

УДК 538.955; 537.62; 537.621

## О ПАРАПРОЦЕССЕ СУПЕРПАРАМАГНИТНОГО ТИПА

В. И. Николаев, Т. А. Бушина, Ким Ен Чан

*(кафедра общей физики)*

В рамках формализма теории молекулярного поля с использованием модели Ланжевена рассмотрены отличительные особенности парапроцесса в суперпарамагнитных частицах. Показано, в частности, что при температуре Кюри в магнитных полях  $H$ , не превышающих по порядку величины «характеристического поля»  $H' = kT_C / \mu_0$  ( $\mu_0$  — магнитный момент частицы при абсолютном насыщении,  $T_C$  — температура Кюри), намагниченность ансамбля суперпарамагнитных частиц пропорциональна  $H^3$ , независимо от разброса их размеров (и момента  $\mu_0$ ).

### 1. Введение

Парапроцесс, или истинное намагничивание, — одно из важнейших проявлений магнитных свойств магнитоупорядоченных систем. Механизм этого явления связан прежде всего с влиянием внешнего магнитного поля на магнитное упорядочение в спиновой системе «на фоне» конкуренции между обменными взаимодействиями и тепловым движением. Возможность термодинамического или модельного описания парапроцесса позволяет установить количественные закономерности, которые нередко служат «ориентиром» при анализе и интерпретации экспериментальных данных о температурно-полевых зависимостях намагниченности магнетика, магнитотепловых явлениях, магнитострикции, фазовых переходах [1, 2].

В последние годы весьма интенсивно изучаются магнитные свойства малых частиц (см., напр., [3, 4]). Тем не менее вопрос о механизме парапроцесса в малых магнитных частицах остается сравнительно слабо изученным. Между тем нетривиальность этого вопроса непосредственно связана с отличительной особенностью данного класса магнитоупорядоченных систем — малым размером магнитных частиц. Ввиду этого обстоятельства можно заранее ожидать, что своеобразие конкуренции теплового движения с упорядочивающим влиянием обменных взаимодействий в ансамбле суперпарамагнитных частиц при наличии внешнего поля приводит к закономерностям парапроцесса, резко отличающимся от тех, которые характерны для обычных («массивных») частиц ферро-, ферри- или антиферромагнетиков.

Настоящая статья посвящена количественному описанию механизма парапроцесса в суперпарамагнитных частицах в рамках формализма, основанного на модели Ланжевена и теории молекулярного поля.

## 2. О механизме парапроцесса

Выявить основные особенности парапроцесса в суперпарамагнитных частицах проще всего на примере малых однодоменных частиц ферромагнетика, поскольку механизм парапроцесса в обычных ферромагнетиках достаточно хорошо изучен [5]. В этой связи будем считать вначале, что объектом рассмотрения является совокупность (невзаимодействующих) одинаковых однодоменных малых частиц ферромагнетика, находящихся в условиях, когда температуру  $T$  и внешнее магнитное поле  $H$  можно варьировать в достаточно широких пределах.

При качественном рассмотрении механизма парапроцесса необходимо, очевидно, учесть прежде всего, что в отличие от случая «массивной» частицы упорядочивающее влияние внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  будет существенно ослабленным из-за поворотов магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}$  частицы, вызванных тепловым движением. В роли «подмагничивающего» поля будет выступать фактически его средняя по времени проекция на направление «релаксирующего» момента частицы  $\boldsymbol{\mu}$ .

Каким бы малым, однако, ни оказалось это «подмагничивающее» поле, оно, добавляясь к обменному полю, действующему внутри суперпарамагнитной частицы, будет «помогать» ему в установлении (и поддержании) магнитного порядка. Иначе говоря, как и в случае обычной ферромагнитной частицы, магнитное поле  $\mathbf{H}$  будет влиять на величину магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}$ , хотя механизм этого влияния, как видим, существенно иной.

