скола в двух взаимно перпендикулярных кристаллографических направлениях.

Таким образом, наличие в объеме кристаллов локальных областей с периодическим расположением точечных дефектов преимущественно в одном направлении способствует образованию ступеней в соответствующих участках поверхности скола. В других участках поверхности скола, где существовала двумерная периодичность в расположении точечных дефектов, образование ступеней скола не происходит. Наблюдаются случаи, когда на картинах декорирования выявляются две системы ступеней, расположенных под углом 90° друг к другу, т. е. соответственно ориентированные по ⟨100⟩ и ⟨010⟩ ЩГК. Эти системы ступеней, как правило, разделены разными по размерам гладкими участками поверхности скола. Возникновение различно ориентированных систем ступеней скола можно объяснить тем, что в локальных областях объема кристаллов, где произошло хрупкое разрушение, имелись микроучастки с периодическим расположением точечных дефектов либо в одном, либо в другом перпендикулярном первому кристаллографическом направлении. Именно в таких разных по направлениям периодического расположения точечных дефектов микроучастках поверхности скола возникают ступени, перпендикулярные друг другу.

Ступени скола, как это следует из описанных экспериментов, представляют собой не только элементы геометрического микрорельефа поверхности кристаллов, но прежде всего являются электрически активными линейными элементами решетки точечных дефектов, поэтому именно структура и свойства решетки точечных дефектов определяют электрические свойства ступеней и их локальных участков, ответственные за многие гетерогенные процессы, в частности кристаллизацию.

В заключение отметим, что линейное расположение декорирующих частиц на поверхности скола может указывать не только на наличие в этих местах ступеней скола, как это принимается во многих работах, но и отражать линейное расположение точечных дефектов на гладких участках поверхности.

Литература

[1] Г. И. Дистлер, С. А. Дарюсина, Ю. М. Герасимов. ДАН СССР, *154*, 1328, 1964.
[2] Г. И. Дистлер, В. П. Константинова, Ю. М. Герасимов, Г. А. Толмачева. Письма ЖЭТФ, *6*, 868, 1967.
[3] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, C. J. Todd. Appl. Phys. Lett., *11*, 33, 1967.
[4] Г. И. Дистлер, В. Н. Лебедева, В. В. Москвин. ФТТ, *10*, 3489, 1968.
[5] R. Ueda, T. Inuzuka. J. Cryst. Growth., *3*, *4*, 191, 1968.
[6] В. М. Косевич, Л. С. Палатник, А. А. Сокол, П. П. Архипов. ДАН СССР, *180*, 586, 1968.
[7] G. A. Bassett, A. Keller. Phil. Mag., *2*, 817, 1964.
[8] Г. И. Дистлер, В. В. Москвин. Письма ЖЭТФ, *20*, 551, 1974.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
9 ноября 1977 г.

Физика твердого тела, том 20, в. 4, 1978
Solid State Physics, vol. 20, № 4, 1978

АНИЗОТРОПИЯ ВРЕМЕН СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Н. А. Сергеев, Ю. Н. Москвич

Недавно Шоблумом [1] было показано, что ориентационные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации в лабораторной T_1^{-1} и во вращающейся $T_{1\rho}^{-1}$ системах координат описываются выражениями, общий вид которых совпадает с общим видом ориентационной зависимости второго момента M_2 линии поглощения ядерного магнитного резонанса [2]. Рассмотрение, проведенное в [1], предполагало, что при наличии внутренней подвижности магнитных ядер в кристалле, спектральная плотность функции автокорреляции дипольных магнитных полей [3] имеет простой вид функции Лоренца. В более общем случае, когда спектральная плотность не описывается функцией или суммой функций Лоренца (например, при диффузии магнитных ядер в кристалле [3, 4]), вопрос о характере ориентационных зависимостей T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ в настоящее время не исследован.

Рассмотрим систему магнитных ядер со спином $I=1/2$ и предположим, что спин-решеточная релаксация обусловлена модуляцией диполь-дипольных взаимодействий внутренней подвижностью магнитных ядер в кристаллической решетке. Выражения для T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ имеют вид [1, 3, 5]

$$T_1^{-1}=\frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\left[J^{(1)}(\omega_0)+J^{(2)}(2\omega_0)\right], \tag{1}$$

$$T_{1\rho}^{-1}=\frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\left[\frac{1}{4}J^{(0)}(2\omega_1)+\frac{5}{2}J^{(1)}(\omega_0)+\frac{1}{4}J^{(2)}(2\omega_0)\right], \tag{2}$$

где $\omega_0=\gamma H_0$, $\omega_1=\gamma H_1$,

$$J^{(p)}(\omega)\equiv\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-i\omega\tau)\,\mathrm{Re}\left[\frac{1}{2N}\sum_{i\neq j}\left\langle F_{ij}^{(p)}(\tau)\,F_{ij}^{(p)*}(0)\right\rangle\right]d\tau, \tag{3}$$

