

МНОГОУРОВНЕВАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

М. А. Чуев *

Физико-технологический институт Российской академии наук
117218, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 2011 г.

Разработана теория мессбауэровских спектров поглощения ансамбля однодоменных частиц в магнитном поле на основе обобщения многоуровневой релаксационной модели с квантово-механическим описанием стационарных состояний частицы и формализма лиувиллевских операторов для описания сверхтонкого взаимодействия в условиях меняющегося как по величине, так и по направлению сверхтонкого поля для разных стационарных состояний. Общая схема для расчета релаксационных мессбауэровских спектров в рамках стандартного стохастического подхода в существенной степени оптимизирована на основе эффективного использования в вычислительной процедуре операций с блочными матрицами и оригинальной трехдиагонализации неэрмитовых матриц большого ранга с помощью простого неортогонального преобразования. Результирующая модель легко реализуется на персональном компьютере, включает в рассмотрение физические механизмы формирования сверхтонкой структуры спектров наночастиц в реальной ситуации и самосогласованно описывает качественные особенности нетривиальной трансформации спектров в зависимости от температуры, направления и напряженности внешнего поля, которая в течение полувекка наблюдается в экспериментах на ядрах ^{57}Fe в магнитных наночастицах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Наряду со стандартными низкочастотными магнитными измерениями, гамма-резонансная спектроскопия является одним из наиболее информативных методов, который в течение полувекка успешно используется для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитных материалов, содержащих частицы или кластеры нанометрового размера. Малый размер частиц часто оказывается решающим фактором в реализации той или иной формы спектра поглощения, поскольку время релаксации магнитного момента каждой отдельной частицы может попадать в мессбауэровское временное окно (10^{-11} – 10^{-6} с для ядер ^{57}Fe), что дает возможность исследования локальной магнитной динамики ансамбля наночастиц в высокочастотном диапазоне. При этом основой многолетних методических достижений является не только рекордно высокая разрешающая способность самой мессбауэровской спектроскопии, но и широкое разнообразие

форм спектров поглощения наночастиц, которые отражают особенности магнитной динамики этих материалов в зависимости от внешних параметров [1].

Наибольшее распространение получила методика измерения мессбауэровских спектров магнитных наночастиц в зависимости от температуры, поскольку основные особенности эволюции магнитной сверхтонкой структуры спектров с температурой давно и хорошо известны как следствие простейшей модели двухуровневой релаксации (ДУР) однодоменной частицы с аксиальной магнитной анизотропией [2], основанной на классической формуле Нееля для вероятности переходов в единицу времени из одного локального минимума энергии в другой [3]:

$$p = p_0 \exp(-KV/k_B T), \quad (1)$$

где p_0 — некая константа, K — константа аксиальной магнитной анизотропии, V — объем частицы, T — температура. Эта модель качественно описывает наблюдаемую в эксперименте температурную эволюцию формы мессбауэровских спектров наночастиц [1], а для ее количественного описания еще в середине 80-х прошлого века была предложена много-

*E-mail: chuev@ftian.ru

уровневая релаксационная (МУР) модель [4], основанная на общей теории релаксации однородной намагниченности \mathbf{M} статистического ансамбля однодоменных частиц в магнитном поле [5].

В то же время, стандартные магнитные методики обеспечивают получение богатой информации о неравновесной магнитной динамике благодаря измерениям как температурной, так и магнитопольевой зависимостей намагниченности ансамбля наночастиц (см., например, работы [6–10]). Вместе с тем, в экспериментах уже давно наблюдалось существенное влияние слабых полей (порядка или меньше 1 кЭ) на форму не только кривых намагничивания, но и мессбауэровских спектров наночастиц [11, 12], причем спектры поглощения наноструктурированных магнитных сплавов демонстрируют разнообразную трансформацию в радиочастотном магнитном поле с амплитудой порядка десяти эрстед [1, 13, 14]. Информативность такой методики очевидна, поскольку наряду с температурой появляется возможность изменения еще двух внешних параметров — напряженности и направления (относительно пучка гамма-квантов) внешнего поля [1, 15–18]. Однако эта методика не получила широкого распространения, поскольку реально извлекаемой информацией оказалась лишь средняя намагниченность насыщения всего образца в случае, когда измерения спектров проводились в сильном внешнем магнитном поле порядка нескольких десятков килоэрстед, сравнимого с величиной сверхтонкого поля \mathbf{H}_{hf} на ядре [19–21]. Во многом такая ситуация объясняется тем обстоятельством, что до последнего времени фактически отсутствовал теоретический базис для анализа спектров такого рода, что и не позволяло извлекать детальной информации о физических параметрах исследуемого материала.

Совсем недавно был предложен общий путь решения этой задачи на основе описания магнитной динамики ансамбля наночастиц в рамках общей теории релаксации [5], в котором стохастическая переориентация вектора \mathbf{M} описывается уравнением диффузии, а в качестве стохастических состояний каждой частицы рассматриваются прецессионные орбиты вектора \mathbf{M} , и каждое состояние характеризуется средним значением намагниченности вдоль каждой траектории [1, 22–24]. К настоящему времени реализованы два упрощенных варианта такого подхода для анализа экспериментальных спектров наночастиц в магнитном поле. Во-первых, трехуровневая релаксационная (ТУР) модель [23], в которой стохастические состояния характеризуются средними значениями вектора намагниченности в трех харак-

терных областях устойчивого вращения вектора \mathbf{M} вокруг полюсов, соответствующих локальным минимумам и абсолютному максимуму энергии частицы в слабом магнитном поле \mathbf{H} :

$$E = -KV \cos^2 \theta - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}V, \quad (2)$$

где θ — угол между направлением вектора \mathbf{M} и осью легкого намагничивания частицы. Физическим основанием для такого упрощения является специальный вид релаксационного оператора, который позволяет свести задачу к чисто квантово-механической, а уравнение диффузии вектора \mathbf{M} — к двумерному уравнению Шредингера на поверхности единичной сферы с эффективным потенциалом, который даже в отсутствие внешнего поля имеет двугорбый профиль с тремя областями финитного движения при $KV > k_B T$ [25, 26]. Во-вторых, реализована модель МУР в пределе медленной релаксации однородной намагниченности частиц [18], которая адекватно описывает нестандартную форму гамма-резонансных спектров наночастиц в виде пятиступенчатого пьедестала в пределе высоких температур и соответствующие поляризационные эффекты в магнитном поле, наблюдаемые в экспериментальных спектрах поглощения.

Использование этих упрощенных релаксационных моделей справедливо лишь в ограниченных областях физических параметров [18], однако их эффективность с соответствующими оговорками уже была продемонстрирована на примере количественного анализа экспериментальных мессбауэровских спектров наночастиц в слабом (по сравнению с величиной H_{hf}) магнитном поле [17, 18, 27, 28]. Тем не менее задача расчета спектров такого рода в рамках общего подхода до сих пор не была решена, поскольку основные проблемы анализа связаны с оптимизацией вычислительной процедуры, прежде всего, для расчета лиувиллевских операторов сверхтонкого взаимодействия в условиях меняющегося как по величине, так и по направлению сверхтонкого поля при наличии релаксационных переходов [1, 23]. Этот недостаток теории наиболее остро проявляется в последнее время, поскольку вектор исследований непрерывно смещается от диагностики самих магнитных частиц к изучению их функционального поведения в различных приложениях, например, биотрансформации наночастиц в живом организме [29]. Это обстоятельство настоятельно требует развития общего формализма для расчета мессбауэровских спектров наночастиц в реалистичных моделях, в частности, обобщения модели МУР на случай наличия внешнего магнитного поля, а также его оп-

тимизации для проведения количественного анализа экспериментальных спектров. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Статья структурирована следующим образом. Постановка задачи, основные подходы к ее решению и общий формализм для расчета релаксационных мессбауэровских спектров поглощения магнитных наночастиц подробно описаны в разд. 2 на примере упомянутых выше релаксационных моделей ДУР, МУР и ТУР. Обобщение этого формализма проведено в следующих разделах.

В разд. 3 континуальная модель магнитной динамики наночастиц в магнитном поле [1, 22–24], описанная на языке релаксационных переходов между стохастическими состояниями каждой частицы в виде прецессионных орбит вектора \mathbf{M} с заданными значениями энергии (2), переформулирована на квантово-механическом языке по аналогии с моделью МУР [4], в которой переходы между стохастическими состояниями проекции электронного спина на легкую ось обусловлены поперечными компонентами случайного поля. Эффективность именно такой трактовки релаксационной модели сначала продемонстрирована на примере существенного упрощения формул для расчета мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле в пределе медленной диффузии [18].

В этом же разделе проводится обобщение исходной модели МУР [4] и модели ТУР [23] на случай описания спектров поглощения наночастиц в магнитном поле путем перехода к более общему формализму на основе лиувиллевских операторов [23], описывающих сверхтонкое взаимодействие в условиях меняющегося как по величине, так и по направлению сверхтонкого поля для разных стохастических состояний при наличии релаксационных переходов между ними.

В разд. 4 описана оптимизация схемы расчета спектров по полученным ранее общим формулам в обобщенной модели МУР, которая для случая наночастиц в сильном магнитном поле фактически сводится к замене решения системы линейных уравнений в пространстве электронных переменных для каждого ядерного перехода на резонансных частотах в модели МУР [4] на соответствующие операции с блочными матрицами, которые определяются некомутирующими операторами сверхтонкого взаимодействия [23].

В этом же разделе описан общий формализм для расчета спектров в наиболее интересном и информативном, а также более сложном случае наночастиц в слабом магнитном поле. Показано, что трехдиа-

гонализация неэрмитовых матриц большого ранга с помощью простого неортогонального преобразования позволяет свести эту задачу к предыдущей (разд. 4.1), а значит, существенно оптимизировать по времени процедуру расчета спектров, которая легко реализуется даже на персональном компьютере.

В каждом разделе на основании численных расчетов проводится анализ физических механизмов формирования сверхтонкой структуры спектров наночастиц в зависимости от внешних параметров (температуры, направления и напряженности магнитного поля) и характеристик самих наночастиц как параметров релаксационных моделей.

2. ОСНОВНЫЕ ИДЕИ И УЖЕ РЕАЛИЗОВАННЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ

2.1. Мессбауэровские спектры в модели ДУР

Простейшей и, соответственно, наиболее широко распространенной моделью для описания релаксационных мессбауэровских спектров магнитных наночастиц является двухуровневая модель релаксации [2], согласно которой магнитный момент отдельной частицы случайным образом меняет во времени свое направление на обратное, оставаясь параллельным оси легкого намагничивания частицы, определяемой аксиальной магнитной анизотропией с энергией (2) при $H = 0$ (рис. 1). При этом частице приходится преодолевать довольно большой энергетический барьер KV , так что для вероятностей перехода в единицу времени из одного состояния в другое используется формула Нееля (1).

Если отклонением направления магнитного момента частицы от оси легкого намагничивания можно пренебречь, то сверхтонкое поле на ядре (\mathbf{H}_{hf}) в процессе релаксации может лишь менять свое направление на обратное. В этом случае расчет мессбауэровских спектров ансамбля хаотически ориентированных частиц проводится в рамках стандартного стохастического подхода [30], в соответствии с которым сечение поглощения гамма-кванта с энергией $E_\gamma = \hbar\omega$ описывается следующим выражением [2]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \operatorname{Im} \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \langle W | \hat{A}_{\alpha}^{-1}(\omega) | 1 \rangle, \quad (3)$$

где σ_a — эффективная толщина поглотителя, $\Gamma_0 \equiv \Gamma_0/\hbar$ — ширина уровня энергии возбужденного состояния ядра в частотных единицах, $\alpha = (m_e, m_g)$

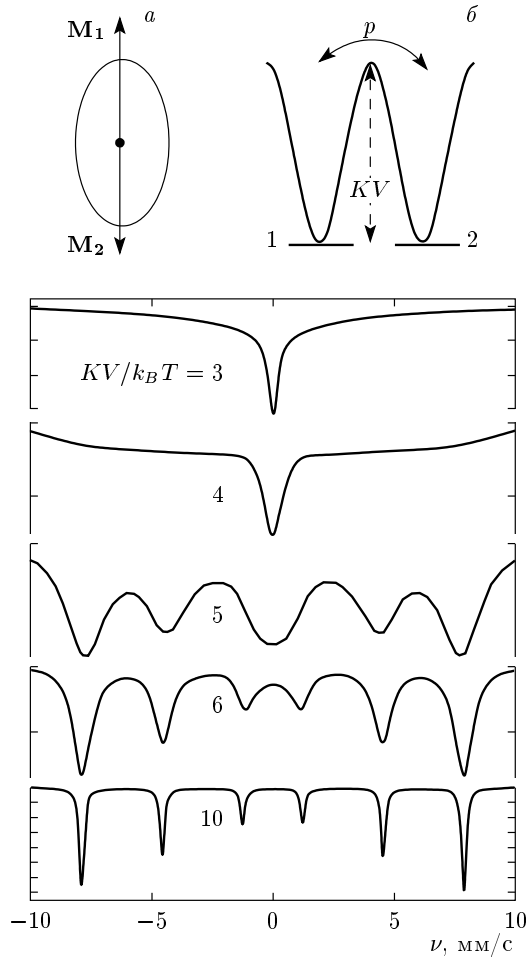


Рис. 1. Схемы частицы с аксиальной магнитной анизотропией (а) и двухуровневой модели релаксации (б). Ниже приведены мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe , рассчитанные в модели ДУР для разных значений эффективного энергетического барьера $KV/k_B T$ и $p_0 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Здесь и далее $H_{hf} = 500 \text{ кЭ}$

нумерует сверхтонкие переходы с проекциями спина ядра на направление сверхтонкого поля m_e и m_g для основного и возбужденного состояний, коэффициенты Клебша–Гордана C_α определяют интенсивности переходов на резонансных частотах, соответствующих зеемановскому расщеплению энергетических уровней ядра в сверхтонком магнитном поле \mathbf{H}_{hf} ,

$$\omega_\alpha = (g_e m_e - g_g m_g) \mu_N H_{hf} / \hbar, \quad (4)$$

μ_N — ядерный магнетон, $g_{g,e}$ — ядерный g -фактор для основного и возбужденного состояний ядра, $\langle W | = (1/2, 1/2)$ — вектор заселенности, $|1\rangle$ — единичный столбец стохастических состояний, а оператор

$$\hat{A}_\alpha(\omega) = \tilde{\omega} + i\Gamma_0/2 - \hat{\omega}_\alpha - i\hat{P} \quad (5)$$

определяется матрицей соответствующего сверхтонкого перехода

$$\hat{\omega}_\alpha = \begin{pmatrix} \omega_\alpha & 0 \\ 0 & -\omega_\alpha \end{pmatrix} \quad (6)$$

и релаксационной матрицей

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} -p & p \\ p & -p \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$\tilde{\omega} = \omega - E_0/\hbar$, E_0 — энергия резонансного перехода.