«Внешним» магнитным откликом совокупности суперпарамагнитных частиц на действие магнитного поля можно считать измеряемую на опыте ее удельную намагниченность  $\sigma$  (как, впрочем, и соответствующую ей дифференциальную магнитную восприимчивость  $\chi_\sigma \equiv \partial(\sigma/M_0)/\partial H$ ). Эта величина, однако, не дает достаточно полного представления о механизме парапроцесса в суперпарамагнитных частицах, поскольку температурно-полевые зависимости намагниченности  $\sigma(T, H)$  лишь косвенным образом отражают зависимости  $\boldsymbol{\mu}$  от  $T$  и  $H$ . Отметим для сравнения, что в случае обычного ферромагнетика зависимости  $\sigma(T, H)$  исчерпывающим образом характеризуют парапроцесс при естественном условии, что они получены в области полей  $H$ , заведомо достаточных для завершения процессов смещения и вращения. В этом последнем случае, как известно,  $\sigma = \boldsymbol{\mu}/m$  ( $m$  — масса однодоменной частицы), тогда как для суперпарамагнетика  $\sigma < \boldsymbol{\mu}/m (\equiv M)$ .

По этой причине следует, вообще говоря, различать две магнитные восприимчивости, характеризующие парапроцесс в суперпарамагнетике. Одна из них,

$\chi_\sigma \equiv \partial(\sigma/M_0)/\partial H$ , характеризует «внешний» магнитный отклик суперпарамагнетика на приложенное поле  $\mathbf{H}$  и может быть непосредственно измерена на опыте. Другая,  $\chi_M \equiv \partial(M/M_0)/\partial H$ , характеризует рост «релаксирующего» магнитного момента  $\boldsymbol{\mu}$  в ходе парапроцесса. В случае обычного ферромагнетика эти две восприимчивости совпадают:  $\chi_\sigma = \chi_M$ .

## 3. Количественное описание парапроцесса

Для формального описания парапроцесса в системе суперпарамагнитных частиц воспользуемся традиционной моделью Ланжевена, дополнив ее теорией молекулярного поля — для учета температурной и полевой зависимости магнитного момента суперпарамагнитных частиц  $\boldsymbol{\mu}(H, T)$ . Как было показано в работе [6], сочетание этих двух моделей дает возможность вполне удовлетворительно описать магнитные свойства суперпарамагнетика в широкой области температур, включая точку Кюри  $T_C$ , что особенно важно в связи с изучением парапроцесса.

Введем необходимые дополнительные обозначения. Пусть  $N = \mu_0/\mu_B$  — магнитный момент суперпарамагнитной частицы при абсолютном насыщении, выраженный в магнетонах Бора;  $M_0(\mu_0/m)$  — удельная намагниченность частицы при абсолютном нуле температуры;  $H' = kT_C/\mu_0$  — «характеристическое поле» для частицы с «номинальным» моментом  $\mu_0$ . Тогда, согласно [6, 7], будем иметь (на примере атомов со спином  $S = 1/2$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} L \left( \frac{T_C}{T} \frac{H}{H'} \frac{M}{M_0} \right), \\ \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} N \frac{H'}{H} \left[ \frac{1}{2} \frac{T}{T_C} \ln \frac{1 + M/M_0}{1 - M/M_0} - \frac{M}{M_0} \right]. \end{array} \right. \quad (1)$$

Возможность описания парапроцесса в суперпарамагнитных частицах хорошо видна уже из самой системы уравнений (1) и (2). Видно, в частности, что приведенные значения намагниченностей,  $\sigma/M_0$  и  $M/M_0$ , характеризующие парапроцесс, зависят как от температуры  $T$ , так и от поля  $H$ .

