

О ВЛИЯНИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИКУ НЕМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

*А. Л. Бучаченко**

*Институт химической физики Российской академии наук им. Н. Н. Семенова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2005 г.

Магнитоэластический эффект в механике немагнитных кристаллов возникает как следствие спиновой эволюции в спиновом нанореакторе дислокация + стопор, который создается переносом электрона от дислокации к стопору. В спиновом нанореакторе выключается кулоновское притяжение между дислокацией и стопором и ускоряется отцепление дислокации. Магнитное поле стимулирует спиновую конверсию из синглета в триплетное состояние нанореактора, в котором запрещен обратный перенос электрона и поэтому увеличивается время жизни нанореактора с выключенным кулоновским потенциалом. В результате магнитное поле увеличивает скорость отцепления дислокаций и их подвижность — в этом состоит физический смысл магнитоэластичности.

PACS: 61.72.Yx, 62.20.Fe, 81.40.Rs

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования механических свойств немагнитных кристаллов обнаружили неожиданное явление — зависимость этих свойств от магнитного поля (см. обзоры [1–3]). На первый взгляд, это явление представляется невероятным, так как дополнительная энергия немагнитных кристаллов (типа NaCl, PbS, InSb, LiF) в магнитном поле пренебрежимо мала. Однако оно надежно и устойчиво обнаруживается в разнообразных экспериментах. Одна группа экспериментов выполнена в режиме, когда кристалл подвергается предварительной обработке магнитным полем, а затем уже в отсутствие поля проводятся механические испытания этого кристалла и обнаруживаются постэффекты предварительной магнитной обработки; назовем эти эффекты статическими, или эффектами «магнитной памяти». В другой группе экспериментов механические испытания и измерения свойств проводятся в магнитном поле; эффекты, обнаруженные в этом режиме, будем называть динамическими. И в открытии, и в экс-

периментальных исследованиях магнитно-полевых эффектов в механике немагнитных ионных и ионно-молекулярных кристаллов ведущее место принадлежит научным школам Института физики твердого тела РАН (Осипьян, Моргунов [3]), Института кристаллографии РАН (Альшиц с сотр. [1, 2, 4–7]) и Тамбовского университета (Головин [8, 9]).

Статические магнитно-полевые эффекты (влияние на растворимость и микротвердость кристаллов, подвижность дислокаций, текучесть кристаллов) принято связывать с неравновесным, метастабильным состоянием примесных парамагнитных центров и дефектов кристалла, на которое может влиять поле (неизвестно, правда, каким образом) и которое изменяется со временем «старения» кристалла [1, 2]. Доказанность и достоверность эффектов «магнитной памяти» не всегда очевидна и маскируется процессами старения, так что выделить на этом фоне чисто магнитные эффекты — задача неоднозначная.

Гораздо надежнее и однозначнее результаты исследований динамических, или магнитоэластических, магнитно-полевых эффектов; при всей своей загадочности они надежно доказаны. К ним относят-

*E-mail: abuchach@chph.ras.ru, spinchem@chph.ras.ru

ся снижение микротвердости и предела текучести кристаллов, ускорение переноса дислокаций и, в конечном счете, увеличение пластичности кристаллов в магнитном поле. На уровне элементарных процессов магнитно-полевые эффекты можно свести к явлению увеличения подвижности дислокаций в магнитном поле; это именно тот ключевой эффект, который нуждается в объяснении и понимании [1–3].

Цель настоящей статьи — предложить и обосновать физический механизм магнитно-полевых эффектов, исключаяющий их загадочность.

2. МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ

Многочисленные и разнообразные эксперименты привели к заключению, что ключевым узлом, источником магнитно-полевых эффектов является система дислокация + стопор. Поскольку о каком-либо существенном вкладе магнитного поля в энергетику этой системы говорить неуместно, следует признать, что в этой системе каким-то образом работает спин (угловой момент) электронов и что система дислокация + стопор является спин-селективным нанореактором, в котором появляются спиновые запреты, контролируемые магнитным полем. Эти представления взяты полностью из спиновой химии [10–13], где они надежно доказаны и где простейшей спин-селективной системой является пара парамагнитных частиц (например, два атома водорода). Их химическое взаимодействие (например, комбинация) разрешено по спину только из определенных спиновых состояний (например, из синглета для атомов водорода) и запрещено из других состояний (например, из триплета). Магнитное поле управляет спиновой конверсией (например, из триплета в синглет) и снимает частично спиновый запрет, влияя на выход продуктов в спин-селективном нанореакторе.

Однако система дислокация + стопор не является спиновым нанореактором, если стопор — диамагнитный ион (типа Ca^{2+}). Даже если стопор парамагнитен (например, Ni^{3+}), система дислокация + стопор не становится спин-селективной: в ней нет спиновых запретов, так как спины исходного состояния (встреча и контакт дислокации со стопором) и конечного состояния (открепленная, ушедшая дислокация и оставшийся стопор) одинаковы. Другими

словами, взаимодействие дислокации со стопором не требует изменения спина, оно разрешено по спину.

Существование магнитно-полевых эффектов заставляет принять условие, что при взаимодействии дислокации со стопором появляется спиновый нанореактор. А это, в свою очередь, возможно лишь при условии, что в системе дислокация + стопор между партнерами происходит перенос одного электрона. Тогда появляются два неспаренных электрона — по одному на дислокации и стопоре, рождается спиновый нанореактор со спиновыми состояниями: синглетом (суммарный спин двух электронов равен нулю) и триплетом (суммарный спин равен единице).

Однако даже этого условия недостаточно. Во-первых, обменное взаимодействие неспаренных электронов, находящихся поодиночке на стопоре и дислокации (а это и есть синглет-триплетное расщепление), мало и почти ничего не вносит в энергию спинового нанореактора, особенно если учесть, что система дислокация + стопор энергетически богата за счет сильных локальных механических напряжений и кулоновского взаимодействия. (Заметим, что если бы обменное взаимодействие было сильным, сравнимым с кулоновским или механическим, магнитно-полевые эффекты не должны были бы наблюдаться, так как сильный обмен фиксирует электронные спины и выключает спиновую конверсию). Во-вторых, открепление дислокации от стопора (т.е. распад спинового нанореактора) не зависит от спина и происходит и в синглете, и в триплете. Другими словами, спиновый нанореактор, на первый взгляд, не является спин-селективным и потому не чувствителен к магнитному полю. Чтобы появился магнитно-полевой эффект, нужны дополнительные условия, которые мы сформулируем на типичном универсальном примере дислокации в кристалле NaCl с примесью ионов Ca^{2+} как стопоров. Мы увидим, что эти условия подсказывают общий механизм появления магнитно-полевых эффектов в микромеханике немагнитных кристаллов.

3. СПИНОВАЯ КОНВЕРСИЯ УПРАВЛЯЕТ КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Определим теперь условия, при которых спиновый нанореактор, рожденный переносом электрона в системе дислокация + стопор, становится спин-селективным и, следовательно, магнитно-чувствительным. (Заметим, что прямые экспериментальные

доказательства спинового нанореактора получены путем его микроволнового тестирования [14]. Систему дислокация + стопор на атомном уровне можно представить парой $(Cl_d^- Ca^{2+})$, где Cl_d^- обозначает ионный элемент дислокации, взаимодействующий со стопором Ca^{2+} .

В отсутствие магнитного поля судьбу исходной пары $(Cl_d^- Ca^{2+})$ можно представить следующей простейшей схемой:

