ЖЭТФ, 2004, том 126, вып. 6 (12), стр. 1413–1424

СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР В ПАРАМАГНИТНЫХ И МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Н. П. Фокина*

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
380028, Тбилиси, Грузия

М. О. Элизбарашвили

Институт кибернетики Академии наук Грузии
380086, Тбилиси, Грузия

Поступила в редакцию 24 февраля 2004 г.

Для ядер, обладающих разрешенной квадрупольной структурой, теоретически исследована продольная и поперечная спиновая релаксация за счет электрон-ядерного взаимодействия (в общем случае анизотропного) в парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриках. Получены выражения для скоростей релаксации как поперечных компонент ядерной намагниченности при возбуждении отдельных переходов в квадрупольной структуре, так и полной продольной компоненты ядерной намагниченности. Эти выражения сведены к виду, содержащему фурье-образы временных корреляционных функций только электронных спинов. С учетом конкретного вида этих корреляционных функций, соответствующих различным фазовым состояниям электронных спинов и разному происхождению их флуктуаций, выяснены температурные зависимости скоростей ядерной релаксации в различных случаях, в том числе для дипольных и изотропных сверхтонких взаимодействий. Вычисления проведены для произвольных значений электронного и полуцелого ядерного спинов с учетом возможности квадрупольного расщепления спектра ЯМР без ограничения на малость отношения $\hbar\omega_s/k_BT$ (ω_s — резонансная частота электронных спинов). Полученные выражения сопоставлены с известными экспериментальными данными по продольной и поперечной ядерной релаксации в лантановых манганитах с колоссальным магнитосопротивлением в той части их фазовой диаграммы, где соответствующие образцы являются либо парамагнитными, либо магнитоупорядоченными изоляторами, а также вблизи точек перехода в упорядоченное состояние. Предложены интерпретации, альтернативные существующим.

PACS: 76.20.+q, 76.60.-k

1. ВВЕДЕНИЕ

В парамагнитном или магнитоупорядоченном изоляторе ядерная релаксация обычно обусловлена флуктуирующими локальными магнитными полями, создаваемыми на ядрах электронными спинами. Соответствующие скорости релаксации хорошо известны для ядер, обладающих эквидистантным спектром ЯМР (ядер со спином $I = 1/2$ или со спином $I > 1/2$ [1]). С другой стороны, актуальной является задача обобщения этих результатов на случай ядерных спинов, обладающих неэквидистантным спектром, обусловливающим, например, разрешенную квадрупольную структуру ЯМР. Примерами таких ядер могут служить ^{139}La и ^{55}Mn в лантановых манганитах типа $La_{1-x}A_xMnO_3$ (где A — щелочно-земельный металл; допирование вызывает появление дырок в e_g-состоянии ионов Mn^{3+} исходного материала $LaMnO_3$). Повышенный интерес к этим веществам вызван их необычными магнитными и электрическими транспортными свойствами (см. обзоры [2–4]). Для исследования лантановых манганитов весьма информативным является изучение температурных зависимостей времен продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации ядер ^{139}La

*E-mail: n_fokina@caucasus.net

и ^{55}Mn. Это обусловлено тем, что эксперименты по ЯМР обеспечивают локальное зондирование в определенном узле решетки образца, где интенсивность и времена корреляции флуктуирующих локальных магнитных полей и градиентов электрических полей, вызывающих релаксацию ядер [5–12], определяют времена T_1 и T_2. Какие локальные поля — магнитные или электрические — играют доминирующую роль, зависит от состава образца и температуры. Поскольку в ряде работ [5–7] было выяснено, что эти локальные поля для конкретных исследованных образцов обусловлены взаимодействиями ядерных спинов с электронными, времена T_1 и T_2 в этих образцах несут на себе отпечаток степени порядка в электронной спиновой системе и происхождения флуктуаций электронных спинов. При теоретической интерпретации экспериментальных данных по ядерной релаксации [5–7] обычно количественно не учитывается отличие поведения электронной спиновой системы магнитоупорядоченного образца от таковой в парамагнетике. С другой стороны, наиболее интересные и перспективные свойства лантановые манганиты проявляют именно в окрестности перехода в ферромагнитное состояние.

В связи с этим целью данной работы является привлечение внимания к возможности различных интерпретаций температурных зависимостей времен T_1 и T_2 при разной степени упорядоченности в системе локализованных электронных спинов и различном происхождении их флуктуаций. С этой целью сначала задача вычисления скоростей ядерной релаксации, происходящей в результате действия произвольного анизотропного электрон-ядерного взаимодействия, сведена к виду, содержащему корреляционные функции только электронной спиновой системы. Затем в качестве иллюстрации полученных результатов рассматриваются те области фазовой диаграммы лантановых манганитов (по данным работ [8–14], с концентрацией дырок $0 \le x < 0.15$), при которых образец представляет собой либо парамагнитный, либо магнитоупорядоченный изолятор, поэтому при постановке задачи наличие делокализованных спинов не учитывается. Вычисления проведены для произвольных значений электронного и полуцелого ядерного спинов с учетом возможности квадрупольного расщепления спектра ЯМР.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Рассмотрим электрон-ядерную систему диэлектрического образца, состоящую из локализованных электронных и ядерных спинов. Это может быть как парамагнетик, так ферро- или антиферромагнетик, в котором магнитные моменты подрешеток направлены вдоль соответствующих легких осей; для упрощения задачи примем, что эти оси направлены вдоль или против кристаллографической оси z кристалла (коллинеарная структура), которая совпадает с главной осью градиента электрического поля и направлением внешнего постоянного магнитного поля[1)] $\mathbf{H}_0$. Предполагаем, что оси квантования электронных и ядерных спинов совпадают. Основной гамильтониан этой системы,

$$\mathcal{H}_0 = \hbar\omega_s S^z - \hbar\omega_I I^z - 2J\sum_{j,k}\mathbf{S}_j\cdot\mathbf{S}_k + \\ + \frac{\hbar}{2}(\omega_Q+\delta\omega_Q)\left[(I^z)^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right], \quad (1)$$

наряду с зеемановскими энергиями электронных S и ядерных I спинов (первые два члена) включает обменную энергию электронных спинов (J — обменный интеграл ближайших соседних электронных спинов) и эффективный квадрупольный гамильтониан ядер. Здесь $\omega_s = (-g\mu_B/\hbar)H$, причем поле H складывается из внешнего поля H_0, размагничивающего поля поверхности образца и эффективных полей магнитной анизотропии. Ядерная частота ω_I включает в себя статические сдвиги, обусловленные взаимодействием с электронными спинами (см. ниже). Последний член в уравнении (1) представляет собой аксиально-симметричный квадрупольный гамильтониан ядер, где

$$\hbar\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)}\,,$$

Q — квадрупольный момент ядра, $eq = V_{zz}$ — компонента тензора градиента электрического поля. В формуле (1) учтен также тот факт [16], что при достаточно низких температурах ($T \ll T_C, T_N$, где T_C и T_N — соответственно температуры Кюри и Нееля) виртуальные процессы испускания и поглощения спиновой волны собственным ядром магнитного иона, обусловленные сверхтонким взаимодействием, даже в случае кубического кристалла, где $\omega_Q = 0$, описываются аксиально-симметричным квадрупольным гамильтонианом с

$$\delta\omega_Q = -\frac{SA^2}{N_s\hbar^2}\sum_k \omega_k^{-1},$$

[1)] Отметим, что обобщение задачи на другие ориентации поля $\mathbf{H}_0$ сводится к перенормировке величины ω_Q (см. [15]).

