РАЗУПРОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛА NaCl КОРОТКИМ СЛАБЫМ МАГНИТНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Е. А. Петржик, В. И. Альшиц*

Отделение «Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт» 119333, Москва, Россия

> Поступила в редакцию 30 декабря 2024 г., после переработки 28 февраля 2025 г. Принята к публикации 3 марта 2025 г.

Обнаружено значительное (около 7%) резонансное снижение микротвердости кристалла NaCl после его короткой экспозиции в схеме ЭПР-типа в сверхнизких скрещенных магнитных полях, постоянном поле Земли 50 мкТл и импульсном поле с амплитудой 18 мкТл и регулируемой длительностью в диапазоне $\tau = 0.5$ –0.74 мкс. Максимум эффекта наблюдался с задержкой на 3–5 ч после экспозиции. Подробно промерены два интервала τ в начале и конце диапазона. В них были найдены три резонансных пика микротвердости: двойной минимум при $\tau = 0.512$ мкс и 0.520 мкс, а также одиночный пик при 0.724 мкс. Полуширина пиков не превышает 10 нс, а их форма и положения хорошо соответствуют аналогам в спектре микротвердости того же кристалла, полученном в идентичной схеме ЭПР-типа с гармонической 30-минутной накачкой [1]. Измерен также порог эффекта по амплитуде импульса накачки: примерно 16 мкТл. Обсуждаются физические механизмы наблюдаемого эффекта.

DOI: 10.31857/S0044451025060082

1. ВВЕДЕНИЕ

В этой работе обнаружено довольно неожиданное проявление магнитопластического эффекта (МПЭ), который, в свою очередь, сводится к спинзависимой трансформации в магнитном поле структуры примесных центров или других точечных дефектов решетки. Благодаря магнитному полю, в дефектном центре меняется спиновое состояние определенной радикальной пары электронов, что приводит к ранее запрещенному переходу и далее к преобразованию структуры центра [2–4]. Такие процессы часто сопряжены с диффузионными перемещениями в решетке.

Хорошо известно, что спин-зависимые трансформации структуры дефектов решетки сказываются на различных свойствах материалов, чувствительных к их легированию [2]. Однако в этой статье будет рассматриваться только МПЭ, т. е. проявление таких эффектов в механических свойствах кристаллов: в подвижности дислокаций, микротвердости и т. д. Разумеется, не каждый отклик материала на магнитное воздействие обязательно имеет спинзависимую природу. Но, несомненно, существует масса надежно доказанных проявлений магнитопластичности в самых разных типах кристаллов: диэлектриках, полупроводниках, немагнитных металлах, сложных молекулярных кристаллах и даже в C_{60} (см. обзоры [5–10]). Сначала МПЭ изучали в постоянном магнитном поле *in situ*, затем выяснилось, что во многих случаях он проявляется и в эффектах памяти: сначала экспозиция, потом изменение свойств (часто с задержкой из-за включения диффузионных процессов).

В нашем контексте особенно важна резонансная магнитопластичность при экспозиции образцов в схеме ЭПР. Этот тип МПЭ был обнаружен сначала в кристаллах NaCl [11–13] как в подвижности дислокаций (*in situ*), так и в микротвердости (эффект памяти). Потом был найден аналогичный резонанс в кремнии по изменению пробегов [14] и стартовых напряжений дислокаций [15]. В обоих случаях это был эффект памяти в подвижности дислокаций: сначала при комнатной температуре образец выдерживался в скрещенных полях, а потом подвергался механическому нагружению при повышенной темпе-

E-mail: valshits@mail.ru

ратуре. Речь идет о стандартных для ЭПР условиях экспозиции образцов в скрещенных полях, постоянном (около 0.3 Тл) и микроволновом с частотой $\nu \simeq 10 \ \Gamma \Gamma \mu$. Но, в отличие от ЭПР, измерялось не поглощение *D* поля накачки, а физический результат экспозиции, пропорциональный числу резонансных переходов $D/h\nu$, где $h\nu$ — энергия кванта накачки (h — постоянная Планка). Такие резонансы в англоязычной литературе называются RYDMR (reaction уield detected magnetic resonance). Существенно, что RYDMR, оставаясь резонансом по частоте, перестает сильно терять (в отличие от ЭПР) в эффективности с переходом к более низким диапазонам магнитных полей и, соответственно, частот поля накачки.

