

ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА МАГНИТОПЛАСТИЧНОСТИ ДИАМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

*А. Л. Бучаченко**

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

Поступила в редакцию 5 сентября 2006 г.

Получены решения кинетических уравнений, описывающих скорость магнитостимулированного освобождения дислокаций, плененных стопорами. Вычислен магнитолевой эффект в подвижности дислокаций, а из сравнения его с экспериментом найдено отношение констант скоростей двух ключевых процессов, управляющих магнитопластичностью: синглет-триплетной конверсии в спиновом нанореакторе и освобождения дислокации из него. Получен кинетический критерий существования магнитопластичности как физического явления.

PACS: 61.72.Nh

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитопластичность диамагнитных кристаллов, т. е. зависимость их прочности, пластичности и других деформационных свойств от магнитного поля, не может быть объяснена в рамках энергетической догмы, так как энергии кристалла и его атомно-молекулярных составляющих, приобретаемые в магнитном поле, пренебрежимо малы. В работах авторов, открывших магнитопластичность [1–7], была сформулирована следующая идея: движение дислокаций, определяющее механику и пластичность, связано с рождением в кристалле парамагнитных электронно-спиновых состояний, спин которых управляет системой стопор + плененная им дислокация. Дальнейшее развитие эта идея получила в работах [8, 9], где была предложена атомно-молекулярная модель спинового нанореактора, рожденного в системе стопор+дислокация. В рамках этой модели было объяснено происхождение магнитопластичности в постоянном магнитном поле, а также в микроволновых полях, резонансных и нерезонансных, в ионных и ковалентных кристаллах [9].

Цели настоящей статьи: представить физическую кинетику процессов в спиновом нанореакторе; вывести и решить кинетические уравнения для

магнитостимулированного открепления (освобождения) дислокаций от стопоров; количественно оценить соотношения констант скоростей ключевых элементарных процессов, управляющих магнитопластичностью, и сопоставить их с экспериментальными результатами.

2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ СПИНОВОГО НАНОРЕАКТОРА

Спиновый нанореактор — главный элемент в физике магнитопластичности; без него не может существовать само явление. Во-первых, он образуется переносом электрона от дислокации к стопору. При этом рождается спиновая пара — один электронный спин на дислокации, другой на стопоре. Эта пара может существовать в двух спиновых состояниях — в синглете и в триплете. Обратный перенос электрона с возвратом к закрепленной на стопоре дислокации происходит только в синглетном состоянии, в триплете он запрещен по спину. Во-вторых, магнитное поле индуцирует синглет-триплетную спиновую конверсию, изменяя ее скорость и населенности синглета и триплета. Наконец, в третьих, в обоих спиновых состояниях — и в синглете, и в триплете — «выключено» (полностью или частично) кулоновское притяжение, которое удерживало дислокацию в плененном состоянии в исходной системе, поэтому перенос

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

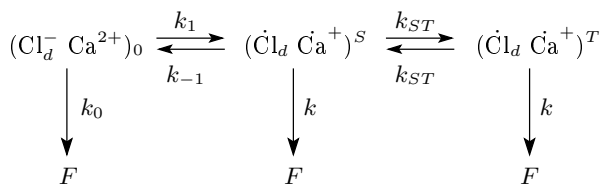


Рис. 1

электрона и рождение спиновой пары фактически освобождают дислокацию.

Таковы три ключевых условия магнитопластичности. Само явление может существовать лишь при совместном их выполнении.

Теперь представим атомно-молекулярную модель плененной дислокации и всех событий, предшествующих ее освобождению, на примере кристалла NaCl с примесью ионов-стопоров Ca^{2+} (рис. 1). Плененная дислокация представлена структурой $(\text{Cl}_d^- \text{Ca}^{2+})_0$, где Cl_d^- обозначает ион хлора как элемент дислокации, а Ca^{2+} является стопором. Далее перенос электрона с константой скорости k_1 рождает спиновый нанореактор — пару $(\dot{\text{Cl}}_d \dot{\text{Ca}}^+)^S$ в синглетном состоянии, из которого возможен обратный перенос электрона с регенерацией плененной дислокации (константа скорости k_{-1}). Заметим, что прямой перенос электрона выключает в спиновой паре кулоновское взаимодействие между дислокацией и стопором. Далее происходит спиновая конверсия пары из синглетного состояния в триплетное и обратно. Она индуцируется магнитным полем и происходит с константой скорости k_{ST} . (Отметим, что из трех спиновых триплетных подсостояний, T_0 , T_+ и T_- , различающихся спиновыми проекциями, в сильных магнитных полях, где наблюдается магнитопластичность, активно лишь состояние T_0 и константа скорости k_{ST} фактически определяет скорость S - T_0 -конверсии. Состояния T_+ и T_- отключены зеемановским взаимодействием, подробнее см. работу [9].) Схема, представленная на рис. 1, предусматривает также освобождение дислокаций с константой скорости k_0 (из исходного состояния) и с константой скорости k из спинового нанореактора с выключенным кулоновским взаимодействием. Очевидно, что $k \gg k_0$ — в этом соотношении заключен смысл магнитопластичности.

