

Магнитные “дублеты” в мессбауэровских спектрах суперпарамагнитных частиц

А. М. Афанасьев, М. А. Чуев

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 марта 2003 г.

Показано, что вращение магнитного момента суперпарамагнитной частицы вокруг поля магнитной анизотропии кардинальным образом изменяет форму мессбауэровских спектров магнитной сверхтонкой структуры. Как следствие такого вращения происходит перенормировка ядерных g -факторов, и в результате может наблюдаться качественная трансформация спектров. В частности, для ядер ^{57}Fe наряду с хорошо известным магнитным секстетом линий могут формироваться спектры поглощения, состоящие из 5, 4, 3 и даже двух (магнитный “дублет”) линий.

PACS: 76.80.+y

Мессбауэровская спектроскопия известна уже в течение полувека как мощный метод исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах. Кажется, что к настоящему времени надежно установлены механизмы формирования спектров сверхтонкой структуры (СТС). Подавляющая часть экспериментальных спектров анализируется на основе статической СТС, когда положения и интенсивности спектральных линий можно описать в рамках действующих на ядро статических магнитных и электрических полей. Так, для наиболее часто используемого изотопа ^{57}Fe спектр магнитной СТС состоит из 6 линий, так называемый магнитный секстет, а соотношения между интенсивностями линий задаются правилами отбора. Также детально изучена роль релаксационных процессов, приводящих к хаотическому изменению сверхтонкого поля на ядре [1–3]. В зависимости от скорости релаксации происходит уширение линий спектра или схлопывание магнитной СТС в одиночную линию (либо в квадрупольный дублет, если на ядре существует градиент электрического поля).

В суперпарамагнитных частицах наряду с хаотическими изменениями имеет место также и вращение сверхтонкого магнитного поля за счет вращения магнитного момента частицы в поле магнитной анизотропии. Вращение оказывает существенное влияние на спектры СТС, но обычно предполагается, что частота вращения Ω намного превышает характерные частоты сверхтонкого взаимодействия [4]. При этом недиагональная часть сверхтонкого взаимодействия усредняется к нулю, а оставшаяся диагональная часть снова описывается статическим сверхтонким магнитным полем (несколько уменьшенным за счет усреднения), так что структура спектра, то есть

магнитный секстет для ядер ^{57}Fe , полностью сохраняется.

В настоящей работе получены общие формулы для описания спектров СТС при произвольных Ω и показано, что в этих условиях могут формироваться спектры, кардинально отличающиеся от статических спектров СТС. В частности, для изотопа ^{57}Fe вместо магнитных секстетов могут возникать спектры, состоящие из пяти, четырех трех и даже двух (магнитный дублет) линий. При этом форма спектров СТС зависит не только от величины, но и знака Ω , который в свою очередь может определяться знаком константы магнитной анизотропии.

Теория мессбауэровских спектров для случая сверхтонкого поля $\mathbf{H}_{hf}(t)$, меняющегося во времени вдоль произвольной детерминированной траектории, была разработана относительно недавно в работах [5–7], главным образом с целью описания влияния внешнего радиочастотного магнитного поля на мессбауэровские спектры поглощения. Для сечения поглощения гамма-кванта ядром было получено следующее выражение:

$$\sigma(\omega) = \frac{2}{\Gamma_0 T_{hf}} \text{Re} \int_0^{T_{hf}} dt_0 \times \times \int_{t_0}^{\infty} \text{Sp} \left\{ \hat{V}^+ \left[\hat{T} \exp \left\{ \int_{t_0}^t i[(\omega + i\Gamma_0/2)\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t')] dt' \right\} \right] \hat{V} \right\} dt, \quad (1)$$

где ω – спектральная частота, Γ_0 – ширина уровня возбужденного состояния ядра, $T_{hf} = 2\pi/\Omega$ – период изменения сверхтонкого поля, \hat{V} – оператор взаимодействия гамма-кванта с ядром, \hat{T} – оператор хронологического упорядочения, $\hat{\mathbf{I}}$ – единичный оператор, а лиувиллевский супероператор $\hat{\mathbf{L}}_{\hat{H}}(t)$ определяется