Типичные спектры поглощения, рассчитанные в модели ДУР по этим формулам показаны на рис. 1. При достаточно низких температурах, когда магнитные моменты частиц «заморожены» в локальных минимумах энергии (2), спектры демонстрируют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру линий (4) (магнитный секстет линий для ядер ^{57}Fe). С повышением температуры существенную роль начинают играть переходы между локальными состояниями, а когда скорость этих переходов становится сравнимой с обратным временем жизни ядра в возбужденном состоянии, величина и направление \mathbf{H}_{hf} следуют изменениям во времени магнитного момента частицы и меняются во времени случайным образом. В случае слабой релаксации ($p \ll \omega_\alpha$ для всех сверхтонких переходов) сверхтонкая структура остается хорошо разрешенной с одинаково уширенными (на величину $\Delta\Gamma = 2p$) линиями, немного сдвинутыми к центру спектра на величину $p^2/2\omega_\alpha$. С дальнейшим повышением температуры, когда скорость релаксационных переходов становится сравнимой с ларморовскими частотами прецессии спина ядра в сверхтонком поле,

$$\omega_{g,e} = -g_{g,e} \mu_N H_{hf} / \hbar, \quad (8)$$

сверхтонкая структура спектра размывается, а в пределе быстрой релаксации ($p \gg \omega_\alpha$) ядро не успевает следить за быстрыми изменениями направления магнитного момента частицы и происходит очередной коллапс магнитных компонент сверхтонкой структуры для разных α в одиночную центральную линию с шириной $\Gamma_\alpha = \Gamma_0 + \omega_\alpha^2/p$ (рис. 1).

Как правило, эволюция формы экспериментальных спектров с температурой полностью не укладывается в рамки этой модели и для их количественного описания дополнительно учитываются либо непрерывные распределения величины H_{hf} [30] или взаимодействие между частицами [31]. Очевидно, что основным ограничением этой модели является принципиальная невозможность учета тепловых возбуждений в локальных минимумах энергии (2).

2.2. Мессбауэровские спектры в модели МУР

Наиболее адекватной с физической точки зрения моделью для описания температурной эволюции формы мессбауэровских спектров наночастиц является модель МУР [4], которая как раз учитывает тепловые возбуждения и эффективно используется в количественном анализе экспериментальных спектров наночастиц [17, 18, 32–35]. Модель МУР основана на квантово-механическом описании однородно намагниченной частицы с гамильтонианом [4, 18]

$$\hat{H} = -KV\hat{S}_z^2/S^2, \quad (9)$$

полным спином S и $(2S + 1)$ стохастическими состояниями проекции спина на ось магнитной анизотропии z ($m = -S, -S + 1, \dots, S$), переходы между которыми обусловлены поперечными компонентами случайного поля (рис. 2а). В этой модели спектр поглощения формально описывается тем же общим выражением (3), однако оператор (5) определяется матрицами большего $(2S + 1)$ ранга. При этом матрица сверхтонкого перехода остается диагональной с элементами, соответствующими различным состояниям ядерной системы во флуктуирующем окружении:

$$(\hat{\omega}_\alpha)_{mm'} = \delta_{mm'}\omega_\alpha m/S. \quad (10)$$

Релаксационная матрица в этой модели становится трехдиагональной:

$$\begin{aligned} P_{mm\pm 1} &= p_{mm\pm 1}f_{mm\pm 1}, \\ P_{mm} &= -P_{mm-1} - P_{mm+1}, \end{aligned} \quad (11)$$

а ее элементы определяются коэффициентом диффузии D [4, 5, 25]:

$$p_{mm+1} = p_{m+1m} = D[S(S + 1) - m(m + 1)] \quad (12)$$

и энергией анизотропии:

$$f_{ij} = \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T], & E_j > E_i, \\ 1, & E_j < E_i, \end{cases} \quad (13)$$

$$E_m = -KVm^2/S^2, \quad (14)$$

которая также задает вектор заселенности стохастических состояний

$$W_m = e^{-E_m/k_B T} / \sum_k e^{-E_k/k_B T}. \quad (15)$$

Фактически эта модель является квантовым аналогом классической теории релаксации однородной

намагниченности статистического ансамбля однодоменных частиц в магнитном поле [5], в которой релаксационный процесс носит диффузионный характер. С макроскопической точки зрения, модель МУР описывает стохастические переходы между орбитами прецессии однородной намагниченности (рис. 2б) с постоянной энергией $E(\theta)$ в эффективном поле

$$\mathbf{H}_{eff}(\theta) = H_c \cos \theta \mathbf{n}_z, \quad (16)$$

где \mathbf{n}_z — единичный вектор вдоль оси анизотропии, а параметр

$$H_c = 2K/M_0 \quad (17)$$

является критическим полем полного перемагничивания частиц с произвольной ориентацией [36] и определяет характерную частоту прецессии в локальных минимумах энергии (2)

$$\Omega_0 = -\gamma H_c, \quad (18)$$

M_0 — намагниченность частицы, γ — гиромагнитное отношение. Отметим также два существенных обстоятельства, которые ограничивают область физических параметров, в которой эта модель применима. Во-первых, неявным предположением модели МУР [4] является существенное превышение характерной частоты прецессии Ω_0 ларморовских частот $\omega_{g,e}$. Учет неизбежного уменьшения частоты прецессии вектора однородной намагниченности, отклоненного на угол θ относительно легкой оси, в поле магнитной анизотропии (16)

$$\Omega(\theta) = \Omega_0 \cos \theta \quad (19)$$

приводит к качественной трансформации спектров поглощения [37], поэтому модель МУР [4] справедлива лишь при условии

$$|\Omega_0| \gg \omega_g, \omega_e. \quad (20)$$

Во-вторых, само предположение о наличии эффективного поля (16) справедливо лишь в том случае, когда поле успевает вырабатываться на фоне непрерывного релаксационного процесса, заданного скоростью диффузии D , т. е. когда

$$|\Omega_0| \gg D. \quad (21)$$

В силу своего одномерного характера модель МУР довольно легко реализуется на персональном компьютере, поскольку расчет спектра поглощения фактически сводится к решению системы линейных уравнений в пространстве стохастических переменных с числом операций порядка $(2S + 1)$ [4]:

$$\hat{A}_\alpha(\omega)|X\rangle = |1\rangle. \quad (22)$$

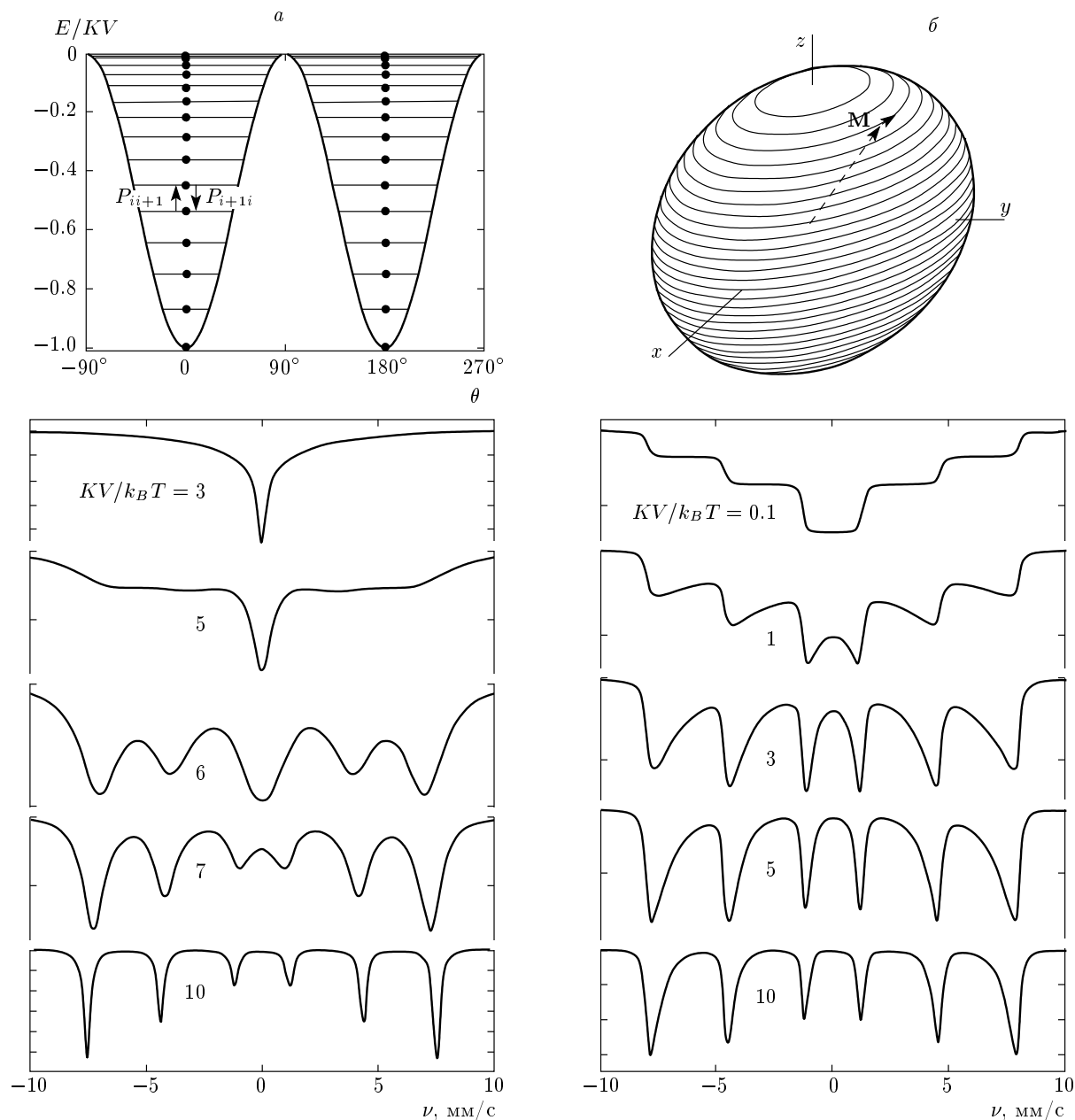


Рис. 2. Схема энергетических уровней однодоменной частицы (а) и соответствующие траектории прецессии вектора однородной намагниченности M частицы на поверхности сферы радиусом M_0 (б). Здесь и ниже для наглядности расчеты выполнены для относительно небольшого спина $S = 15$, точки показывают направление среднего спина для каждой энергии. Ниже приведены спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле хаотически ориентированных частиц, рассчитанные в рамках модели МУР для $D = 2.2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (слева) и в пределе медленной релаксации, $D \ll \Gamma_0$ (справа) при разных значениях $KV/k_B T$. Здесь и ниже расчеты спектров выполнены для $S = 60$ ($N = 121$)

Именно такой переход от формального обращения матриц (5) в (3) к решению системы линейных уравнений (22) позволяет существенно оптимизировать вычислительную процедуру с учетом специального вида матриц (10) и (11). Типичные спектры, рас-

считанные в этой модели, показаны на рис. 2. Если скорость релаксационных переходов (коэффициент диффузии D) сравнима или превышает обратное время жизни ядра в возбужденном состоянии (ширину Γ_0), то в целом наблюдается температур-

ная эволюция формы спектров (рис. 2, слева), характерная для спектров в модели ДУР (рис. 1). И единственным (но очень существенным) преимуществом модели МУР является более реалистичное описание экспериментальных спектров [18, 29, 32–35].

Однако модель МУР позволяет описать также качественно другую трансформацию спектров с ростом температуры (рис. 2, справа), часто наблюдаемую в экспериментах: асимметричные линии с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами при низких температурах и спектр поглощения в виде пятиступенчатого пьедестала, перевернутого в стандартной геометрии на пропускание — при высоких. Такое поведение реализуется в режиме медленной релаксации ($D \ll \Gamma_0$), когда релаксационные процессы не оказывают существенного влияния на формирование сверхтонкой структуры, а сама форма спектров определяется распределением Гиббса эффективного поля (16) по равновесной заселенности стохастических состояний (15), т. е. сводится к усреднению зеемановского секстета лоренцевых линий по распределению эффективного сверхтонкого поля [18]:

$$\sigma(\omega) = \int_0^1 L(\omega, x) P(x) dx, \quad (23)$$

$$L(\omega, x) = \frac{\sigma_a \Gamma_0^2}{4} \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2}{(\tilde{\omega} - x\omega_{\alpha})^2 + \Gamma_0^2/4}, \quad (24)$$

$$P(x) = \exp(-x^2 KV/k_B T). \quad (25)$$

Эти простые выражения как раз и описывают форму спектров в правой колонке рис. 2, включая форму спектра в виде пятиступенчатого пьедестала при $k_B T \gg KV$ [18].

Отметим, что суммарный спин в магнитных наночастицах составляет величину порядка 1000 и выше, так что релаксационная матрица (11) и результирующая матрица (5) имеют ранг $N = 2S + 1$ того же порядка. Однако в спектрах поглощения проявление квантовых эффектов естественным образом ограничено функцией разрешения самого метода, т. е. лоренцевской линией с минимальной шириной $2\Gamma_0$ в экспериментах на пропускание. Поэтому в конкретных расчетах можно предполагать, что, несмотря на квантово-механическое описание, модель остается непрерывной, и в то же время не проводить лишних расчетов, выбирая меньшее значение N , которое без потери общности определяется условием

$$N = f(\delta_c) (I_e |\omega_e| + I_g |\omega_g|) / 2\Gamma_0, \quad (26)$$

$f(\delta_c)$ — функция точности расчетов δ_c , которая в реальном анализе диктуется точностью измерения экспериментальных данных. В нашем случае расчеты спектров для заданных модельных параметров выполнены при $S = 60$ ($N = 121$), что обеспечивает $\delta_c < 10^{-3}$ во всех приведенных примерах и соответствует уровню точности в стандартных измерениях.