Ных полеи и, соответствению, частот поля накачки. Например, в работе [12] измерения дислокационной подвижности в кристалле NaCl при частоте и магнитном поле на два порядка меньше стандартных при том же времени экспозиции дает примерно ту же амплитуду резонансного дислокационного пробега. В этом случае, грубо говоря, один резонансный спиновый переход в центре пиннинга отвечает одному откреплению дислокационного сегмента независимо от частотного диапазона.

Позднее при участии нашей группы был обнаружен и исследован другой похожий резонанс [16–18], относящийся к области еще более низких (на четыре порядка) магнитных полей и частот накачки, когда постоянное поле было порядка поля Земли, а частота накачки принадлежала радиочастотному диапазону (см. обзор [19]). Оказалось, что резонанс в этой области имеет принципиально новые свойства. В частности, при неизменной ориентации образцов он дает целый спектр резонансных частот (многие десятки пиков) в широком диапазоне, по крайней мере, в нашем модельном кристалле NaCl при измерениях как подвижности дислокаций [20], так и микротвердости [1].

Новым качеством, важным для настоящей работы, является реализация резонанса при том же поле Земли, но при использовании в качестве поля накачки одиночного импульса магнитного поля надлежащей длительности. Такой импульсный МПЭ в подвижности дислокаций был получен и исследован в кристалле NaCl в работе [21]. Было показано, что он возникает при амплитуде импульса выше порога 10 мкТл и длительности близкой к 0.5 мкс. При этом образец NaCl без каких-либо других внешних воздействий проявляет мощный всплеск микропластичности: практически все свежевведенные дислокации (~ 10^4) перемещаются на расстояния порядка среднего расстояния между ними до экспозиции. Реализуется «взрывная» релаксация ансамбля дислокаций в результате его самоорганизации при практически одновременном освобождении от стопоров. Следует отметить, что исследовались кристаллы NaCl(Ca), микротвердость которых, в отличие от подвижности дислокаций, очень слабо реагировала на магнитные влияния.

Целью настоящей работы было проверить, не проявится ли в аналогичных работе [21] условиях похожий эффект резкого уменьшения микротвердости после импульса длительностью около 1 мкс в кристалле NaCl(Ni), который демонстрировал в работе [1] такое разупрочнение при 30-минутной гармонической накачке. Конечно, в [21] мы имели дело с эффектом in situ и микропластичностью относительно малого числа дислокаций, а здесь речь идет об эффекте памяти и настоящих макросвойствах кристалла. И, тем не менее, результат этой проверки оказался положительным: новый резонанс действительно реализуется и достаточно ярко себя проявляет. Правда, в этом случае воздействие является коротким (меньше 1 мкс), как ранее [21], а реакция кристалла медленная, как в [1], что обычно для эффектов памяти, в основе которых лежат диффузионные процессы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования проводились на кристаллах NaCl со специально введенной примесью никеля, выращенных в ЛОМО методом Киропулоса. Согласно проведенным анализам методом массспектроскопии с индуктивно связанной плазмой, кристалл содержит примерно 2 ppm Ni. Общее количество всех остальных примесей около 10 ppm, основная из них — кальций. Образцы выкалывались по плоскостям спайности {100} в виде параллелепипедов с примерными размерами $3 \times 3 \times 5$ мм³, отжигались и химически полировались. Затем наклеивались на стекло (с помощью пицеина) за сутки или более до эксперимента и все дальнейшие манипуляции (помещение в измерительные и магнитные установки) проводились со стеклом.

Постоянное магнитное поле $B \approx 50$ мкТл (близкое по величине к магнитному полю Земли B_{Earth}) создавалось с помощью двух пар катушек Гельмгольца. Для удобства измерений нам требовалось вертикально направленное постоянное магнитное поле. Оно получалось как результат сложения вектора \mathbf{B}_{Earth} реального поля Земли с полем, созданным с помощью катушек Гельмгольца. Проводились компенсация горизонтальной составляющей



Рис. 1. Блок-схема установки: 1 — соленоид; 2 — датчик индукции магнитного поля соленоида; 3 — образец; 4 — генератор импульсов Г5-63; 5 — осциллограф АОС-5115

поля Земли и увеличение его вертикальной составляющей. Итоговый вектор магнитной индукции лежал в плоскости магнитного меридиана. Величина результирующего поля измерялась непосредственно в месте расположения образцов.