зависящими от времени гамильтонианами сверхтонкого взаимодействия ядра в основном (g) и возбужденном (e) состояниях

$$\widehat{H}^{(g,e)}(t) = -g_{g,e}\mu_N \mathbf{H}_{hf}(t) \widehat{\mathbf{I}}^{(g,e)}, \quad (2)$$

μ_N – ядерный магнетон, $g_{g,e}$ – ядерные g -факторы и $\widehat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$ – спины ядра. Супероператор $\widehat{\mathbf{L}}_{\widehat{H}}(t)$ действует в пространстве $(2I^{(g)} + 1)$, $(2I^{(e)} + 1)$ переменных:

$$(\widehat{\mathbf{L}}_{\widehat{H}})_{m_e m_g m'_e m'_g} = \widehat{H}_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - \widehat{H}_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e}, \quad (3)$$

где $m_{g,e}$ – проекции спина ядра на некоторую выделенную ось. На основе формулы (1) как раз и были проведены расчеты спектров поглощения наноструктурированных магнитных сплавов при воздействии внешнего радиочастотного поля [8].

Предположим, что сверхтонкое магнитное поле вращается вокруг некоторой оси z с частотой Ω под углом θ к этой оси:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{hf}(t) = & H_{hf} [\mathbf{n}_z \cos \theta + \\ & + (\mathbf{n}_x \cos(\Omega t) + \mathbf{n}_y \sin(\Omega t) \sin \theta)], \end{aligned} \quad (4)$$

где \mathbf{n}_x , \mathbf{n}_y и \mathbf{n}_z – единичные орты вдоль осей x , y и z , соответственно. Для преобразования выражения (1) удобно ввести супероператор

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{G}}(t_0, t) = & \widehat{T} \exp \left(-i \int_{t_0}^t \widehat{\mathbf{L}}_{\widehat{H}}(t') dt' \right) = \\ = & \widehat{\mathbf{G}}^{(e)}(t_0, t) \otimes \widehat{\mathbf{G}}^{(g)}(t, t_0), \end{aligned} \quad (5)$$

который выражается в виде прямого произведения операторов эволюции для основного и возбужденного состояний:

$$\widehat{\mathbf{G}}^{(e,g)}(t_0, t) = \widehat{T} \exp \left(-i \int_{t_0}^t \widehat{H}^{(e,g)}(t') dt' \right). \quad (6)$$

Выражения (6) можно существенно упростить, если перейти в систему координат, вращающуюся вокруг оси z с частотой Ω . Такому переходу соответствуют унитарные преобразования с использованием элементарных операторов поворота вокруг оси z , и в операторах эволюции (6) можно провести интегрирование по времени:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{G}}^{(e,g)}(t_0, t) = & e^{-i\Omega \widehat{I}_z t_0} e^{i\Omega \widehat{I}_z t} \times \\ \times \exp \left(-i \int_{t_0}^t \widehat{H}^{(g,e)}(t') dt' \right) e^{-i\Omega \widehat{I}_z t} e^{i\Omega \widehat{I}_z t} \equiv \end{aligned}$$

$$\equiv e^{-i\Omega \widehat{I}_z t_0} \exp \left(-i \widehat{H}^{(g,e)} \cdot (t - t_0) \right) e^{i\Omega \widehat{I}_z t}, \quad (7)$$

где $\widehat{H}^{(g,e)}$ – не зависящие от времени гамильтонианы сверхтонкого взаимодействия в основном и возбужденном состояниях во вращающейся системе координат:

$$\widehat{H}^{(g,e)} = (-\Omega + \omega_{g,e} \cos \theta) \widehat{I}_z^{(g,e)} + \sin \theta \widehat{I}_x^{(g,e)}, \quad (8)$$

а $\omega_{g,e} = -g_{g,e}\mu_N H_{hf}$ – константы сверхтонкого расщепления для основного и возбужденного состояний ядра.

