Нелинейный отклик суперпарамагнитных частиц с кубической анизотропией на мгновенное изменение сильного постоянного магнитного поля

© Ю.П. Калмыков, С.В. Титов*

Centre d'Etudes Fondamentales, Université de Perpignan,
66860 Perpignan Cedex, France
* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
141190 Фрязино, Московская обл., Россия
E-mail: kalmykov@univ-perp.fr, svt245@ire216.msk.su

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2001 г.
В окончательной редакции 4 февраля 2002 г.)

Проанализирован нелинейный отклик суперпарамагнитных частиц с кубической анизотропией на мгновенное изменение сильного постоянного магнитного поля. Рассчитаны спектр релаксационной функции и время релаксации намагниченности для типичных значений параметров анизотропии и диссипации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16050).

1. Однодоменные ферромагнитные частицы характеризуются внутренним анизотропным потенциалом с несколькими минимумами, разделенными барьерами. Если размеры частиц малы (~ 10 nm), то барьеры относительно низкие. В этом случае вектор намагниченности $\mathbf{M}(t)$ может переориентироваться через барьеры из-за тепловых флуктуаций. Тепловая нестабильность намагниченности обусловливает явление суперпарамагнетизма [1], поскольку каждая частица ведет себя как парамагнитный атом с магнитным моментом $\sim 10^4-10^5$ магнетонов Бора. В силу большого магнитного дипольного момента энергия зеемановского взаимодействия даже в умеренных внешних полях $\mathbf{H}_0$ может быть сравнима с тепловой энергией kT. Это означает, что при анализе релаксации намагниченности в переменных внешних полях необходимо учитывать нелинейные эффекты [2–4]. До недавнего времени была достаточно хорошо развита только теория линейного отклика суперпарамагнитных частиц в слабых магнитных полях. Ввиду сложности задачи теория нелинейного отклика была разработана существенно слабее, в основном с использованием теории возмущений (см., например, [5–8]). Определенный прогресс в исследовании нелинейных эффектов был достигнут в [9–11]: в [9,10] рассматривалась кинетика частиц с одноосной анизотропией в сильных переменных полях, а в [11] исследовался нелинейный отклик таких частиц на мгновенные изменения сильного внешнего постоянного магнитного поля. Целью данной работы является распространение результатов [11] на случай частиц с кубической анизотропией, т. е. исследование кинетики намагниченности при мгновенном изменении как напряженности, так и направления сильного постоянного внешнего магнитного поля.

2. Пусть внешнее постоянное магнитное поле мгновенно изменяется в момент времени $t = 0$ с $\mathbf{H}_\mathrm{I}$ на $\mathbf{H}_\mathrm{II}$. Рассмотрим релаксацию вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$ системы невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц из равновесного состояния I (соответствующего полю $\mathbf{H}_\mathrm{I}$) с функцией распределения W_I ($t \leqslant 0$) в равновесное состояние II (соответствующее полю $\mathbf{H}_\mathrm{II}$) функцией распределения W_II ($t \to \infty$). Динамика проекции M_r вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$ на произвольное направление, определяемое единичным вектором $\mathbf{r} = (\nu_X, \nu_Y, \nu_Z)$, описывается нормированной релаксационной функцией

$$f(t)_\mathrm{II} = \frac{\langle M_r\rangle(t) - \langle M_r\rangle_\mathrm{II}}{\langle M_r\rangle_\mathrm{I} - \langle M_r\rangle_\mathrm{II}}. \tag{1}$$

Угловые скобки с индексами I и II обозначают усреднение по равновесным функциям распределения W_I и W_II, а угловые скобки без индекса – усреднение по реализациям случайной величины $M_r(t)$. Данная задача является существенно нелинейной, так как амплитуда изменения внешнего магнитного поля предполагается произвольной.