Схема на рис. 1 включает четыре типа частиц: закрепленные дислокации $(\text{Cl}_d^- \text{Ca}^{2+})_0$, два спиновых нанореактора, S и T , свободные дислокации F . Для каждого из них необходимо составить кинетиче-

ские уравнения, описывающие зависимость концентраций этих четырех частиц от времени:

$$-\frac{d(A)}{dt} = (k_0 + k_1)(A) - k_{-1}(S),$$

$$\frac{d(S)}{dt} = k_1(A) + k_{ST}(T) - (k_{-1} + k + k_{ST})(S) = 0,$$

$$\frac{d(T)}{dt} = k_{ST}(S) - (k + k_{ST})(T) = 0,$$

$$\frac{d(F)}{dt} = k_0(A) + k(S) + k(T).$$

Здесь (A) , (S) , (T) и (F) — соответственно концентрации исходных плененных дислокаций, синглетных, триплетных спиновых нанореакторов и освобожденных дислокаций; кинетические константы определены схемой на рис. 1. В совокупности выписанные уравнения составляют систему четырех связанных линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (константами скорости), решение которых — задача не слишком трудная, хотя и громоздкая. Значительным упрощением является то обстоятельство, что концентрации короткоживущих спиновых нанореакторов можно считать квазистационарными, т. е. полагать производные от их концентраций по времени равными нулю. Это обычное, хорошо проверенное, надежное и дающее точные результаты приближение и химической, и физической кинетики.

Примем, что имеется ансамбль закрепленных дислокаций с начальной концентрацией $(A)_0$; в эксперименте его создают обычно нанесением царапин на кристалл. Далее будем анализировать кинетику распада этого ансамбля, скорость генерации свободных дислокаций F и зависимость кинетики от кинетических констант, входящих в схему, представленную на рис. 1.

3. КИНЕТИКА ОСВОБОЖДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Приведем сразу окончательные решения системы дифференциальных уравнений. Распад ансамбля закрепленных дислокаций подчиняется экспоненциально-временному закону

$$(A) = (A)_0 e^{-\alpha t}, \tag{1}$$

а генерация свободных дислокаций описывается симметричным уравнением

$$(F) = (A)_0 (1 - e^{-\alpha t}). \tag{2}$$

Это естественно, так как каждый распад закрепленной дислокации рождает свободную дислокацию. Величина α в уравнениях (1) и (2) играет главную роль. Конечная цель состоит в том, чтобы получить выражения для α в магнитном поле (α_H) и в отсутствие его, т.е. в нулевом поле (α_0). Фактически нам надо разделить скорости генерации свободных дислокаций, зависящие от магнитного поля и независимые от него.

В магнитном поле величина α определяется комбинацией констант скоростей элементарных процессов в схеме на рис. 1:

$$\alpha_H = k_0 + \frac{k_1 k (2k_{ST} + k)}{\left[(k_{-1} + k + k_{ST}) - \frac{k_{ST}^2}{k_{ST} + k} \right] (k_{ST} + k)}. \quad (3)$$

В нулевом магнитном поле, когда нет спиновой конверсии из синглетного состояния в триплетное, значение $\alpha = \alpha_0$ получается из уравнения (3) при $k_{ST} = 0$:

$$\alpha_0 = k_0 + \frac{k_1 k}{k_{-1} + k}. \quad (4)$$

Тогда скорость генерации свободных дислокаций в магнитном поле определяется уравнением (5):

$$\left. \frac{d(F)}{dt} \right|_H = \alpha_H \exp(-\alpha_H t) (A)_0, \quad (5)$$

а в нулевом поле —

$$\left. \frac{d(F)}{dt} \right|_0 = \alpha_0 \exp(-\alpha_0 t) (A)_0. \quad (6)$$

Отношение скоростей генерации свободных дислокаций в поле и без него имеет вид

$$\Phi \equiv \left. \frac{d(F)}{dt} \right|_H / \left. \frac{d(F)}{dt} \right|_0 = \frac{\alpha_H}{\alpha_0} \exp[-(\alpha_H - \alpha_0)t]. \quad (7)$$

Уравнения (1)–(7) являются точными в рамках схемы на рис. 1, но их детальный анализ, как качественный, так и численный, показывает, что максимальный вклад магнитного поля в пробег дислокаций не должен превосходить двух. Физически это ясно: схема на рис. 1 предусматривает обратимую S – T -конверсию, и в пределе быстрой конверсии ($k_{ST} \gg k$) оба канала, синглетный и триплетный, дают одинаковый вклад в освобождение дислокаций, так что полный эффект просто удваивается. Далее, из анализа уравнений (1)–(7) следует также, что обратный перенос электрона происходит быстро ($k_{-1} \gg k, k_{ST}$). Физически это ясно и следует также

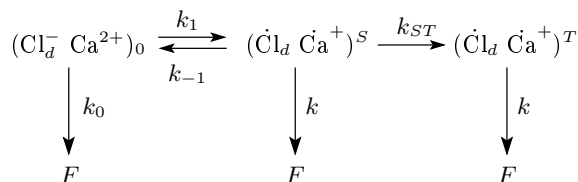


Рис. 2

из уравнений (3) и (4): при $k_{-1} \ll k, k_{ST}$ магнитопластический эффект отсутствует, так как $\alpha_H = \alpha_0$.