где A — константа изотропного сверхтонкого взаимодействия, ω_k — частота спиновой волны с волновым вектором $\mathbf{k}$, N_s — число магнитных ионов. В дальнейшем рассматривается случай, когда $\omega_Q + \delta\omega_Q \ll \omega_I$.

Отметим, что в данной работе исследуется экспериментальная ситуация, когда роль квадрупольного гамильтониана (независимо от вызывающих его причин) сводится только к превращению эквидистантных ядерных уровней в неэквидистантные. При этом либо разность частот соседних ЯМР-переходов считается большей ширины линии ЯМР, что обеспечивает разрешенную квадрупольную структуру (например, многокомпонентную квадрупольную структуру в высококачественных монокристаллах лантановых манганитов при гелиевых температурах [8] или характерный порошковый спектр в сильном магнитном поле [7]), либо имеет место случай, когда квадрупольная структура не разрешена, и наблюдается одна линия ЯМР [5, 6]. В частности, в данной работе исключается из рассмотрения тот случай низких концентраций дырок и температур, при которых в состоянии ферромагнитного изолятора ядерная релаксация обусловлена флуктуациями градиентов электрических полей на ядрах. В последнем случае, как показано в работах [11–13], широкий спектр соответствующих времен корреляций приводит к настолько быстрой неоднородной поперечной релаксации ядер с характерным временем T_2^*, что сигнал ядерного спинового эха становится ненаблюдаемым.

При записи электрон-ядерного взаимодействия $\mathcal{H}'$, вызывающего релаксацию ядерных спинов в пренебрежении их непосредственной связью с решеткой и прямым или косвенным взаимодействием между собой, примем во внимание тот факт, что релаксацию вызывает флуктуирующая часть локального поля, создаваемого электронными спинами на ядрах. Поэтому члены, ответственные за статическое локальное поле на ядрах, должны быть вычтены из полного гамильтониана электрон-ядерного взаимодействия (как было отмечено выше, они вместе с внешним полем $\mathbf{H}_0$ формируют ядерную резонансную частоту ω_I):

$$\mathcal{H}' = \hbar \sum_j \sum_{m,m'=-1}^{1} D_{ij}^{-mm'} \tilde{I}_i^m \delta \tilde{S}_j^{m'}, \qquad (2)$$

где $D_{ij}^{-mm'}$ — константы взаимодействия между i-м ядерным спином и j-м электронным, $\delta\tilde{S}_j^m = \tilde{S}_j^m - \langle \tilde{S}_j^m \rangle$, $m, m' = -1, 0, +1$, и используются обозначения [1]

$$\tilde{S}_j^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (S_j^x \pm i S_j^y), \quad \tilde{I}_i^{\pm} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (I_i^x \pm i I_i^y).$$

Отметим, что в (2) имеется в виду взаимодействие ядерного спина только с собственной электронной оболочкой ($i = j$) или ближайшими парамагнитными центрами (например, в [6] для косвенного локального поля на ядре ^{139}La берется сумма по восьми ближайшим ионам Mn), так как вклад каждого из центров в релаксацию ядра i быстро убывает с расстоянием r_{ij}. Некоторые эффекты многочастичных взаимодействий (электрон-электронного и ядерно-ядерного) будут упомянуты ниже.

Вычисление скорости поперечной ядерной релаксации проводим методом Кубо–Томита [17] (см. также [1]). В отличие от вычислений, приведенных в [1], не накладываем ограничения на малость отношения $\hbar\omega_s/k_BT$ в парамагнитной области и учитываем возможность наличия (при $I > 1/2$) разрешенной квадрупольной структуры спектра ЯМР. Для нахождения скорости продольной ядерной релаксации используем формулы Кубо–Томиты и Мория [18] (см. также [16]), т. е. действуем в приближении достаточно малых времен корреляции электронных корреляционных функций, когда эти времена не превышают обратную амплитуду флуктуаций в частотных единицах.

Для экспериментальной ситуации, когда резонансная частота электронных спинов гораздо больше ядерной частоты, для ширины перехода $M \to M+1$ в квадрупольной структуре ЯМР и скорости релаксации продольной компоненты полной ядерной намагниченности получаем

$$\begin{aligned}
T_{2M}^{-1} = {} & \tau_{s\parallel}(\omega_{s\parallel}) \times \\
& \times \sum_j (D_{ij}^{00})^2 + \left(C_M + \frac{1}{2} C_{M+1} + \frac{1}{2} C_{M-1} \right) \times \\
& \times \tau_{s\parallel}(\omega_{s\parallel} - \omega_I) \sum_j (-D_{ij}^{+10} D_{ij}^{-10}) + \tau_{s\perp}(\omega_{s\perp}) \times \\
& \times \sum_j (-D_{ij}^{0+1} D_{ij}^{0-1}) + \\
& + \frac{1}{2} \left[C_M \tau_{s\perp}(\omega_{s\perp}) + \frac{1}{2} C_{M+1} \tau_{s\perp}^{+-}(\omega_{s\perp}) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} C_{M-1} \tau_{s\perp}^{-+}(\omega_{s\perp}) \right] \sum_j D_{ij}^{+1+1} D_{ij}^{-1-1} + \\
& + \frac{1}{2} \left[C_M \tau_{s\perp}(\omega_{s\perp}) + \frac{1}{2} C_{M+1} \tau_{s\perp}^{-+}(\omega_{s\perp}) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} C_{M-1} \tau_{s\perp}^{+-}(\omega_{s\perp}) \right] \sum_j D_{ij}^{+1-1} D_{ij}^{-1+1}, \qquad (3)
\end{aligned}$$

$$T_1^{-1} = \tau_{s\parallel}(\omega_{s\parallel} - \omega_I)\sum_j(-2D_{ij}^{+10}D_{ij}^{-10}) + \\ + \tau_{s\perp}(\omega_{s\perp})\sum_j(D_{ij}^{+1+1}D_{ij}^{-1-1} + D_{ij}^{+1-1}D_{ij}^{-1+1}), \quad (4)$$

где

$$\tau_{s\parallel}(\omega_{s\parallel}) = \mathrm{Re}\int_0^\infty \langle \delta S_j^z(t)\delta S_j^z\rangle\,dt,$$

$$\tau_{s\parallel}(\omega_{s\parallel} - \omega_I) = \mathrm{Re}\int_0^\infty \langle \delta S_j^z(t)\delta S_j^z\rangle \exp(-i\omega_I t)\,dt,$$

$$\tau_{s\perp}(\omega_{s\perp}) = \mathrm{Re}\int_0^\infty \langle\{\delta S_j^+(t)\delta S_j^-\}\rangle \exp(-i\omega_I t)\,dt,$$

$$\tau_{s\perp}^{\substack{+-\\-+}}(\omega_{s\perp}) = \mathrm{Re}\int_0^\infty \langle \delta S_j^\pm(t)\delta S_j^\mp\rangle \exp(-i\omega_I t)\,dt,$$

угловые скобки означают равновесное усреднение с гамильтонианом $\mathcal{H}_0$, фигурные скобки — симметризованное произведение $\{AB\} = (AB + BA)/2$. Величины $C_M = I(I+1) - M(M+1)$ характеризуют интенсивность компоненты квадрупольной структуры сигнала ЯМР, связанной с изменением z-проекции ядерного спина $M \to M+1$. Смысл обозначений $\omega_{s\parallel}$, $\omega_{s\perp}$ будет пояснен далее в каждом конкретном случае. Отметим, что формулы (3), (4) справедливы для любых парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриков, в том случае если в ядерной релаксации эффективно парное взаимодействие электронных и ядерных спинов.

