

Магنونный механизм реакций дефектов в твердых телах

© В.И. Белявский, Ю.В. Иванков*, М.Н. Левин*

Воронежский государственный педагогический университет,
394043 Воронеж, Россия

* Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

E-mail: vib@box.vsi.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 30 августа 2005 г.)

Предложена феноменологическая теория, позволяющая описать влияние магнитного поля на реакции дефектов в твердых телах. Феноменология основана на концепции решеточного магнетизма, допускающей возникновение индуцированной дефектом магнитоактивной (магنونной) ветви в спектре элементарных возбуждений кристалла, не обладающего магнитной структурой в отсутствие дефектов. В рамках магنونного механизма реакции вычислена вероятность распада дефектного комплекса в магнитном поле.

Работа выполнена при поддержке АПИК „ЭФКО“.

PACS: 61.66.Fn, 61.72.Bb, 61.72.Ji

1. Имеются многочисленные свидетельства влияния магнитного поля на свойства широкого класса немагнитных кристаллов [1–4], в которых структурные изменения с характерной энергией активации ~ 1 eV инициируются магнитным полем с зеемановской энергией $\sim 10^{-5}$ eV, значительно меньшей тепловой энергии.

Структурные изменения, возникающие в результате магнитной обработки, могут рассматриваться как распад характерных для данного твердого тела дефектных комплексов (DC), продукты распада (RP) которых формируют новую дефектную структуру. В частности, магнитопластический эффект [5], состоящий в изменении пластичности кристалла в результате повышения подвижности дислокаций, объясняется [6–9] в рамках развитой в спиновой химии теории спин-зависимых реакций радикальных пар распадом DC, образуемых дислокациями и парамагнитными точечными дефектами, которые являются стопорами для дислокаций, или распадом самих стопоров, если они представляют собой комплексы точечных дефектов [3,4].

В спиновой химии предполагается, что вероятность реакции радикальной пары зависит от ее полного спина и может измениться, если время жизни пары больше времени перезаселения спиновых уровней в магнитном поле, но меньше времени релаксации неравновесной заселенности уровней [10,11]. В жидкой среде время жизни радикальной пары достаточно велико из-за ограниченной подвижности радикалов. В зоне реакции взаимная ориентация радикалов и расстояние между ними могут быть такими, при которых возможно перезаселение электронных уровней в умеренных магнитных полях, а слабое взаимодействие радикалов со средой позволяет сохранить неравновесную заселенность спиновых уровней до завершения химической реакции. Таким образом, магнитное поле способно снять спиновый запрет на химические реакции, действуя на спины неспаренных электронов радикальной пары и изменяя вероятность реакции [10,11].

Кинетика дефектов в твердых телах существенно отличается от молекулярной кинетики радикалов в жидкостях. Малые времена диффузионных скачков атомов в кристаллах и сильная связь с решеткой препятствуют выполнению двойного неравенства, подобного тому, которое обеспечивает магнитную чувствительность реакций радикальных пар в жидкостях. Это, как и неопределенность самого понятия радикальной пары в кристаллах [12], ставит под сомнение корректность использования спиновой химии для объяснения влияния магнитного поля на кинетику реакций дефектов в твердых телах.

Тот факт, что макроскопические проявления реакций между дефектами, стимулируемых магнитным полем, уверенно наблюдаются в весьма разнообразных по структуре и химическому составу немагнитных кристаллах, позволяет сделать предположение о существовании универсального механизма таких реакций, связанного с особенностями электронного спектра и квантовых состояний твердых тел, который допускает единое феноменологическое описание. Недавно была предложена [13] такая феноменология, в рамках которой в настоящей работе оценено влияние магнитного поля на скорость реакции дефектов в кристаллах.