2.3. Мессбауэровские спектры наночастиц в магнитном поле в модели ТУР

В течение последнего времени мы разрабатываем единую феноменологическую модель магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц, приемлемую для анализа как кривых намагничивания, так и мессбауэровских спектров в зависимости от температуры и внешнего поля [1, 38–42]. В качестве первого приближения было проведено обобщение классической модели Стонера–Вольфарта [36] для однородно намагниченных частиц или кластеров с энергией частиц во внешнем магнитном поле (2) на случай более точного описания релаксационного процесса в рамках подхода Нееля [3]. Дальнейшее обобщение с выходом за рамки модели ДУР базируется на теории стохастической релаксации однородной намагниченности статистического ансамбля однодоменных частиц, основанной на «уравнении Ланжевена» [5]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left[\mathbf{H}_{eff} - \frac{\eta d\mathbf{M}}{dt} + \mathbf{h}(t) \right], \quad (27)$$

где η — коэффициент диссипации, $\mathbf{h}(t)$ — быстро флуктуирующее «хаотическое поле»,

$$\mathbf{H}_{eff} \equiv \mathbf{H}_{eff}(\theta, \varphi) = -\nabla \frac{E(\theta, \varphi)}{VM_0}, \quad (28)$$

θ и φ — полярный и азимутальный углы, определяющие направление вектора \mathbf{M} . В предположении стационарности и изотропии стохастического процесса $\mathbf{h}(t)$ плотность вероятности (заселенность) $W(\theta, \varphi)$ состояний с заданным направлением \mathbf{M} задается релаксационным оператором [5, 25, 26], который описывает изотропную диффузию, снос в направлении локальных минимумов энергии (2) и прецессию вектора \mathbf{M} в эффективном поле (28). Как видно на рис. 3, в магнитном поле, напряженность которого меньше критического значения $\alpha(\Theta)H_c$ (Θ — угол между направлением \mathbf{H} и легкой осью частицы, $0.5 \leq \alpha(\Theta) \leq 1$) [36], вектор \mathbf{M} для заданной энергии E описывает коническую поверхность вокруг одного из трех полюсов, соответствующих двум локальным минимумам и абсолютному максимуму энергии

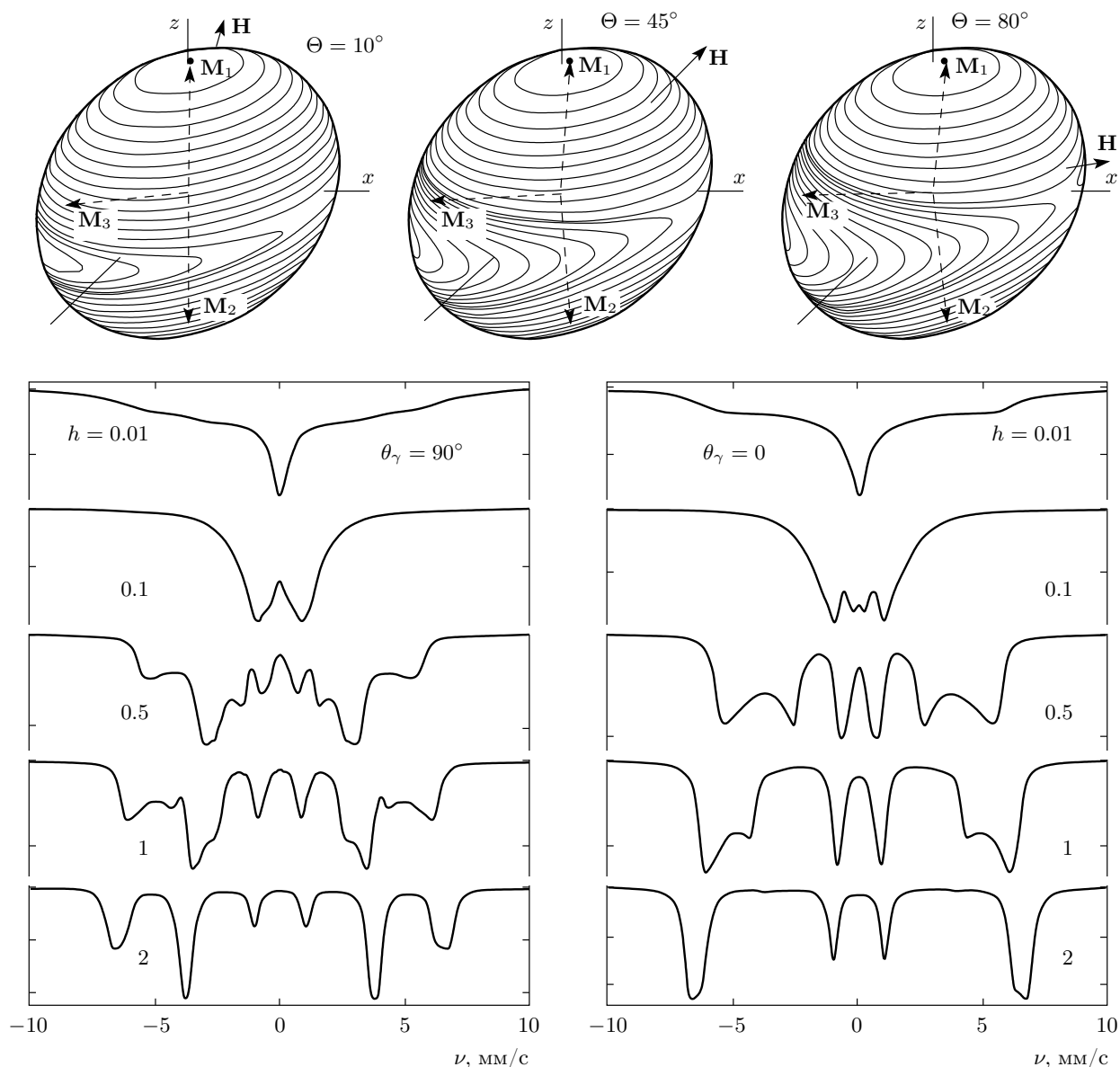


Рис. 3. В верхней части рисунка приведены траектории прецессии вектора \mathbf{M} частицы в магнитном поле ($h = 0.1$). Ниже показаны спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле частиц, рассчитанные в рамках модели ТУР ($p_0 = 2 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$) для указанных значений нормированного внешнего поля h при поперечной ($\theta_\gamma = 90^\circ$) и продольной ($\theta_\gamma = 0$) ориентациях вектора поля относительно пучка гамма-квантов

частицы (2). Здесь и далее внешнее магнитное поле записано в нормированном виде [36]:

$$h = H/H_c. \tag{29}$$

Наиболее существенным моментом в этом представлении является то, что угловая скорость прецессии в отсутствие диссипации, задаваемая эффективным полем (28), непрерывно меняется вдоль каждой

траектории C_E как по направлению, так и по величине [24]:

$$\Omega_E(\theta, \varphi) = \Omega_0 (m_z^2(\theta, \varphi) + 2hm_z(\theta, \varphi) \cos \Theta + h^2)^{1/2}, \tag{30}$$

где $m_z(\theta, \varphi) = M_z(\theta, \varphi)/M_0$ — проекция нормированной намагниченности на ось анизотропии. В этом случае в качестве стохастических состояний каждой частицы можно рассмотреть прецессионные орбиты

C_E вектора \mathbf{M} , а каждое состояние (орбиту) можно характеризовать средним значением намагниченности $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$, которое с учетом формул (27) и (28) определяется криволинейными интегралами вдоль соответствующей траектории C_E [22–24]:

$$\overline{M}_{z,x}(\Theta, E) = \int_{C_E} \frac{M_{z,x} dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \times \left(\int_{C_E} \frac{dm}{\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi)} \right)^{-1}, \quad \overline{M}_y(\Theta, E) = 0, \quad (31)$$

где вектор \mathbf{H} лежит в плоскости xz ,

$$\tilde{\Omega}_E(\theta, \varphi) = \sqrt{\Omega_E^2(\theta, \varphi) + p_E^2(\theta, \varphi)}, \quad (32)$$

— перенормированная с учетом диффузии мгновенная угловая скорость, $p_E(\theta, \varphi)$ — скорость релаксации или вероятность перехода в единицу времени с заданной траектории C_E в заданной точке (θ, φ) на соседние траектории $C_{E \pm \Delta E}$. Равновесное состояние частиц с заданным Θ в этом представлении описывается распределением по стохастическим состояниям (орбитам) с заданным значением E :

$$W_i(\Theta, E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \int_{C_{E_i}} d\Omega, \quad (33)$$

где интеграл берется по телесному углу вдоль заданной траектории C_{E_i} , индекс i нумерует разные локальные состояния, соответствующие одной и той же энергии E , а Z — нормировочная константа. В частности, такой подход позволяет рассчитать температурную зависимость равновесной намагниченности ансамбля наночастиц для заданных значений модельных параметров и напряженности внешнего поля [24].

Для расчета спектров поглощения необходимо определить вероятности перехода в единицу времени между соседними орбитами и описать сверхтонкое взаимодействие в условиях меняющейся как по величине, так и по направлению средней намагниченности $\overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ (31) (и, соответственно, среднего сверхтонкого поля $\mathbf{H}_{hf}(\Theta, E) \propto \overline{\mathbf{M}}(\Theta, E)$) для разных орбит [23]). Именно эта задача в несколько другом представлении решается в разд. 3 и 4. Ранее же был рассмотрен упрощенный вариант такой модели — модель ТУР со стохастическими состояниями, заданными средними значениями намагниченности $\overline{\mathbf{M}}_i(\Theta)$ и равновесными заселенностями $\overline{W}_i(\Theta)$ для трех областей устойчивого вращения вектора \mathbf{M} [23]:

$$\overline{\mathbf{M}}_i(\Theta) = \int_{E_{i1}(\Theta)}^{E_{i2}(\Theta)} \overline{\mathbf{M}}(\Theta, E) W_i(\Theta, E) dE, \quad (34)$$

$$\overline{W}_i(\Theta) = Z_i / (Z_1 + Z_2 + Z_3), \quad (35)$$

$$Z_i = \int_{E_{i1}(\Theta)}^{E_{i2}(\Theta)} W_i(\Theta, E) dE, \quad (36)$$

где $i = 1, 2, 3$, а пределы интегрирования в (34) и (36) определяются тремя областями устойчивой прецессии вокруг полюсов $\mathbf{M}_i(\Theta)$ (рис. 3).

В предположении, что релаксация вектора \mathbf{M} носит диффузионный характер, т. е. происходит путем бесконечно малых вращений, переходы между состояниями в локальных минимумах осуществляются только через состояние 3 (см. рис. 3), соответствующее абсолютному максимуму энергии, т. е. $p_{12} = p_{21} = 0$. Остальные релаксационные константы определяются принципом детального равновесия $p_{3i} = p_0$, $p_{i3} = p_{3i} W_3 / W_i$ ($i = 1, 2$, а p_0 — феноменологическая константа по аналогии с (1), которая задается, например, статистическими характеристиками «хаотического поля» $\mathbf{h}(t)$ [4].

В этом случае расчет мессбауэровских спектров ансамбля наночастиц проводится в рамках стандартного стохастического подхода [43], в соответствии с которым сечение поглощения гамма-кванта с энергией E_γ и поляризацией η для группы частиц с заданным углом Θ описывается более общим по сравнению с (3) выражением [1, 23, 38–40]

$$\sigma(\omega, \Theta) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \times \text{Im} \sum_{\eta} \text{Sp} \left(\hat{V}_\eta \langle W | \hat{\mathbf{A}}^{-1}(\omega, \Theta) | 1 \rangle \hat{V}_\eta^+ \right), \quad (37)$$

где \hat{V}_η — оператор взаимодействия гамма-кванта с ядром, а супероператор

$$\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta) = \tilde{\omega} + \frac{i\Gamma_0}{2} - \hat{\mathbf{L}}(\Theta) + i\hat{\mathbf{P}}(\Theta), \quad (38)$$

определяется лиувилевским оператором сверхтонкого взаимодействия, который диагонален по стохастическим переменным и в модели ТУР задается блочной матрицей [23]

$$\langle i | \hat{\mathbf{L}}(\Theta) | j \rangle = \hat{\mathbf{L}}_i(\Theta) \delta_{ij}, \quad (39)$$

а также релаксационной матрицей

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{P} \otimes \hat{\mathbf{I}}_n, \quad (40)$$

$$P_{ij} \underset{j \neq i}{=} p_{ij}, \quad P_{ii} = - \sum_{j \neq i} p_{ij}, \quad (41)$$

где $\hat{\mathbf{I}}_n$ — единичный супероператор в пространстве $(2I_g + 1)(2I_e + 1)$ ядерных переменных. Супероператоры $\hat{\mathbf{L}}_i$ задаются гамильтонианами сверхтонкого взаимодействия в пространстве ядерных переменных [44]:

$$\left(\hat{\mathbf{L}}_i \right)_{m_e m_g m'_e m'_g} = \hat{H}_{m_e m'_e}^{(e)} \delta_{m_g m'_g} - \hat{H}_{m_g m'_g}^{(g)} \delta_{m_e m'_e}, \quad (42)$$

которые в нашем случае принимают вид

$$\hat{H}_i^{(g,e)}(\Theta) = -g_{g,e} \mu_N H_{hf}^{(0)} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)} \overline{\mathbf{M}}'_i(\Theta) / M_0, \quad (43)$$

где $H_{hf}^{(0)}$ — сверхтонкое поле на ядре в пределе низких температур, $\hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$ — операторы спина ядра в основном и возбужденном состояниях, $\overline{\mathbf{M}}'_i(\Theta)$ — вектор средней намагниченности (34) для i -го состояния в системе координат с осью квантования z' вдоль вектора \mathbf{H} . (Матричное представление супероператоров $\hat{\mathbf{L}}_i$ для ядер ^{57}Fe можно найти в работе [40].)

Смысл перехода в новую систему координат путем простого поворота осей в плоскости (x, z) и соответствующего преобразования векторов $\overline{\mathbf{M}}'_i(\Theta)$, заданных выражениями (34), в $\overline{\mathbf{M}}'_i(\Theta)$ связан с необходимостью усреднения по поляризации падающего излучения в (37) для ансамбля хаотически ориентированных наночастиц и неполяризованного источника излучения. В новой системе координат это усреднение делается автоматически и сводится к сумме по трем ортогональным поляризациям в соответствии с процедурой, подробно описанной в работе [45]:

$$\begin{aligned} \sum_{\eta} \text{Sp} \left(\hat{V}_{\eta} \hat{\mathbf{G}}(\omega, \Theta) \hat{V}_{\eta}^+ \right) &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\eta=x',y,z'} \overline{\alpha}_{\eta}^2(\theta_{\gamma}) \text{Sp} \left(\hat{J}_{\eta} \hat{\mathbf{G}}(\omega, \Theta) \hat{J}_{\eta}^+ \right), \quad (44) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \overline{\alpha}_{z'}^2(\theta_{\gamma}) &= \sin^2 \theta_{\gamma}, \\ \overline{\alpha}_{x'}^2(\theta_{\gamma}) &= \overline{\alpha}_{y'}^2(\theta_{\gamma}) = (1 + \cos^2 \theta_{\gamma}) / 2, \quad (45) \end{aligned}$$

θ_{γ} — угол между направлением пучка гамма-квантов и вектором \mathbf{H} , \hat{J}_{η} — проекции векторного оператора ядерного перехода, компоненты которых определяются стандартными $3j$ -символами [46]. Для ансамбля наночастиц необходимо также провести усреднение сечения поглощения (37) по хаотическому распределению осей анизотропии:

$$\overline{\sigma}(\omega) = \int \sigma(\omega, \Theta) \sin \Theta d\Theta. \quad (46)$$

Формулы (2) и (33)–(46) позволяют рассчитать спектр поглощения ансамбля однодоменных частиц в рамках модели ТУР для произвольных значений модельных ($H_{hf}^{(0)}$, p_0 , K и V) и внешних (T , H , θ_{γ}) параметров. Типичные расчетные спектры ансамбля наночастиц в зависимости от величины эффективного магнитного поля h для поперечной ($\theta_{\gamma} = 90^\circ$) и продольной ($\theta_{\gamma} = 0$) ориентаций вектора \mathbf{H} показаны на рис. 3. Эти спектры демонстрируют основные качественные особенности релаксационной трансформации сверхтонкой структуры спектров с ростом внешнего поля [18, 23, 47]:

1) слабо разрешенная сверхтонкая структура, наблюдаемая в предельно слабом поле (широкое распределение H_{hf} для $h = 0.01$ на рис. 3), в слабом внешнем поле ($h = 0.1$) трансформируется в эффективный «дублет» линий, который соответствует узкому распределению H_{hf} в интервале $x/3 < H_{hf}/H_{hf}^{(0)} < h/2$ ($x = M_0 H V / k_B T$) с малой средней величиной и плотностью, сконцентрированной на верхней границе этого интервала [23];

2) с увеличением внешнего поля ($h = 0.5$) на фоне «дублета» начинает снова проявляться слабо разрешенная сверхтонкая структура, которая в сильном поле ($h = 1$ и 2) становится хорошо разрешенной, причем соответствующее эффективное распределение H_{hf} сконцентрировано в окрестности $H_{hf} = H_{hf}^{(0)} x/3$ и демонстрирует слабое расщепление компонент сверхтонкой структуры ($h = 2$) [23];

3) с увеличением напряженности поля усиливаются также поляризационные эффекты в зависимости от ориентации вектора \mathbf{H} (различие формы спектров в левой и правой частях на рис. 3), которые в пределе сильного поля ($H \gg H_c$) дают четкие секстет и квартет линий с соотношением интенсивностей $I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 4 : 1$ и $3:0:1$ соответственно для $\theta_{\gamma} = 90^\circ$ и $\theta_{\gamma} = 0$ [47].

3. ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ МУР НА СЛУЧАЙ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В полной аналогии с преимуществом использования исходной модели МУР [4] по сравнению с моделью ДУР в количественном анализе температурной эволюции формы экспериментальных спектров наночастиц, анализ спектров наночастиц в магнитном поле настоятельно требует развития общего формализма для расчета мессбауэровских спектров наночастиц в реалистичных моделях, в частности, обобщения модели МУР на случай наличия

внешнего магнитного поля, главным образом, для адекватного учета тепловых возбуждений. Вообще говоря, стохастический подход в модели непрерывной диффузии, изложенный в начале разд. 2.3 и описанный формулами (27)–(33), формально решает эту задачу и требует лишь оптимизации вычислительной процедуры для расчета спектров, которая изложена в следующем разд. 4. Однако основным недостатком этого подхода является необходимость длительного численного расчета интегралов в формуле (33) по телесному углу вдоль заданной траектории C_{Ei} , основной целью которого является аккуратный учет плотности стохастических состояний по энергии. Основным же преимуществом квантово-механического описания стохастических состояний в модели МУР (разд. 2.2) является как раз автоматический учет их плотности по проекциям электронного спина. Поэтому для количественного описания влияния внешнего магнитного поля на форму мессбауэровских спектров наночастиц континуальную модель магнитной динамики из разд. 2.3 удобнее переписать на языке квантово-механического представления стохастических состояний по аналогии с моделью МУР [4].

Для решения этой задачи запишем вместо энергии частицы (2) ее гамильтониан:

$$\hat{H} = -KV \left(\frac{\hat{S}_z^2}{S^2} + 2h \cos \Theta \frac{\hat{S}_z}{S} + 2h \sin \Theta \frac{\hat{S}_x}{S} \right). \quad (47)$$

Стационарные состояния (прецессионные орбиты в непрерывной модели разд. 2.3) такой частицы описываются волновыми функциями

$$|\psi_k\rangle = \sum_m c_{km} |m\rangle, \quad (48)$$

которые являются собственными функциями гамильтониана (47), т. е. удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle, \quad (49)$$

где $E_e \equiv E_k(\Theta)$ — собственные значения энергии для каждого состояния (см. рис. 4). Тогда, оставаясь в рамках предположения (21) модели МУР о медленной (по сравнению с характерной частотой прецессии) диффузии вектора однородной намагниченности, вместо среднего значения намагниченности $\bar{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ для каждой из прецессионных орбит в континуальной модели, стационарные состояния (48) можно характеризовать квантовыми характеристиками, т. е. средним спином для каждого состояния

$$\bar{\mathbf{S}}_k(\Theta) = \langle \psi_k^* | \hat{S}_z \mathbf{n}_z + \hat{S}_x \mathbf{n}_x | \psi_k \rangle, \quad (50)$$

где \mathbf{n}_i — орты соответствующих осей,

$$\bar{\mathbf{S}}_k(\Theta) \mathbf{n}_y = 0 \quad (51)$$

из условия симметрии задачи [23, 24]. При этом равновесное состояние группы частиц с заданным Θ в таком представлении описывается вместо непрерывного распределения (33) по стохастическим состояниям (орбитам) с заданным значением E дискретным набором

$$W_k(\Theta) = e^{-E_k/k_B T} / \sum_{i=1}^N e^{-E_i/k_B T}. \quad (52)$$

В качестве конкретного примера на рис. 4 показаны схемы энергетических уровней однодоменных частиц в слабом магнитном поле разной ориентации ($\Theta = 10^\circ, 45^\circ$ и 80°), а также соответствующие значения величины и направления среднего спина $\bar{\mathbf{S}}_k(\Theta)$ для каждого уровня. С одной стороны, эти зависимости качественно соответствуют (с учетом нормировок) аналогичным расчетам в модели непрерывной диффузии [1, 48, 49], а с другой — отчетливо демонстрируют наличие трех областей финитного движения, соответствующих устойчивой прецессии вектора \mathbf{M} вокруг одного из трех полюсов, соответствующих локальным минимумам и абсолютному максимуму энергии (2) в модели непрерывной диффузии (рис. 3).

3.1. Предел медленной диффузии

Уже на этом этапе обобщения модели МУР довольно простые формулы (47)–(52) можно эффективно использовать для расчета мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле в пределе медленной диффузии, т. е. когда

$$D \ll \Gamma_0. \quad (53)$$

Этот случай был рассмотрен и даже успешно использован для анализа экспериментальных спектров специально приготовленных наночастиц в модели непрерывной диффузии [18]. При выполнении условия (53) влиянием релаксационных процессов на форму спектра поглощения можно пренебречь и общие формулы (37) и (38) для его описания существенно упрощаются и сводятся к усреднению по распределению эффективного сверхтонкого поля, заданного векторами $\bar{\mathbf{M}}(\Theta, E)$ в (31), с равновесной заселенностью $W_i(\Theta, E)$ в (33) [18]. Использование квантово-механического описания стационарных состояний формулами (47)–(52) позволяет све-

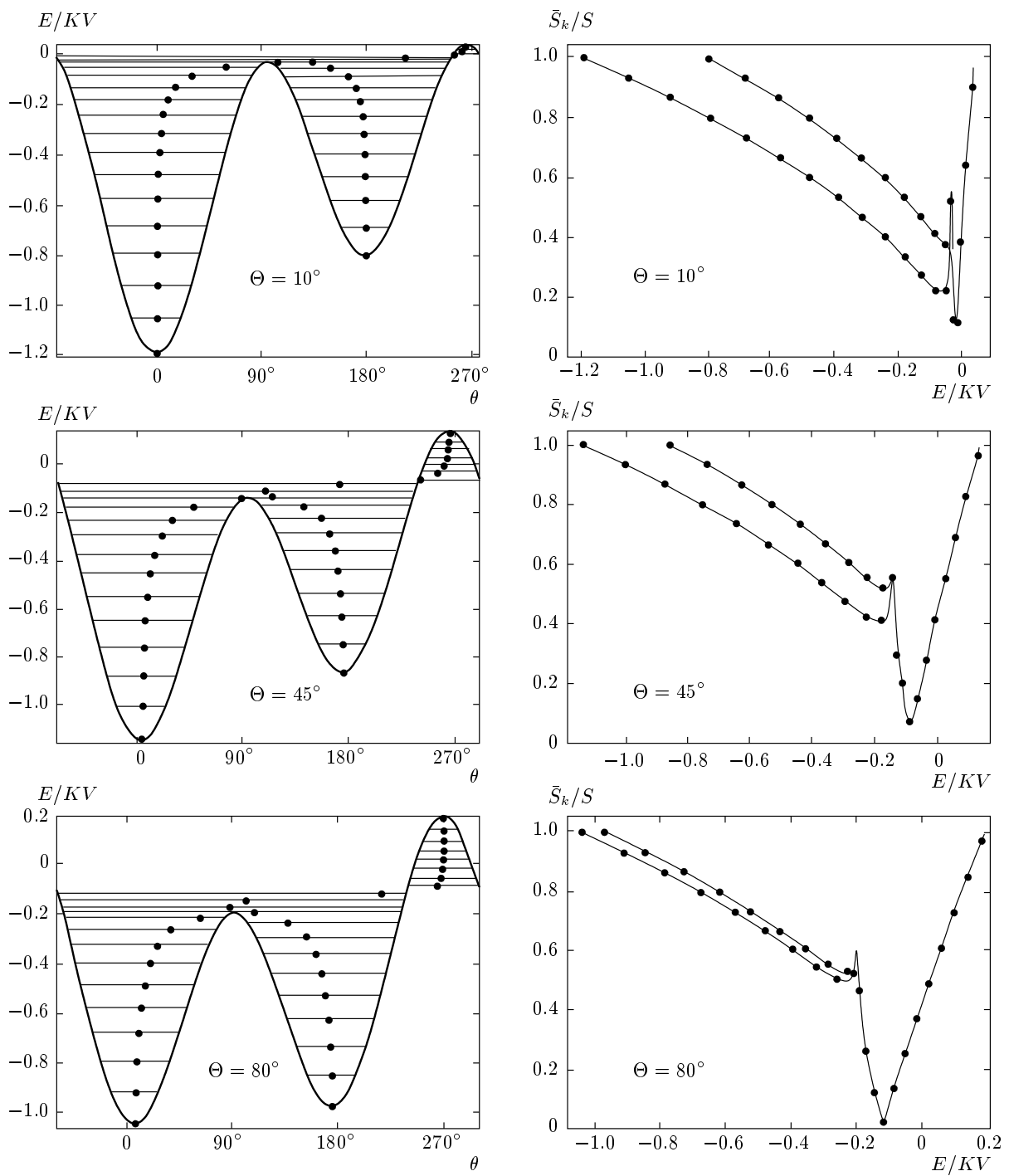


Рис. 4. Слева приведены схемы энергетических уровней и направления среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ каждого уровня для однодоменной частицы в слабом магнитном поле ($h = 0.1$) разной ориентации ($\Theta = 10^\circ, 45^\circ$ и 80°); справа — соответствующие зависимости нормированной величины среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ от энергии для каждого уровня в случае $S = 15$ (точки) и 60 (сплошные линии)

сти расчет спектра поглощения к еще более простым формулам:

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\pi/2} \sin \Theta d\Theta \sum_{k=1}^N L_k(\omega, \Theta) W_k(\Theta), \quad (54)$$

где

$$L_k(\omega, \Theta) = \frac{\sigma_a \Gamma_0^2}{4} \times \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2 \langle F_{\alpha k}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle}{(\tilde{\omega} - \omega_{\alpha} \bar{S}_k(\Theta)/S)^2 + \Gamma_0^2/4}. \quad (55)$$

Поляризационные эффекты описываются путем усреднения функции углового распределения интенсивности излучения $F_{\alpha k}(\theta_{\gamma}, \Theta)$ по хаотической ориентации легких осей, которое сводится к тем же выражениям, что и в работе [18]:

$$\langle F_{m_g m_g k}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle = \frac{3}{2} (1 - \langle \cos^2 \theta_k \rangle), \quad (56)$$

$$\langle F_{m_g \pm 1, m_g k}(\theta_{\gamma}, \Theta) \rangle = \frac{3}{4} (1 + \langle \cos^2 \theta_k \rangle), \quad (57)$$

$$\langle \cos^2 \theta_k \rangle = \cos^2 \theta_{\gamma} \cos^2 \tilde{\Theta}_k(\Theta) + \sin^2 \theta_{\gamma} \tilde{\Theta}_k(\Theta)/2, \quad (58)$$

где $\tilde{\Theta}_k(\Theta)$ — угол между векторами \mathbf{H} и $\bar{\mathbf{S}}_k(\Theta)$.

Для заданных модельных параметров по формулам (47)–(58) можно рассчитать спектр поглощения для наночастиц, измеренный при произвольных значениях температуры, а также напряженности и направления внешнего поля в пределе (53). Типичные спектры, рассчитанные по этой схеме, показаны на рис. 5 справа и демонстрируют ранее описанные особенности трансформации экспериментальных спектров наночастиц в магнитном поле [18]:

1) при высоких температурах на верхней ступени пятиступенчатого пьедестала (см. рис. 2), обусловленного практически равномерной заселенностью всех энергетических уровней (рис. 5а) с широким распределением $\bar{S}_k(\Theta)$ в (55) (рис. 5б), появляется провал, обусловленный сильной поляризацией стохастических состояний с малыми значениями $\bar{S}_k(\Theta)$ (состояния, соответствующие прецессионным орбитам в окрестности экваториальной к направлению поля плоскости на рис. 5в);

2) с уменьшением температуры увеличиваются поляризационные эффекты, обусловленные изменением равновесной заселенности состояний (52) в (54), (3) в пределе низких температур наблюдается полная поляризация спектра ($I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 4 : 1$ для $\theta_{\gamma} = 90^\circ$), когда заселенными оказываются лишь нижние уровни энергии.

3.2. Общий формализм для расчета спектров в обобщенной модели МУР

Для расчета спектров поглощения в рамках представленного ранее квантово-механического представления стохастических состояний необходимо определить вероятности переходов в единицу времени между этими состояниями, т.е. конкретизировать характер релаксационных процессов. Существует много механизмов для описания процессов релаксации электронного спина в магнитных материалах, и одной из общих задач исследования последних как раз и является выяснение вопроса о том, какой из этих механизмов реализуется в каждом конкретном случае. Однако для описания магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц в общем случае необходимо в том или ином виде рассматривать непрерывный релаксационный процесс с учетом прецессии и диффузии однородной намагниченности. Поэтому в нашем случае наиболее естественно строить модель релаксации в предположении, что релаксация вектора \mathbf{M} носит диффузионный характер, т.е. происходит путем бесконечно малых вращений. В квантово-механическом представлении (47)–(52) этому предположению соответствуют стохастические переходы только между соседними стационарными состояниями (48).

