

О возможном влиянии магнитного поля на разрыв механически нагруженных ковалентных химических связей

© В.А. Закревский, В.А. Пахотин, А.В. Шульдинер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Zakrevsky@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2002 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2002 г.)

С помощью метода ЭПР установлено, что магнитное поле ($B = 0.6 \text{ Т}$) не влияет на процесс возникновения свободных радикалов, образующихся в результате разрыва ковалентных химических связей в макромолекулах механически нагруженных волокон поликапролактама. На этом основании, а также на основании ряда других данных высказано сомнение относительно возможности использования для объяснения некоторых проявлений магнитоэластического эффекта в ионных кристаллах обсуждаемого в литературе предположения о влиянии магнитного поля на скорость преобразования комплексов дефектов вследствие синглет-триплетных переходов при флуктуационном удлинении ковалентных связей в таких комплексах.

В работах [1,2] было обнаружено увеличение подвижности отдельных дислокаций под действием относительно слабого постоянного магнитного поля (с индукцией $B < 1 \text{ Т}$) в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК). Позднее оказалось, что магнитное поле влияет и на макропластические свойства этих кристаллов. Установлено снижение предела текучести в магнитном поле [3,4], увеличение скорости деформирования при включении поля [5–7], уменьшение микротвердости ЩГК в магнитном поле [8].

Изменение пластических свойств кристаллов в магнитном поле получило название магнитоэластического эффекта (МПЭ). Изучению МПЭ в последние годы посвящено несколько десятков работ. Основные результаты этих исследований обобщены в обстоятельном обзоре [9], содержащем полный список работ, связанных с изучением МПЭ. На основании полученных в этих работах данных сделан вывод о протекании в ионных кристаллах магнитоэластических превращений в подсистеме структурных дефектов, а именно реакций между парамагнитными центрами (ПМЦ) на дислокациях и точечных дефектах. Таким образом, высказана гипотеза об электронной природе МПЭ.

Согласно [9–11], магнитное поле воздействует не только на процесс взаимодействия дислокаций со стопорами, но и на структуру самих дислокаций, точечных дефектов и их комплексов. Сделан вывод о важной роли короткодействующих обменных сил (образования и разрыва ковалентных химических связей между ПМЦ) в формировании пластических свойств кристаллов.

Из-за недостаточности данных о строении ПМЦ обсуждение механизма воздействия магнитного поля на дислокационную пластичность кристаллов часто проводилось в общей форме без рассмотрения реакций с участием конкретных центров, исходя лишь из общих представлений о спин-зависимых свободнорадикальных реакциях. Однако недавно появились работы [11–13], в которых были рассмотрены конкретные превраще-

ния в системе точечных дефектов. Точнее, предложена схема магнитоэластических реакций в комплексах точечных дефектов, содержащих несколько примесных ионов. Изучено, в частности, влияние магнитного поля на превращения в тримерах примесно-вакансионных диполей. Суть схемы состоит в следующем. Разные типы тримеров отличаются друг от друга энергиями связей и расстояниями между примесными ионами. Изменение структуры примесных комплексов может влиять на пластичность кристаллов. Магнитное поле может влиять на спин-зависимые стадии перехода комплексов в более устойчивые конфигурации с изменением расстояния между примесными ионами. Предполагается, что в магнитном поле ускоряется переход комплекса дефектов из конфигурации, в которой расстояние между примесными ионами минимальное и, следовательно, велик вклад во взаимодействие обменных сил, в конфигурацию, в которой расстояние между примесями увеличено по сравнению с исходным. Таким образом принимается, что в исходной конфигурации существует ковалентная связь между некоторыми примесными ионами, находящимися в парамагнитном состоянии, т.е. обладающими неспаренными электронами.

Преобразование комплекса дефектов, как отмечается в работах [12,13], является термоактивационным процессом. Можно полагать, что он протекает в поле механических сил [11]. При достаточно больших термофлуктуационных удлинениях ковалентных межионных связей в магнитном поле происходят синглет-триплетные ($S-T$) переходы, сопровождающиеся увеличением межионных расстояний. Разрыхленные в результате разрывов ковалентных связей комплексы претерпевают затем достаточно быструю дальнейшую реконструкцию за счет облегченного движения диполей.