Уравнение (1) описывает собственно суперпарамагнитные свойства частицы. Принципиальное его отличие от классической версии Ланжевена связано именно с парапроцессом, поскольку  $M = M(T, H) \neq \text{const}$ . Формирование намагниченности  $M$ , соответствующей «релаксирующему» моменту  $\boldsymbol{\mu}(T, H)$ , — результат конкуренции двух различных факторов: во-первых, упорядочивающего действия обменных сил и внешнего поля  $\mathbf{H}$  и, во-вторых, разупорядочивающего влияния теплового движения. В уравнении (2) учтено [6], что суммарное эффективное поле  $H_{\text{эф}}$ , действующее на магнитноактивные атомы, складывается из обменного поля  $H_{\text{exch}} = \lambda\boldsymbol{\mu}/m$  ( $\lambda$  — константа обменного взаимодействия) и проекции поля  $\mathbf{H}$  на направление вектора  $\boldsymbol{\mu}$ , средняя величина которого, в согласии с (1), определяется функцией Ланжевена:

$$\langle H \rangle = H \cdot L \left( \frac{T_C}{T} \frac{H}{H'} \frac{M}{M_0} \right). \quad (3)$$

Поскольку приведенная выше система уравнений содержит фактически только лишь безразмерные величины, с ее помощью можно выявить общие закономерности парапроцесса в системе суперпарамагнитных частиц. Варьируя величину  $N$  в достаточно широких пределах (она выступает в роли «параметра задачи»), можно рассмотреть характерные крайние случаи ультрамалых и «массивных» частиц, а также учесть влияние «разброса» размеров частиц на магнитные свойства системы в целом.

В связи с целями исследований наибольший интерес представляет, естественно, область температур вблизи точки Кюри. Есть и формальные ограничения на ширину рассматриваемой температурной области. Со стороны низких температур она ограничена так называемой «температурой блокировки», ниже которой частицы проявляют не суперпарамагнитные, а обычные ферромагнитные свойства [8]. Что касается температур выше точки Кюри, они представляют интерес лишь в пределах области существования «индуцированного суперпарамагнетизма» [7].

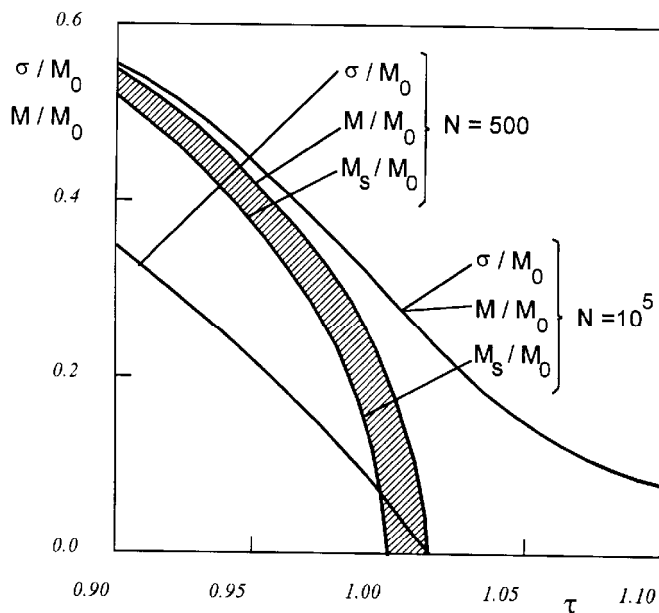


Рис. 1

#### 4. Особенности парапроцесса суперпарамагнитного типа

На рис. 1 показаны результаты численного моделирования парапроцесса в системе суперпарамагнитных частиц на основе уравнений (1) и (2). Расчетные зависимости даны для двух существенно различных значений параметра  $N$ , что позволяет наглядно выявить отличительные особенности парапроцесса в суперпарамагнитной частице (при  $N = 500$ ) по сравнению со случаем ферромагнитной (при  $N = 10^5$ ).

Как видно из рис. 1, общей для этих двух сравниваемых случаев оказывается зависимость приведенной спонтанной намагниченности частицы  $M_s/M_0$  от температуры. В расчетах эти зависимости были получены путем экстраполяции функции  $M(T, H)/M_0$  для каждой из температур  $\tau \equiv T/T_C$  к полю  $H = 0$ . Такое совпадение вполне отражает ферромагнитную природу магнитного упорядочения внутри суперпарамагнитной частицы, спонтанный магнитный момент которой  $\mu_s$  беспорядочно «релаксирует» в отсутствие магнитного поля под действием теплового движения. Отметим попутно, что в рамках выбранной модели зависимость  $M_s$  от температуры вблизи точки Кюри подчиняется известному закону  $M_s^2 \sim (T_C - T)$  [5]:

$$\left( \frac{M_s}{M_0} \right)^2 = 3 \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right). \quad (4)$$