Конкретные значения вероятности переходов в единицу времени между стохастическими состояниями можно определить по аналогии с моделью МУР [4], где релаксационная модель для наночастиц в отсутствие внешнего поля строилась в предположении, что стохастические переходы между состояниями с заданной проекцией спина $|m\rangle$ обусловлены поперечными компонентами случайного поля. Представление (47)–(52) позволяет обобщить эту идею на случай наночастиц в магнитном поле в рамках предположения, что релаксация между соседними стационарными состояниями (48) обусловлена компонентами хаотического поля, перпендикулярными направлению среднего спина для каждого состояния (см. [24]). Тогда скорость релаксации или вероятность перехода в единицу времени между соседними стационарными состояниями (48) определяются следующим выражением:

$$p_{k, k \pm 1}(\Theta) = D [S(S + 1) - \bar{S}_k(\Theta) \bar{S}_{k \pm 1}(\Theta)], \quad (59)$$

и множителями (13) для переходов с повышением и понижением энергии стационарных состояний $E_k(\Theta)$ и $E_{k \pm 1}(\Theta)$. При $H = 0$ стационарные состояния (48) автоматически переходят в состояния $|m\rangle$,

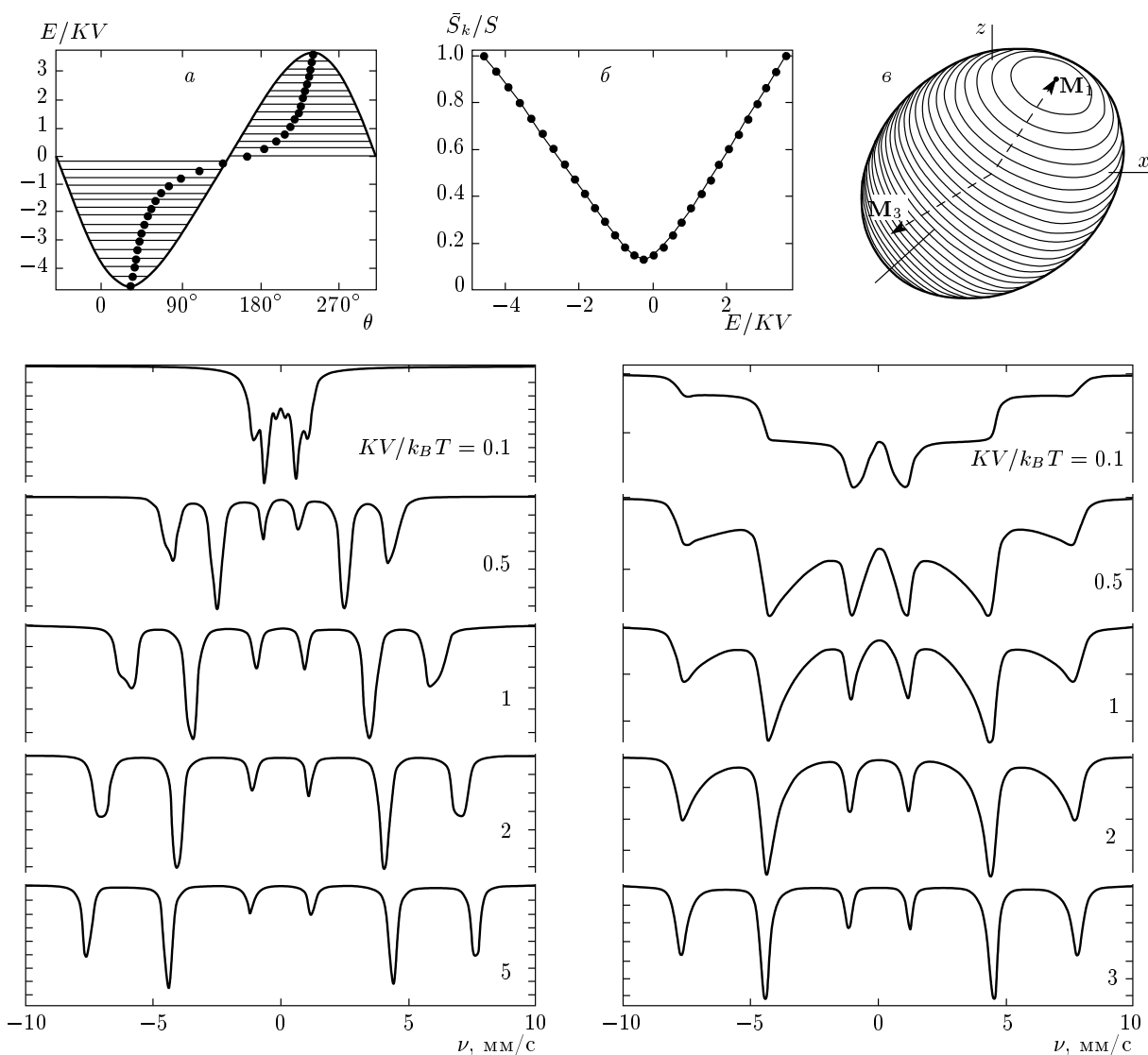


Рис. 5. *a*) Схема энергетических уровней и направления среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ каждого уровня для частицы в сильном магнитном поле ($h = 2, \Theta = 45^\circ$); *б*) соответствующие зависимости нормированной величины среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ от энергии для $S = 15$ (точки) и 60 (сплошные линии); *в*) траектории прецессии вектора M . Ниже показаны спектры поглощения ансамбля частиц в поперечном ($\theta_\gamma = 90^\circ$) магнитном поле ($h = 2$), рассчитанные в рамках модели МУР для $D = 10^{10} \text{ c}^{-1}$ (слева) и в пределе медленной релаксации, $D \ll \Gamma_0$ (справа) при разных значениях $KV/k_B T$

а скорости релаксации (59) — в релаксационные константы (12), что и обеспечивает преимущество исходной и обобщенной моделей МУР.

Как следует из выражений (47)–(52) и (59), решение поставленной задачи, т.е. обобщение модели МУР на случай наночастиц в магнитном поле фактически сводится к расчету спектра поглощения по формулам (37)–(42), в которых лиувиллевские операторы сверхтонкого взаимодействия (39) и релаксационную матрицу (40) надо заменить суперопе-

раторах более общего вида (матрицами большего ранга). При этом супероператор сверхтонкого взаимодействия (39) остается блочной матрицей, диагональной теперь уже по $(2S + 1)$ стохастическим переменным (стационарным состояниям (48)), и вместо (43) определяется гамильтонианами сверхтонкого взаимодействия:

$$\hat{H}_k^{(g,e)}(\Theta) = -g_{g,e} \mu_N H_{h,f}^{(0)} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)} \bar{S}'_k(\Theta)/S, \quad (60)$$

$\bar{S}'_k(\Theta)$ — средний спин (50) для k -го состояния в си-

стеме координат с осью квантования z' вдоль вектора \mathbf{H} . Отметим, что в новом представлении стохастических состояний (47)–(52) необходимость такой замены переменных становится более очевидной. Дело в том, что при решении «задачи на собственные значения» (49) для групп частиц с заданным углом Θ с вычислительной точки зрения выгоднее использовать гамильтониан (47) с осью квантования z , поскольку соответствующая этому гамильтониану матрица сразу является трехдиагональной, а наиболее эффективный алгоритм решения такой задачи для матрицы общего вида (как было бы в случае записи гамильтониана (47) в системе координат с осью квантования z') все равно требует трехдиагонализации исходной матрицы [50]. С другой стороны, усреднение по поляризации падающего излучения в (37) сводится к простому и универсальному для всех Θ выражению (44) именно в системе координат с осью квантования z' .

Что же касается релаксационной матрицы, то в соответствии с (40) она снова диагональна по ядерным переменным, однако ее элементы в обобщенной модели МУР определяются формулами (11), (13) и (59). При этом для ансамбля частиц в сильном магнитном поле $H > \alpha(\Theta)H_c$, когда существует лишь один минимум энергии (2) для группы частиц с заданным углом Θ (рис. 5а), релаксационная матрица остается трехдиагональной по стохастическим переменным, тогда как в противном случае слабого поля ($H < \alpha(\Theta)H_c$) для соответствующих групп частиц реализуются два локальных минимума энергии (2) (рис. 4), и в соответствии с (59) в релаксационной матрице помимо трехдиагональных элементов появляются два дополнительных элемента, которые фактически описывают один из двух возможных переходов с наиболее низкого надбарьерного уровня энергии на соседние уровни в двух локальных минимумах и ему обратный (рис. 4). Такое качественное различие предопределяет необходимость отдельного рассмотрения каждого из двух случаев, что и будет сделано в следующем разделе.

Вообще говоря, набор формул (2), (37)–(42), (44)–(52), (59) и (60) решает поставленную задачу обобщения модели МУР и расчета спектра поглощения ансамбля наночастиц в магнитном поле для произвольных значений модельных ($H_{hf}^{(0)}$, D , K и V) и внешних (T , H , θ_γ) параметров. При этом, как видно из предыдущего изложения, сама по себе запись этих общих выражений не является такой уж изощренной, поскольку опирается на богатый теоретический опыт, накопленный в течение длительного времени. Однако эта актуальная уже почти полвека

задача до сих пор не была решена, прежде всего, потому, что в процессе вычислений по общим формулам необходимо оперировать с комплексными матрицами большого ранга $(2S + 1)(2I_g + 1)(2I_e + 1)$, который даже с учетом замечания в конце разд. 2.2 составляет величину порядка 500. В принципе, современные компьютеры позволяют проводить модельные расчеты такого рода, однако для проведения самосогласованного анализа серии экспериментальных данных, которые в нашем случае представляют набор спектров, измеренных при разных температурах, напряженностях и направлениях внешнего магнитного поля [1, 17, 18], требуется суперкомпьютер, поскольку вычисления по общим формулам надо проводить с контролируемым уровнем точности, причем многократно с учетом большого числа экспериментальных данных и итерационного характера метода наименьших квадратов, с необходимостью расчета производных по варьируемым параметрам. На самом деле, в следующем разделе показано, что процедура расчета спектров в обобщенной модели МУР может быть в значительной степени оптимизирована с учетом специального вида матриц (38)–(40), а сами расчеты можно смело проводить на персональном компьютере.

4. ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ МУР И КОНКРЕТНЫЕ ПРИМЕРЫ

Одним из ключевых (с точки зрения оптимизации процедуры расчетов) преимуществ исходной модели МУР является переход от формального обращения матриц (5) в выражении (3) для спектра поглощения к решению системы линейных уравнений (22). Схема расчета спектра на основе решения этой системы для трехдиагональных матриц чрезвычайно проста и эффективна: 1) с помощью стандартного LU-преобразования матрицу представляют в виде произведения нижней и верхней двухдиагональных матриц,

$$\hat{A}_\alpha(\omega) = \hat{L}\hat{U}, \quad (61)$$

в которых две диагонали заданы, а две другие находятся из элементов исходной матрицы с помощью $(2N - 1)$ рекуррентных соотношений; 2) решение системы (22) сводится к последовательному решению двух систем линейных уравнений:

$$\hat{L}|Y\rangle = |1\rangle, \quad \hat{U}|X\rangle = |Y\rangle, \quad (62)$$

каждое из которых находится с помощью N рекуррентных соотношений; 3) скалярное произведение

векторов $\langle W |$ и $|X\rangle$ в выражении (3) дает интенсивность поглощения для сверхтонкого перехода α на частоте ω . Этот подход можно также эффективно использовать для оптимизации расчета спектра поглощения в обобщенной модели МУР.

4.1. Расчет спектров наночастиц в сильном магнитном поле

Сначала рассмотрим более простой случай мессбауэровских спектров поглощения ансамбля наночастиц в магнитном поле, сильном для групп частиц с заданным углом Θ :

$$H \geq \alpha(\Theta) H_c, \quad (63)$$

где $0.5 \leq \alpha(\Theta) \leq 1$, причем минимальное значение α реализуется для $\Theta = 45^\circ$, а максимальное — для $\Theta = 0$ и 90° [36, 40]. Для каждой частицы из этих групп существует лишь один минимум энергии (2) (рис. 5а), так что релаксационная матрица, как и в исходной модели МУР, является трехдиагональной по стохастическим переменным. Тогда результирующий супероператор (38) представляет собой блочную матрицу, также трехдиагональную по стохастическим переменным, причем блоки в пространстве $(2I_g + 1)(2I_e + 1)$ ядерных переменных, отличные от единичной матрицы $\hat{\mathbf{I}}_n$, расположены только на основной диагонали по стохастическим переменным, $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{jj}$. Именно это обстоятельство позволяет провести оптимизацию по аналогии с процедурой расчета в исходной модели МУР, описанной в начале раздела.

Действительно, с помощью аналогичного LU-преобразования блочную матрицу $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ можно представить в виде произведения нижней и верхней двухдиагональных матриц, блочных по стохастическим переменным:

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}}_L \hat{\mathbf{A}}_U, \quad (64)$$

в которых две диагонали заданы

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{A}}_L)_{j,j-1} &= -iP_{j,j-1}\hat{\mathbf{I}}_n, \\ (\hat{\mathbf{A}}_U)_{jj} &= \hat{\mathbf{I}}_n, \quad j = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (65)$$

а две другие находятся с помощью рекуррентных соотношений

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{A}}_L)_{11} &= (\hat{\mathbf{A}})_{11}, \\ (\hat{\mathbf{A}}_U)_{12} &= -iP_{12}(\hat{\mathbf{A}}_L)_{11}^{-1}, \\ (\hat{\mathbf{A}}_L)_{22} &= (\hat{\mathbf{A}})_{22} + iP_{21}(\hat{\mathbf{A}}_U)_{12}, \dots \\ (\hat{\mathbf{A}}_U)_{j,j+1} &= -iP_{j,j+1}(\hat{\mathbf{A}}_L)_{jj}^{-1}, \\ (\hat{\mathbf{A}}_L)_{j+1,j+1} &= (\hat{\mathbf{A}})_{j+1,j+1} + \\ &+ iP_{j+1,j}(\hat{\mathbf{A}}_U)_{j,j+1}, \dots \end{aligned} \quad (66)$$

Вместо формального обращения матриц (38) в общем выражении (37) для расчета спектра поглощения можно перейти к решению системы линейных уравнений для компонент блочного вектора $|\mathbf{X}(\omega, \Theta)\rangle$:

$$\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)|\mathbf{X}(\omega, \Theta)\rangle = \hat{\mathbf{I}}_n|1\rangle, \quad (67)$$

которое с учетом (64) сводится к последовательному решению двух систем линейных уравнений для компонент блочных векторов:

$$\hat{\mathbf{A}}_L|\mathbf{Y}\rangle = \hat{\mathbf{I}}_n|1\rangle, \quad (68)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_U|\mathbf{X}\rangle = |\mathbf{Y}\rangle. \quad (69)$$

Решения этих систем также находятся с помощью рекуррентных соотношений

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{y}}_1 &= (\hat{\mathbf{A}}_L)_{11}^{-1}, \\ \hat{\mathbf{y}}_2 &= (\hat{\mathbf{A}}_L)_{22}^{-1}(\hat{\mathbf{I}}_n + iP_{21}\hat{\mathbf{y}}_1), \dots, \\ \hat{\mathbf{y}}_j &= (\hat{\mathbf{A}}_L)_{jj}^{-1}(\hat{\mathbf{I}}_n + iP_{j,j-1}\hat{\mathbf{y}}_{j-1}), \dots, \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_N &= \hat{\mathbf{y}}_N, \\ \hat{\mathbf{x}}_{N-1} &= \hat{\mathbf{y}}_{N-1} - (\hat{\mathbf{A}}_U)_{N-1,N}\hat{\mathbf{x}}_N, \dots, \\ \hat{\mathbf{x}}_j &= \hat{\mathbf{y}}_j - (\hat{\mathbf{A}}_U)_{j,j+1}\hat{\mathbf{x}}_{j+1}, \dots \end{aligned} \quad (71)$$

В результате, сечение поглощения (37) при выполнении условия (63) принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma(\omega, \Theta) &= -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \times \\ &\times \text{Im} \sum_{\eta} \text{Sp} \left(\hat{V}_{\eta} \langle W(\Theta) \hat{\mathbf{I}}_n | \mathbf{X}(\omega, \Theta) \rangle \hat{V}_{\eta}^+ \right). \end{aligned} \quad (72)$$

Как следует из выражений (65), (66) и (70)–(72), для расчета спектра поглощения наночастиц в сильном поле (63) даже в обобщенной модели МУР требуется порядка $N = (2S+1)$ операций, но уже с блочными матрицами (восьмого ранга для ядер ^{57}Fe), а

значит, эта модель также легко реализуется на персональном компьютере даже с учетом усреднения по хаотическому распределению осей анизотропии (46). Типичные спектры ансамбля наночастиц в сильном магнитном поле, рассчитанные по описанной выше схеме для двух качественно разных режимов релаксации, показаны на рис. 5.