2. В молекулярных реакциях переходы между орбитальными состояниями под действием внешнего магнитного поля могут не приниматься во внимание, поскольку зеемановская энергия ничтожно мала по сравнению с расстоянием между основным и первым возбужденным орбитальными термами. Поэтому суммарный спин \mathbf{S} частиц, принимающих участие в молекулярной реакции, может, как это принято в спиновой химии, рассматриваться как сохраняющаяся величина, несмотря на то что истинной сохраняющейся величиной является полный угловой момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, т.е. сумма полного спина и полного орбитального углового момента \mathbf{L} .

Влияние магнитного поля на реакции дефектов в твердых телах можно понять, допустив возможность возникновения в протяженной области кристаллической

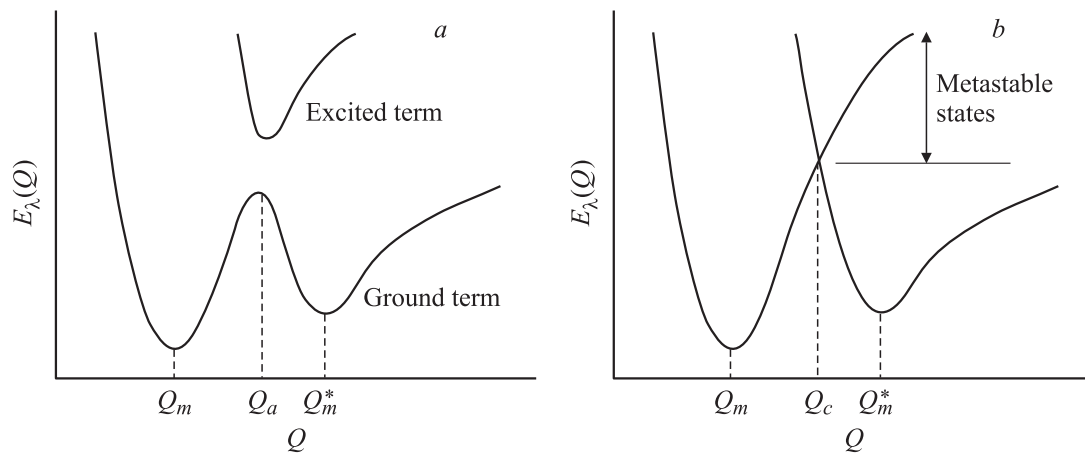


Рис. 1. Конфигурационная диаграмма. *a* — антикроссинг термов в случае диффузионного поведения переходов $Dc \leftrightarrow RP$, *b* — кроссинг электронных термов со спиновым запретом на переходы между конфигурациями DC и RP.

решетки вокруг дефекта связанных с орбитальными степенями свободы магнитоактивных ветвей в спектре элементарных возбуждений. Зонный характер электронного спектра твердого тела допускает переходы с одновременным изменением орбитального углового момента и спина за счет относительно слабого спин-орбитального взаимодействия. Если в протяженной окрестности дефекта возбуждение орбитальных степеней свободы сопровождается возникновением спонтанных орбитальных токов, то это означает появление в спектре элементарных возбуждений магнитоактивных ветвей, которым соответствуют квазичастицы (орбитальные магныны) с орбитальным угловым моментом $L = 1$, играющие роль третьего тела, обеспечивающего сохранение полного углового момента. Таким образом, орбитальная физика существенно дополняет спиновую химию при описании магнитоиндуцированных дефектных реакций в твердых телах.

Обсуждаемый здесь эффект состоит в том, что внешнее магнитное поле приводит к наблюдаемому изменению дефектной структуры и подвижности дефектов в немагнитных кристаллах. В отсутствие дефектов в спектре элементарных возбуждений таких идеальных кристаллов отсутствуют и магнитоактивные ветви, подобные спиновым волнам в магнитоупорядоченных кристаллах. Поэтому естественно предположить, что сами дефекты являются причиной появления таких ветвей. Деформация кристаллической решетки дефектов может приводить к возникновению спонтанных орбитальных токов в протяженной области искаженной кристаллической структуры вокруг дефекта, в которой магнитное поле способно возбуждать размерно-квантованные (ввиду ограниченности этой области) орбитальные магныны.