Как видно из уравнений (3), (4), при заданных константах электрон-ядерного взаимодействия ядерная релаксация определяется электронными корреляционными функциями — их физической природой и конкретным видом временной зависимости, — определяющими соответствующие времена корреляции. Все это зависит от степени упорядоченности в электронной спиновой системе, поэтому последняя ярко проявляется в ядерной релаксации.

Временная зависимость операторов электронного спина обусловлена гамильтонианом $\mathcal{H}_0$ с добавлением любых взаимодействий, которые могут вызвать затухание этих операторов в парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриках. Поскольку в данной работе изучается ситуация, когда $\omega_Q + \delta\omega_Q \ll \omega_I$, в формулах (3), (4) предполагалось, что

$$\tau_s\left[\omega - (2M+1)(\omega_Q + \delta\omega_Q)\right] \approx \tau_s(\omega).$$

В результате такого предположения полная продольная намагниченность ядерной спиновой системы с расщепленной квадрупольной структурой ЯМР приближается к равновесию по одной экспоненте с характерной скоростью T_1^{-1}, обозначенной в работах [6, 7] соответственно $2W$ и τ^{-1}. Отметим, что экспериментально наблюдаемая в работах [19–22] спиновая релаксация одной выделенной пары уровней в квадрупольно расщепленном спектре (соответствующий переход определяется выбором частоты возбуждающих и считывающих импульсов) является многоэкспоненциальной. Соответствующее теоретическое рассмотрение приведено в работах [18–21] в терминах заселенностей уровней, т. е. в сокращенном описании спиновой динамики, когда считается, что недиагональные элементы спиновой матрицы плотности затухли к моменту наблюдения. Экспериментально такая ситуация в спиновой системе с сильным неоднородным уширением магнитного резонанса с шириной $\delta^* \gg T_{2M}^{-1}$ обеспечивается условием $t \gg T_2^* = (\delta^*)^{-1}$, где t — интервал между радиочастотными импульсами. За это время расфазировка прецессии отдельных изохромат успевает уничтожить поперечные компоненты намагниченности, что равносильно обращению в нуль недиагональных элементов матрицы плотности. В этом случае наблюдаемая многоэкспоненциальная продольная релаксация описывается формулами из работ [19–22] со значениями $2W$ (или τ^{-1}), даваемыми формулой (4) и представленными ниже ее вариантами. Если же эксперимент регистрирует полную продольную компоненту намагниченности, то ее релаксация в случае $\omega_Q + \delta\omega_Q \ll \omega_I$ будет одноэкспоненциальной.

Если квадрупольная структура отсутствует (т. е. сигнал ЯМР имеет такой же вид, как при $I = 1/2$), то в формулах (3), (4) следует положить $C_{M=-1/2} = 1$, $C_{M+1} = 0$, $C_{M-1} = 0$. Тогда, как и следует в этом случае [24],

$$T_1^{-1} = 2(T_2^{-1})_{nonsec},$$

где $(T_2^{-1})_{nonsec}$ — несекулярная ширина.

В случае, когда в локальном поле на ядре преобладает изотропное косвенное сверхтонкое взаимодействие, имеем

$$D_{ij}^{00} = D_{ij}^{+1+1} = D_{ij}^{-1-1} \equiv A_{ij}/\hbar,$$

остальные $D_{ij}^{mm'} = 0$. Такая ситуация возможна и для некоторых ядер немагнитных ионов, где изотропное сверхтонкое взаимодействие обеспечивается перекрытием электронных оболочек [16].

Примером может служить перекрытие внутренних t_{2g}-орбиталей ионов марганца с s-волновыми функциями на ядре ^{139}La в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (см. [6]

и более подробно [9]). При этом сверхтонкое поле на ^{139}La нечувствительно к заселенности e_g-состояния в ионах марганца.

Если роль анизотропного взаимодействия играет диполь-дипольное взаимодействие электронных и ядерных спинов (что наиболее характерно для релаксации ядер немагнитных ионов), то

$$D_{ij}^{00} = a_{ij}(1 - 3\cos^2\theta_{ij}),$$

$$\begin{aligned} &-D_{ij}^{+10}D_{ij}^{-10} = -D_{ij}^{0+1}D_{ij}^{0-1} = \\ &\qquad = \frac{9}{2}a_{ij}^2 \sin^2\theta_{ij}\cos^2\theta_{ij}, \\ &D_{ij}^{+1+1}D_{ij}^{-1-1} + D_{ij}^{+1-1}D_{ij}^{-1+1} = \\ &\qquad = \frac{a_{ij}^2}{4}(1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2 + \frac{9}{4}a_{ij}^2\sin^4\theta_{ij}. \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $a_{ij} = \gamma_I\gamma_s r_{ij}^{-3}$, γ_I и γ_s — гиромагнитные отношения для ядра и электрона, θ_{ij} — угол, который составляет с осью z вектор $\mathbf{r}_{ij}$, указывающий положение i-го ядра по отношению к j-му электронному спину. Отметим, что анизотропный вклад в локальное поле на ядре может поступать и от «собственной» электронной оболочки. Например, поле на ядре ^{55}Mn в ионах Mn^{3+} имеет сильный анизотропный вклад от спин-дипольного поля орбитали $d(x^2-y^2)$ e_g-электрона иона [5], в то время как сверхтонкое поле на ядре ^{55}Mn в ионах Mn^{4+} такого вклада не имеет.

В парамагнетиках $\omega_{s\parallel} = 0$, $\omega_{s\perp} = \omega_s$ и в (3), (4) следует подставить [1, с. 327]

$$\frac{\langle \delta S_j^z(t)\delta S_j^z\rangle}{\langle(\delta S_j^z)^2\rangle} = f_{s\parallel}(t),$$

$$\frac{\langle \delta S_j^{\pm}(t)\delta S_j^{\mp}\rangle}{\langle \delta S_j^{\pm}\delta S_j^{\mp}\rangle} = \exp(\pm i\omega_s t) f_{s\perp}(t),$$

где при произвольных температурах

$$\langle \delta S_j^+\delta S_j^-\rangle = -\frac{2\langle S_j^z\rangle}{\exp(\hbar\omega_s/k_BT) - 1},$$

$$\langle \delta S_j^-\delta S_j^+\rangle = -\frac{2\langle S_j^z\rangle\exp(\hbar\omega_s/k_BT)}{\exp(\hbar\omega_s/k_BT) - 1},$$

$$\langle\{\delta S_j^+\delta S_j^-\}\rangle = -\langle S_j^z\rangle \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_s}{2k_BT}\right),$$

$$\langle S_j^z\rangle = -SB_s\left(\frac{S\hbar\omega_s}{k_BT}\right),$$

B_s — функция Бриллюэна. Величины $\langle(\delta S_j^z)^2\rangle$ следует находить численно при конкретном значении электронного спина.