Используя выражения (7), нетрудно показать, что формула (1) в данном случае сводится к довольно простому аналитическому выражению. С учетом усреднения по поляризации η падающего излучения для сечения поглощения получаем:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega, \Omega, \theta) = & -\frac{\Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\eta} \sum_{\substack{m_g m_e \\ \bar{m}_g \bar{m}_e}} V_{\bar{m}_g \bar{m}_e}^{(\eta)+} \times \\ \times & \frac{\langle \bar{m}_g | m_g \rangle \langle \bar{m}_e | m_e \rangle}{\omega - (\bar{\lambda}_e \bar{m}_e - \bar{\lambda}_g \bar{m}_g) - \Omega(m_g - m_e) + i\Gamma_0/2} V_{m_e m_g}^{(\eta)}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $m_{g,e}$ – проекции спина ядра на ось z , $\bar{m}_{g,e}$ – проекции спина ядра на оси квантования, для которых операторы (8) являются диагональными, а

$$\bar{\lambda}_{g,e} = \sqrt{(-\Omega + \omega_{g,e} \cos \theta)^2 + \omega_{g,e}^2 \sin^2 \theta}. \quad (10)$$

С помощью формулы (9) можно провести конкретные расчеты спектров поглощения в зависимости от частоты вращения Ω и угла θ . На рис.1 представлены мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe в случае сверхтонкого поля, вращающегося вокруг выделенной оси под углом $\theta = 80^\circ$ с разными значениями частоты вращения Ω и разными направлениями вращения. Отчетливо видно, что вместо классического секстета линий статической магнитной СТС (верхние спектры на рис.1) могут формироваться спектры в виде триплета, квартета и квинтета линий при вращении в направлении левого винта ($\Omega < 0$). В то же время при вращении в направлении правого винта ($\Omega > 0$) могут сформироваться спектры поглощения в виде магнитного дублета линий. Иными словами, вращение сверхтонкого поля кардинальным образом изменяет форму спектров СТС.

Физическую природу такой кардинальной трансформации спектров поглощения можно проследить на примере случая высоких частот вращения сверхтонкого поля, когда $|\Omega| \gg |\omega_{g,e}|$. Как видно из формул

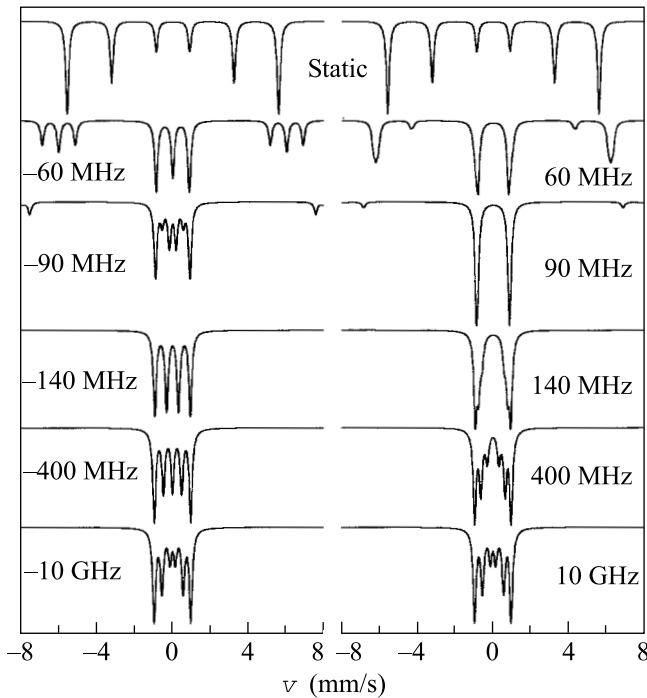


Рис.1. Мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe в статическом сверхтонком поле (верхние кривые) и во вращающемся сверхтонком поле ($\theta = 80^\circ$) для разных значений частоты вращения $\Omega/2\omega$. Здесь и ниже спектры рассчитаны для неполяризованного гамма-излучения, хаотического распределения направления осей магнитной анизотропии и $H_{hf} = 330$ кЭ