Согласно результатам моделирования, в обоих случаях наложение поля  $H$  вызывает постепенное увеличение намагниченности  $M$  начиная с ее значения  $M(T, 0) = M_s(T)$ . Увеличение намагниченности  $M$  «на фоне» исходного ее значения  $M_s$ , вызванное полем  $H$ , как раз и представляет собой парапроцесс. Область парапроцесса заштрихована на рис. 1.

Такая принципиально общая трактовка парапроцесса, одинаковая для ферромагнитных и суперпарамагнитных частиц, позволяет выявить следующие три отличительные особенности парапроцесса суперпарамагнитного типа.

Во-первых, «интенсивность» парапроцесса существенно ослабляется благодаря измельчению частиц (сравните зависимости приведенной намагниченности  $M/M_0$  для двух различных значений  $N$ , показанные на рис. 1). Это обстоятельство можно пояснить при помощи формулы (3): чем мельче частицы ферромагнетика, тем меньше будет в тех же условиях среднее «подмагничивающее» поле  $\langle H \rangle$ .

Во-вторых, «индуцированная» полем  $H$  намагниченность  $\sigma$  для системы суперпарамагнитных частиц возникает одновременно с намагниченностью парапроцесса, количественной мерой которой является разность  $M(T, H) - M_s(T)$ . Если нет парапроцесса, то нет и создаваемой внешним полем намагниченности  $\sigma$ . При этом полевая намагниченность  $\sigma$  всегда «отстает» от «релаксирующей» намагниченности  $M$ , тогда как в случае однодоменной ферромагнитной («массивной») частицы эти две величины совпадают (см. рис. 1).

Наконец, в-третьих, зависимости намагниченностей  $\sigma$  и  $M$  от температуры при  $H = \text{const}$  для суперпарамагнетика не имеют «хвостов», столь характерных для ферромагнетика (см. рис. 1): обе они обрываются при некоторой критической температуре  $T_{\text{crit}} (\geq T_C)$ , где  $\sigma = M = 0$ . Эта температура зависит от поля  $H$  и соответствует фазовому переходу

ду второго рода из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное [7, 9].

### 5. Парапроцесс при температуре Кюри

Отличительные особенности парапроцесса в суперпарамагнитных частицах наилучшим образом выявляются при температуре Кюри (это относится, впрочем, и к обычным ферромагнетикам). В этом случае «ресурсы» магнитной системы максимальны, поскольку при  $T = T_C$  и  $H = 0$  спиновая система находится в полностью разупорядоченном (парамагнитном) состоянии, а интенсивность теплового движения еще не слишком велика.

«Отставание» намагниченности  $\sigma$  от  $M$  при температуре Кюри можно описать в рамках рассматриваемой модели с помощью весьма простых формул. Система уравнений (1) и (2) при  $H \lesssim H'$  и  $T = T_C$  имеет аналитическое решение. Раскладывая в этих уравнениях в ряд функцию Ланжевена и логарифм по малому параметру  $M/M_0$  и удерживая в них вклады не старше четвертого порядка малости, будем иметь в итоге (случай малых полей)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\sigma}{M_0} &= \frac{1}{3N} \left( \frac{H}{H'} \right)^3, \\ \frac{M}{M_0} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{H}{H'}. \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Заметим для сравнения, что в случае ферромагнетика парапроцесс при температуре Кюри происходит в слабых полях существенно иным образом: намагниченность  $\sigma (= M)$  обычно пропорциональна  $H^{1/3}$  [5]. Еще более существенны отличия для восприимчивости при  $T = T_C$  в области весьма слабых полей. Для суперпарамагнетиков, согласно (5) и (6), в этой области полей  $\chi_\sigma \equiv \partial(\sigma/M_0)/\partial H \rightarrow 0$  при  $H \rightarrow 0$ , причем  $\chi_M \equiv \partial(M/M_0)/\partial H = \text{const}$ , тогда как для ферромагнетиков  $\chi_\sigma (= \chi_M) \rightarrow \infty$  при  $H \rightarrow 0$  [5].