При рассмотрении релаксационных процессов в системах суперпарамагнитных частиц, как правило, используется диффузионное приближение Брауна [2]. Применительно к сформулированной выше задаче нелинейный отклик системы в рамках диффузионного приближения описывается уравнением Фоккера–Планка для плотности вероятности распределения $W(\mathbf{M}, t)$ намагниченности [2]

$$2\tau_N \frac{\partial}{\partial t} W = \Delta W + \beta\left[\alpha^{-1}\mathbf{u}(\nabla V_\mathrm{II} \times \nabla W) + \nabla(W\nabla V_\mathrm{II})\right],$$
$$t > 0, \tag{2}$$

с начальным условием $W(\mathbf{M}, 0) = W_\mathrm{I}$. Здесь Δ и ∇ — операторы Лапласа и градиента на поверхности единичной сферы, $\tau_N = \beta M_s(1+\alpha^2)/(2\gamma\alpha)$ — характеристическое (диффузионное) время, $\beta = v/kT$, v — объем частицы, M_s — намагниченность материала частицы, γ — гиромагнитное отношение, $\alpha = \gamma\eta M_s$ и η — соответственно безразмерный и размерный коэффициенты диссипации, характеризующие интенсивность тепловых флуктуаций намагниченности, $\mathbf{u}$ — единичный вектор вдоль вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$, V_{II} — плотность свободной эрегии частицы в состоянии II, которая для частиц с кубической анизотропией имеет вид [12]

$$\beta V_{\mathrm{II}} = \sigma(\sin^4\theta\sin^2 2\varphi + \sin^2 2\theta) - \xi_{\mathrm{II}}\cos\theta. \qquad (3)$$

Здесь θ и φ — полярный и азимутальный углы соответственно, σ и $\xi_{\mathrm{II}} = \beta M_s H_{\mathrm{II}}$ — безразмерные константа анизотропии и параметр поля. Уравнение Фоккера–Планка (2) выводится из уравнения Гильберта [2] с флуктуирующим полем, которое учитывает тепловые флуктуации намагниченности индивидуальной частицы, что в свою очередь определяет релаксацию. Динамика вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$ частицы уподобляется безынерционному броуновскому вращению молекулы в жидкости, которое описывается аналогичным уравнением Фоккера–Планка (уравнением Смолуховского) с тем лишь отличием, что отсутствует член $\sim\alpha^{-1}$, обусловливающий прецессию вектора намагниченности (ввиду различной природы взаимодействия электрического и магнитного полей соответственно с электрическим диполем молекулы и вектором намагниченности суперпарамагнитной частицы). Обсуждение области применимости уравнений Гильберта и Фоккера–Планка можно найти, например, в [2,13].

Уравнение Фоккера–Планка (2) может быть формально решено [14] путем разложения функции распределения W в ряд по сферическим гармоникам $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ [15]. При таком подходе задача сводится к решению бесконечной системы рекуррентных уравнений для усредненных сферических гармоник (моментов) [16,17]. Эту систему уравнений можно также получить путем усреднения уравнения Гильберта без использования уравнения Фоккера–Планка [16,17]. В обоих случаях результирующее уравнение для релаксационный функций $c_{l,m}(t) = \langle Y_{l,m}\rangle(t) - \langle Y_{l,m}\rangle_{\mathrm{II}}$ имеет вид [11]

$$\frac{d}{dt}c_{l,m}(t) = \sum_{l'}\sum_{s} d_{l',m\pm s,l,m}\,c_{l',m\pm s}(t) \qquad (4)$$

с начальными условиями $c_{l,m}(0) = \langle Y_{l,m}\rangle_{\mathrm{I}} - \langle Y_{l,m}\rangle_{\mathrm{II}}$. Коэффициенты $d_{l',m',l,m}$ для случая кубической анизотропии приведены, например, в [12,18,19].

Рекуррентное уравнение (4) для нелинейного отклика имеет ту же структуру, что и в случае линейного отклика [12]. Поэтому оно может быть решено тем же методом матричных непрерывных дробей, который использовался в [12], т.е. выражение (4) можно преобразовать в трехчленное векторное рекуррентное уравнение вида

$$\tau_N\frac{d}{dt}\mathbf{C}_n(t) = \mathbf{Q}_n^-\mathbf{C}_{n-1}(t) + \mathbf{Q}_n\mathbf{C}_n(t) + \mathbf{Q}_n^+\mathbf{C}_{n+1}(t),$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (5)$$

где матрицы $\mathbf{Q}_n, \mathbf{Q}_n^+, \mathbf{Q}_n^-$ определены в [12], а векторы

$$\mathbf{C}_n(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{4n}(t) \\ \mathbf{c}_{4n-1}(t) \\ \mathbf{c}_{4n-2}(t) \\ \mathbf{c}_{4n-3}(t) \end{pmatrix}$$