Импульсное магнитное поле создавалось в соленоиде, на который от генератора (Г5-63) подавался одиночный импульс напряжения квазипрямоугольной формы с регулируемыми длительностью т и амплитудой U_{pulse}. Форма и параметры импульса контролировались осциллографом АОС-5115. В настоящей работе использовались параметры в интервалах $\tau = 0.50-0.74$ мкс и B_{pulse} = 13–20 мкТл. Внутри соленоида, в месте расположения образца, находился датчик магнитного поля, выполненный в виде круглого проводящего кольца, замкнутого на сопротивление. Генератор был настроен на однократный запуск, чтобы на образец воздействовал одиночный импульс. В работе [21] подробно описана аналогичная установка (см. схему на рис. 1), позволяющая создавать такие одиночные импульсы магнитного поля, а также приведены параметры соленоида. Существенно, что последовательно с соленоидом в цепь включалось сопротивление R = 4300 Ом, величина которого подобрана так, чтобы форма импульса тока, проходящего от генератора через соленоид, не искажалась последним. В результате удалось достичь практического совпадения формы и амплитуды импульса $U_{pulse}(t)$ на генераторе с параметрами импульса напряжения $U_R(t)$ на сопротивлении R [21].

Индукция магнитного поля соленоида вычислялась по формуле $B_{pulse} = \mu_0 ni$, где $i = U_R/R$ — ток через соленоид, n — число витков на единицу длины соленоида, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная прони-



Рис. 2. Схематическое изображение импульса напряжения, подаваемого на соленоид, с указанием его параметров. На вставке осциллограмма этого импульса и сигнал с встроенного в соленоид кольца, характеризующий длительность импульса магнитного поля в соленоиде

цаемость вакуума. Под длительностью импульса понимается его ширина на полувысоте, как показано на рис. 2. На вставке к рис. 2 представлены осциллограмма импульса напряжения генератора и сигнал с встроенного в соленоид кольца, который показывает, что длительность импульса магнитного поля соответствует импульсу напряжения, подаваемому от генератора. Используемый цифровой осциллограф позволял фиксировать изменения ширины импульса на 4 нс, что определило шаг наших измерений и погрешности полученных результатов.

Соленоид помещался в кольца Гельмгольца так, чтобы векторы магнитной индукции постоянного и импульсного полей были взаимно ортогональны. Постоянное поле прикладывалось вдоль направления (001) в кристалле. Взаимное расположение образца и полей показано на вставке к рис. 3.

Измерения микротвердости проводились методом Виккерса на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой. Каждое значение микротвердости Н определялось по усредненному размеру диагоналей 20-25 отпечатков индентора. Микротвердость измерялась до магнитной экспозиции, сразу после нее, через каждый час в течение первых 5-6 ч и при необходимости по нескольку раз в последующие сутки. По зависимости микротвердости *H* от времени *t*, прошедшего после одновременного воздействия на образец постоянного и импульсного магнитных полей, находилось максимальное изменение микротвердости $\Delta H = H - H_0$ для конкретных экспериментальных условий. В итоге строились зависимости относительного изменения микротвердости $\Delta H/H_0$ (с погрешностью $\pm 1\%$) от длительности τ и амплитуды B_{pulse} импульса.



Рис. 3. Зависимость относительного изменения микротвердости кристалла от времени, прошедшего после его магнитной экспозиции, для трех случаев: 1 — одновременное действие постоянного магнитного поля 50 мкТл и импульса длительностью 0.724 мкс с амплитудой 18.4 мкТл; 2 — экспозиция только в постоянном магнитном поле 50 мкТл; 3 — воздействие импульсом магнитного поля длительностью 0.724 мкс с амплитудой 18.4 мкТл при нулевом постоянном поле (поле Земли скомпенсировано кольцами Гельмгольца)

На рис. 3 показан пример зависимости относительного изменения микротвердости $\Delta H/H_0$ от времени t, прошедшего после одновременного воздействия на образец постоянного и импульсного магнитных полей (1). Здесь же продемонстрированы результаты контрольных измерений влияния по отдельности постоянного (2) и импульсного (3) полей, которые, как и ожидалось, дали с небольшим разбросом значения микротвердости образцов, отвечающие их исходному уровню до экспозиции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ПИКАМИ ГАРМОНИЧЕСКОГО СПЕКТРА [1]

Как показано на рис. 3, после магнитной экспозиции образца в скрещенных полях его микротвердость начинает уменьшаться, достигает минимума через несколько часов, а затем наступает довольно медленная стадия возврата, так что через 1–2 сут микротвердость образца восстанавливает свое первоначальное значение.