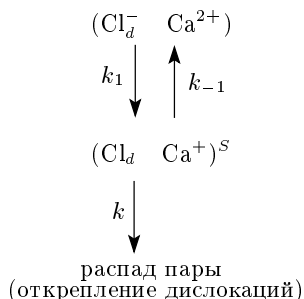


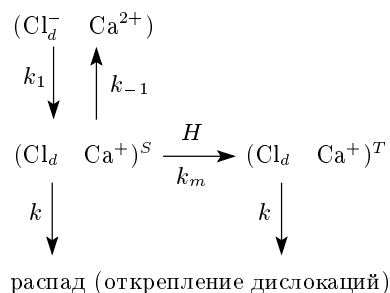
Схема предусматривает рождение новой, вторичной пары $(Cl_d Ca^+)^S$ за счет переноса электрона от Cl_d^- к Ca^{2+} . Это уже спиновый нанореактор с двумя неспаренными электронами; как всякий термо- или механически индуцированный процесс, перенос электрона происходит без изменения спина и новая, вторичная пара находится в синглетном состоянии S . Для описания скорости движения дислокаций будем использовать феноменологические константы скорости k_1 , k_{-1} и k , представляющие процессы генерации вторичной пары, обратного переноса электрона, регенерирующего исходную пару, и, наконец, распад вторичной пары, т. е. открепление дислокации от стопора. Простейший кинетический анализ дает выражение для скорости открепления дислокаций:

$$w_0 = \frac{k k_1}{k_{-1} + k} C, \tag{1}$$

где C — концентрация (или плотность) исходных пар дислокация + стопор.

Отметим важное обстоятельство, которое, как мы увидим позже, станет ключевым в понимании магнитно-полевых эффектов: в отличие от исходной пары, где дислокация удерживается у стопора сильным кулоновским полем, во вторичной паре кулоновское взаимодействие отсутствует (или почти отсутствует) и стопор уже не удерживает дислокацию; последняя после открепления продолжает движение.

В магнитном поле H судьба исходной пары $(Cl_d^- Ca^{2+})$ выглядит иначе:



Теперь магнитное поле H стимулирует спиновую конверсию вторичной пары из синглета в триплет. Но в триплетной паре обратный перенос электрона запрещен по спину; при этом в магнитном поле увеличивается время жизни вторичной пары, т. е. увеличивается время жизни состояния с выключенным кулоновским потенциалом. Это соответствует ускорению распада вторичной пары, т. е. откреплению дислокаций.

Введя феноменологическую константу скорости спиновой конверсии, k_m , и учитывая, что распад вторичной пары (открепление дислокации) не зависит от ее спина, нетрудно опять получить выражение для скорости открепления дислокаций в магнитном поле:

$$w_m = \frac{k k_1}{k_{-1} + k + k_m} \left[1 + \frac{k_m}{k} \right] C. \tag{2}$$

Учитывая, что эффекты магнитного поля не слишком велики, можно принять условие $k_m \ll k_{-1}, k$; оно подразумевает, что спиновая конверсия происходит медленнее, чем обратный перенос электрона или распад пары. Это хорошее приближение, так как из спиновой химии хорошо известно, что спиновая конверсия происходит медленно, с характеристическими временами 10^{-9} – 10^{-7} с — гораздо медленнее, чем электронные переносы между партнерами.

При этом условии отношение скоростей открепления дислокаций в поле и без него имеет вид

$$\frac{w_m}{w_0} \approx 1 + \frac{k_m}{k}, \tag{3}$$

где $k_m = f(H)$. Таким образом, в магнитном поле вероятность открепления дислокаций растет, их подвижность увеличивается, микропластичность кристалла увеличивается.

Фактически физика магнитно-полевого эффекта в пластичности немагнитных кристаллов состоит в том, что спиновая конверсия управляет кулоновским взаимодействием в системе дислокация + сто-

пор: она переводит спиновый синглет в триплет, продлевая жизнь вторичной пары, в которой выключено кулоновское взаимодействие, удерживающее дислокацию у стопора. Спиновый нанореактор становится спин-селективным в отношении кулоновского потенциала: спиновая конверсия управляет кулоновским взаимодействием — включает или выключает его.