Испусканию или поглощению орбитального магнона соответствует изменение орбитального углового момента $\Delta L = \pm 1$, что в силу сохранения полного углового момента сопровождается изменением полного спина электронной системы $\Delta S = \mp 1$. В таком случае зеемановское взаимодействие спиновой подсистемы с

магнитным полем может привести к одновременному изменению полного спина и орбитального состояния системы.

3. При качественном рассмотрении распада DC можно ограничиться одной конфигурационной координатой (координатой реакции Q), которой соответствует последовательность атомных смещений, приводящих к переходу от атомной конфигурации DC к конфигурации RP. Каждому значению Q можно поставить в соответствие набор адиабатических энергетических уровней электронной подсистемы, каждый из которых в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием характеризуется значениями полного спина S и полного орбитального углового момента L .

Рассмотрим распад такого DC, с которым связаны элементарные возбуждения магнонного типа, тогда как возникающие в результате RP не приводят к появлению магнитоактивных ветвей в электронном спектре. На рис. 1 схематически показаны электронные термы основного состояния DC и RP как функции координаты реакции. Два возможных варианта конфигурационной диаграммы (*a* и *b*) соответствуют отсутствию и наличию спинового запрета на переходы $DC \leftrightarrow RP$.

Антикроссинг термов (рис. 1, *a*), обусловленный снятием вырождения в точке пересечения, реализуется при одинаковых значениях полного спина подсистемы, соответствующей DC и RP, и приводит к образованию основного и возбужденного термов, нижний из которых имеет два локальных минимума, относящихся к DC (с более низкой энергией) и RP. Распад DC требует активационного преодоления энергетического барьера между этими минимумами и не может быть инициирован слабым магнитным воздействием ввиду достаточно большого расстояния между основным и первым возбужденным уровнями.

Условием кроссинга термов (рис. 1, *b*) является отличие полного спина DC от полного спина RP, следствием чего является запрет (в пренебрежении слабым

спин-орбитальным взаимодействием) на переходы между конфигурациями DC и RP. Термическая активация DC в этом случае может приводить к заполнению его колебательных уровней выше точки кроссинга, переводя DC в метастабильное состояние, переход из которого на колебательные уровни основного терма RP запрещен по спину.

Наличие магнитоактивной ветви допускает возбуждение DC с переходом в промежуточное состояние DC*, с колебательного уровня которого разрешен переход на колебательные уровни RP. Орбитальный магنون играет роль третьего тела, обеспечивающего сохранение полного углового момента конфигурации DC [13].

Переходы с колебательных уровней основного терма DC на уровни магنونных возбуждений запрещены по моменту импульса, поэтому заселение этих уровней происходит только в магнитном поле с зеемановской энергией, превышающей расстояние между размерно-квантованными уровнями в спектре орбитальных магнонов. Переход DC в возбужденное состояние DC* разрешает последующий переход DC* → RP, сопровождающийся испусканием магнона и завершающий дефектную реакцию.

4. Электронная конфигурация DC является открытой подсистемой с большим числом степеней свободы и должна описываться матрицей плотности. Однако для простоты можно ограничиться описанием в терминах многоэлектронной волновой функции, выбор которой может быть осуществлен разными способами, например в виде соответствующим образом симметризованного произведения волновых функций пар электронов с параллельными спинами. Этот способ удобен при исследовании процессов испускания или поглощения орби-