(9) и (10), в этом случае спектр разбивается на центральную группу из 6 двукратно вырожденных линий и боковые группы линий (сателлиты). Анализ формы сателлитов в данной ситуации не представляет интереса, так как для высоких частот Ω они уходят далеко за рамки скоростей стандартных мессбауэровских спектрометров (см. рис.1). Основной вклад в интенсивность поглощения дают центральные линии с $\tilde{m}_g = m_g$ и $\tilde{m}_e = m_e$, и для сечения поглощения имеем следующее приближенное выражение:

$$\sigma(\omega, \Omega, \theta) = -\frac{\Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\eta} \times \sum_{m_g m_e} |V_{m_e m_g}^{(\eta)}|^2 \frac{1}{\omega - (\tilde{\omega}_e m_e - \tilde{\omega}_g m_g) + i\Gamma_0/2}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{\omega}_{g,e} = -\tilde{g}_{g,e} \mu_N H_{hf} \cos \theta \quad (12)$$

– эффективные константы сверхтонкого расщепления для основного и возбужденного состояний ядра, ко-

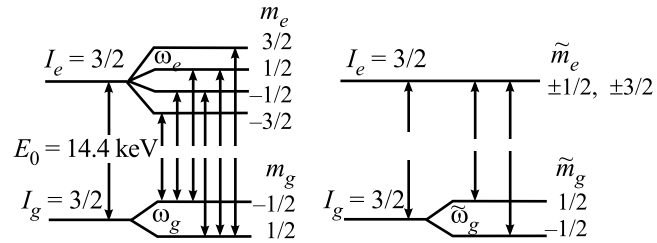


Рис.2. Схема расщепления энергетических уровней ядра ^{57}Fe в возбужденном (e) и основном (g) состояниях: в статическом сверхтонком поле – магнитный секстет (слева) и во вращающемся сверхтонком поле при выполнении условия (14), когда $\tilde{\omega}_e = 0$, – магнитный “дублет” (справа)

торые находятся из выражения (10) и определяются перенормированными ядерными g -факторами:

$$\tilde{g}_{g,e} = g_{g,e} \left(1 - \frac{\omega_{g,e}}{2\Omega} \sin \theta \tan \theta \right). \quad (13)$$

Как видно из формулы (12), помимо хорошо известного в мессбауэровской спектроскопии эффективного уменьшения величины сверхтонкого поля пропорционально $\cos \theta$ [4], влияние вращения качественно образом трансформирует спектры СТС через перенормировку ядерных g -факторов (13). При этом сами изменения эффективных \tilde{g} -факторов для основного и возбужденного состояний ядра оказываются разными из-за различия исходных ядерных g -факторов ($g_g = 0.18$, $g_e = -0.10$ для ядер ^{57}Fe).

Как следует из выражения (13), при вращении с частотами $\Omega > 0$ \tilde{g} -фактор для возбужденного состояния ядра по абсолютной величине будет уменьшаться, а для основного – увеличиваться. В этом случае при углах θ , близких к $\pi/2$, фактор \tilde{g}_e для возбужденного состояния ядра может поменять знак. Так, если угол θ и частота вращения Ω связаны условием

$$\Omega \cos \theta = \omega_e/2, \quad (14)$$

эффективный \tilde{g}_e -фактор для возбужденного состояния ядра обращается в нуль, и в спектре магнитной СТС наблюдается дублет линий (рис.1, справа). Схема расщепления энергетических уровней ядра для этого случая показана на рис.2.

В свою очередь, при вращении с частотами $\Omega < 0$ \tilde{g} -фактор для основного состояния по абсолютной величине будет уменьшаться, а для возбужденного состояния, наоборот, увеличиваться. При углах θ , близких к $\pi/2$, фактор \tilde{g}_g для основного состояния ядра может поменять знак. Именно это обстоятельство и является причиной кардинальной перестройки спектров поглощения, то есть появления триплета,

квартета или квинтета линий в левой серии спектров, показанных на рис.1. В частности, при выполнении условия (14) с заменой ω_e на ω_g в спектре поглощения должен наблюдаться магнитный “квартет” линий.