При фиксированной амплитуде импульса накачки 18.4 мкТл максимальное снижение микротвердости образца зависит от длительности τ импульса, причем, как и положено при RYDMR-экспозиции, зависимость эта резонансная: она образует серию пиков уменьшения микротвердости $H(\tau)$. В двух исследованных интервалах 0.50–0.53 и 0.70–0.74 мкс



Рис. 4. Зависимость относительного изменения микротвердости кристалла от длительности одиночного импульса магнитного поля амплитудой 18.4 мкТл при постоянном поле 50 мкТл

найдены три пика: двойной — в первом интервале и одиночный — во втором (рис. 4). Все пики очень узкие: их полуширины не превышают 10 нс.

Каждый из пиков демонстрирует реализацию цели работы: достижения заметного разупрочнения кристалла (уменьшения его микротвердости) одним коротким магнитным импульсом, длительность которого ($\tau < 1$ мкс) находится в резонансе типа ЭПР с полем Земли. Проверка свидетельствует, что наблюдаемый эффект имеет пороговый характер по амплитуде импульса. На двух околорезонансных длительностях 0.724 и 0.728 мкс, показано, что эффект практически отсутствует при амплитудах ниже 15 мкТл, резко нарастает выше 16 мкТл и выходит на насыщение при 18 мкТл (рис. 5). Напомним, что порог резонанса на единичном импульсе в дислокационной подвижности [21] существенно ниже: примерно 10 мкТл.

Для того чтобы получить аналогичное разупрочнение в том же кристалле NaCl(Ni) при гармонической накачке с амплитудой 3 мкТл, в работе [1] понадобилась магнитная экспозиция образца в течение 30 мин. При этом в частотном интервале 1.1-2.2 МГц наблюдались 18 пиков снижения микротвердости: две группы по 9 резонансов, причем частоты второй девятки были меньше частот первой почти точно в $\sqrt{2}$ раз при тех же *g*-факторах. Для обсуждаемых экспериментов в этом спектре были выбраны три хорошо опознаваемых пика для сравнения: единственный двойной пик в первой девятке при частотах 1.94 и 1.91 МГц и пик во второй девятке при 1.375 МГц с тем же д-фактором, что и первый. На рис. 6 эти пики изображены штриховой линией и обозначены как 1', 2', 3'. Обозначим их частоты ν_1, ν_2 и ν_3 соответственно. Выбор



Рис. 5. Пороговая зависимость относительного изменения микротвердости от амплитуды импульса. Длительности импульса 0.724 мкс (1) и 0.728 мкс (2)

интервалов длительностей импульсов определялся ожиданием резонансов при $\tau_1 \sim 1/\nu_1$, $\tau_2 \sim 1/\nu_2$ и $\tau_3 \sim 1/\nu_3$ (по аналогии с [21]). Как видно на рис. 4, при импульсной накачке действительно наблюдаются двойной и одинарный пики. Более того, с хорошей точностью совпадают даже отношения

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1} \approx 1.016, \quad \frac{\nu_1}{\nu_3} \approx \frac{\tau_3}{\tau_1} \approx \sqrt{2}, \tag{1}$$

что вполне убедительно привязывает две тройки резонансов друг к другу. К сожалению, приближенные соотношения между положениями резонансных пиков в разных шкалах, $\nu_n \approx 1/\tau_n$, требуют уточнения для более наглядного наложения пиков друг на друга. Эмпирически установлено, что наилучшее совпадение (в пределах экспериментальных погрешностей) положений трех резонансов в двух типах спектров реализуется в двойных шкалах $\nu \approx k/\tau$ при k = 0.994 (рис. 6). В сущности, имеется единый спектр энергий сверхтонкого расщепления, а величины $h\nu_n \approx hk/\tau_n$ просто равны расстояниям между соответствующими уровнями энергии в этом спектре. Мы не проводили фурье-анализ импульса накачки. Хорошо известно, что для прямоугольного импульса этот ряд состоит из основной гармоники и обертонов с амплитудами 1/3, 1/5 и т.д. Очевидно, что в нашем случае для всех трех резонансов основные гармоники импульсов будут близкими по частоте к k/τ_n , а амплитуды обертонов должны быть даже меньше, чем для прямоугольного импульса, а значит заведомо ниже порога и себя не проявляют.

4. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При учете данных, приведенных на рис. 6, не остается сомнений, что наблюдаемый эффект резонансного уменьшения микротвердости кристалла NaCl(Ni) после его экспозиции в схеме ЭПР-типа при импульсной накачке по своему происхождению не отличается от аналогичного эффекта при гармонической накачке [1]. Более того, в недавней работе [22] показано, что спектр дислокационной подвижности в том же кристалле и при тех же условиях, что и в [1], практически совпадает со спектром микротвердости [1]. Это не удивительно, потому что процесс измерения микротвердости заключается во вдавливании индентора в кристалл при постоянной нагрузке. В таком процессе в щелочно-галоидном кристалле впереди индентора движутся дислокации, так что глубина его погружения определяется подвижностью дислокаций, которая, в свою очередь, зависит от силы их пиннинга со стороны точечных дефектов. Поэтому, управляя с помощью магнитного поля структурой дефектов, мы одновременно регулируем и подвижность дислокаций в кристалле, и его микротвердость. Причем уменьшение микротвердости образца происходит, благодаря его пластификации.



Рис. 6. Резонансные пики (1, 2, 3) микротвердости кристалла при импульсной накачке (нижняя шкала, k = 0.994) в сравнении с аналогами (1', 2', 3') при гармонической накачке [1] (верхняя шкала)

Что касается дефектов, то в данном кристалле основной стопор для дислокаций хорошо установлен [22, 23]. Им является примесный центр, образованный ионом Ni²⁺ и вакансией натрия V_{Na}. Ион никеля замещает катион Na⁺, а вакансия входит для локальной электронейтральности. Присутствие вакансии сильно искажает структуру окружающих атомов, что, по-видимому, и является основным препятствием для пересоединения связей при перемещении дислокации. Можно предположить, что под воздействием магнитного поля ион Ni²⁺ захватывает электрон с одного из окружающих анионов Cl⁻, т. е. происходит спин-зависимая трансформация комплекса $Ni^{2+}Cl^{-} \rightarrow Ni^{+}Cl^{0}$ (возможный механизм обсудим ниже). Тогда Ni⁺ становится простой заменой основного катиона Na⁺ и более не удерживает вакансию V_{Na} кулоновским притяжением. Последняя начинает диффузионное удаление от примесного центра в градиенте механических напряжений, а искажения решетки вокруг иона Ni⁺ постепенно уменьшаются. Только когда вакансия отойдет достаточно далеко, данный центр пиннинга перестанет удерживать дислокации. По-видимому, это и объясняет задержку в несколько часов прежде чем произойдет заметное разупрочнение. Заметим, что времена задержки примерно одинаковы при импульсной и гармонической накачках.

Возможны два способа увеличить эффект: либо повышать время экспозиции при резонансной частоте и умеренных амплитудах накачки (например, как в [1]: 30 мин и 3 мкТл) так, чтобы большая часть центров успела преобразоваться, либо добиться того же за один резонансный импульс достаточно большой амплитуды (как в этой работе: 1 мкс и 18 мкТл). Примерно одинаковые амплитуды пиков разного происхождения на рис. 6 свидетельствуют о том, что в обоих случаях достигнуто насыщение эффекта.

Следует отметить также, что в экспериментах in situ по подвижности дислокаций никакой диффузионной задержки нет. Подошедшая к стопору дислокация является великолепным стоком для вакансий: с края экстраплоскости огромным механическим напряжением в ядре дислокации выдавливается ближайший к вакансии катион Na⁺ на это свободное место. Все время уходит только на спин-зависимую трансформацию Ni²⁺ \rightarrow Ni⁺.

Теперь о кинетике этой трансформации. Одна из весьма вероятных версий основана на изящной идее Бучаченко [3,4]. Для общности будем пока рассматривать, вместо Ni, абстрактный двухвалентный металл Me. Прежде всего заметим, что степень ионности кристалла NaCl отнюдь не 100%, а заметно ниже [24]. А это означает, что лишний электрон не перешел полностью на Cl, а остался общим для металла и хлора, будучи немного смещен от хлора в сторону металла. Причем из-за дополнительного кулоновского притяжения он к примесному иону Me²⁺ ближе, чем к регулярному Na⁺ (кстати, степень ионности по Полингу у пары Ni²⁺Cl⁻ меньше, чем у Na⁺Cl⁻ [24]). Таким образом, соответствующая пара ионов Me²⁺Cl⁻ отличается от регулярных пар Na⁺Cl⁻ и может рассматриваться как отдельный примесный комплекс. Статистически общий электрон в комплексе находится в основном вблизи хлора, но небольшую часть времени близок к металлу, так что структура комплекса пульсирует между $Me^{2+}Cl^{-}$ и $Me^{+}Cl^{0}$. Последняя конфигурация в теории Бучаченко [3,4] называется спиновым нанореактором. При всех этих осцилляциях общий электрон остается связан обменным взаимодействием с другим электроном с внешней оболочки на хлоре, образуя радикальную пару, которая в соответствии с принципом Паули все время сохраняет спиновое *S*-состояние.