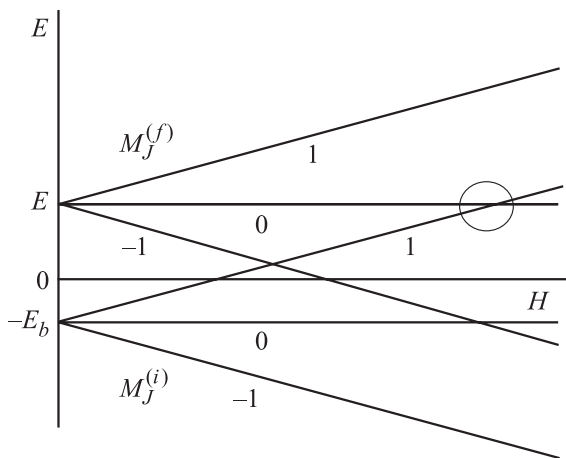


Рис. 2. Зеемановское расщепление энергетических уровней DC в состоянии с угловым моментом $J = 1$ во внешнем магнитном поле H . Нижние уровни соответствуют начальному (связанному) состоянию магнона с энергией $-E_b$, верхние — конечному состоянию сплошного спектра. Цифры около уровней — значения проекции углового момента $M_J^{(i,f)}$ на направление магнитного поля. Отмечено пересечение термов (кроссинг уровней), приводящее к переходам между начальным и конечным состояниями.

тальных магнонов, которые могут рассматриваться как суперпозиции двухэлектронных волновых функций со спином, равным единице. Орбитальный магنون соответствует возбуждению токовых степеней свободы (распространение орбитального магнона не связано с переносом заряда), и его можно представлять как структурный элемент пространственно ограниченной электронной подсистемы DC, степень возбуждения которой определяется числами заполнения магنونных уровней. Будем считать для простоты, что в отсутствие магнитного поля магноны располагаются на единственном уровне размерного квантования с энергией $-E_b$, принадлежащем дискретному спектру, сформированному некоторой потенциальной ямой (здесь E_b — энергия связи магнона). Сплошному спектру магنونных возбуждений, которые в виде затухающих волн плотности тока могут распространяться в кристалле, соответствуют энергии $E > 0$.

Во внешнем магнитном поле с напряженностью H из-за зеемановского расщепления уровней магنون может перейти в состояния сплошного спектра. Дискретный магنونный уровень в магнитном поле расщепляется на подуровни, соответствующие разным значениям проекции полного момента импульса на направление поля. Аналогичным образом расщепляются и уровни сплошного спектра, поэтому при заданной энергии $E > 0$ переходам магнона из состояния дискретного спектра с энергией $-E_b$ отвечают точки пересечения соответствующих зеемановских подуровней, как показано на рис. 2. Спин магнона $S = 1$, поэтому орбитальной волновой функции магнона, обладающей правильной симметрией относительно перестановок электронов, отвечает орбитальный момент $L = 1$. Магنون может находиться в одном из трех состояний с полным моментом J , равным 0, 1 или 2. Далее рассматриваются переходы, в которых можно пренебречь распадом магнона в дискретном спектре и его затуханием в непрерывном спектре.

5. Магнитное поле переводит часть заселенных зеемановских подуровней, возникающих из дискретного уровня, в непрерывный спектр, где они могут пересекаться с некоторыми из незаселенных зеемановских уровней, возникших во внешнем поле из состояния с энергией $E > 0$ в отсутствие поля. При кроссинге зеемановских уровней, которые в этом случае принадлежат сплошному спектру, магнитное поле вызывает переходы, приводящие к их перезаселению. Для вычисления вероятности перехода из начального состояния $|i\rangle$, сформированного состояниями, относящимися к дискретному уровню, в другое (конечное) состояние $|f\rangle$, возникающее в непрерывном спектре при приложении магнитного поля, можно воспользоваться теорией возмущений для переходов в сплошном спектре [14].