Представлялось интересным экспериментально проверить реалистичность основного предположения об ускорении под действием магнитного поля термофлуктуационного разрыва напряженных ковалентных химических

связей. Для регистрации разрывов ковалентных связей в нагруженных материалах давно и успешно используется метод ЭПР. Удобными объектами для изучения процесса разрыва межатомных химических связей в механически нагруженных материалах являются одноосноориентированные высокопрочные полимерные волокна, при растяжении которых накапливаются высокие концентрации довольно стабильных (долгоживущих) свободных макрорадикалов, надежно регистрируемых методом ЭПР [14,15].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались моноволокна поликапролактама (nylon-6) диаметром 0.8 mm. Регистрация спектров ЭПР производилась после приложения к волокну механической нагрузки. Нагрузка понижает энергию активации разрыва связей, ускоряет термофлуктуационный разрыв связей. Сравнивались концентрации свободных макрорадикалов (концентрации разорванных связей), образовавшихся в волокне при воздействии постоянного магнитного поля с индукцией $B = 0.6 \text{ T}$ и без воздействия поля.

Схема опыта показана на рис. 1. Отрезок волокна нагружался силой 27 kg (напряжение 54 kg/mm^2). При этом часть волокна находилась между полюсами постоянного магнита, т.е. в магнитном поле, а часть — вне поля. После выдержки под нагрузкой в течение 2 min волокно разгружалось и помещалось в цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР V4500-10A, работающего в Q -диапазоне. Далее поочередно записывались спектры ЭПР участков волокна 1 и 2, отмеченных на рис. 1 горизонтальными черточками (участок 1 при нагружении находился в магнитном поле, участок 2 — вне поля). Растяжение волокна и запись спектров ЭПР производились при комнатной температуре. Время записи одного спектра составляло 2.5 min. Поэтому время между двумя последовательными записями спектров (с учетом времени, необходимого для передвижения

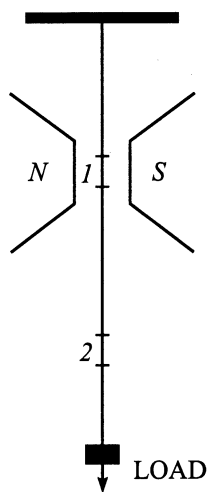


Рис. 1. Схема нагружения полимерного волокна. Горизонтальными черточками отмечены участки волокна (1 и 2), в которых регистрировались свободные радикалы.

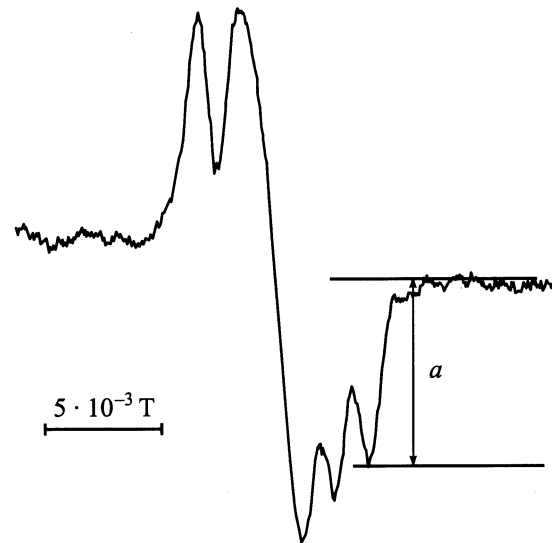


Рис. 2. Спектр ЭПР свободных радикалов, образующихся под нагрузкой в волокне nylon-6.

волокна вдоль оси резонатора для выбора определенного участка) составляло 3 min, а время между двумя последовательными записями спектров от одного и того же участка (1 или 2) равнялось 6 min. Всего было записано двенадцать спектров, по шесть от каждого из выделенных участков образца. Все спектры имели одинаковую форму, показанную на рис. 2.

Спектры принадлежат в основном вторичным срединным макрорадикалам $-\dot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{I})$, образующимся в результате взаимодействия активных первичных концевых свободных макрорадикалов с соседними макромолекулами [16]. Концентрация радикалов равнялась примерно 10^{17} cm^{-3} . Поскольку в центре спектра присутствует синглет небольшой интенсивности, принадлежащий свободным радикалам, более стабильным, чем радикалы типа I, в качестве меры концентрации радикалов в образце была выбрана амплитуда высокопольной линии сверхтонкой структуры спектра (a). Зависимость амплитуды этой линии от времени записи спектра, отсчитываемого от момента начала записи первого спектра, показана на рис. 3. Уменьшение концентрации свободных радикалов со временем обусловлено их рекомбинацией. Видно, что точки от обоих участков образца хорошо укладываются на одну кривую. Это означает, что количество радикалов, образовавшихся под нагрузкой в участке образца, находившемся в магнитном поле, равно количеству радикалов, возникших в том участке образца, который не испытывал воздействия поля. Следовательно, магнитное поле не оказывает влияния на процесс разрыва ковалентных связей.