Для однородно намагниченной частицы с аксиальной симметрией плотность энергии магнитной анизотропии определяется известным выражением [9]:

$$E_{an} = -K \frac{M_z^2}{M_0^2} = -K \cos^2 \theta, \quad (15)$$

где K – константа магнитной анизотропии, M_0 – магнитный момент единицы объема частицы, а M_z – проекция магнитного момента на ось симметрии. В этом случае для поля магнитной анизотропии имеем

$$H_{an} = -\partial E_{an} / \partial M_z = 2K \frac{M_z}{M_0^2} = K \cos \theta / M_0. \quad (16)$$

Хорошо известно, что магнитный момент, отклоненный на угол θ относительно направления магнитного поля, совершает прецессию относительно этой оси с частотой [10]

$$\Omega = -\gamma H_{an} = \Omega_0 \cos \theta, \quad (17)$$

где γ – гиромагнитное отношение, а

$$\Omega_0 = -2\gamma K / M_0. \quad (18)$$

Как видно из этих формул, частота прецессии Ω не зависит от объема частицы и определяется константой K , а также углом отклонения θ . Существенно, что при углах θ , близких к нулю, частота прецессии максимальна, а при $\theta = \pi/2$ она обращается в нуль. И следовательно, всегда существует область углов θ , в которой частота Ω сравнима с частотами прецессии ядерных спинов в сверхтонком поле.

В то же время направление вращения магнитного момента зависит от знака константы K . Для $K > 0$, то есть при наличии оси легчайшего намагничивания, вращение сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe происходит в направлении левого винта ($\Omega < 0$). В случае же магнитной анизотропии типа “легкая плоскость” ($K < 0$), вращение сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe происходит в направлении правого винта ($\Omega > 0$). Этот факт имеет существенное значение для характера трансформации мессбауэровских спектров, как отчетливо видно на рис.1.

На рис.3 представлены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в случае сверхтонкого поля, вращающегося под разными углами θ вокруг выделенной оси, для параметра $\Omega_0/2\pi = 0.5$ ГГц, соответствующего частицам $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 7 нм [11]. Видно, что магнитная СТС с перенормированными

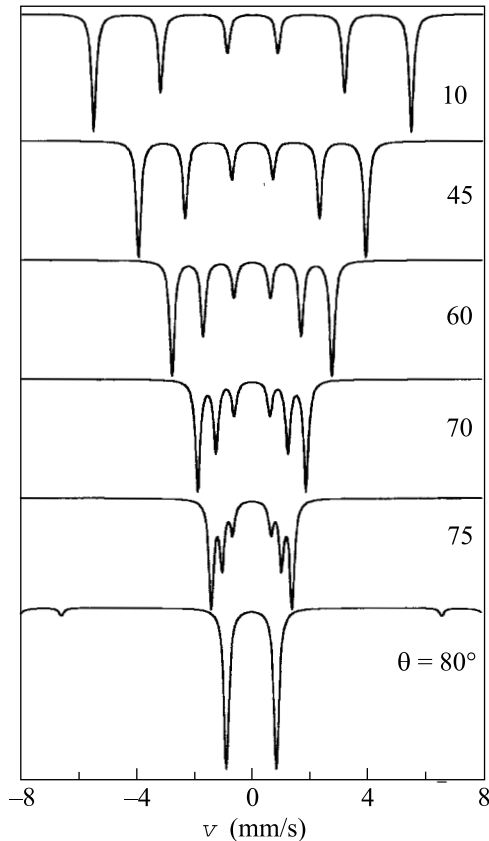


Рис.3. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe во вращающемся сверхтонком поле для разных значений угла θ и параметра $\Omega_0/2\pi = 0.5$ ГГц

\bar{g} -факторами отчетливо наблюдается в спектрах поглощения для углов $\theta > 70^\circ$. С уменьшением угла θ влияние быстрого вращения на форму спектра поглощения ослабевает, не считая эффективного увеличения величины сверхтонкого поля. Однако следует иметь в виду, что заметное влияние вращения в виде перенормировки ядерных g -факторов должно фиксироваться не только в случаях, когда спектры приобретают нестандартную форму, показанную на рис.1, но и когда соответствующие сдвиги линий составляют величину, сравнимую с шириной линии Γ_0 . В частности, для ядер ^{57}Fe влияние вращения с частотой $\Omega_0/2\pi$ порядка 1 ГГц оказывается существенным для углов $\theta > 30^\circ$.