Оператор возмущения запишем как

$$\hat{V} = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \mathbf{H}, \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ — операторы орбитального момента и спина магнона соответственно. Энергии начального и конечного состояний в магнитном поле представляют

собой совокупности зеемановских уровней и могут быть записаны в виде

$$E_i = -E_b + \mu_B g_i M_J^{(i)} H, \quad E_f = E + \mu_B g_f M_J^{(f)} H, \quad (2)$$

где $g_i(g_f)$ — эффективный гиромагнитный множитель, а $M_J^{(i)}(M_J^{(f)})$ — проекция полного момента импульса $J_i(J_f)$ на направление магнитного поля для начального (конечного) состояния.

В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием волновые функции начального $|M_i \sigma_i\rangle$ и конечного $|M_f \sigma_f\rangle$ состояний факторизуются, т. е. могут быть представлены в виде произведения орбитальной и спиновой функций с определенными проекциями спина σ_i, σ_f и орбитального углового момента M_i, M_f в начальном и конечном состояниях соответственно. Кроме того, конечное состояние характеризуется значением энергии E , принадлежащей сплошному спектру. Начальное и конечное состояния с определенными значениями сохраняющихся при переходе полного углового момента J и его проекций $M_J^{(i)}$ и $M_J^{(f)}$ можно представить в виде линейных комбинаций функций с определенными проекциями орбитального момента и спина

$$\begin{aligned} |JM_J^{(i)}\rangle &= \sum_{M_i \sigma_i} |M_i \sigma_i\rangle \langle M_i \sigma_i | JM_J^{(i)}\rangle, \\ |JM_J^{(f)}\rangle &= \sum_{M_f \sigma_f} |M_f \sigma_f\rangle \langle M_f \sigma_f | JM_J^{(f)}\rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\langle M \sigma | JM_J\rangle$ — коэффициенты векторного сложения [14], а функции $|M \sigma\rangle$ кроме угловых и спиновых переменных зависят также от радиальной переменной.

Вероятность перехода в единицу времени с любого из зеемановских уровней начального состояния в любое конечное состояние можно записать как [14]

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} n_J |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 N(E'), \quad (4)$$

где

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle \equiv \langle JM_J^{(f)} | \hat{V} | JM_J^{(i)} \rangle, \quad (5)$$

сумма по i, f означает суммирование по полному угловому моменту и его проекциям в начальном и конечном состояниях; n_J — среднее число заполнения начального состояния с полным угловым моментом J ; $N(E)$ — плотность магنونных состояний в сплошном спектре, аргумент плотности состояний определяется из условия равенства энергий начального и конечного состояний в магнитном поле H

$$E' = \mu_B (g_i M_J^{(i)} - g_f M_J^{(f)}) H - E_b. \quad (6)$$

6. Примем для простоты, что начальные состояния с различными $J = 0, 1, 2$ заселены равновероятно, т. е. положим $n_J = 1/3$. Учтем также, что при $J = 0$ магнитное поле не расщепляет уровни, так что в сумме по J в (4) необходимо принимать во внимание только слагаемые с $J = 1, 2$. Из условия $E' \geq 0$ следует, что

$M_J^{(i)} > M_J^{(f)}$, поэтому правилами отбора допускаются переходы с уменьшением на единицу либо проекции орбитального углового момента при сохранении проекции спина ($M_f = M_i - 1, \sigma_f = \sigma_i$), либо проекции спина при сохранении проекции орбитального углового момента ($M_f = M_i, \sigma_f = 1$). Правилами отбора допускаются также переходы без изменения проекции орбитального момента и спина ($M_f = M_i, \sigma_f = \sigma_i$), однако ввиду условия $E' \geq 0$ они могут иметь место при $g_i > g_f$ и в существенно более сильных полях. Далее исключим из рассмотрения такие переходы, ограничившись простейшим случаем $g_i = g_f \equiv g$, когда $E' = \mu_B g H - E_b$ не зависит от квантовых чисел, относящихся к начальному и конечному состояниям. Пороговое значение H_0 напряженности магнитного поля, начиная с которого переходы в сплошном спектре оказываются возможными, имеет вид

$$H_0 = E_b / \mu_B g. \quad (7)$$

Матричный элемент (5) может быть записан как

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = \mu_B H_+ C_J A, \quad (8)$$

