13) определяется условием [9]:

$$|m| \leq m_3(E), \qquad (19)$$

нутации с размахом (17) всегда симметричны по знаку l_z, а средние значения проекций намагниченностей подрешеток определяются формулой (18).

Формулы (1) и (10)–(19) позволяют описать равновесное состояние ансамбля частиц при заданной температуре T распределением Гиббса $W(E,m)$ по “квази-стационарным” состояниям (прецессионным и нутационным орбитам векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$) с заданными значениями E, $m(E)$, $\bar{m}_{1z}(E,m)$ и $\bar{m}_{2z}(E,m)$ (см. [9]). А для расчета мессбауэровских спектров ансамбля медленно релаксирующих АФМ частиц с разбросом ориентации осей магнитной анизотропии относительно кристаллографических осей при наличии взаимодействия Дзялошинского можно воспользоваться результатами работ [9, 10]. В результате сечение поглощения гамма-кванта с энергией $E_\gamma = \hbar\omega$ определяется как

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{\mathrm{a}}}{2}\int g(\Theta)\sin\Theta d\Theta \int dE \times$$
$$\times \int\limits_0^{m_{\max}(E)} dm W(E,m)\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}[L(\omega, \bar{m}_{iz}(E,(-1)^j m),\Theta)], \qquad (20)$$

где σ_{a} – эффективная толщина поглотителя, $g(\Theta)$ – функция распределения по углу Θ, которая в отличие от [9, 10] не является однородной, а соответствующие “квази-стационарным” состояниям парциальные спектры поглощения задаются суперпозицией лоренцевых функций для каждой подрешетки [9, 10]:

$$L(\omega, x, \Theta) = -\frac{\Gamma_0}{6} \times$$
$$\times \operatorname{Im}\sum_{\eta}\sum_{\substack{m_{\mathrm{g}} m_{\mathrm{e}} \\ j, \tilde{m}_j}} V^{(\eta)+}_{m_{\mathrm{g}}\tilde{m}_j}\frac{\langle m_{\mathrm{e}}|\tilde{m}_j\rangle}{\tilde{\omega} - \tilde{\lambda}_j(x,\Theta) + x\omega_{\mathrm{g}} m_{\mathrm{g}} + \mathrm{i}\Gamma_0/2} \times$$
$$\times V^{(\eta)}_{m_{\mathrm{e}} m_{\mathrm{g}}}, \qquad (21)$$

$\tilde{\lambda}_j(x,\Theta)$ и $\tilde{m}_j \equiv \tilde{m}_j(x,\Theta)$ – собственные значения и вектора гамильтониана (5), а остальные обозначения можно найти в [10].

В рамках этого формализма с гауссовой формой функции $g(\Theta)$ с центром в точке $\Theta = \pi/2$ и шириной σ_Θ мы провели анализ экспериментальных спектров наночастиц гематита с $\bar{D} \approx 20$ нм. При этом наряду со сверхтонкими параметрами, использованными для анализа спектров гематита с размером зерен $\bar{D} \approx 70$ нм (см. рис. 2), варьировались зависящая от температуры константа взаимодействия Дзялошинского d, а также одинаковые для всех спектров ширина σ_Θ, константа и энергия магнитной анизотропии, относительная гауссова ширина распределения частиц по размеру $\gamma_{\bar{D}} = \sigma_{\bar{D}}/\bar{D}$. В результате подгонки были получены оптимальные значения параметров $\sigma_\Theta = 25.6 \pm 2^\circ$, $k = 0.163 \pm 3$, $KV_0 = 955 \pm 10$ K (V_0 – средний диаметр частиц), $\gamma_{\bar{D}} = 0.441 \pm 4$, а остальные параметры приведены на рис. 2. Результирующие мессбауэровские спектры, показанные на рис. 1 справа сплошными линиями, достаточно хорошо описывают экспериментальные, что свидетельствует в пользу справедливости нашего предположения о решающем значении фактора увеличения вклада анизотропии формы частиц по сравнению с магнито-кристаллической анизотропией с уменьшением их размера.

Более того, слабое взаимодействие Дзялошинского если и проявляет себя в мессбауэровских спектрах, то лишь в виде поправок на форму спектральных линий за счет изменения спектра возбуждений (14)–(19) , поскольку средний (за период нутаций) магнитный момент в базисной плоскости усредняется до нуля. В то же время, наличие любого, даже слабого внешнего магнитного поля в магнитных измерениях будет стабилизировать этот средний магнитный момент, что и наблюдается в экспериментах [1]. Такие обстоятельства настоятельно требуют обобщения теории магнитной динамики и спектра возбуждений ансамбля АФМ частиц на случай описания кривых намагничивания и мессбауэровских спектров в магнитном поле. Отдельного рассмотрения также требует случай, когда условие (2) не выполняется.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку.

1. F. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950).

2. Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, and T. S. Berquó, Geochemistry, Geophysics, Geosystems **9**, 10 (2008).
3. F. van der Woude, Phys. Stat. Sol. **17**, 417 (1966).
4. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Phys. Rev. **142**, 327 (1966).
5. F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, and S. Mørup, Phys. Rev. B **61**, 6826 (2000).
6. P. Larese-Casanova and M. M. Scherer, Hyperfine Interact. **174**, 111 (2007).
7. I. Mischenko and M. Chuev, Hyperfine Interact **237**, 21 (2016).
8. M. A. Chuev and J. Hesse, in *Magnetic properties of solids*, ed. by K. B. Tamayo, Nova Science Publishers, N.Y. (2009).
9. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **103**, 194 (2016).
10. M. A. Chuev, J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 426003 (2011).
11. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **95**, 323 (2012); Hyperfine Interact. **226**, 111 (2014).
12. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
13. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, ЖЭТФ **107**, 989 (1995); М. А. Чуев, Доклады АН **438**, 747 (2011).
14. М. А. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, Письма в ЖЭТФ **92**, 21 (2010).
15. C. Kittel, Phys. Rev. **82**, 565 (1951); F. Kiffer and C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 (1952).