У этой пары, находящейся в конфигурации спинового нанореактора $[Me^+Cl^0]^S$, при включении магнитного поля появляется вероятность синглеттриплетного перехода, а в триплетном состоянии $(T_{0,\pm})$ электрон уже не может вернуться с металла на хлор и на заметное время застревает на металле, превращая его в ион Ме⁺. В постоянном магнитном поле это происходит путем конверсии спиновой пары $S \to T_0$, не требующей подкачки энергии. А в резонансном режиме, согласно Бучаченко [25], благодаря сверхтонкому взаимодействию в ядре хлора, становятся возможными переходы $S \to T_+$. В обоих случаях, применительно к нашему кристаллу, реализуется ключевая трансформация комплекса $Ni^{2+}Cl^{-} \rightarrow Ni^{+}Cl^{0}$, которая ведет к депиннингу дислокации и, соответственно, к пластификации кристалла.

В последнем режиме, согласно [1,26], речь идет о зеемановских резонансах в условиях сверхтонкого взаимодействия, когда слабое постоянное внешнее магнитное поле *В* порядка поля Земли накладывается на локальное кристаллическое поле $B_{loc} \gg B$. В этом случае резонансные частоты ν_n определяются специфическим выражением

$$h\nu_n = g_n \beta B \cos \theta, \qquad (2)$$

где g_n — эффективный *g*-фактор, β — магнетон Бора, а θ — угол между направлениями полей **В** и **B**_{loc} [26]. Существенно, что резонансная частота (2) не зависит от величины локального поля, но очень чувствительна к его ориентации, которая по нашим данным связана с элементами симметрии кристалла.

В [26] повороты образцов трех разных кристаллов (ZnO, TGS и KAP) относительно внешнего поля Земли В_{Earth} экспериментально «прорисовывали» косинусоиду согласно (2). А в [1] при фиксированной ориентации образца NaCl относительно того же поля Земли, $\mathbf{B}_{Earth} \parallel [001]$, в исследованном интервале частот проявились две ориентации локального поля **B**_{loc}: вдоль осей симметрии 4-го порядка (100) и осей 2-го порядка (110). В первом случае $\cos \theta_1 = 1$, а во втором — $\cos \theta_2 = 1/\sqrt{2}$. Отсюда и второе соотношение в (1). В недавней работе [20] полуэмпирическая формула (2) была получена теоретически на основании специфического формализма [27] описания сверхтонкого взаимодействия в условиях ультранизких полей **В** || **B**_{loc}. В [20] также был измерен спектр дислокационной подвижности в кристалле NaCl(Ca) в широком диапазоне частот накачки от 30 кГц до 2.1 МГц. В этом расширенном диапазоне частот для той же геометрии (как на рис. 3) проявился и набор осей симметрии третьего порядка $\mathbf{B}_{loc} \parallel \langle 111 \rangle$, для которых $\cos \theta_3 = 1/\sqrt{3}$. Таким образом, скромное число разрешенных сверхтонких переходов для каждого сорта резонансов (2) надо умножить на коэффициент $9 \cdot 3 = 27$. В работе [20] при той же девятке *g*-факторов, которые задавались эмпирически по первым девяти измеренным резонансным частотам, теоретически описаны еще четыре десятка резонансов с разницей между теорией и экспериментом 0.1–1%.

Следует отметить, что в предлагаемой модели мы имеем дело с магниторезонансным преобразованием комплекса $Ni^{2+}Cl^- \rightarrow Ni^+Cl^0$, в котором никель не имеет сверхтонкого взаимодействия. Зато анион хлора с ядерным спином 3/2 обладает сильным сверхтонким взаимодействием. Девять разных g-факторов в [1, 20], по-видимому, отвечают различным симметрийно неэквивалентным положениям анионов Cl⁻ вокруг катиона Ni^{2+} , который играет в нашем процессе относительно пассивную, но важную роль. Получив от одного из таких анионов электрон, он становится аналогом основного катиона Na^+ и после ухода вакансии увеличивает пластичность кристалла.