Современная технология позволяет выращивать магнитные частицы очень малого размера, порядка нескольких нанометров (см., например, [11–15]). При этом величина полной энергии магнитной анизотропии KV (V – объем частицы) за счет малости объема составляет величину порядка нескольких сотен градусов, так что даже при комнатной температуре могут оказаться заселенными все состояния с про-

извольными направлениями магнитного момента. В отсутствие релаксационных эффектов спектр поглощения отдельной частицы с магнитной анизотропией (15) определяется взвешенной суммой парциальных спектров (9) с разными углами отклонения θ :

$$\bar{\sigma}(\omega) = \int \sigma(\omega, \Omega_0 \cos \theta, \theta) P(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (19)$$

где $P(\theta)$ определяет заселенности состояний с разными направлениями магнитного момента при заданной температуре T :

$$P(\theta) = C \exp\left(\frac{KV \cos^2 \theta}{k_B T}\right) \quad (20)$$

(k_B – константа Больцмана, C – нормировочный множитель).

Как видно из выражения (19), для суперпарамагнитных частиц малого размера, когда заселены все состояния с произвольными направлениями магнитного момента по отношению к оси анизотропии, аномалии, наблюдаемые в парциальных спектрах на

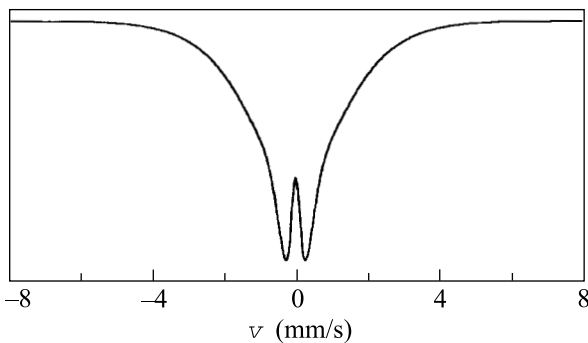


Рис.4. Мессбауэровский спектр поглощения ядер ^{57}Fe в суперпарамагнитной частице с константой магнитной анизотропии $K < 0$ ($\Omega_0/2\pi = 0.5$ ГГц)

рис.1, должны в существенной степени размываться в результирующем спектре. Однако, как отчетливо видно даже из визуального сравнения левой и правой серий на рис.1, степень этого размывания должна быть существенно различной для разных направлений вращения сверхтонкого поля. Для отрицательных частот Ω ($K > 0$) наблюдается широкий раз-

брос положений линий в парциальных спектрах, так что в результирующем спектре не должно наблюдаться какой-либо четкой структуры. В то же время для вращения с положительными значениями Ω ($K < 0$) топологическая форма магнитного “дублета” сохраняется в довольно широком интервале частот Ω (а значит, и в широкой области углов θ при заданном значении параметра Ω_0), что позволяет надеяться обнаружить этот дублет в результирующем спектре поглощения. В качестве примера на рис.4 приведен спектр поглощения ядер ^{57}Fe , рассчитанный по формуле (19) с параметрами $KV/k_B T = -5$ и $\Omega_0/2\pi = 0.5$ ГГц. Как видно на этом рисунке, магнитный “дублет” в четкой форме сохраняется и в результирующем спектре суперпарамагнитной частицы.

1. Н. Н. Wickman, in *Mössbauer effect methodology*, Ed. I. J. Gruverman, v.2, Plenum Press, New York, 1966.
2. M. Blume, *Phys. Rev.* **174**, 351 (1968).
3. А. М. Афанасьев, В. Д. Горобченко, *ЖЭТФ* **66**, 1406 (1974).
4. S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **37**, 39 (1983).
5. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, and J. Hesse, *Phys. Rev.* **B56**, 5489 (1997).
6. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **113**, 1799 (1998).
7. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **116**, 1001 (1999).
8. J. Hesse, T. Graf, M. Korciewicz et al., *Hyperfine Interact.* **113**, 499 (1998).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1992.
10. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1, М.: Мир, 1972.
11. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000).
12. S. Mørup, *Hyperfine Interact.* **90**, 171 (1994).
13. I. P. Suzdalev, A. S. Plachinda, V. N. Buravtsev et al., *Chem. Phys. Rep.* **17**, 1355 (1998).
14. A. J. Hernando, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 9455 (1999).
15. F. Bodker, M. F. Hansen, Ch. B. Koch et al., *Phys. Rev.* **B61**, 6828 (2000).