Экспериментально измеренные магнитоиндуцированные подвижности дислокаций могут значительно превосходить предсказанный двукратный предел. Это означает, что схема на рис. 1 нуждается в изменении: нужно принять, что спиновая конверсия из синглетного состояния в триплетное почти необратима, т.е. константа k_{ST} сравнима с k . Тогда схема на рис. 1 преобразуется в схему, представленную на рис. 2, где считается, что нанореактор S необратимо переходит в T .

4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА МАГНИТОПЛАСТИЧНОСТИ

Схема на рис. 2, как и схема на рис. 1, описывается системой четырех линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. В ее решении примем кинетическое условие $k_{-1} \gg k, k_{ST}$. Только при этом условии магнитопластичность имеет место. Кроме того, примем естественное условие $k_0 \ll k$, т.е. пренебрежем прямым выходом дислокаций из стартового состояния, в котором дислокация удерживается кулоновским потенциалом. В спиновом нанореакторе кулоновское притяжение отсутствует.

С учетом этих физически обоснованных допущений из кинетического анализа уточненной схемы на рис. 2 получаем скорость освобождения дислокаций в магнитном поле и без него:

$$\left. \frac{d(F)}{dt} \right|_H = \alpha_H \exp(-\alpha_H t) (A)_0, \quad (8)$$

$$\left. \frac{d(F)}{dt} \right|_0 = \alpha_0 \exp(-\alpha_0 t) (A)_0, \quad (9)$$

где

$$\alpha_H = \frac{k_1}{k_{-1}} (k + k_{ST}), \quad (10)$$

$$\alpha_0 = \frac{k_1}{k_{-1}} k. \quad (11)$$

Вклад магнитного поля в освобождение дислокаций (это и есть магнитополевой эффект) определим отношением (7). Подставляя в него значения α_H и α_0 из уравнений (10) и (11), получаем

$$\Phi = \left(1 + \frac{k_{ST}}{k}\right) \exp\left(-\frac{k_1 k_{ST}}{k_{-1}} t\right). \quad (12)$$

Экспериментально измеряемые величины — это пробеги L дислокаций в нулевом поле (L_0) и в магнитном поле (L_H). Они пропорциональны скоростям освобождения дислокаций:

$$L_0 \propto \left[\frac{d(F)}{dt}\right]_0, \quad L_H \propto \left[\frac{d(F)}{dt}\right]_H. \quad (13)$$

Учитывая, что магнитопластичность проявляется длительное время после генерации плененных дислокаций с концентрацией $(A)_0$, можно использовать предельную форму уравнения (12) при $t \rightarrow 0$. Тогда

$$\frac{L_H}{L_0} \approx 1 + \frac{k_{ST}}{k}, \quad (14)$$

или

$$\frac{L_H - L_0}{L_0} \approx \frac{k_{ST}}{k}. \quad (15)$$

Последнее уравнение связывает магнитопластический эффект с константами скорости k_{ST} и k двух ключевых процессов, управляющих магнитопластичностью.

Когда спиновая конверсия в нанореакторе управляется зеемановским взаимодействием, величина k_{ST} может быть оценена, если известны g -факторы партнеров в спиновом нанореакторе. Так, для NaCl с примесью Ca^{2+} спиновый нанореактор включает ион Ca^+ и атом хлора; последний, однако, в кристалле быстро и обратимо реагирует с ионом Cl^- , образуя Cl_2^- . Для Ca^+ g -фактор неизвестен, но его можно считать равным g -фактору Mg^+ (2.00); g -фактор

Cl_2^- равен 2.03 [10]. Тогда разность g -факторов $\Delta g = 3 \cdot 10^{-2}$ и в поле 5 кТл получаем

$$k_{ST} \approx |\Delta g \beta H| \approx 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$$

(β — магнетон Бора). Из соотношения (14) следует, что если пробег дислокаций в этом поле увеличивается на 20%, то $k \approx 1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$; если же пробег дислокаций в этом поле увеличивается в два раза, то $k \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Автор благодарен Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку (гранты №№ НШ-5236.2006.3, ГК02.445.11.7429).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **65**, 470 (1997).
2. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, ЖЭТФ **111**, 951 (1999).
3. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, Изв. РАН, сер. физ. **67**, 775 (2003).
4. В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, Изв. АН СССР, сер. физ. **51**, 626 (1987).
5. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ЖЭТФ **115**, 605 (1999).
6. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
7. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
8. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **129**, 909 (2006).
9. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **132**, 673 (2007).
10. П. Эткинс, М. Саймонс, *Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов*, Мир, Москва (1970).