Полезно сравнить обсуждающийся резонансный процесс с известными сверхтонкими спектрами ЭПР [28] того же кристалла NaCl(Ni), в котором, как и у нас, преобладали примесные центры Ni²⁺V_{Na}. В последнем случае сначала облучением (рентгеновским и/или ультрафиолетовым) кристалла производилась трансформация катионов $Ni^{2+} \rightarrow Ni^+$. А затем спин валентного электрона на катионе Ni^+ (с лигандом того же Cl^-) переворачивали, $1/2 \rightarrow -1/2$, в стандартной ЭПР-установке. Так получался и затем исследовался спектр ЭПР сверхтонкого взаимодействия в том же кристалле. На этом примере хорошо видно, что речь идет о различных процессах и, соответственно, разных спектрах, хотя в обоих случаях участвуют сверхтонкие взаимодействия.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитопластический эффект представляет собой нечастый пример проявления фундаментальных квантовых процессов в макроскопических свойствах материалов при комнатной температуре. Он был открыт (при участии нашей группы) в середине 80-х годов, но до сих пор дарит исследователям свои новые, весьма нетривиальные черты. В этому ряду и обнаруженные выше изменения микротвердости кристалла NaCl под действием короткого (меньше 1 мкс) импульса сверхслабого магнитного поля (18.4 мкТл), находящегося в резонансе ЭПР-типа с магнитным полем Земли.

Следует подчеркнуть, что именно это экспериментальное наблюдение является основным результатом работы. В отличие от обсуждавшейся выше физической модели, которая может уточняться или даже замениться другой, это наблюдение представляет собой важный установленный факт, с которым придется считаться независимо от его интерпретаций.

При этом, конечно, не надо забывать, что эффект имеет порог по амплитуде импульса (см. рис. 5), природу которого еще предстоит установить, но порог этот очень низкий (около 16 мкТл). Отметим, что и без резонанса магнитные импульсы являются популярной формой воздействия на материалы в фундаментальных исследованиях и приложениях [29–35] магнитопластичности. Используются, в том числе, и импульсы малой длительности (до 25 мкс), однако для получения заметного эффекта их амплитуда должна быть больше 10 Тл, т.е. в 10⁶ раз выше, чем в нашем случае.

Есть и другой важный аспект, для которого наше наблюдение может оказаться весьма актуальным аргументом. Речь идет об известных корреляциях по времени [36, 37] между проявлениями сейсмоактивности и «магнитных бурь» — возмущений поля

Земли в радиодиапазоне частот, как в наших спектрах. Опираясь на эти и другие данные, Бучаченко выдвинул гипотезу [25, 38, 39] о магнитопластической природе этих корреляций. Сначала мы относились к этой гипотезе с осторожностью, поскольку имели дело только с достаточно долгой гармонической накачкой и небольшим числом весьма узких резонансных пиков. Представлялось, что типичные отнюдь не гармонические возмущающие сигналы при магнитных бурях вряд ли могут послужить накачкой для наблюдаемых нами резонансов, хотя бы из-за их низкой когерентности, недостаточной длины цуга, а главное, малой вероятности попасть в очень узкий резонансный пик. Но после работ [1,20] оказалось, что резонансные пики действительно весьма узкие, однако они покрывают большие интервалы частот с высокой плотностью (двойной пик на рис. 4 и 6 наглядно это иллюстрирует). Например, согласно [1], на интервале частот 1.1-2.2 МГц сумма полуширин 18 пиков составляет примерно 30% диапазона. Поэтому вероятность случайного сигнала из этого диапазона попасть в пределы какого-нибудь пика отнюдь не мала. Настоящая работа показывает, что никакого цуга тоже не нужно, достаточно сигналу подходящей длительности иметь амплитуду больше некоторого порога. Таким образом, похоже, что Бучаченко в своих работах [25,38,39] был прав, и корреляции по времени проявлений сейсмичности и геомагнитных возмущений вполне могут быть не совпадениями, а проявлениями магнитопластического эффекта. Один импульс подходящей длительности и амплитуды может оказаться достаточным. В свое время подобный случайный импульс в 1985 г. устроил пластификацию кристалла NaCl [40], что привело к открытию МПЭ [41].