где $H_+ = H_x + iH_y$; безразмерные множители C_J при $J = 1, 2$ определяются правилами отбора по угловому моменту и коэффициентами векторного сложения в линейных комбинациях (3), $C_1 = \sqrt{10/9}$, $C_2 = \sqrt{55/54}$, а фактор A есть интеграл перекрытия радиальных волновых функций $R_b(r)$ и $R_k(r)$, принадлежащих дискретному магنونному уровню и сплошному спектру соответственно. Выберем эти функции для орбитального углового момента $L = 1$ в простейшем виде

$$R_b(r) = \frac{2\kappa^{5/2}}{\sqrt{3}} r e^{-\kappa r}, \quad R_k(r) = \frac{4\pi i}{\sqrt{V}} j_1(kr), \quad (9)$$

где V — нормировочный объем, κ^{-1} — масштаб локализации магнона с энергией связи E_b , оцениваемый как $\kappa^2 = 2m^* E_b / \hbar^2$, $j_1(kr)$ — сферическая функция Бесселя, $k^2 = 2m^* E' / \hbar^2$; m^* имеет смысл эффективной массы магнона. Параметр m^* может быть вычислен и оценен только в рамках микроскопической теории, учитывающей взаимодействия в электронной подсистеме кристалла, в которой масса свободного электрона m является единственной величиной соответствующей размерности. Поэтому для грубых оценок можно положить $m^* \sim m$. Таким образом, интеграл перекрытия имеет вид

$$A = \frac{64\pi i}{\sqrt{3V}} \frac{\kappa^{7/2} k}{(\kappa^2 + k^2)^3}. \quad (10)$$

Учитывая, что $E' + E_b = \mu_B g H$, а также оценивая плотность состояний как

$$N(E') = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E'}, \quad (11)$$

после усреднения по ориентациям магнитного поля имеем окончательно

$$w = \frac{2^{11} \cdot 5 \cdot 23\pi E_b}{3^6 g^2 \hbar} \frac{(h-1)^{3/2}}{h^4}, \quad (12)$$

где $h = H/H_0$ — приведенная напряженность магнитного поля.

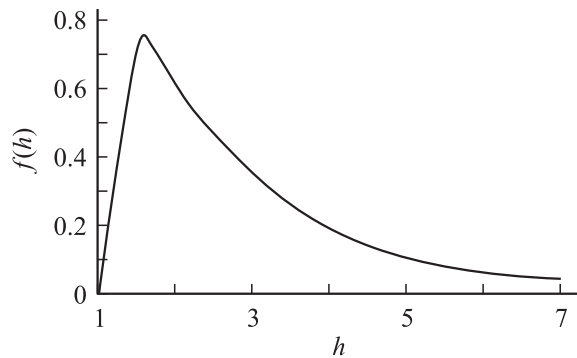


Рис. 3. Нормированная вероятность распада DC в зависимости от приведенной напряженности магнитного поля $h = H/H_0$.

7. Зависимость вероятности распада DC от напряженности магнитного поля $w(H)$, рассчитанная по формуле (12), приведена на рис. 3. Полученная зависимость (безразмерная функция $f(n) = (h - 1)^{3/2}/h^4$) представляет собой кривую, характеризующуюся пороговым полем $h = 1$ и максимумом при $h_m = 8/5$. Немонотонный характер зависимости (12) от величины магнитного поля определяется плотностью магنونных состояний сплошного спектра (11) и матричными элементами возмущения (10), приводящими к росту $w(H)$ в интервале от $h = 1$ до $8/5$ и монотонному убыванию при $h > 8/5$. Характерный линейный размер области, в которой возникают размерно-квантованные магنونные возбуждения, может быть оценен [13] исходя из того, что дальнедействующее поле упругой деформации, создаваемой дефектом и приводящей к спонтанным токам или их флуктуациям, обрезается сверху средним расстоянием между дефектами. Оценка значения вероятности распада (12) при $h = 8/5$ приводит к значениям $w_m \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$, что по порядку величины совпадает со скоростью тепловых процессов, связанных с поглощением и возбуждением фононов. Однако, как уже отмечалось, фононный механизм возбуждения в рассматриваемых здесь магностимулированных реакциях дефектов запрещен правилами отбора по угловому моменту. Степенная зависимость восходящего участка кривой $w(H) \sim (H - H_0)^{3/2}$ оказывается более слабой по сравнению с зависимостью $w(H) \sim (H - H_0)^2$, предсказанной для магнопластического эффекта в [6,7].