4.2. Трехдиагонализация неэрмитовых матриц с помощью неортогонального преобразования для расчета спектров наночастиц в слабом магнитном поле

Теперь рассмотрим проблему расчета спектра поглощения в более сложном, а главное, наиболее интересном и информативном случае наночастиц в слабом магнитном поле [1, 23, 24, 40], когда для групп частиц с заданным углом Θ

$$H < \alpha(\Theta)H_c. \quad (73)$$

Для каждой частицы из этих групп реализуются два локальных минимума энергии (2) (рис. 4), и в соответствии с выражением (59) релаксационная матрица в этом случае не является трехдиагональной. Принципиальное отличие от ранее рассмотренного случая сильного поля демонстрирует фрагмент схемы энергетических уровней частицы в слабом магнитном поле, показанный на рис. 6. На этом фрагменте стационарные состояния частицы упорядочены сначала по возрастанию энергии от уровня с энергией E_1 , соответствующего абсолютному минимуму энергии (2), до уровня с E_{l-1} , соответствующего абсолютному максимуму энергии, а затем по убыванию энергии от уровня с E_l до уровня с E_N , соответствующего локальному минимуму энергии. Для всех стационарных состояний, за исключением состояний с энергией E_1 , E_{l-1} , E_N и состояния с энергией E_k , соответствующего наиболее низкому надбарьерному уровню энергии, в обобщенной модели МУР реализуются два перехода на соседние уровни энергии. Для состояний с энергией E_1 , E_N и E_{l-1} реализуются только по одному переходу соответственно с повышением и понижением энергии, а для состояния с энергией E_k — три перехода, один с повышением энергии и два с понижением энергии.

В такой ситуации независимо от упорядочения стационарных состояний частицы в релаксационной матрице и, соответственно, в результирующей матрице $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$, помимо трехдиагональных элементов появляются два дополнительных элемента, которые фактически описывают один из двух возможных переходов с наиболее низкого надбарьерного

уровня энергии на соседние уровни в двух локальных минимумах и ему обратный. Схема матрицы в $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ пространстве стохастических переменных, соответствующая выбранному упорядочению стационарных состояний частицы, показана на рис. 6. На основной диагонали (жирная линия) расположены блоки $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{jj}$ в пространстве ядерных переменных, отличные от единичной матрицы $\hat{\mathbf{I}}_n$, на двух других (тонкие линии) — элементы релаксационной матрицы $-iP_{j,j\pm 1}$, за исключением двух элементов $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{l,l-1} = (\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{l-1,l} = 0$. Все остальные элементы матрицы $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ равны нулю, за исключением двух дополнительных, нетрехдиагональных элементов релаксационной матрицы $-iP_{kl}$ и $-iP_{lk}$.

Такой специальный вид матрицы $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ наталкивает на мысль, что вместо стандартного математического метода трехдиагонализации матрицы общего вида, да еще большого ранга, на основе преобразования Хаусхолдера [50], можно найти более простое преобразование специального вида:

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{R}}_L^{-1} \hat{\mathbf{R}}_L \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{R}}_U \hat{\mathbf{R}}_U^{-1} = \hat{\mathbf{R}}_L^{-1} \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{R}}_U^{-1}, \quad (74)$$

где $\hat{\mathbf{A}}$ — трехдиагональная матрица, $\hat{\mathbf{R}}_L$ и $\hat{\mathbf{R}}_U$ — искомые матрицы неортогонального преобразования. Как видно на схеме рис. 6, преобразование (74) должно «переместить» всего лишь два нетрехдиагональных элемента матрицы $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ на место двух ее нулевых трехдиагональных элементов $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{l,l-1}$ и $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{l-1,l}$. Эта идея была высказана еще три года назад [23, 24], но реализована только сейчас. Действительно, общий алгоритм преобразования Хаусхолдера с последовательным приравнением нулю нетрехдиагональных элементов строк и/или столбцов исходной матрицы [50] в нашем случае можно существенно упростить и свести к операциям с элементами всего лишь двух матриц $\hat{\mathbf{R}}_L$ и $\hat{\mathbf{R}}_U$, которые задаются суммами единичной матрицы и укороченных блочных векторов $\langle \mathbf{V} |$ и $| \mathbf{U} \rangle$ с размерностью $(l - k - 1)$ в пространстве стохастических переменных (рис. 6). Явный вид такого неортогонального преобразования определяется матричными элементами в блочном по стохастическим переменным представлении:

$$\left(\hat{\mathbf{R}}_U \right)_{mm'} = \delta_{mm'} \hat{\mathbf{I}}_n + \sum_{j=1}^{l-k-1} \delta_{m,k+j} \hat{\mathbf{u}}_j \delta_{lm'}, \quad (75)$$

$$\left(\hat{\mathbf{R}}_L \right)_{mm'} = \delta_{mm'} \hat{\mathbf{I}}_n + \delta_{ml} \sum_{j=1}^{l-k-1} \hat{\mathbf{v}}_j \delta_{k+j,m'}. \quad (76)$$

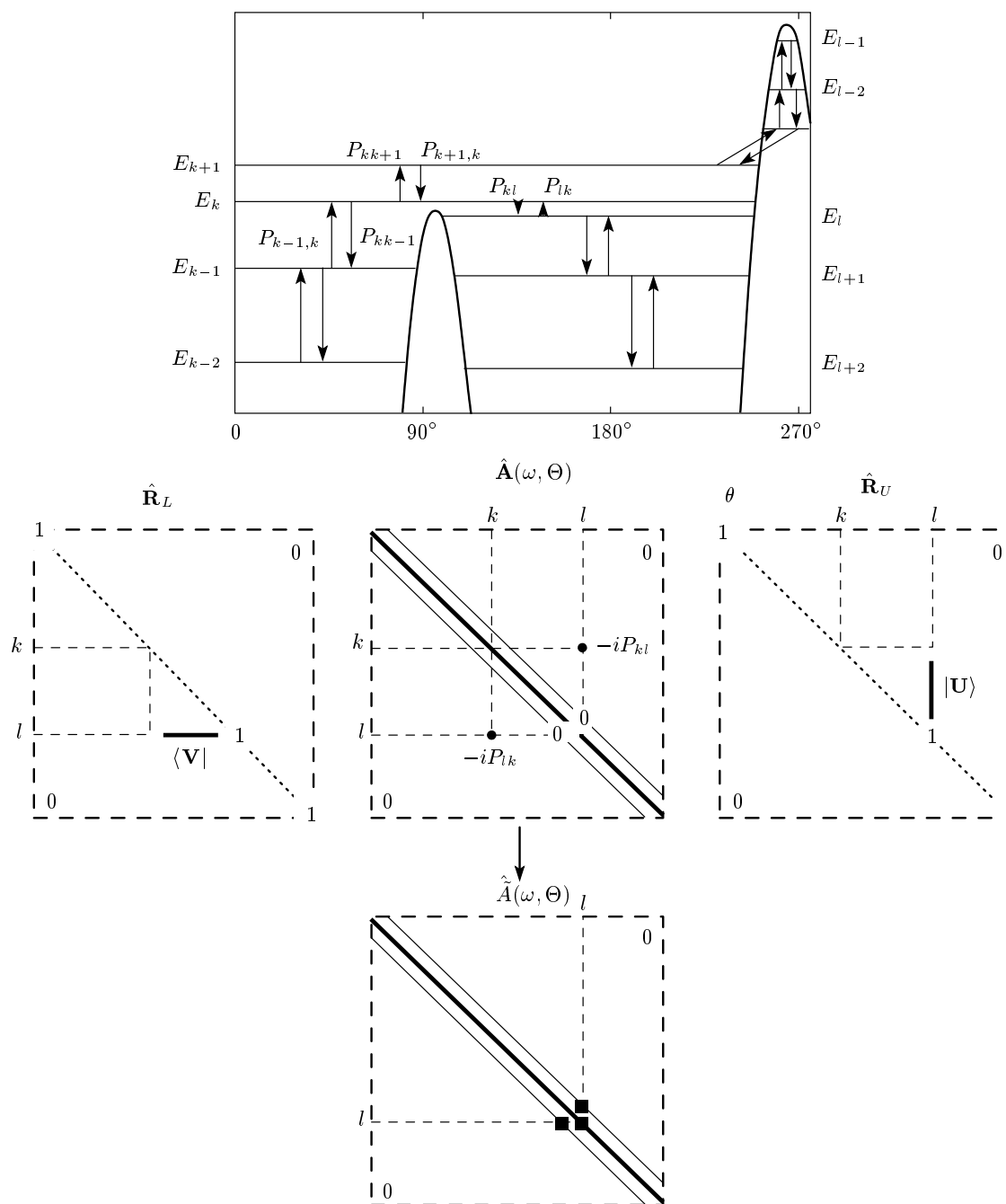


Рис. 6. Сверху изображен фрагмент схемы энергетических уровней частицы в слабом магнитном поле ($h = 0.1$, $\Theta = 10^\circ$) в окрестности энергетического барьера. Ниже показано схематическое изображение трехдиагонализации соответствующих матриц $\hat{A}(\omega, \Theta)$ с помощью неортогонального преобразования \hat{R}_L и \hat{R}_U в пространстве стохастических переменных

Нетрудно показать, что произведение матриц $\hat{A}(\omega, \Theta)$ и \hat{R}_U представляется в виде суммы исходной матрицы $\hat{A}(\omega, \Theta)$ и укороченного блочного вектора с размерностью $(l - k)$ в l -м столбце:

$$(\hat{A}\hat{R}_U)_{mm'} = (\hat{A})_{mm'} + \left[-\delta_{mk} iP_{k,k+1} \hat{u}_1 + \right.$$

$$\left. + \delta_{mk+1} \left((\hat{A})_{k+1,k+1} \hat{u}_1 - iP_{k+1,k+2} \hat{u}_2 \right) + \sum_{j=2}^{l-k-2} \delta_{m,k+j} \left(-iP_{k+j,k+j-1} \hat{u}_{j-1} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{k+j,k+j} \hat{\mathbf{u}}_j - iP_{k+j,k+j+1} \hat{\mathbf{u}}_{j+1} \Big) + \\
 &+ \delta_{m,l-1} \left(-iP_{l-1,l-2} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-2} + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-1,l-1} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-1} \right) \Big] \delta_{lm'}. \quad (77)
 \end{aligned}$$

Тогда необходимое для решения задачи (74) «перемещение» нетрехдиагонального элемента $-iP_{kl}$ исходной матрицы $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ на место нулевого трехдиагонального элемента $(\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta))_{l-1,l}$ позволяет определить искомые элементы укороченного блочного вектора $|\mathbf{U}\rangle$ с помощью рекуррентных соотношений:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{u}}_1 &= -\hat{\mathbf{I}}_n P_{kl} / P_{k,k+1}, \\
 \hat{\mathbf{u}}_2 &= -i \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{k+1,k+2} \hat{\mathbf{u}}_1 / P_{k+1,k+2}, \dots, \\
 \hat{\mathbf{u}}_j &= - \left(P_{k+j-1,k+j-2} \hat{\mathbf{u}}_{j-2} + \right. \\
 &+ i \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{k+j-1,k+j-1} \hat{\mathbf{u}}_{j-1} \Big) / P_{k+j-1,k+j}, \dots, \quad (78) \\
 \hat{\mathbf{u}}_{l-k-1} &= - \left(P_{l-2,l-3} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-3} + \right. \\
 &+ i \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-2,l-2} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-2} \Big) / P_{l-2,l-1}.
 \end{aligned}$$

Аналогичным образом определяются элементы укороченного блочного вектора $\langle \mathbf{V} |$ с помощью следующих рекуррентных соотношений:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{v}}_1 &= -\hat{\mathbf{I}}_n P_{lk} / P_{k+1,k}, \\
 \hat{\mathbf{v}}_2 &= -i \hat{\mathbf{v}}_1 \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{k+1,k+1} / P_{k+2,k+1}, \dots, \\
 \hat{\mathbf{v}}_j &= - \left(P_{k+j-2,k+j-1} \hat{\mathbf{v}}_{j-2} + \right. \\
 &+ i \hat{\mathbf{v}}_{j-1} \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{k+j-1,k+j-1} \Big) / P_{k+j,k+j-1}, \dots, \quad (79) \\
 \hat{\mathbf{v}}_{l-k-1} &= - \left(P_{l-3,l-2} \hat{\mathbf{v}}_{l-k-3} + \right. \\
 &+ i \hat{\mathbf{v}}_{l-k-2} \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-2,l-2} \Big) / P_{l-1,l-2}.
 \end{aligned}$$

В результате последовательного действия двух операторов $\hat{\mathbf{R}}_L$ и $\hat{\mathbf{R}}_U$ с найденными элементами (78) и (79) укороченных блочных векторов $\langle \mathbf{V} |$ и $|\mathbf{U}\rangle$ определяется искомая трехдиагональная матрица $\hat{\hat{\mathbf{A}}}(\omega, \Theta)$, которая отличается от исходной матрицы $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ отсутствием «нежелательных» элементов $-iP_{kl}$ и $-iP_{lk}$, а также всего лишь тремя новыми блочными элементами в пространстве стохастических переменных (рис. 6):

$$\begin{aligned}
 \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}\right)_{mm'} &= (1 - \delta_{mk} \delta_{lm'} - \delta_{ml} \delta_{km'}) \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{mm'} + \\
 &+ \delta_{m,l-1} \delta_{lm'} \left(-iP_{l-1,l-2} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-2} + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-1,l-1} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-1} \right) + \\
 &+ \delta_{ml} \delta_{l-1,m'} \left(-iP_{l-2,l-1} \hat{\mathbf{v}}_{l-k-2} + \right. \\
 &\quad \left. + \hat{\mathbf{v}}_{l-k-1} \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-1,l-1} \right) + \\
 &+ \delta_{ml} \delta_{lm'} \hat{\mathbf{v}}_{l-k-1} \left(-iP_{l-1,l-2} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-2} + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\hat{\mathbf{A}}\right)_{l-1,l-1} \hat{\mathbf{u}}_{l-k-1} \right). \quad (80)
 \end{aligned}$$