В высокотемпературном (HT) приближении, т. е. при малом значении отношения $\hbar\omega_s/k_BT$, когда

$$\begin{aligned} &\langle\{\delta S_j^+\delta S_j^-\}\rangle \approx \langle\delta S_j^+\delta S_j^-\rangle \approx \langle\delta S_j^-\delta S_j^+\rangle \approx \\ &\qquad\qquad \approx 2\langle(\delta S_j^z)^2\rangle \approx \frac{2}{3}S(S+1), \end{aligned}$$

выражения (3) и (4) упрощаются и принимают вид

$$\begin{aligned} &(T_{2M}^{-1})^{HT} = W_{sec}^{HT} + (2C_M - 1)W_{nonsec}^{HT}, \\ &(T_1^{-1})^{HT} = 2W_{nonsec}^{HT}. \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь использовано тождество

$$C_M + \frac{1}{2}C_{M+1} + \frac{1}{2}C_{M-1} \equiv 2C_M - 1$$

и введены обозначения

$$\begin{aligned} &W_{sec}^{HT} = \frac{S(S+1)}{3}\left\{\tau'_{s\parallel}(0)\sum_j (D_{ij}^{00})^2 + \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \tau'_{s\perp}(\omega_s)\sum_j(-2D_{ij}^{0+1}D_{ij}^{0-1})\right\}, \\ &W_{nonsec}^{HT} = \frac{S(S+1)}{3}\times \\ &\times\left\{\tau'_{s\parallel}(\omega_I)\sum_j(-D_{ij}^{+10}D_{ij}^{-10}) + \right. \\ &\left. + \tau'_{s\perp}(\omega_s)\sum_j(D_{ij}^{+1+1}D_{ij}^{-1-1} + D_{ij}^{+1-1}D_{ij}^{-1+1})\right\}, \\ &\tau'_{s\parallel}(0) = \frac{3\tau_{s\parallel}(0)}{S(S+1)}, \quad \tau'_{s\parallel}(\omega_I) = \frac{3\tau_{s\parallel}(\omega_I)}{S(S+1)}, \\ &\tau'_{s\perp}(\omega_s) = \frac{3\tau_{s\perp}^{+-}(\omega_s)}{2S(S+1)} = \frac{3\tau_{s\perp}^{-+}(\omega_s)}{2S(S+1)}. \end{aligned} \tag{7}$$

Если концентрация магнитных ионов мала, то образец представляет собой разбавленный парамагнетик. Примером магниторазбавленного лантанового манганита могут служить кристаллы $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ с $0 \le x \le 0.2$, где большинство магнитных ионов Mn^{3+} замещены немагнитными ионами Ga^{3+}. Исследования ЯМР и ядерной спиновой релаксации ^{69}Ga и ^{71}Ga в таких образцах проведены в [22].

Корреляционные функции $f_{s\parallel}(t)$, $f_{s\perp}(t)$ флуктуаций электронных спинов в разбавленном парамагнетике можно считать простыми экспонентами [1]. Тогда $\tau'_{s\parallel}(0) = \tau_{s\parallel}$, где $\tau_{s\parallel}$ — постоянная времени функции $f_{s\parallel}(t)$,

$$\tau'_{s\parallel}(\omega_I) = \frac{\tau_{s\parallel}}{\omega_I^2\tau_{s\parallel}^2 + 1}, \quad \tau'_{s\perp}(\omega_s) = \frac{\tau_{s\perp}}{\omega_I^2\tau_{s\perp}^2 + 1},$$

где $\tau_{s\perp}$ — постоянная времени функции $f_{s\perp(t)}$. Выражение (7) для T_1^{-1} при $I = 1/2$ с такими электронными корреляционными функциями совпадает с соответствующим результатом, приведенным в [1] для случая произвольного анизотропного электрон-ядерного взаимодействия. Если в скоростях релаксации преобладает диполь-дипольное взаимодействие и члены с $\tau_{s\perp}(\omega_s)$ несущественны из-за соотношения $\omega_s \gg \omega_I$, то в магниторазбавленном образце с хаотическим распределением парамагнитных центров (PC) выражения (6) и (7) сводятся к виду

$$(T_{2M}^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{S(S+1)}{3} \times \\ \times \left[0.8\tau'_{s\parallel}(0) + 0.6(2C_M - 1)\tau'_{s\parallel}(\omega_I)\right] \sum_j a_{ij}^2, \quad (8)$$

$$(T_1^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{S(S+1)}{3} 1.2\tau'_{s\parallel}(\omega_I) \sum_j a_{ij}^2. \quad (9)$$

Если же в ядерной релаксации эффективно изотропное сверхтонкое взаимодействие, то выражения (6) и (7) принимают вид

$$(T_{2M}^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{S(S+1)}{3\hbar^2} \times \\ \times \sum_j A_{ij}^2 \left[\tau'_{s\parallel}(0) + (2C_M - 1)\tau'_{s\perp}(\omega_s)\right], \quad (10)$$

$$(T_1^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{2S(S+1)}{3\hbar^2} \tau'_{s\perp}(\omega_s) \sum_j A_{ij}^2. \quad (11)$$

В пределе больших времен корреляции, $\omega_s^2 \tau_{s\perp}^2 \gg 1$ (тем не менее для справедливости применения метода малых времен корреляции значения $\tau_{s\parallel} = \tau_{s\perp} = \tau_s$ не должны превышать величину $\hbar(S(S+1)\sum_j A_{ij}^2/3)^{-1/2}$, которую и используем для оценки τ_s), из (10), (11) имеем

$$(T_{2M}^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{1}{\hbar}\left(S(S+1)\sum_j \frac{A_{ij}^2}{3}\right)^{1/2}, \\ (T_1^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{2}{\omega_s^2 \hbar^3}\left(S(S+1)\sum_j \frac{A_{ij}^2}{3}\right)^{3/2} \ll \\ \ll (T_{2M}^{-1})_{PC}^{HT}. \quad (12)$$

В условиях сильного сужения, когда $\omega_s^2 \tau_{s\perp}^2 \ll 1$, ширина линии (10) отдельного перехода оказывается пропорциональной C_M — квадрату матричного элемента дипольного перехода $M \to M+1$:

$$T_{2M}^{-1} \approx \frac{C_M}{\hbar^2} \frac{2S(S+1)}{3} \tau_s \sum_j A_{ij}^2.$$

Этот результат представляется совершенно естественным для произвольного изотропного механизма релаксации в системах с квадрупольной структурой, обусловленной квадрупольным гамильтонианом любого происхождения (см., например, [23]); при этом важно, что фурье-образ корреляционной функции z-компоненты флуктуирующего спина на нулевой частоте приближенно равен спектральной плотности корреляционных функций поперечных компонент на его резонансной частоте. Скорость продольной релаксации полной намагниченности приближенно равна

$$(T_1^{-1})_{PC}^{HT} \approx \frac{2S(S+1)}{3\hbar^2} \tau_s \sum_j A_{ij}^2,$$

т. е. имеет место соотношение

$$(T_{2M}^{-1})_{PC}^{HT} \approx C_M (T_1^{-1})^{HT}. \quad (13)$$

В работе [6] скорость продольной релаксации ядер ^{139}La ($I = 1/2$) измерялась с помощью стимулированного эха, а также по детектируемому методом спинового эха восстановлению сигнала ЯМР после насыщения. В наблюдаемой многоэкспоненциальной временной зависимости z-компоненты ядерной намагниченности, отвечающей разности заселенностей на детектируемом центральном переходе, доминирует скорость релаксации

$$T_{1eff}^{-1} = 28 \cdot 2W_{nonsec}^{HT}.$$

Скорость поперечной релаксации, которая измерялась по затуханию спинового эха, тоже возбуждаемого на центральной частоте, согласно (6), равна

$$T_{2(-1/2)}^{-1} = W_{sec}^{HT} + 31W_{nonsec}^{HT}.$$

По нашему мнению, на рис. 8 работы [6] изображены величины

$$2W_1 = T_{1eff}^{-1}/28 = 2W_{nonsec}^{HT} = T_1^{-1}, \quad (14)$$

$$2W_2 = \frac{T_{2(-1/2)}^{-1}}{16} = \frac{W_{sec}^{HT}}{16} + \frac{31}{16} W_{nonsec}^{HT}, \quad (15)$$

которые отличаются от значений $2W_1$ и $2W_2$, приведенных в выражениях (3) этой работы. Нам представляется, что правильными являются предложенные выше выражения (14) и (15).