Прямое количественное сопоставление полученной зависимости скорости распада DC с экспериментальными данными затруднено тем, что эффекты, наблюдаемые в результате воздействия магнитных полей, определяются не только распадом DC, но и последующими стадиями долговременных многоэтапных изменений структуры и свойств кристаллов [13]. Однако отличительные особенности полевой зависимости вероятности распада DC, рассчитанной в рамках магنونного механизма, а именно наличие порогового эффекта и немонотонный характер с хорошо выраженным максимумом, проявлялись в ряде экспериментов по магнитному воздействию на различные кристаллы. Наличие полевого порога наблюдалось

в магнопластическом эффекте и ранее связывалось со сверхтонким взаимодействием между электронными спинами и ядерным спином, играющим роль третьего тела, обеспечивающего сохранение полного спина [8]. Магنونный механизм не нуждается в учете ядерных спинов для объяснения наличия порога в полевых зависимостях реакций дефектов.

Немонотонные полевые зависимости наблюдались в свежезакаленных кристаллах NaCl [15], LiF [16] и кристаллах триглицинсульфата [17]. Магنونный механизм позволяет понять немонотонный характер полевых зависимостей ряда эффектов, наблюдаемых в слабых постоянных полях, в частности селективный характер воздействия постоянного магнитного поля на дефектные кристаллы [17]. Из сопоставления полевых зависимостей скоростей распада DC в постоянном и импульсном магнитных полях становится понятной более высокая вероятность обнаружения магнитоиндуцированных эффектов в импульсных полях. В соответствии с магنونным механизмом постоянное магнитное поле эффективно воздействует на данный тип DC в ограниченном интервале напряженностей, а при импульсном воздействии происходит „сканирование“, при котором магнитное поле последовательно принимает все значения, при которых возможен распад DC.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 5, 826 (2003).
- [2] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккаер. Кристаллография **48**, 5, 855 (2003).
- [3] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 2, 131 (2004).
- [4] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 5, 769 (2004).
- [5] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [6] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **33**, 10, 3001 (1991).
- [7] М.И. Молоцкий. ФТТ **33**, 10, 3112 (1991).
- [8] M. Molotskii, V. Fleurov. Phys. Rev. Lett. **78**, 14, 2779 (1997).
- [9] M. Molotskii. Mater. Sci. Eng. A **287**, 248 (2000).
- [10] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [11] A.L. Buchachenko. Pure Appl. Chem. **72**, 12, 2243 (2000).
- [12] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, А.В. Шульдинер. ФТТ **44**, 11, 1990 (2002).
- [13] V.I. Belyavsky, M.N. Levin. Phys. Rev. B **70**, 10, 104 101 (2004).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Физматлит, М. (2001).
- [15] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Лопатин, А.А. Баскаков. Кристаллография **43**, 6, 1115 (1998).
- [16] Н.А. Тяпунина, В.Л. Красников, Э.П. Белозерова. ФТТ **41**, 6, 1036 (1999).
- [17] М.Н. Левин, В.В. Постников, М.Ю. Палагин. ФТТ **45**, 9, 1680 (2003).