Тогда сечение поглощения (37) для наночастиц в слабом магнитном поле (73) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega, \Theta) &= -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \times \\
 &\times \text{Im} \sum_{\eta} \text{Sp} \left(\hat{V}_{\eta} \langle \tilde{\mathbf{W}} | \hat{\mathbf{A}}^{-1}(\omega, \Theta) | \tilde{\mathbf{U}} \rangle \hat{V}_{\eta}^+ \right), \quad (81)
 \end{aligned}$$

где введены перенормированные с учетом (74) блочные векторы в пространстве стохастических переменных

$$\left(\tilde{\mathbf{W}}\right)_m = W_m \hat{\mathbf{I}}_n + \delta_{ml} \sum_{j=1}^{l-k-1} W_{k+j} \hat{\mathbf{u}}_j \quad (82)$$

и

$$\left(\tilde{\mathbf{U}}\right)_m = \hat{\mathbf{I}}_n + \delta_{ml} \sum_{j=1}^{l-k-1} \hat{\mathbf{v}}_j. \quad (83)$$

Нетрудно заметить, что задача расчета спектра поглощения по формуле (81) фактически свелась к задаче (67), решенной в предыдущем разделе, т. е. к решению несколько модифицированной системы линейных уравнений для компонент блочных векторов:

$$\hat{\hat{\mathbf{A}}}(\omega, \Theta) |\mathbf{X}(\omega, \Theta)\rangle = \hat{\hat{\mathbf{A}}}_L \hat{\hat{\mathbf{A}}}_U |\mathbf{X}(\omega, \Theta)\rangle = |\tilde{\mathbf{U}}\rangle. \quad (84)$$

На самом деле, с учетом (80) такая модификация приводит к необходимости введения лишь трех изменений в рекуррентные соотношения (66) и (70), переписанные для матриц $\hat{\hat{\mathbf{A}}}(\omega, \Theta)$:

$$\begin{aligned}
 \dots, \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}_U\right)_{l-1,l} &= \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}_L\right)_{l-1,l-1}^{-1} \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}_L\right)_{l-1,l}, \\
 \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}_L\right)_{ll} &= \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}\right)_{ll} - \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}\right)_{l,l-1} \left(\hat{\hat{\mathbf{A}}}_U\right)_{l-1,l}, \dots \quad (85)
 \end{aligned}$$

и

$$\dots, y_l = \left(\hat{\mathbf{A}}_L \right)_{ll}^{-1} \left(\left(\hat{\mathbf{U}} \right)_l - \left(\hat{\mathbf{A}} \right)_{l,l-1} \hat{y}_{l-1} \right), \dots, \quad (86)$$

а окончательный ответ для сечения поглощения группы наночастиц в магнитном поле с заданным углом Θ в обобщенной модели МУР при выполнении условия (73) принимает вид

$$\sigma(\omega, \Theta) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \times \text{Im} \sum_{\eta} \text{Sp} \left(\hat{V}_{\eta} \langle \tilde{\mathbf{W}}(\Theta) | \mathbf{X}(\omega, \Theta) \rangle \hat{V}_{\eta}^+ \right). \quad (87)$$

Как следует из выражений (78)–(87), для расчета спектра наночастиц в слабом поле (73) по сравнению со случаем сильного поля (63) дополнительно требуется также порядка $N = (2S + 1)$ операций с блочными матрицами, т. е. эффективность вычислительной процедуры практически не пострадала.

Отметим также, что если $l > (N + k)/2 + 1$ для схемы на рис. 6, стационарные состояния частицы в матрице $\hat{\mathbf{A}}(\omega, \Theta)$ с вычислительной точки зрения выгоднее упорядочивать по убыванию энергии сначала от уровня с энергией E_1 , соответствующего абсолютному максимуму энергии (2), до уровня с E_{l-1} , соответствующего локальному минимуму энергии, а затем от уровня с E_l до уровня с E_N , соответствующего абсолютному минимуму энергии. В этом случае эквивалентная замена k на $k' = l - k$ и l на $l' = N - k$ в формулах (75)–(86) и на рис. 6 дает тот же конечный результат (87), однако размерность соответствующих блочных векторов $\langle \mathbf{V} |$ и $| \mathbf{U} \rangle$ в матрицах преобразования $\hat{\mathbf{R}}_L$ и $\hat{\mathbf{R}}_U$ становится меньше, а сама вычислительная процедура с учетом (78) и (79) — более эффективной.

Развитый в этом и предыдущем разделах формализм полностью решает задачу оптимального расчета мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле в рамках обобщенной модели МУР.

4.3. Мессбауэровские спектры наночастиц в магнитном поле в обобщенной модели МУР

Типичные спектры ансамбля наночастиц в магнитном поле, рассчитанные по описанной выше схеме, показаны на рис. 5, 7, 8 и демонстрируют широкое разнообразие форм магнитной сверхтонкой структуры, большинство из которых в явном виде или в виде их суперпозиции неоднократно

наблюдались в ранее проведенных экспериментах [1, 11, 12, 15–21, 23, 27, 28]. В этом разделе мы опишем лишь наиболее четкие качественные эффекты, которые проявляются в двух, наиболее информативных диапазонах скоростей релаксационных процессов, в режиме медленной диффузии (53) и при ее промежуточных скоростях. Более подробный анализ всей совокупности возможных форм магнитной сверхтонкой структуры наночастиц в магнитном поле выходит за рамки настоящей статьи и требует проведения дополнительного, главным образом, численного анализа, хотя вполне возможно, что некоторые качественные особенности формирования спектров в зависимости от внешних и модельных параметров также будут найдены.

Как было отмечено выше, наиболее простая и физически понятная ситуация реализуется для наночастиц в сильном магнитном поле (63) (см. рис. 5). В пределе медленной диффузии (53) при высоких температурах заселены все энергетические уровни и наблюдается сверхтонкая магнитная структура в виде пятиступенчатого пьедестала с широким распределением среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ (сверхтонкого поля H_{hf}), характерная для высокотемпературных спектров наночастиц в отсутствие поля [18], а влияние внешнего поля сводится главным образом к появлению четкого провала на центральной ступени пьедестала, обусловленного сильной поляризацией стохастических состояний с малыми значениями $\bar{S}_k(\Theta)$. С уменьшением температуры монотонно изменяется равновесная заселенность энергетических состояний (52) и происходит постепенная трансформация пятиступенчатого пьедестала с провалом к часто наблюдаемой в экспериментах форме спектра в виде сильно асимметричных линий с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами. Влияние внешнего поля в этом диапазоне температур сводится главным образом к усилению поляризационных эффектов, которые проявляются в виде монотонного изменения соотношения интенсивностей линий эффективного магнитного секстета с температурой. В пределе низких температур, когда заселенными оказываются лишь нижние уровни энергии, наблюдается полная поляризация спектра ($I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 4 : 1$ и $3 : 0 : 1$ соответственно для $\theta_{\gamma} = 90^{\circ}$ и 0). Отметим, что такая трансформация спектров в пределе (53) принципиально не может быть описана в модели ТУР.

Температурная эволюция формы спектров наночастиц в сильном поле (63) при промежуточных скоростях релаксации (рис. 5, слева) качественно вос-

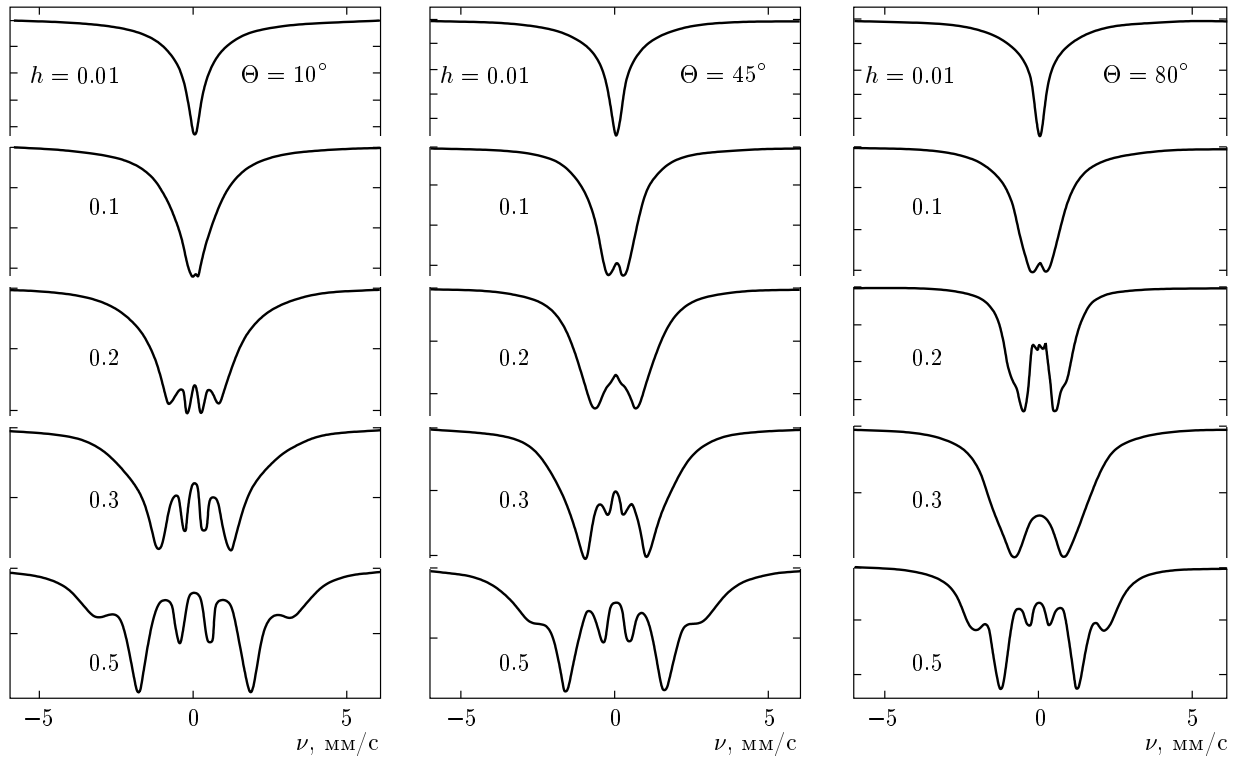


Рис. 7. Парциальные спектры поглощения групп частиц с разной ориентацией Θ в поперечном ($\theta_\gamma = 90^\circ$) слабом магнитном поле ($h = 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$), рассчитанные в рамках модели МУР для $D = 10^9 \text{ c}^{-1}$ и $KV/k_B T = 1$

производит поведение, характерное для спектров наночастиц в модели ТУР [23]. При высоких температурах наличие релаксационных процессов приводит к размытию сверхтонкой магнитной структуры со слабым, но отчетливым разрешением за счет формирования среднего (ненулевого) сверхтонкого магнитного поля вследствие средней поляризации векторов $\vec{S}_k(\Theta)$ в направлении внешнего поля по практически однородно заселенным энергетическим уровням (рис. 5*a, б*). С уменьшением температуры монотонно изменяется равновесная заселенность энергетических состояний и средняя (по заселенности) поляризация векторов $\vec{S}_k(\Theta)$ в направлении внешнего поля увеличивается, что приводит к увеличению эффективного сверхтонкого магнитного поля. В этом промежуточном диапазоне температур также проявляется слабое расщепление компонент сверхтонкой структуры, качественно описанное в модели ТУР как следствие усреднения сечения поглощения по распределению осей анизотропии (46) [23]. В пределе низких температур релаксация не оказывает влияния на форму спектра и наблюдается полная поляризация спектра как в случае медленной релаксации.

На рис. 7 показаны парциальные спектры поглощения для групп наночастиц с разной ориентацией легких осей в слабом поперечном ($\theta_\gamma = 90^\circ$) магнитном поле, рассчитанные в рамках модели МУР в режиме промежуточной скорости диффузии. В пределе слабого поля ($h = 0.01$) в спектрах всех групп наблюдается одиночная центральная линия, соответствующая пределу быстрой релаксации в модели ДУР (рис. 1). В слабом внешнем поле ($h = 0.1$) одиночная линия трансформируется в эффективный «дублет» линий, который ранее часто наблюдался в экспериментах и нашел свое качественное объяснение в модели ТУР (рис. 3) как проявление в спектрах поглощения узкого распределения сверхтонкого поля с малой средней величиной H_{hf} [23]. Отметим, что характерное расщепление линий этого эффективного «дублета» существенным образом зависит от ориентации оси анизотропии относительно направления внешнего поля, отражая разный характер магнитной динамики (рис. 3, сверху) и энергетического рельефа со средними спинами $\vec{S}_k(\Theta)$ (рис. 4) для соответствующих групп частиц. С увеличением внешнего поля ($h = 0.2$ и 0.3) на фоне дублета начинает проявляться разрешенная магнитная сверх-

тонкая структура, причем степень ее проявления существенным образом зависит от ориентации частиц. При этом для групп частиц с малым углом Θ довольно хорошо разрешенная магнитная сверхтонкая структура появляется уже в поле $h = 0.2$, тогда как для групп частиц с углом Θ , близким к 90° , эффективный дублет линий лишь со следами слабо разрешенной магнитной сверхтонкой структуры наблюдается вплоть до напряженности поля $h = 0.3$ (рис. 7). Очевидно, что такое поведение снова объясняется различием магнитной динамики (рис. 3, сверху) и энергетического рельефа со средними спинами $\bar{S}_k(\Theta)$ (рис. 4), в частности, весьма существенным различием глубины локальных потенциальных ям для частиц с $\Theta = 10^\circ$ и 80° на рис. 4. С дальнейшим увеличением внешнего поля ($h = 0.5$) на первый план выходят поляризационные эффекты и спектры групп частиц с разной ориентацией хотя и отличаются по параметрам, но незначительно (рис. 7).

На рис. 8 показаны спектры поглощения ансамбля хаотически ориентированных частиц в поперечном и продольном магнитном поле разной напряженности, рассчитанные в рамках модели МУР в двух режимах релаксации при промежуточной температуре. В пределе медленной диффузии (53) и слабого поля ($h = 0.01$) в спектрах для обеих ориентаций магнитного поля наблюдаются ранее описанные сильно асимметричные линии с резкими внешними и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами, которые, тем не менее, демонстрируют другой (более четкий) профиль внутренних линий спектров по сравнению с аналогичным спектром в отсутствие поля (рис. 2, слева). Этот эффект снова связан с сильной поляризацией стохастических состояний с малыми значениями $\bar{S}_k(\Theta)$. С увеличением напряженности поля h форма спектров определяется, главным образом, усилением поляризационных эффектов, которые проявляются в виде монотонного изменения соотношения интенсивностей линий эффективного магнитного секстета в спектрах частиц с разной ориентацией поля. В сильном поле ($h = 5$) наблюдается почти полная поляризация спектра ($I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 4 : 1$ и $3 : 0 : 1$ соответственно для $\theta_\gamma = 90^\circ$ и 0).