В случае сильного сужения линии ЯМР ($T \geq 300$ К) справедливо равенство $W_{sec}^{HT} = W_{nonsec}^{HT}$, следствием которого является равенство $2W_1 = 2W_2$, что и наблюдается экспериментально. В режиме медленных флуктуаций, т. е. при низких температурах, но в парамагнитной области ($T_C < T \leq 250$ К), когда $W_{sec}^{HT} \gg W_{nonsec}^{HT}$, из теории в согласии с экспериментом следует, что $2W_1 \ll 2W_2$. В промежуточном интервале температур для нахождения T_1^{-1} из данных по затуханию спинового эха на центральном переходе следует использовать общие формулы (14), (15).

С другой стороны, представляется, что при $T < T_C$ должно быть учтено упорядочение в электронной спиновой системе. Тогда обращение в нуль величин W_{nonsec}^{HT} и T_1^{-1}, обусловленных участием свободных спиновых волн в случае, когда внешнее постоянное магнитное поле пренебрежимо мало по сравнению с обменным полем, может быть вызвано запретом со стороны закона сохранения энергии (см. ниже).

Флуктуации значений компонент электронного спина в обычном парамагнетике обусловлены его спин-решеточным и (или) спин-спиновым (диполь-дипольным и обменным) взаимодействием [1]:

$$\tau_{s\|}^{-1} \approx T_{1s}^{-1} + \Delta\omega_s, \quad \tau_{s\perp}^{-1} \approx \Delta\omega_s, \qquad (16)$$

где T_{1s} — время электронной спин-решеточной релаксации, $\Delta\omega_s \sim (\gamma_s^2\hbar)^2 c_s$ — однородная ширина линии ЭПР (c_s — концентрация электронных спинов). Здесь учтено, что, поскольку оператор проекции отдельного электронного спина на ось z не коммутирует даже с секулярной частью диполь-дипольного взаимодействия электронных спинов, процессы, приводящие к уширению (однородному) линии ЭПР, вызывают и релаксацию z-компоненты отдельного электронного спина [1]. Отметим, что успешными являются подгонки теоретических выражений к экспериментальным температурным зависимостям с помощью активационных законов изменения величин $\tau_{s\|}$ и $\tau_{s\perp}$ с температурой [6, 24].

Как видно из сравнения выражений (8), (9) и (10), (11), предположение об эффективности того или иного электрон-ядерного взаимодействия в ядерной релаксации в теоретических формулах существенно влияет на количественную интерпретацию экспериментальных данных. Например, в работе [7] приведенная на рис. 11 зависимость величины T_1 для ядер ^{139}La в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 1/3$) от квадрата постоянного магнитного поля интерпретирована в предположении об эффективности диполь-дипольного взаимодействия при условии $\omega_I^2\tau_s^2 \ll 1$ (формула (9)). При этом для времени корреляции электронных спинов и амплитуды флуктуирующего локального поля на ядрах ^{139}La получены значения соответственно 10^{-8} с и 130 Гс. В работе [7] отмечено, что измеренное время корреляции оказалось значительно больше ожидаемой величины. Однако если этот же график интерпретировать в рамках механизма изотропного сверхтонкого взаимодействия при $\omega_s^2\tau_{s\perp}^2 \ll 1$, см. формулу (11), то для времени корреляции получится значительно меньшее значение $\tau_{s\perp} \approx 10^{-12}$ с, а амплитуда локального поля получится значительно больше, чем предполагается в работе [7]. При такой интерпретации обе эти величины оказываются в ожидаемом диапазоне [6] (отметим, что источником флуктуаций локализованных электронных спинов в работах [6, 7] считалось их спин-спиновое и спин- решеточное взаимодействия). Представляется, что предположение работы [6] об изотропном характере флуктуирующего локального поля на ядрах ^{139}La более близко к реальности. Поэтому для ширины доступного для регистрации в керамических образцах относительно узкого центрального перехода $-1/2 \to 1/2$ в квадрупольной структуре сигнала ЯМР (он наблюдается на фоне пьедестала из слившихся сателлитных линий [6, 7]) и скорости продольной релаксации T_1^{-1}, измеряемых в обеих работах, следует использовать выражения (3), (4), (10) с изотропным сверхтонким взаимодействием.

Предположение о замедлении электронной спиновой динамики в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 1/3$) из-за перехода в состояние спинового стекла [25], видимо, не подтверждается данными по ЭПР [26]. Следует, однако, отметить, что добавление в лантановые манганиты немагнитных трехвалентных ионов (вместо двухвалентных) может приводить к появлению медленной динамики электронных спинов, что подтверждено серией ЯМР- и ЭПР-экспериментов в $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0$–0.2) [21]. Согласно [22], сценарий ядерной релаксации ^{69}Ga и ^{71}Ga в $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$ следующий.

В искаженной ромбоэдрической фазе $LaMnO_3$ при комнатной температуре имеет место ян-теллеровское статическое кооперативное вытягивание октаэдров MnO_6, связанное с орбитальным упорядочением, т. е. строго чередующимися орбиталями $d(3x^2 - r^2)$ и $d(3y^2 - r^2)$ ионов Mn^{3+}. Разбавление и повышение температуры вызывают нарушения ян-теллеровских кооперативных деформаций и медленные переориентации орбиталей. Как теоретически обосновано в [27], термически активированные переориентации ян-теллеровских конфигураций имеют место в кластерах ионов Mn^{3+} или вблизи дефектов. Эти переориентации являются источником флуктуаций, обеспечивающих сравнительно медленную релаксацию спинов ионов Mn^{3+}. Большие времена электронной релаксации, согласно (16), служат источником больших значений $\tau_{s\|}$ и $\tau_{s\perp}$, обеспечивающих, в свою очередь, ядерную релаксацию ^{69}Ga и ^{71}Ga по механизму, основанному на эффективности диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия [22].