(за исключением $\mathbf{C}_0(t) = 0$) состоят из четырех подвекторов

$$\mathbf{c}_{4n-i}(t) = \begin{pmatrix} c_{4n-i,-4(n-1+\delta_{i0})}(t) \\ c_{4n-i,-4(n-2+\delta_{i0})}(t) \\ \vdots \\ c_{4n-i,4(n-1+|delta_{i0})}(t) \end{pmatrix}, \quad i \geqslant 1.$$

Согласно [20], с помощью одностороннего преобразования Фурье решение уравнения (5) может быть выражено через матричные непрерывные дроби

$$\tilde{\mathbf{C}}_1(\omega) = \int_0^\infty \mathbf{C}_1(t)\,e^{-i\omega t}dt = \tau_N\Delta_1(\omega)$$

$$\times\left\{\mathbf{C}_1(0) + \sum_{n=2}^{\infty}\left(\prod_{k=2}^{n} Q_{k-1}^+\Delta_k(\omega)\right)\mathbf{C}_n(0)\right\}, \quad (6)$$

где матричная непрерывная дробь $\Delta_n(\omega)$ определяется как

$$\Delta_n(\omega) = \frac{\mathbf{I}}{i\omega\tau_N\mathbf{I} - \mathbf{Q}_n - \mathbf{Q}_n^+\dfrac{\mathbf{I}}{i\omega\tau_N\mathbf{I} - \mathbf{Q}_{n+1} - \mathbf{Q}_{n+1}^+\dfrac{\mathbf{I}}{i\omega\tau_N\mathbf{I} - \mathbf{Q}_{n+2}\ddots}\mathbf{Q}_{n+2}^-}\mathbf{Q}_{n+1}^-}.$$

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{\sqrt{2}\nu_Z c_{1,0}(\omega) + (\nu_X + i\nu_Y)\tilde{c}_{1,-1}(\omega) - (\nu_X - i\nu_Y)\tilde{c}_{1,1}(\omega)}{\sqrt{2}\nu_Z c_{1,0}(0) + (\nu_X + i\nu_Y)c_{1,-1}(0) - (\nu_X - i\nu_Y)c_{1,1}(0)}, \qquad (7)$$

а также интегральное время релаксации

$$\tau = \int_0^\infty f(t)dt = \tilde{f}(0) \qquad (8)$$

3. Далее для простоты ограничимся случаем, когда внешнее поле направлено вдоль оси Z лабораторной системы координат. В этом случае $\nu_X = \nu_Y = 0$, $\nu_Z = 1$ и анализ существенно упрощается, так как отклик обусловлен только поведением $c_{1,0}(t)$. Функция $c_{1,0}(t)$ является элементом вектора $\mathbf{C}_1(t)$ в (6); ее можно определить через собственные значения λ_k оператора Фоккера–Планка как [14]

$$c_{1,0}(t) = \sum_k c_k\,e^{-\lambda_k t}.$$

Соответственное время релаксации (8) можно определить в виде

$$\tau = \frac{\sum\limits_k c_k/\lambda_k}{\sum\limits_k c_k}. \qquad (9)$$

В общем случае рассчитать τ из (9) затруднительно, так как требуется знание всех λ_k и весовых коэффициентов c_k. В используемом нами подходе [11] τ вычисляется из (8) с помощью матричных непрерывных дробей, а λ_k и c_k не используются. Однако, как было показано на многих примерах, оба подхода приводят к одинаковым результатам для $c_{1,0}(t)$ и τ (см., например, [4,20]). Что касается физической интерпретации, то использование собственных значений весьма удобно, так как каждому собственному значению λ_k соответствует определенная частота (мода), характеризующая динамику вектора намагниченности. Во многих случаях время релаксации τ определяется самой медленной низкочастотной модой, соответствующей наименьшему собственному значению λ_1 и характеризующей переходы вектора намагниченности через потенциальный берьер из одного равновесного состояния в другое. Поведение τ и λ_1^{-1} часто подобно, но при определенных условиях, как, например, в рассматриваемом случае, может существенно различаться [20,21].