и

$$F_{ij}^{(0)}\equiv R_{ij}^{-3}(1-3\cos^2\theta_{ij}),$$
$$F_{ij}^{(1)}\equiv R_{ij}^{-3}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\exp(-i\varphi_{ij}),$$
$$F_{ij}^{(2)}\equiv R_{ij}^{-3}\sin^2\theta_{ij}\exp(-i2\varphi_{ij}),$$

R_{ij}, θ_{ij}, φ_{ij} — полярные координаты ядра i относительно j. Обозначения в (1)—(3) являются общепринятыми [3]. Записывая выражения для $J^{(p)}(\omega)$ через компоненты тензора диполь-дипольного взаимодействия $D_{k_1k_2}^{ij}\equiv$ $\equiv R_{ij}^{-3}\left(\delta_{k_1k_2}-3r_{k_1}^{ij}r_{k_2}^{ij}\right)$ [6] и используя закон преобразования компонент тензора второго ранга при переходе от одной системы координат к другой, после несложных выкладок получим следующие выражения для $J^{(p)}(\omega)$ в системе координат, в которой направление внешнего магнитного поля H_0 задается направляющими косинусами h_x, h_y, h_z (или полярными углами θ и φ)

$$J^{(0)}(\omega)=\sum_{k_1,k_2,k_3,k_4}I_{k_1k_2k_3k_4}(\omega)\,h_{k_1}h_{k_2}h_{k_3}h_{k_4}, \tag{4а}$$

$$J^{(1)}(\omega)=\sum_{k_1,k_2,k_3,k_4}\frac{1}{9}I_{k_1k_2k_3k_4}(\omega)\left(\delta_{k_1k_3}h_{k_2}h_{k_4}-h_{k_1}h_{k_2}h_{k_3}h_{k_4}\right), \tag{4б}$$

$$J^{(2)}(\omega)=\sum_{k_1,k_2,k_3,k_4}\frac{1}{9}I_{k_1k_2k_3k_4}(\omega)\left(\delta_{k_1k_3}\delta_{k_2k_4}-2h_{k_1}h_{k_3}\delta_{k_2k_4}+\right.$$
$$\left.+h_{k_1}h_{k_2}h_{k_3}h_{k_4}-\sum_{k_5,k_6}e_{k_1k_3k_5}e_{k_2k_4k_6}h_{k_5}h_{k_6}\right), \tag{4в}$$

где $e_{k_1k_3k_5}$ — антисимметричный единичный тензор третьего ранга [7] и

$$I_{k_1k_2k_3k_4}(\omega)\equiv\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-i\omega\tau)\left[\frac{1}{2N}\sum_{i\neq j}\left\langle D_{k_1k_2}^{ij}(\tau)\,D_{k_3k_4}^{ij}(0)\right\rangle\right]d\tau \tag{5}$$

— компоненты тензора четвертого ранга (структурные параметры), которые определяются расположением и характером подвижности магнитных ядер в кристаллической решетке и не зависят от направления $\mathbf{H}_0$. Подстановка (4) в (1), (2) полностью определяет общий вид ориентационных зависимостей $T_1^{-1}(h_x, h_y, h_z)$ и $T_{1\rho}^{-1}(h_x, h_y, h_z)$, который, как легко видеть, совпадает с общим видом выражений для ориентационной зависимости $M_2(h_x, h_y, h_z)$ [2].

При рассмотрении, проведенном выше, мы не делали, в отличие от Шоблума [1], никаких предположений относительно механизма подвижности магнитных ядер в кристаллической решетке, и, следовательно, выражения (4) являются обобщением результатов работы [1] на случай произвольных функций автокорреляции.

Установленный факт совпадения общего вида выражений для ориентационных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации и $M_2(h_x, h_y, h_z)$ позволяет непосредственно использовать при исследовании анизотропии T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ результаты, полученные для M_2 [2]. В частности, количество структурных параметров, описывающих ориентационные зависимости T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$, явный вид которых зависит от конкретного вида движения ядер в кристалле, для групп Лауэ различно и меняется от 15 для триклинной сингонии до 2 для кубической [2].