Возникают вопросы о движущих силах первичного переноса электрона и спиновой конверсии. Тот факт, что магнитно-полевой эффект существует, заставляет принять, что перенос электрона, генерирующего спиновый нанореактор, действительно происходит. Причиной переноса могут быть искажения электронных оболочек, а также изменение потенциалов ионизации и сродства к электрону партнеров первичной пары за счет локальной механической деформации в окрестности системы дислокация + стопор, хотя возможно, что и без всяких искажений эта реакция энергетически выгодна (для свободных ионов тепловой эффект ее положителен и составляет около 8 эВ, см. [15]).

Сама спиновая конверсия (с константой k_m) индуцируется разностью зеемановских энергий $\Delta g \beta H$ партнеров пары ($Cl_d Ca^+$), где Δg есть разность g -факторов партнеров (ее знак не важен для спиновой конверсии). В первом приближении $k_m \propto H$, хотя эта пропорциональность необязательна и связь между k_m и H зависит от структурных деталей и динамики исходной пары; все особенности спиновой динамики [12] следует учитывать при количественном анализе магнитоэластических эффектов.

В принципе можно ожидать также магнитного изотопного эффекта в пластичности (например, при изотопном замещении немагнитных ядер ^{40}Ca или ^{24}Mg на магнитные ядра ^{41}Ca или ^{25}Mg). В этом случае спиновая конверсия будет индуцироваться не внешним полем H , а внутренним полем магнитного ядра (сверхтонким электрон-ядерным взаимодействием).

Магнитное поле, увеличивая время жизни спинового нанореактора без кулоновского взаимодействия, обязательно должно влиять и на температурные зависимости магнитно-полевого эффекта, т. е. на эффективные (кажущиеся) энергетические барьеры движения дислокаций. Сосуществование двух энергетически неравноценных каналов открепления дислокаций (из синглета с кулоновским взаимодействием и из триплета без него) должно снижать эффективный энергетический барьер; экспериментально этот эффект также подтверждается [16]. Более того, сам этот барьер должен зависеть от напряжен-

ности магнитного поля.

Наконец, отметим, что экспериментально обнаруживается также зависимость магнитно-полевого эффекта от вращения кристаллов в магнитном поле [1]; предложенный здесь механизм позволяет понять и этот загадочный эффект, если учесть дипольное взаимодействие неспаренных электронов во вторичной паре. Вращение кристалла модулирует дипольное взаимодействие (последнее, как известно, зависит от ориентации) и изменяет скорость спиновой конверсии по релаксационному механизму. В свою очередь, конверсия полного спина проявляется в скорости движения дислокаций. Фактически этот эффект также является спиновым, однако спиновая конверсия в нанореакторе дислокация + стопор (а именно она включает или выключает кулоновское взаимодействие) управляется не зеемановским, а диполь-дипольным магнитным взаимодействием между неспаренными электронами нанореактора. Это взаимодействие существует и в нулевом магнитном поле, когда зеемановского взаимодействия нет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы ведущих научных школ (грант НШ-1221.2003.3). Автор признателен В. И. Альшицу, А. Е. Смирнову и М. В. Колдаевой за дискуссии, стимулировавшие автора к размышлениям о магнитоэластическом эффекте.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
2. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Кристаллография **48**, 855 (2003).
3. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
4. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, Изв. РАН, сер. физ. **67**, 775 (2003).
5. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **65**, 470 (1997).
6. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, ЖЭТФ **111**, 951 (1999).
7. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Е. А. Петржик, ЖЭТФ **118**, 1 (2006).
8. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ЖЭТФ **115**, 605 (1999).

9. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
10. А. Л. Вучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Наука, Новосибирск (1978).
11. А. Л. Вучаченко, Chem. Rev. **95**, 2507 (1995).
12. А. Л. Вучаченко, J. Phys. Chem. A **105**, 9995 (2001).
13. А. Л. Вучаченко, Pure Appl. Chem. **72**, 2243 (2000).
14. Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, А. М. Орлов, А. А. Скворцов, Е. Н. Инкина, И. Танimoto, Письма в ЖЭТФ **79**, 158 (2004).
15. Дж. Эмсли, *Элементы*, Мир, Москва (1993).
16. В. И. Альшиц, А. А. Урусовская, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, ФТТ **42**, 270 (2000).