4. Расчеты показали, что нелинейный отклик частиц с кубической анизотропией зависит от параметра диссипации α, что обусловлено взаимодействием продольных и поперечных (прецессионных) мод. Однако качественно эта зависимость аналогична случаю линейного отклика, которыйы детально исследован в [12]. Оценки α дают значения $\sim 0.01-0.1$. В данной работе для определенности расчеты были проведены при $\alpha = 0.1$. Зависимость времени релаксации τ от σ и $h = h_{\mathrm{II}} = h_{\mathrm{I}}/2$ при мгновенном уменьшении напряженности внешнего сильного поля в 2 раза показана на рис. 1 для $\sigma < 0$ и рис. 2 для $\sigma > 0$. Зависимость τ от σ и $h = h_{\mathrm{II}} = -h_{\mathrm{I}}$ при мгновенном изменении направления поля на противоположное приведена на рис. 3 для $\sigma < 0$. Из этих результатов видно, что при малых значениях h зависимость τ от параметра σ имеет активационный характер, т. е. наблюдается экспоненциальное возрастание времени релаксации τ с ростом потенциального барьера между устойчивыми состояниями свободной энергии частицы, характеризуемого параметром σ. Однако при дальнейшем увеличении h время τ начинает уменьшаться с ростом σ. Другими словами, при значениях параметра h, бóльших некоторого критического значения h_c, зависимость интегрального времени релаксации τ от величины потенциального барьера теряет активационный

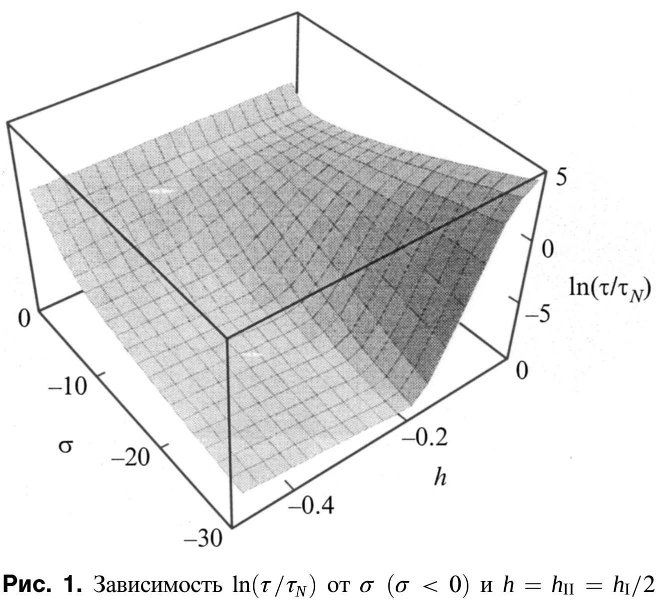

Рис. 1. Зависимость $\ln(\tau/\tau_N)$ от σ $(\sigma < 0)$ и $h = h_{\mathrm{II}} = h_{\mathrm{I}}/2$ при мгновенном уменьшении напряженности внешнего поля в 2 раза.

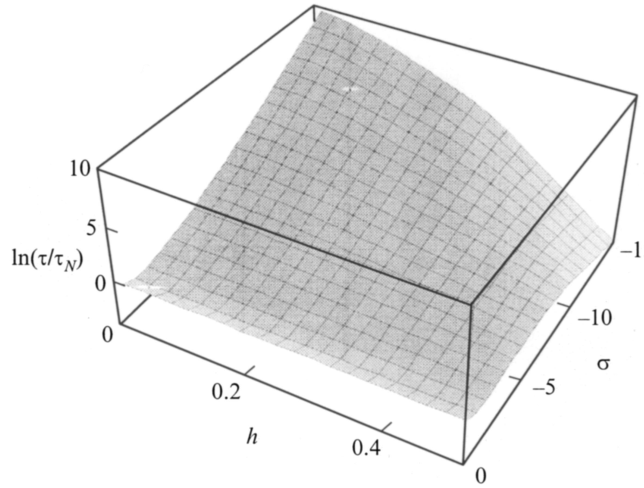

Рис. 2. Зависимость $\ln(\tau/\tau_N)$ от σ $(\sigma > 0)$ и $h = h_{\mathrm{II}} = h_{\mathrm{I}}/2$ при мгновенном уменьшении напряженности внешнего поля в 2 раза