Приближение слабых полей для полевых зависимостей приведенных намагниченностей  $\sigma/M_0$  и  $M/M_0$  при  $T = T_C$  показано на рис. 2 (штриховые линии), вместе с соответствующими точными решениями исходной системы уравнений (сплошные линии).

### 6. Заключение

В связи со сказанным выше несомненный интерес представляли бы экспериментальные исследования парапроцесса в суперпарамагнетиках, особенно при температурах в области точки Кюри. Наибольшие трудности будет представлять при этом, по-видимому, выбор достаточно удобных объектов исследования. В частности, весьма жесткие требования следует предъявлять к допустимому «разбросу» частиц по размерам.

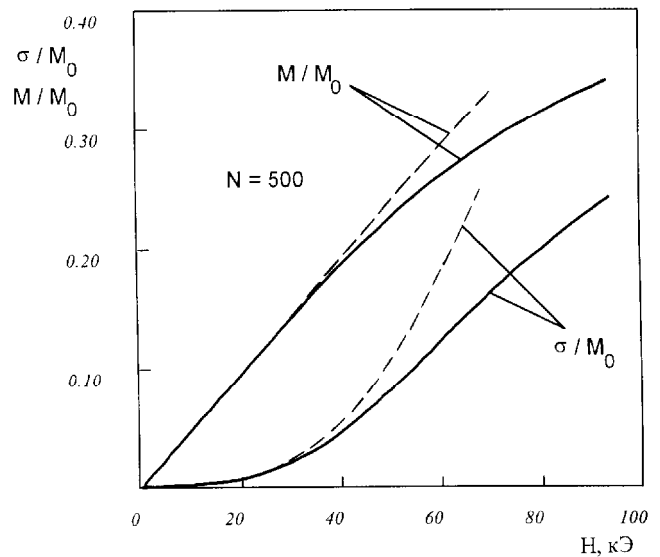


Рис. 2

Проще всего проверить на опыте приближение (5). Если, например, выбрать в качестве объекта исследований суперпарамагнитные частицы с температурой Кюри  $T_C$  и магнитным моментом  $N = 500$ , то характеристическое поле составит при этом лишь  $H' = 9$  кЭ, а значит, приближение (5) можно считать приемлемым вплоть до полей  $H' \cong 30$  кЭ (рис. 2). Существенно, что «разброс» суперпарамагнитных частиц по размеру, неизбежный в условиях опыта, не приводит к нарушению закона  $\sigma \sim H^3$ , как это непосредственно следует из (5). При этом вклад в  $\sigma$ , вносимый каждой из частиц, оказывается пропорциональным  $N^2$ . Однако и в этом случае имеется ограничение на размеры частиц: они должны быть достаточно малыми, чтобы частицы обладали суперпарамагнитными, а не ферромагнитными свойствами.

### Литература

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. М., 1971.
2. Белов К.И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 1. С. 6 (Moscow University Phys. Bull. 1993. No. 1. P. 1).
3. Diandra L. Leslie-Pelecky, Reuben D. Rieke. // Chem. Mater. 1996. 8, No 8. P. 1770.
4. Shabes M.E. // J. Magn. and Magn. Mater. 1991. 95, No. 3. P. 249.
5. Белов К.И. Магнитные превращения. М., 1959.
6. Авраамов Ю.С., Белова В.М., Николаев В.И., Стучебников В.М. // ФТТ. 1974. 16, № 10. С. 3180.
7. Николаев В.И., Бушина Т.А., Ким Ен Чан // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 4. С. 107 (Moscow University Phys. Bull. 1996. No. 4. P. 93).
8. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М., 1982.
9. Nikolaev V.I., Bushina T.A., Kim Eng Chan // Proc. Russ.-Japan. Joint Semin. PMMA. Moscow, 1996. P. 122.

Поступила в редакцию  
10.09.97