Спектры поглощения ансамбля частиц в магнитном поле разной ориентации и в режиме промежуточной скорости диффузии (рис. 8, снизу) фактически отражают интегральную трансформацию парциальных спектров поглощения для групп наночастиц с разной ориентацией легких осей (рис. 7). Одиночная центральная линия, наблюдаемая в пределе слабого поля ($h = 0.01$), в слабом внеш-

нем поле ($h = 0.1$) трансформируется в эффективный дублет линий, но в спектре для ориентации $\theta_\gamma = 0$ — не полностью, на фоне дублета остается нерасщепленная одиночная линия. С увеличением внешнего поля ($h = 0.5$ и 1) происходит монотонное усиление поляризационных эффектов, причем в сильном поле ($h = 5$), в отличие от аналогичных спектров в пределе медленной диффузии (рис. 8, сверху), наблюдается полная поляризация спектра ($I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : 4 : 1$ и $3 : 0 : 1$ соответственно для $\theta_\gamma = 90^\circ$ и 0). Такое различие, очевидно, связано с влиянием релаксационных процессов, которые приводят к усреднению средних спинов $\bar{S}_k(\Theta)$ по заселенности стохастических состояний (52), т. е. к проявлению в спектрах среднего эффективного сверхтонкого поля H_{hf} (см. рис. 5a).

Отметим, что во всем диапазоне скоростей диффузии должна наблюдаться богатая картина форм спектров в зависимости от внешних и модельных параметров с переходом от режима медленной диффузии (53) к режиму быстрой релаксации, полный анализ которой выходит за рамки настоящей статьи. Однако наиболее существенным в контексте этой статьи является неоспоримый факт, что спектры поглощения наночастиц в магнитном поле могут быть рассчитаны в обобщенной модели МУР для произвольных значений внешних и модельных параметров, а значит, эта модель может быть эффективно использована для анализа экспериментальных мессбауэровских спектров наночастиц.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе на основе обобщения многоуровневой релаксационной модели с квантово-механическим описанием стационарных состояний однодоменных частиц и формализма ливиллевских операторов для описания сверхтонкого взаимодействия разработана общая теория мессбауэровских спектров поглощения ансамбля хаотически ориентированных наночастиц в магнитном поле, которая может быть эффективно использована для анализа экспериментальных спектров. При этом одним из наиболее значимых результатов является оптимизация схемы расчета спектров по общим формулам в обобщенной модели МУР, которая для случая наночастиц в сильном магнитном поле фактически свелась к замене решения системы линейных уравнений в пространстве электронных переменных в исходной модели МУР на соответствующие операции с блочными матрицами, которые определяются

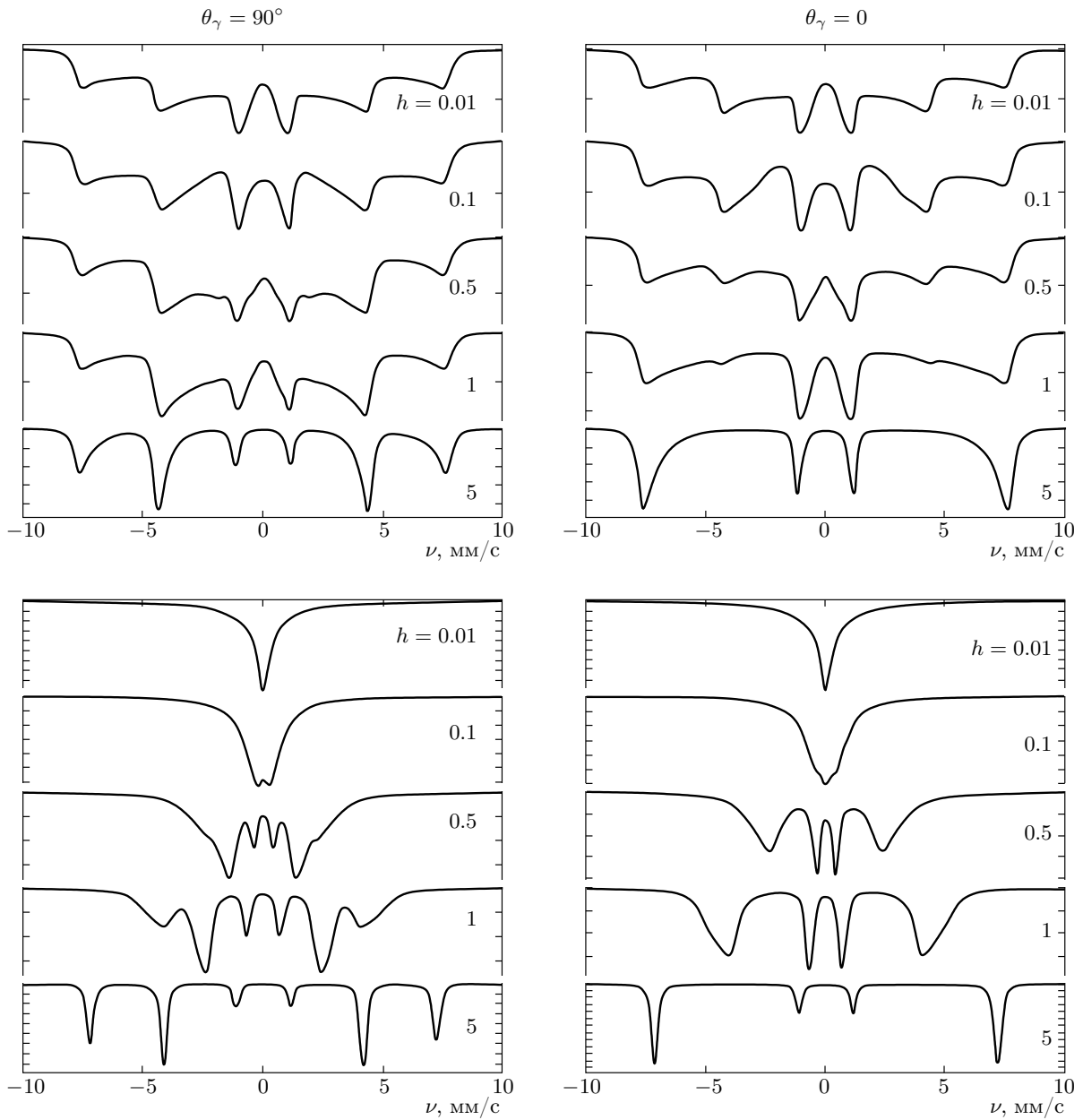


Рис. 8. Спектры поглощения ансамбля хаотически ориентированных частиц в поперечном ($\theta_\gamma = 90^\circ$) и продольном ($\theta_\gamma = 0$) магнитном поле ($h = 0.01, 0.1, 0.5, 1, 5$), рассчитанные в рамках модели МУР для $D = 10^9 \text{ с}^{-1}$ (внизу) и $D \ll \Gamma_0$ (вверху) при $KV/k_B T = 1$

некоммутирующими операторами сверхтонкого взаимодействия, а в наиболее интересном и информативном случае наночастиц в слабом магнитном поле — к дополнительной трехдиагонализации неэрмитовых матриц большого ранга с помощью оригинального, а главное, простого неортогонального преобразования. Результирующая модель легко реализуется на персональном компьютере, включает

в рассмотрение физические механизмы формирования сверхтонкой структуры спектров наночастиц в реальной ситуации и самосогласованно описывает качественные особенности нетривиальной трансформации спектров в зависимости от температуры, направления и напряженности внешнего поля, что в течение полувека наблюдается в экспериментах на ядрах ^{57}Fe в магнитных наночастицах.

Наряду с очевидным преимуществом использования обобщенной модели МУР для проведения само согласованного анализа серии экспериментальных данных, которые в общем случае представляют набор спектров, измеренных при разных температурах, напряженностях и направлениях внешнего магнитного поля, развитый в настоящей работе формализм можно автоматически обобщить на случай спектров поглощения магнитных наночастиц при наличии градиента электрического поля на ядрах. Решение последней задачи в общем виде так и не было до сих пор реализовано, хотя в большинстве экспериментальных спектров ядер ^{57}Fe в магнитных наночастицах наблюдается эффект коллапса магнитной сверхтонкой структуры при высоких температурах именно в «квадрупольный» дублет линий, а не в одиночную линию как в модели ДУР (рис. 1). С теоретической точки зрения такое решение фактически сводится к случаю наночастиц в сильном магнитном поле, описанном в обобщенной модели МУР, с единственным отличием — добавлением квадрупольного члена в гамильтониан ядерной системы (60), который совершенно не меняет всю остальную схему расчета спектров. С практической точки зрения, использование такой модели наряду с описанной здесь обобщенной моделью МУР позволит дать ответ на принципиальный вопрос о природе («магнитной» или «электрической») эффективного дублета линий, практически повсеместно наблюдающегося в экспериментальных спектрах наночастиц при высоких температурах.

Еще одним насущным направлением дальнейших исследований в этой области является развитие теории мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле на случай «метаманетизма» [51]. Дело в том, что все реализованные к настоящему времени модели для описания спектров наночастиц основаны на предположении, что частицы являются ферромагнитными, и такие модели в целом описывают большое количество экспериментальных спектров для частиц разного состава, в частности, частиц оксидов железа, маггемита и магнетита, массивные образцы которых являются соответственно антиферро- и ферримагнетиками. Одним из наиболее разумных объяснений этого факта является преобладающий вклад магнитной анизотропии формы частиц малого размера по сравнению с обменной энергией [36]. В то же время, мессбауэровские спектры наночастиц и массивных образцов магнетита кардинально различаются, поскольку последние демонстрируют в четком виде суперпозицию парциальных спектров ядер ^{57}Fe в двух магнитных подре-

шетках, а с увеличением размера частиц наблюдается нечто среднее между двумя типами спектров. Не углубляясь в детали, отмечу только, что теории ферримагнитных (по природе) наночастиц фактически не существует, а несколько моделей антиферромагнитных наночастиц для описания их кривых намагничивания реально основаны на представлении нескомпенсированного спина в двух магнитных подрешетках, введенном еще в начале 60-х прошлого века Неелем [52], которое совершенно не согласуется с характером температурной эволюции мессбауэровских спектров «антиферромагнитных» частиц, многократно наблюдаемым в экспериментах.

Отмечу также, что в силу достаточной степени общности трактовки магнитной динамики ансамбля наночастиц развитый в настоящей работе формализм нетрудно обобщить на случай более аккуратного описания неравновесного магнетизма, который проявляется на кривых намагничивания, причем не только таких материалов [1, 42], но и молекулярных магнитных кластеров, которые содержат небольшое число (от 4 до 20) ионов переходных металлов. В последнем случае магнитные характеристики молекулярных магнетиков демонстрируют квантовые эффекты в явном виде [53], которые проявляются, в частности, и в мессбауэровских спектрах молекулярных кластеров Fe_4 и Fe_8 [54].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Chuev and J. Hesse, in *Magnetic Properties of Solids*, ed. by K. B. Tamayo, Nova Science Publishers, New York (2009).
2. H. H. Wickman, in *Mössbauer Effect Methodology*, ed. by I. J. Gruverman, Vol. 2, Plenum Press, New York (1966).
3. L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949).
4. D. H. Jones, and K. K. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986).
5. W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
6. J. Hesse, H. Bremers, O. Hupe et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 153 (2000).
7. P. Jönsson, M. F. Hansen, and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **61**, 1261 (2000).

8. B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, and E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 142 (2003).
9. O. Michele, J. Hesse, H. Bremers et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 427 (2004).
10. J. Du, B. Zhang, R. K. Zheng, and X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* **75**, 014415 (2007).
11. M. Eibschütz and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.* **39**, 997 (1968).
12. R. H. Lindquist, G. Constabaris, W. Kündig, and A. M. Portis, *J. Appl. Phys.* **39**, 1001 (1968).
13. L. Pfeiffer, *J. Appl. Phys.* **42**, 1725 (1971).
14. J. Hesse, T. Graf, M. Kopcewicz et al., *Hyperfine Interact.* **113**, 499 (1998).
15. S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, and S. Linderoth, *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995).
16. G. C. Papaefthymiou, *Biochimica et Biophysica Acta* **1800**, 886 (2010).
17. М. А. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, *ДАН* **430**, 40 (2010).
18. М. А. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 21 (2010).
19. P. V. Hendriksen, F. Bødker, S. Linderoth et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 3081 (1994).
20. M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 29 (1999).
21. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000).
22. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 807 (2008).
23. М. А. Chuev, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 505201 (2008).
24. М. А. Чуев, *ЖЭТФ* **135**, 280 (2009).
25. А. М. Афанасьев, В. Е. Седов, *ДАН* **289**, 1350 (1986).
26. А. М. Афанасьев, В. Е. Седов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **50**, 2348 (1986).
27. М. А. Polikarpov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev et al., *J. Phys.: Confer. Ser.* **217**, 012114 (2010).
28. М. А. Polikarpov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev et al., *J. Phys.: Confer. Ser.* **217**, 012115 (2010).
29. М. А. Chuev, V. M. Cherepanov, S. M. Deyev et al., *AIP Conf. Proc.* **1311**, 322 (2010).
30. N. M. K. Reid, D. P. E. Dickson, and D. H. Jones, *Hyperfine Interact.* **56**, 1487 (1990).
31. М. А. Чуев, О. Нуе, А. М. Афанасьев et al., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 656 (2002).
32. J. van Lierop and D. H. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3021 (2000).
33. J. van Lierop and D. H. Ryan, *Phys. Rev. B* **63**, 064406 (2001).
34. J. van Lierop and D. H. Ryan, *Phys. Rev. B* **65**, 104402 (2002).
35. R. D. Desautels, J. M. Cadogan, and J. van Lierop, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B506 (2009).
36. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **240**, 599 (1948).
37. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 668 (2006).
38. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, and J. Hesse, *Phys. Rev. B* **56**, 5489 (1997).
39. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **113**, 1799 (1998).
40. А. М. Афанасьев, М. А. Чуев, Ю. Гессе, *ЖЭТФ* **116**, 1001 (1999).
41. М. А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 744 (2007).
42. М. А. Chuev and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 506201 (2007).
43. P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 316 (1954).
44. R. Zwanzig, *Physica* **30**, 1109 (1964).
45. М. А. Чуев, *ЖЭТФ* **130**, 279 (2006).
46. Yu. Kagan and A. M. Afanas'ev, *Z. Naturforsch.* **28**, 1352 (1973).
47. М. А. Chuev, *J. Phys.: Confer. Ser.* **217**, 012011 (2010).
48. М. А. Chuev, *Proc. SPIE* **7521**, 10P (2010).
49. М. А. Чуев, *Изв. РАН, сер. физ.* **74**, 318 (2010).
50. A. S. Householder, *J. Assoc. Comput. Mach.* **5**, 339 (1958).
51. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
52. L. Néel, *C. R. Acad. Sciences, Paris* **252**, 4075 (1961).
53. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
54. L. Cianchi, F. Del Giallo, G. Spina et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064415 (2002).