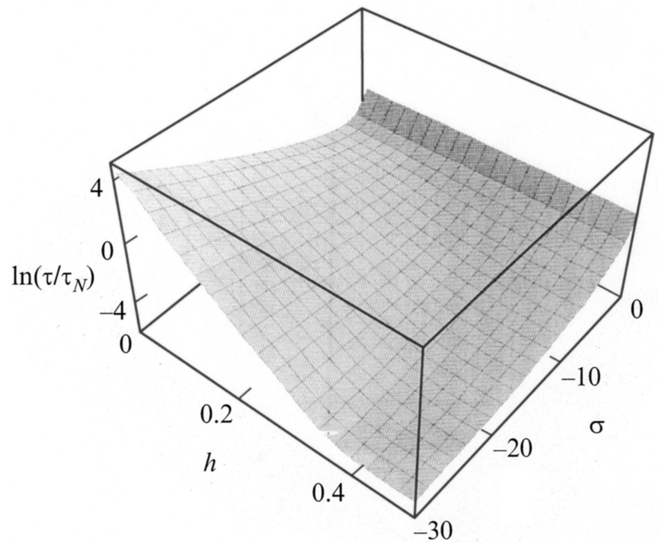

Рис. 3. Зависимость $\ln(\tau/\tau_N)$ от σ $(\sigma < 0)$ и $h = h_{\mathrm{II}} = -h_{\mathrm{I}}$ при мгновенном изменении направления внешнего поля на противоположное.

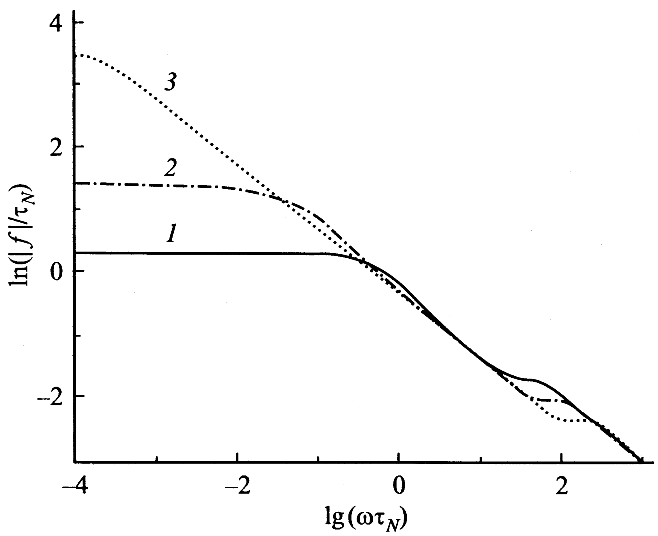

Рис. 4. Зависимость $\ln(|\tilde{f}|/\tau_N)$ от $\lg(\omega\tau_N)$ при мгновенном включении сильного постоянного магнитного поля ($h_{\mathrm{I}} = 0$, $h_{\mathrm{II}} = 0.3$) для $\sigma = 5$ (*1*), 10 (*2*) и 20 (*3*).

характер. Этот эффект, являющийся общим свойством переходов броуновских частиц через потенциальный барьер между двумя устойчивыми состояниями равновесия в сильном внешнем постоянном поле [21,23], обусловлен обеднением населенности верхнего состояния. Как следствие переходы через потенциальный барьер из верхнего состояния в нижнее больше не определяют время релаксации; основной вклад вносят высокочастотные „внутриямные“ (intrawell) моды в нижнем устойчивом состоянии. В случае линейного отклика суперпарамагнетиков эффект детального исследования как для одноосных частиц [4,21], так и для частиц с кубической анизотропией [12].

Спектр модуля релаксационной функции $|\tilde{f}|$ в случае мгновенного включения сильного поля ($h_{\mathrm{I}} = 0$, $h_{\mathrm{II}} = h$) представлен на рис. 4 для $\sigma > 0$. При этом в спектре $|\tilde{f}|$ наблюдаются две полосы. Частота и полуширина низкочастотной полосы определяются обратным значением среднего времени жизни намагниченности в верхнем устойчивом состоянии (λ_1^{-1}). Высокочастотная полоса обусловлена „внутриямными“ модами, характеризующими высокочастотную динамику вектора намагниченности в локальных состояниях временного равновесия. Как и в случае линейного отклика [12], при уменьшении величины параметра диссипации ($\alpha \leqslant 0.01$) в спектре нелинейной релаксационной функции начинает проявляться полоса на прецессионной частоте вектора намагниченности; характеристическая частота этой полосы соответсвует частоте прецессии вектора $\mathbf{M}$ и увеличивается с уменьшением α как α^{-1}.