В кристаллах с большой концентрацией магнитных ионов основным видом взаимодействий между ними является обменное взаимодействие; при $T < T_{C,N}$ образец находится в упорядоченном состоянии, ферромагнитном (ФМ) или антиферромагнитном (АФМ). Отметим, что теоретически [28] и экспериментально [29, 30] на фазовой диаграмме лантановых манганитов с малой концентрацией дырок доказано наличие области, соответствующей ферромагнитному изолятору. По данным работ [8, 10] при $T \ll T_C$ и $0 < x \le 0.15$ в керамических образцах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ методом ЯМР детектируется только фаза ферромагнитного изолятора со спонтанным полем порядка 3.5 Тл [12], в то время как в чистом $LaMnO_3$ при $T \ll T_N$ имеется спонтанное поле порядка 0.03 Тл, обусловленное искажением решетки [8]. Флуктуации компонент электронных спинов в упорядоченных кристаллах происходят вследствие их обменных взаимодействий между собой. Эта закономерность при большой концентрации магнитных ионов сохраняется даже в парамагнитной области магнетика, т. е. при $T \gg T_{C,N}$ (в этом случае $\omega_{s\|} = 0$, $\omega_{s\perp} \approx 0$). Тогда, как следует из результатов работы [18] (см. также [16]), электронные корреляционные функции имеют гауссовский вид:

$$\langle \delta S_i^z(t)\delta S_i^z\rangle \approx \frac{1}{2}\langle \delta S_i^+(t)\delta S_i^-(t)\rangle \approx$$
$$\approx \frac{1}{2}\langle \delta S_i^-(t)\delta S_i^+(t)\rangle \approx \frac{S(S+1)}{3}\exp\left(-\frac{\omega_E^2 t^2}{2}\right).$$

Необходимо, однако, отметить, что при выводе этого выражения считалось, что внешнее постоянное магнитное поле мало по сравнению со спонтанным полем магнетика, т. е. предполагалось, что обменная частота, определяемая равенством

$$\omega_E^2 = \frac{2S(S+1)}{3} Z\left(\frac{J}{\hbar}\right)^2 \tag{17}$$

(Z — число ближайших соседей электронного спина), больше электронной зеемановской частоты. В этом случае $\tau_{s\|} = \tau_{s\perp} = \sqrt{\pi/2}\,/\omega_E$, с учетом чего для парамагнитной области (PM) магнетика имеем

$$(T_{2M}^{-1})_{PM}^{HT} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{S(S+1)}{3\omega_E}\times$$
$$\times\sum_j\left[(D_{ij}^{00})^2 - 2D_{ij}^{0+1}D_{ij}^{0-1} + (2C_M - 1)\times\right.$$
$$\times(-D_{ij}^{+10}D_{ij}^{-10} + D_{ij}^{+1+1}D_{ij}^{-1-1} +$$
$$\left. + D_{ij}^{+1-1}D_{ij}^{-1+1})\right], \tag{18}$$

$$(T_1^{-1})_{PM}^{HT} = \sqrt{2\pi}\frac{S(S+1)}{3\omega_E}\sum_j\left[(-D_{ij}^{+10}D_{ij}^{-10} +\right.$$
$$\left. + D_{ij}^{+1+1}D_{ij}^{-1-1} + D_{ij}^{+1-1}D_{ij}^{-1+1})\right]. \tag{19}$$

Если записать выражения (18) и (19) для ядер с $I = 1/2$, в релаксации которых преобладают флуктуации изотропного локального поля, то получим, что скорости продольной и поперечной релаксации в парамагнитной области равны между собой:

$$(T_1^{-1})_{PM}^{HT} = (T_2^{-1})_{PM}^{HT} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_E}\,\frac{S(S+1)}{3\hbar^2}\sum_j A_{ij}^2. \tag{20}$$

Этот результат совпадает с выражением (5.35) в [16].

Теперь учтем, что при низких температурах в упорядоченном изоляторе (примером может служить образец va.16 с высоким значением температуры Кюри, исследованный в работе [6]) обменный механизм флуктуаций электронных спинов осуществляется через неупругие рассеяния спиновых волн ядерными магнитными моментами [16]. Отметим, что эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ в нулевом внешнем поле [30, 31] свидетельствуют о наличии спиновых волн (интерпретируемых также как когерентные волны магнитных поляронов) с квадратичным законом дисперсии (как бесщелевых, так и со щелью).

Созданное в некотором узле решетки магнитоупорядоченного кристалла отклонение электронного спина распространяется в кристалле как волна колебаний электронных магнитных моментов — спиновая волна или магнон. Для свободных (т. е. невзаимодействующих между собой и с решеткой) спиновых волн флуктуации компонент спина в узле j приближенно можно записать как [16]

$$\begin{aligned} \delta S_j^z &= \pm(\langle a_j^\dagger a_j\rangle - a_j^\dagger a_j),\\ \delta S_j^\pm &= \sqrt{2S}\,a_j, \quad \delta S_j^\mp = \sqrt{2S}\,a_j^\dagger, \end{aligned} \tag{21}$$

где $a_j^\dagger$ и a_j — операторы рождения и уничтожения спинового отклонения в j-м узле решетки. В этих формулах для ФМ надо брать верхний знак, а для АФМ — верхний для одной подрешетки и нижний для другой. Перейдем от $a_j^\dagger$ и a_j к их пространственным фурье-компонентам и учтем временную зависимость коллективных переменных,

$$a_k^\dagger(t) = a_k^\dagger \exp(i\omega_k t), \quad a_k(t) = a_k \exp(-i\omega_k t),$$

где ω_k — частота магнона с волновым вектором $\mathbf{k}$. Если теперь пренебречь влиянием постоянного магнитного поля, а также сделать естественное предположение, что частота ЯМР (обусловленная локальным полем) мала по сравнению с частотой однородного ферро- или антиферромагнитного резонанса $\omega_{FMR,AFMR} = \omega_{k=0}$, то легко убедиться, что в релаксацию ядер вносят вклад только рамановские процессы с участием магнонов [16, 32]. Элементарный акт этих процессов заключается в испускании ядром одного магнона и поглощении другого; за счет разности их энергий и происходит ядерная релаксация. Как видно из (21), эти процессы описываются корреляционной функцией z-компонент электронного спина, содержащей экспоненты вида $\exp[i(\omega_k - \omega_{k'})t]$ $(\omega_{s\parallel} = \omega_k - \omega_{k'})$. Однако, как известно, примеси (например, редкоземельные ионы), а также взаимодействие магнонов между собой и с решеткой могут привести к затуханию спиновых волн. Тогда становится возможной ядерная релаксация путем испускания или поглощения ядром одного магнона $(\omega_{s\perp} = \omega_k)$. При вычислении соответствующих скоростей релаксации учтем, что рассеяние спиновых волн в общем случае может обеспечивать флуктуации произвольного анизотропного поля от электронных спинов на ядре. Для ферромагнетика имеем

$$\langle \delta S_j^z(t) \delta S_j^z \rangle = \frac{1}{N_s^2} \times \sum_{k,k'} \exp\left[i(\omega_k - \omega_{k'})t - (\Gamma_k + \Gamma_{k'})t\right] \overline{n}_k(\overline{n}_{k'} + 1),$$

$$\langle \delta S_j^+(t) \delta S_j^- \rangle = \frac{2S}{N_s} \sum_k \exp(-i\omega_k t - \Gamma_k t)\overline{n}_k,$$

$$\langle \delta S_j^-(t) \delta S_j^+ \rangle = \frac{2S}{N_s} \sum_k \exp(i\omega_k t - \Gamma_k t)(\overline{n}_k + 1),$$