Этот факт указывает на недостаточную обоснованность предложенной в работах [11–13] схемы преобразования комплексов дефектов. Можно отметить еще одно очевидное обстоятельство, касающееся основного предположения авторов этих работ о смешивании в маг-

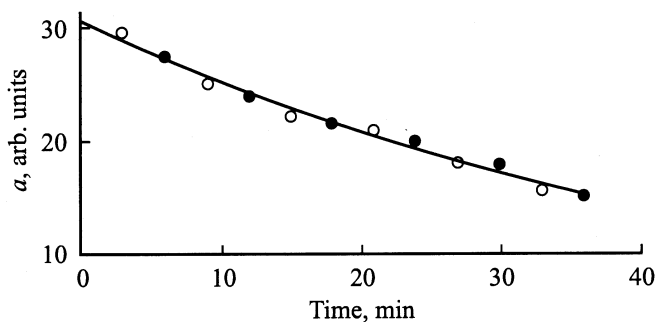


Рис. 3. Зависимость амплитуды спектров ЭПР от времени их регистрации. Светлые кружки характеризуют спектры участка 1 волокна ($B \neq 0$), темные — спектры участка 2 ($B = 0$).

нитном поле спиновых состояний ($S-T$ -конверсии) при флуктуационном возбуждении связей. Для реализации переходов между спиновыми состояниями пары парамагнитных частиц необходимо, чтобы обменная энергия (спиновый вклад в энергию взаимодействия частиц) была сопоставима с энергией переходов, стимулированных магнитным полем, т.е. разница в энергиях синглетного и триплетного состояний должна составлять примерно 10^{-6} eV. Это возможно только при очень больших удлинениях связи.

Можно сделать соответствующие оценки, используя для характеристики межатомного взаимодействия один из известных потенциалов, например, потенциал Морзе

$$U = D \left\{ \exp[-2b(r - r_0)] - 2 \exp[-b(r - r_0)] \right\},$$

где D — энергия диссоциации связи, $b = 2F/D$, F — максимальная сила межатомного взаимодействия, r_0 — равновесное межатомное расстояние.

При $r \gg r_0$ $U \sim -2D \exp(-br)$. Полагая $D = 1$ eV, $U = -2 \cdot 10^{-6}$ eV, $b = 2 \cdot 10^7$ cm $^{-1}$, получим $r = 7.0$ nm. Это формальная оценка, потому что говорить о химической связи, когда $|U| \ll kT$, не имеет смысла. Тем не менее ясно, что рассматриваемые удлинения связей в кристаллах нереальны.

Следует также отметить, что предполагаемые времена $S-T$ -переходов, составляющие по оценкам авторов [12,13] $10^{-9} - 10^{-8}$ s, на несколько порядков превышают время жизни флуктуационно растянутой связи, равное, согласно [17], 10^{-13} s.

Таким образом, обсуждавшаяся схема преобразования комплексов (тримеров) дефектов, по-видимому, не может рассматриваться как основа для объяснения спиновой природы МПЭ. В связи с этим остановимся еще на одном вопросе.

Как отмечалось выше, МПЭ связывается с протеканием спин-зависимых реакций между ПМЦ. Поэтому весьма важными представляются проблемы обоснования присутствия ПМЦ в ЩГК, не подвергавшихся никаким предварительным воздействиям (например, воздействию

ионизирующих излучений), выяснения строения центров, обладающих неспаренными электронами, и определения минимальной концентрации ПМЦ, необходимой для наблюдения МПЭ на фоне взаимодействия „немагнитных“ дефектов. Этим вопросам, по нашему мнению, уделяется недостаточное внимание. Впрочем это не простые задачи. Действительно, в литературе отсутствуют надежные данные о ПМЦ на дислокациях в ЩГК. Попытки зарегистрировать сигнал ЭПР при интенсивном деформировании и разрушении ЩГК не дали результатов [18]. Встречающиеся иногда в литературе ссылки на работу [19] не вполне убедительны, поскольку в ней отсутствуют данные о ПМЦ на дислокациях в необлученных кристаллах. Кроме того, в свете данных работ [20–22] выводы, сделанные в [19], по-видимому, нуждаются в корректировке.