Используемый подход позволяет также рассчитывать характеристики линейного отклика системы суперпарамагнитных частиц с кубической анизотропией на малые мгновенные изменения величины постоянного поля $\mathbf{H}_{\mathrm{I}}$. В данном случае ($h_{\mathrm{II}} = h_{\mathrm{I}} - \varepsilon$ при $\varepsilon \to 0$) функция релаксации $f(t)$ совпадает с нормализованной продольной равновесной корреляционной функцией намагниченности $C_\parallel(t)$ в состоянии I:

$$f(t) = C_\parallel(t) = \frac{\langle\cos\theta(0)\cos\theta(t)\rangle_{\mathrm{I}} - \langle\cos\theta(0)\rangle_{\mathrm{I}}^2}{\langle\cos^2\theta(0)\rangle_{\mathrm{I}} - \langle\cos\theta(0)\rangle_{\mathrm{I}}^2}. \quad (10)$$

Таким образом, в соответствии с теорией линейной реакции можно рассчитать продольную линейную восприимчивость

$$\chi_\parallel(\omega) \propto C_\parallel(0) - i\omega\int_0^\infty C_\parallel(t)\, e^{-i\omega t} dt. \quad (11)$$

Следует заметить, что как и в случае одноосных частиц [11], значение интегрального времени релаксации в случае нелинейного отклика из состояния I в II может существенно отличаться от интегрального времени релаксации линейного отклика в состояниях I и II.

Авторы благодарны В.Т. Коффи (Тринити Колледж, Дублин) за замечания и предложения.

Список литературы

[1] L. Néel. Ann. Geophys. **5**, *1*, 99 (1949).
[2] W.F. Brown, Jr. IEEE Trans. Magn. **15**, *5*, 1196 (1979).
[3] Д.А. Гаранин, В.В. Ищенко, Л.В. Панина. ТМФ **82**, *2*, 242 (1990).
[4] W.T. Coffey, D.S.F. Crothers, Yu.P. Kalmykov, J.T. Waldron. Phys. Rev. **B51**, *22*, 15 947 (1995).
[5] Э.К. Садыков, А.Г. Исавнин. ФТТ **38**, *7*, 2104 (1997).
[6] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. Phys. Rev. **B55**, *22*, 15 005 (1997).
[7] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, A.N. Grigirenko, P.I. Nikitin. Phys. Rev. **B56**, *6*, 6400 (1997).
[8] J.L. Garcia-Palacios, P. Svedlindh. Phys. Rev. Lett. **85**, *17*, 3724 (2000).
[9] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. Phys. Rev. Lett. **86**, *10*, 1923 (2001).
[10] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. ФТТ **43**, *2*, 270 (2001).
[11] Ю.П. Калмыков, С.В. Титов. ФТТ **42**, *5*, 893 (2000).
[12] Yu.P. Kalnykov. Phys. Rev. **B61**, *9*, 6205 (2000).
[13] Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis. Adv. Chem. Phys. **87**, 595 (1994).
[14] L.J. Geoghegan, W.T. Coffey, B. Mulligan. Adv. Chem. Phys. **100**, 475 (1997).
[15] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii. Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific, Singapore (1998).
[16] Yu.P. Kalmykov, S.V. Titov. Phys. Rev. Lett. **82**. *14*, 2967 (1999).
[17] Ю.П. Калмыков, С.В. Титов. ФТТ **41**, *11*, 2020 (1999).
[18] Yu.P. Kalmykov, S.V. Titov, W.T. Coffey. Phys. Rev. **B58**, *6*, 3267 (1998).
[19] Ю.П. Калмыков, С.В. Титов. ЖЭТФ **115**, *1*, 101 (1998).
[20] W.T. Coffey, Yu.P. Kalmykov, J.T. Waldron. The Langevin Equation. World Scientific, Singapore (1996).
[21] D.A. Garanin. Phys. Rev. **E54**, *4*, 3250 (1996).
[22] Yu.P. Kalmykov, J.L. Déjardin, W.T. Coffey. Phys. Rev. **E55**, *3*, 2509 (1997).