где N_s — полное число локализованных электронных спинов, Γ_k — затухание спиновых волн с волновым вектором $\mathbf{k}$, а средние при данной температуре числа спиновых волн даются функцией распределения Бозе–Эйнштейна

$$\overline{n}_k = \left[\exp(\hbar\omega_k / k_B T - 1)\right]^{-1}.$$

С учетом затухания спиновых волн при $T \ll T_C$ (низкотемпературное (LT) приближение) для скоростей поперечной и продольной ядерной релаксации в ФМ из (3), (4) получаем выражения

$$(T_{2M}^{-1})_{FM}^{LT} = \left[\sum_j (D_{ij}^{00})^2 + \sum_j (-D_{ij}^{+10} D_{ij}^{-10})(2C_M - 1)\right] \times \frac{1}{N_s^2} \sum_{k,k'} \overline{n}_k(\overline{n}_{k'} + 1) \times \frac{\Gamma_k + \Gamma_{k'}}{(\omega_k - \omega_{k'})^2 + (\Gamma_k + \Gamma_{k'})^2} + \frac{S}{N_s} \sum_k \left\{ (2\overline{n}_k + 1) \sum_j (-D_{ij}^{0+1} D_{ij}^{0-1}) + \frac{1}{2}\left[C_M(2\overline{n}_k + 1) + C_{M+1}\overline{n}_k + C_{M-1}(\overline{n}_k + 1)\right] \times \sum_j D_{ij}^{+1+1} D_{ij}^{-1-1} + \frac{1}{2}\left[C_M(2\overline{n}_k + 1) + C_{M+1}(\overline{n}_k + 1) + C_{M-1}\overline{n}_k\right] \times \sum_j D_{ij}^{+1-1} D_{ij}^{-1+1} \right\} \frac{\Gamma_k}{\omega_k^2 + \Gamma_k^2}, \quad (22)$$

$$(T_1^{-1})_{FM}^{LT} = \sum_j (-D_{ij}^{+10} D_{ij}^{-10}) \frac{2}{N_s^2} \times \sum_{k,k'} \overline{n}_k(\overline{n}_{k'} + 1) \frac{\Gamma_k + \Gamma_{k'}}{(\omega_k - \omega_{k'})^2 + (\Gamma_k + \Gamma_{k'})^2} + \frac{S}{N_s} \sum_j (D_{ij}^{+1+1} D_{ij}^{-1-1} + D_{ij}^{+1-1} D_{ij}^{-1+1}) \times \sum_k \frac{(2\overline{n}_k + 1)\Gamma_k}{\omega_k^2 + \Gamma_k^2}. \quad (23)$$

В случае, когда в образце затухание спиновых волн несущественно, в формулах (22), (23) следует устремить все Γ_k к нулю. Тогда

$$(T_{2M}^{-1})_{FM}^{LT} = \pi \sum_j \left[(D_{ij}^{00})^2 - D_{ij}^{+10} D_{ij}^{-10}(2C_M - 1)\right] \times \frac{1}{N_s^2} \sum_{k,k'} \overline{n}_k(\overline{n}_{k'} + 1)\delta(\omega_k - \omega_{k'}), \quad (24)$$

$$(T_1^{-1})_{FM}^{LT} = 2\pi \sum_j (-D_{ij}^{+10} D_{ij}^{-10}) \frac{1}{N_s^2} \times \sum_{k,k'} \overline{n}_k(\overline{n}_{k'} + 1)\delta(\omega_k - \omega_{k'}). \quad (25)$$

При преобладающем изотропном флуктуирующем локальном поле на ядре выражение (25), в соответствии с [16], обращается в нуль. Для скорости поперечной релаксации при $I = 1/2$ получается известное выражение (5.41) из [16]. Отметим, что физическая причина обращения в нуль скорости T_1^{-1} продольной релаксации в этом случае существенно отличается от причины сильного уменьшения T_1^{-1} в случае медленных флуктуаций (см. формулы (12)). Выражение (25) относится к случаю (отмеченному в работе [17]), когда возмущение (гамильтониан изотропного электрон-ядерного взаимодействия) не может обеспечить поглощение или испускание кванта ядерной частоты. Естественно, тогда одновременно обращаются в нуль как скорость продольной релаксации, так и несекулярный вклад в ширину линии ЯМР.

Однако для ядер немагнитных ионов существенный вклад в локальное поле могут давать дипольные поля окружающих магнитных ионов. Выражения (22), (23) с подстановкой (5) дают скорости релаксации в случае, когда рассеяние спиновых волн обеспечивает флуктуации дипольного поля на ядрах.

Для выяснения зависимости выражений (24), (25) от температуры в них следует подставить результат [16]

$$\frac{\pi}{N_s^2}\sum_{k,k'}\overline{n}_k(\overline{n}_{k'+1})\delta(\omega_k-\omega_{k'}) = \frac{1}{16\pi^3\omega_E}\times \\ \times\left(\frac{k_BT}{\hbar\omega_E}\right)^2 \ln\left\{\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{FMR}}{k_BT}\right)\right]^{-1}\right\}, \quad (26)$$

справедливый при квадратичном законе дисперсии спиновых волн: $\omega_k = \omega_{FMR} + \omega_E(ak)^2$, где a — постоянная решетки.

Для полноты картины приведем аналогичные результаты для кубического АФМ при $T \ll T_{C,N}$, полученные в [16] для случая изотропного локального поля на ядре:

$$(T_2^{-1})_{AFM}^{LT} \approx \frac{C}{6\pi\hbar^2\omega_E^{AFM}}\times \\ \times\sum_j A_{ij}^2\left(\frac{k_BT}{\hbar\omega_E^{AFM}}\right)^3\left[1-I_1\left(\frac{\hbar\omega_{AFMR}}{k_BT}\right)\right], \quad (27)$$

где C — константа порядка единицы, определяемая числом спинов в элементарной ячейке и геометрией последней;

$$I_1(x) = \frac{6}{\pi^2}\int_0^x \frac{y\,dy}{e^y-1}, \quad \omega_E^{AFM} = \frac{4S}{\sqrt{3}}\,\frac{J_{1,2}(0)}{\hbar},$$

$J_{1,2}(0)$ — компонента Фурье с $k = 0$ для обменного интеграла между подрешетками антиферромагнетика.

Выражение (27), приведенное в [16], справедливо в длинноволновом приближении для спиновых волн, когда их спектр в АФМ имеет вид

$$\omega_k^2 \approx \omega_{AFMR}^2 + (\omega_E^{AFM})^2(ak)^2.$$

Поскольку $\omega_E^{AFM} \ll \omega_E$, из (24), (25), (27) следует, что скорости продольной и поперечной ядерной релаксации в АФМ должны быть значительно больше, чем в ФМ, что и наблюдается в эксперименте [5]. Отметим, что более детальная и полная теория ядерной спиновой релаксации в АФМ приведена в работе [33].

При промежуточных (IT) температурах ($T \le T_{C,N}$) температурная зависимость скоростей релаксации в кубических кристаллах в нулевом внешнем поле имеет вид [16, 32]

$$\begin{aligned}(T_2^{-1})_{FM}^{IT} &= (T_1^{-1})_{FM}^{IT} = \\ &= C'(T_1^{-1})_{PM}^{HT}\left(\frac{T_C}{T-T_C}\right)^{3/2}, \\ (T_2^{-1})_{AFM}^{IT} &\approx (T_1^{-1})_{AFM}^{IT} = \\ &= C'(T_1^{-1})_{PM}^{HT}\left(\frac{T_N}{T-T_N}\right)^{1/2},\end{aligned} \quad (28)$$

где $C' \sim 0.1$.

Здесь необходимо отметить, что применимость формул (28) ограничена весьма узким температурным интервалом [16, 32]:

$$\left(\frac{\omega_I}{\omega_E}\right)^{1/2} \ll \frac{T-T_{C,N}}{T_{C,N}} \ll 1$$

для ФМ и

$$\frac{\omega_I}{\omega_E^{AFM}} \ll \frac{T-T_{C,N}}{T_{C,N}} \ll 1$$

для АФМ. Кроме того, приложение достаточно сильного постоянного поля подавляет (особенно сильно в ФМ) расходимость величины T_1^{-1} [32], предсказываемую выражениями (28), поэтому этот эффект в рассматриваемых экспериментальных работах по ядерной релаксации в лантановых манганитах [5–13] не наблюдался.