Количество структурных параметров, описывающих ориентационные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации, определяет также полное количество линейно-независимых ориентаций вектора магнитного поля, измерив при которых T_1 и $T_{1\rho}$ мы полностью определяем всю ориентационную зависимость T_1^{-1} или $T_{1\rho}^{-1}$. Обычно перед экспериментатором всегда встает вопрос, при каких ориентациях кристалла в магнитном поле необходимо производить измерения времен спин-решеточной релаксации и сравнивать теорию с экспериментом. Как правило, ограничиваются измерением угловых зависимостей T_1 и $T_{1\rho}$ вокруг нескольких (до трех) осей. Наличие общих выражений для ориентационных зависимостей T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ и использование методов, разработанных в теории оптимального планирования эксперимента [8], позволяют дать обоснованный ответ на этот вопрос. В теории оптимального эксперимента [8] доказано, что для функций вида (4) существует такой набор ориентаций магнитного поля $(h_{x_e}, h_{y_e}, h_{z_e})$ — G — оптимальный план, измеряя при которых $T_1(h_{x_e}, h_{y_e}, h_{z_e})$ и добиваясь совпадения теоретических значений T_1 с экспериментальными, мы гарантируем, что найденная модель движения магнитных ядер в кристаллической решетке, удовлетворяет всей ориентационной зависимости $T_1^{-1}(h_x, h_y, h_z)$ с точностью не хуже точности ее совпадения с измеренными $T_1(h_{x_e}, h_{y_e}, h_{z_e})$. G — оптимальные (или близкие к ним) планы для ориентационной зависимости $M_2(h_x, h_y, h_z)$ для кристаллов различных сингоний получены в [2]. Поскольку выражения для ориентационных зависимостей T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ совпадают с ориентационной зависимостью M_2, то при планировании эксперимента по исследованию анизотропии спин-решеточной релаксации в твердых телах можно непосредственно использовать G — оптимальные планы, приведенные в [2]. Проведение эксперимента в точках оптимального плана позволяет избежать измерения дополнительных линейно зависимых значений T_1 и $T_{1\rho}$, которые фактически не несут дополнительной информации и, следовательно, значительно сокращают объем эксперимента.

Полученные выше выражения для ориентационных зависимостей $T_1^{-1}(h_x, h_y, h_z)$ и $T_{1\rho}^{-1}(h_x, h_y, h_z)$ справедливы для любых соотношений между характеристическим временем корреляции случайного процесса τ_c и резонансными частотами ω_0 и ω_1. Однако в случае очень быстрых движений, когда $\omega_0\tau_c$, $\omega_1\tau_c \ll 1$, и, следовательно $I_{k_1k_2k_3k_4}(\omega) \simeq \int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\frac{1}{2N}\sum_{i\neq j}\langle D^{ij}_{k_1k_2}(\tau) \times D^{ij}_{k_3k_4}(0)\rangle\right] d\tau \equiv I_{k_1k_2k_3k_4}$, выражения для ориентационных зависимостей T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ значительно упрощаются,

$$T_1^{-1}=\frac{1}{6}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_{k_1,k_2,k_3,k_4} I_{k_1k_2k_3k_4}\Big(\delta_{k_1k_3}\delta_{k_2k_4}-h_{k_1}h_{k_3}\delta_{k_2k_4}-$$
$$-\sum_{k_5,k_6} e_{k_1k_3k_5}e_{k_2k_4k_6}h_{k_5}h_{k_6}\Big),$$

$$T_{1\rho}^{-1}=\frac{1}{24}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_{k_1,k_2,k_3,k_4} I_{k_1k_2k_3k_4}\Big(\delta_{k_1k_3}\delta_{k_2k_4}+$$
$$+8h_{k_1}h_{k_3}\delta_{k_2k_4}-\sum_{k_5,k_6} e_{k_1k_3k_5}e_{k_2k_4k_6}h_{k_5}h_{k_6}\Big).$$

Таким образом, в случае быстрых движений ориентационные зависимости T_1^{-1} и $T_{1\rho}^{-1}$ описываются поверхностью второго порядка.

Литература

[1] R. Sjöblom. J. Magn. Res., *22*, 425, 1976.
[2] О. В. Фалалеев, Н. А. Сергеев, А. Г. Лундин. Кристаллография. *19*, 560, 1974.
[3] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
[4] D. Wolf, D. R. Figueroa, J. H. Strange. Phys. Rev. B, *15*, 2545, 1977.
[5] D. C. Look, I. J. Lowe. J. Chem. Phys., *44*, 2995, 1966.
[6] Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев, С. П. Габуда. ФТТ, *10*, 2516, 1969.
[7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, с. 109. «Наука», М., 1974.
[8] В. В. Федоров. Теория оптимального эксперимента. «Наука», М., 1971.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
10 ноября 1977 г.

Физика твердого тела, том 20, в. 4, 1978
Solid State Physics, vol. 20, № 4, 1978

К ТЕОРИИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Н. Ф. Фаткуллин

В [1, 2] отмечалось, что применение методики Ван—Флека для вычисления времени спин-решеточной релаксации T_1 в веществах типа молекулярных кристаллов (МК) приводит к значениям времени, примерно на два порядка превышающим наблюдаемые экспериментально. Эти расхождения в [1, 2] связывались с некорректностью применения модели Дебая для колебаний решетки и устранялись учетом микроскопической неоднородности МК. В [3] предполагалось, что учет микроскопической неоднородности кристалла позволит устранить расхождение более чем в 40 раз между расчетными и экспериментальными значениями времени T_1 комплекса $IrCl_6$.

В [2] изучалась одномерная модель МК, полученные результаты непосредственно обобщались на трехмерный случай. Оказалось, что время T_1 за счет прямых процессов увеличивается в k^{-2} раз, где k — коэффициент микроскопической неоднородности МК. Согласно оценке авторов, для иона Cr^{+3} в квасцах $k \simeq 1/17$.

Однако одномерная модель МК не обладает ориентационными степенями свободы. Поэтому в [2] не рассматривался вращательный механизм релаксации (описанный, например, в [4]), который в случае МК может