Часто парамагнетизм точечных дефектов связывают с присутствием в ЩГК примеси кальция (например, в кристаллах NaCl, широко используемых в качестве объектов исследования) [9]. Ионы Ca^{++} входят в состав примесно-вакансионных диполей, где вакансии компенсируют их заряд. Нет данных о наблюдении сигналов ЭПР от парамагнитных ионов Ca^{+} в ЩГК даже при высокой концентрации примеси [23], что обусловлено, вероятно, малой величиной второго ионизационного потенциала кальция, в результате чего примесь кальция присутствует в ЩГК в виде двухзарядных ионов.

Предположение о присутствии в комплексах димеров однозарядных ионов, участвующих в образовании ковалентных связей, представляется не вполне обоснованным еще и потому, что с изменением зарядового состояния примеси (появлением вместо, например, двукратно заряженного иона кальция однозарядного иона) исчезает причина, по которой около примесного иона удерживается вакансия, т.е. причина образования диполя. Кроме того, расстояние между катионами, например, в кристаллах NaCl превышает 0.4 nm. Вместе с тем известно, что длины даже слабых ковалентных связей не превышают 0.25 nm. На больших расстояниях неспаренные электроны образуют так называемые радикальные пары, имеющие характерный дублетный спектр ЭПР. Ясно, что возможность резкого (примерно двукратного) изменения межионного расстояния (при образовании ковалентной связи) нуждается в отдельном обосновании.

Наконец, при обсуждении природы МПЭ нельзя не учитывать, что имеются данные об отсутствии влияния примесных парамагнитных ионов Mn^{++} на пластичность ЩГК в магнитном поле [24] и о нечувствительности МПЭ к присутствию в кристалле F -центров [25].

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что обсуждавшаяся схема преобразования комплексов дефектов в ЩГК в магнитном поле нельзя рассматривать как вполне обоснованную. Для выяснения механизма МПЭ и прежде всего определения конкретного типа спин-зависимых реакций в системе дефектов в ионных кристаллах необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарны Э.Е. Томашевскому за предоставленную возможность проведения опытов по регистрации методом ЭПР свободных радикалов при растяжении волокон.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [2] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Е.А. Петржик. ФТТ **33**, 10, 3001 (1991).
- [3] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Изв. РАН. Сер. хим. **4**, 739 (1997).
- [4] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккауэр. Письма в ЖЭТФ **65**, 6, 470 (1997).
- [5] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **37**, 7, 2118 (1995).
- [6] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.В. Жуликов, А.М. Карякин. Изв. РАН. Сер. физ. **60**, 9, 173 (1996).
- [7] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.В. Жуликов. ФТТ **39**, 3, 495 (1997).
- [8] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, D.V. Lopatin, A.A. Baskakov. Phys. Stat. Sol. (a) **160**, 2, R3 (1997).
- [9] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Материаловедение № 3,2; 4,2; 5,2; 6,2 (2000).
- [10] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
- [11] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Изв. РАН. Сер. физ. **61**, 5, 850 (1997).
- [12] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **117**, 6, 1080 (2000).
- [13] Р.Б. Моргунов. Автореф. докт. дис. Воронеж. гос. техн. ун-т (2000).
- [14] С.Н. Журков, А.Я. Савостин, Э.Е. Томашевский. ДАН СССР **159**, 2, 303 (1964).
- [15] Б.Я. Левин, А.В. Савицкий, А.Я. Савостин, Э.Е. Томашевский. Высокмолекуляр. соединения **A13**, 4, 947 (1971).
- [16] В.А. Закревский, В.В. Бапгизманский, Э.Е. Томашевский. ФТТ **10**, 6, 1699 (1968).
- [17] А.И. Слущкер, А.И. Михайлин, И.А. Слущкер. УФН **164**, 4, 357 (1994).
- [18] В.В. Болдырев, В.А. Закревский, Ф.Х. Уракаев. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **15**, 12, 2154 (1979).
- [19] С.З. Шмурак, Ф.Д. Сенчуков. ФТТ **15**, 10, 2976 (1973).
- [20] А.А. Кусов, М.И. Клиnger, В.А. Закревский. ФТТ **31**, 7, 67 (1989).
- [21] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. Radiation Protection Dosimetry **65**, 1-4, 113 (1996).
- [22] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. ФТТ **42**, 2, 263 (2000).
- [23] С. Ноентзsch, J.M. Spaeth. Phys. Stat. Sol. (b) **88**, 2, 581 (1978).
- [24] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **61**, 7, 583 (1995).
- [25] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **35**, 9, 2582 (1993).