В заключение опишем роль многочастичных ядерно-ядерных взаимодействий, которые в магнитоупорядоченном кристалле носят косвенный характер и осуществляются через электронные спины благодаря сверхтонкому взаимодействию. Косвенное взаимодействие ядерных спинов магнитоупорядоченного кристалла между собой путем испускания магнона одним ядром и поглощения другим (сул-накамуровское (SN) взаимодействие) при достаточно больших концентрациях магнитных ядер может вносить вклад в ширину линий ядерной квадрупольной структуры (см. [16]). Величина этого вклада оценивается как квадратный корень из второго момента линий. Как показано в [34, с. 443], величина этого момента в случае разрешенной квадрупольной структуры меняется от линии к линии и для перехода $M \to M+1$ равна

$$(M_{2M})^{SN} = \frac{2}{N_I(2I+1)} \times \\ \times \sum_{i,j} U_{ij}^2 \left[C_M^2 + \frac{1}{2} C_{M+1}^2 + \frac{1}{2} C_{M-1}^2 \right]. \quad (29)$$

Здесь N_I — число магнитных ядер, U_{ij} — константа сул-накамуровского взаимодействия, не зависящая от температуры. При повышении температуры, когда спонтанная намагниченность отсутствует или мала, косвенное взаимодействие ядерных спинов через электронные в кристаллах с кубической симметрией становится, в отличие от сул-накамуровского взаимодействия, изотропным (скалярным), а его константа зависит от температуры как T^{-2} [32]. Как следствие скалярного вида, это взаимодействие не будет давать вклада во второй момент сигнала ЯМР, поступающего от одинаковых ядер. С другой стороны, для одинаковых ядер с симметрией ниже кубической и для разных ядер при любой симметрии это косвенное взаимодействие будет давать в ширину линии вклад, уменьшающийся с повышением температуры как T^{-2}. В непосредственной близости к точке перехода в упорядоченное состояние теория Мория [32] для этого вклада в ширину линии как для ФМ, так и для АФМ дает величину, расходящуюся как $(T/|T - T_{C,N}|)^{1/4}$.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами, предполагающими достаточно малые времена корреляции флуктуирующих локальных полей, создаваемых на ядрах электронными спинами, вычислены скорости T_{2M}^{-1} поперечной релаксации ядерной намагниченности на частотах отдельных переходов квадрупольной структуры ЯМР, а также единая скорость T_1^{-1} релаксации полной продольной компоненты намагниченности. Соответствующие формулы выведены для произвольного анизотропного электрон-ядерного механизма релаксации и произвольных значений электронного и ядерного спинов и справедливы при любой величине отношения $\hbar\omega_s/k_BT$. Конкретизированы случаи диполь-дипольного и изотропного сверхтонкого механизмов релаксации. Обсужден отмеченный в работе [7] факт, что при интерпретации результатов экспериментов по релаксации ядер ^{139}La в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, в предположении этой работы об эффективности диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия времена корреляции получаются необычно большими, а интенсивности флуктуирующих локальных полей — малыми. Показано, что эти же результаты, интерпретируемые в предположении эффективности изотропного сверхтонкого взаимодействия [5, 6], дают времена корреляции и амплитуды локальных полей в ожидаемом из данных ЭПР диапазоне. Следует отметить, что модель ядерной релаксации, основанная на эффективности электрон-ядерного диполь-дипольного взаимодействия, в случае магниторазбавленных манганитов может давать хорошие результаты [22].

В разбавленном парамагнетике корреляционные функции продольных (поперечных) компонент электронных спинов представляют собой простые экспоненты с временами корреляции, равными соответственно времени спин-решеточной или спин-спиновой электронной релаксации (случай материала $LaMnO_3$, сильно разбавленного немагнитными ионами Ga^{3+} [22]). В образцах с большой концентрацией магнитных ионов (например, в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$) как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения флуктуации электронных спинов обусловлены их обменным взаимодействием. В последнем случае формулы для T_{2M}^{-1} и T_1^{-1} представлены с учетом известной гауссовской временной зависимости электронных корреляционных функций с временами корреляции, обратными обменной частоте. В магнитоконцентрированных образцах ниже температуры упорядочения релаксация ядер может быть обусловлена обменными флуктуациями пространственно-коррелированных электронных спинов, что адекватно описывается на языке спиновых волн. Без учета затухания спиновых волн в ядерной релаксации эффективны лишь рамановские процессы поглощения–испускания магнонов, которые дают вклад лишь в поперечную релаксацию ядер. Поэтому при $T < T_C$ следует ожидать резкого замедления продольной ядерной релаксации, что в данном случае обусловлено не замедлением флуктуаций электронных спинов, а энергетическим запретом на одномагнонное взаимодействие с ядрами. Этот механизм может качественно объяснить соотношение $2W_1 \ll 2W_2$, наблюдавшееся в работе [6] при $T < T_C$.

Авторы очень признательны В. А. Ацаркину за ценные замечания по данной работе и за предоставленную возможность ознакомиться с содержанием работы [22] до ее опубликования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Александров, *Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых неметаллических парамагнетиках*, Наука, Москва (1975), гл. III.

2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).

3. E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).

4. E. Dagotto, J. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).

5. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., Phys. Rev. B **56**, 6036 (1997).

6. G. Allodi, R. De Renzi, and G. Guidi. Phys. Rev. B **57**, 1024 (1998).

7. K. E. Sakaie, C. P. Slichter, P. Lin et al., Phys. Rev. B **59**, 9382 (1999).

8. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. B **59**, 97 (1999).

9. G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi et al., Phys. Rev. B **59**, 6390 (1999).

10. G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 761 (2000).

11. G. Papavassiliou, M. Belesi, and D. Dimitropoulos, Phys. Rev. Lett. **87**, 177204 (2001).

12. G. Allodi, M. Gestelli Guidi, R. De Renzi et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 127206 (2001).

13. M. M. Savosta, V. I. Kamenev, V. A. Borodin et al., Phys. Rev. B **67**, 094403 (2003).

14. A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).

15. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).

16. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969), гл. V.

17. R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 888 (1954).

18. T. Moriya, Progr. Theor. Phys. **16**, 23, 641 (1956).

19. T. Rega, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 1871 (1991).

20. W. W. Simmons, W. J. O'Sullivan, and W. A. Robinson, Phys. Rev. **127**, 1168 (1962).

21. A. Narath, Phys. Rev. **162**, 320 (1967).

22. N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver et al., Phys. Rev. B **69**, 024406 (2004).

23. T. Plefka, Phys. Stat. Sol. (b) **55**, 129 (1973).

24. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1967), гл. V.

25. R. H. Heffner, L. P. Le, M. F. Hundley et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 715 (1996).

26. S. E. Lofland, P. Kim, P. Dahiroc et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 476 (1997).

27. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Meniuk, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).

28. S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **81**, 5612 (1998).

29. Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).

30. M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal et al., Phys. Rev. **56**, 497 (1997).

31. J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4046 (1996).

32. T. Moriya, Progr. Theor. Phys. **28**, 371 (1962).

33. S. Chakravarty, M. P. Gefland, P. Kopietz et al., Phys. Rev. B **43**, 2796 (1991).

34. M. A. H. McClausen and I. S. Mackenzie, Adv. Phys. **28**, 307 (1979).