Благодарности. Авторы благодарны М. В. Колдаевой и В. В. Колдаеву за помощь в работе, и В. А. Морозову с сотрудниками за создание элементов установки.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

- Е. А. Петржик, В. И. Альшиц, Письма в ЖЭТФ 113, 678 (2021).
- Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, УФН 155, 3 (1988).

- **3**. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **129**, 909 (2006).
- 4. А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **132**, 673, 827 (2007).
- В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография 48, 826 (2003).
- А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, Кристаллография 48, 855 (2003).
- 7. Ю. И. Головин, ФТТ 46, 769 (2004).
- 8. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
- V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Magnetoplastic Effect in Nonmagnetic Crystals*, in *Dislocations in Solids*, Vol. 14, Ch. 86, ed. by J. P. Hirth, Elsevier, Amsterdam (2008), p. 333.
- В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Р. К. Котовский, Е. А. Петржик, П. Трончик, УФН 187, 327 (2017.)
- Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, С. Е. Жуликов, А. А. Дмитриевский, Письма в ЖЭТФ 68, 400 (1998).
- Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, ЖЭТФ 117, 1080 (2000).
- Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. A. Baskakov, Mol. Phys. 100, 1291 (2002).
- 14. Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, А. М. Орлов, А. А. Скворцов, Е. Н. Инкина, Й. Танимото, Письма в ЖЭТФ 79, 158 (2004).
- M. V. Badylevich, V. V. Kveder, V. I. Orlov, and Yu. A. Osipyan, Phys. Status Solidi C 2, 1869 (2005).
- В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов,
 В. М. Кац, А. А. Лукин, Письма в ЖЭТФ 91, 97 (2010).
- 17. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов,
 В. М. Кац, А. А. Лукин, ФТТ 53, 2010 (2011).
- 18. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева,
 Е. А. Петржик, ФТТ 55, 318 (2013).
- 19. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Письма в ЖЭТФ 104, 362 (2016).
- 20. M. V. Koldaeva and V. I. Alshits, AIP Adv. 14, 015015 (2024).
- 21. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов,
 В. М. Кац, А. А. Лукин, ФТТ 55, 2176 (2013).
- 22. В. И. Альшиц, М. В. Колдаева, Е.А. Петржик,
 Е. В. Даринская, ЖЭТФ 166, 696 (2024).
- 23. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева,
 Е. А. Петржик, ЖЭТФ 149, 136 (2016).

- 24. С. С. Бацанов, Структурная химия (факты и зависимости), гл. 4, Диалог-МГУ, Москва (2000).
- **25**. А. Л. Бучаченко, УФН **189**, 47 (2019).
- 26. В. И. Альшиц, М. В. Колдаева, Е.А. Петржик, Письма в ЖЭТФ 107, 650 (2018).
- 27. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, том 1, Мир, Москва (1972).
- M. Narayana, V. S. Sivasankar, and S. Radhakrishna, Phys. Status Solidi B 105, 11 (1981).
- 29. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Д. В. Лопатин, А. А. Баскаков, Я. Е. Евгеньев, ФТТ 40, 2065 (1998).
- 30. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин, Р. Б. Моргунов, Р. К. Николаев, С. З. Шмурак, Письма в ЖЭТФ 69, 110 (1999).
- 31. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ФТТ 43, 827 (2001).
- 32. R. B. Morgunov and A. L. Buchachenko, Phys. Rev. B 82, 014115 (2010).

- 33. Yanli Song, Wenlin Wu, Yongqing Yu, and Lin Hua, Chin. J. Mech. Engin. 36, 139 (2023).
- 34. Chengkai Qian, Qu Liu, Kejian Li, Lei Ma, and Zhipeng Cai, Corrosion Sci. 229, 111883 (2024).
- 35. Chengkai Qian, Qu Liu, Xiyao Xiong, Bangjiao Ye, Zhiyong Li, Kejian Li, Shaojun Ying, Hongjun Zhang, Dongmei Huang, Xu Zhang, and Zhipeng Cai, Materials & Design 223, 111113 (2022).
- 36. Н. Т. Тарасов, Инж. физика 6, 23 (2019).
- 37. А. В. Гульельми, Б. И. Клайн, Н. А. Куражковская, Солнечно-земная физика 6, 93 (2020).
- 38. А. Л. Бучаченко, УФН 184, 101 (2014).
- 39. A. L. Buchachenko, Open J. Earthq. Res. 10, 138 (2021).
- 40. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. А. Легеньков,
 В. А. Морозов, ФТТ 41, 2004 (1999).
- 41. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ 29, 467 (1987).