

05;06.4

Генерация сверхизлучения импульсным механическим воздействием

© А.И. Александров, В.Г. Шевченко, И.А. Александров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: alivaleksandr@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 19 ноября 2019 г.

Принято к публикации 15 января 2020 г.

Установлен эффект импульсной механической активации радиочастотного сверхизлучения в параметрическом режиме: при воздействии внешнего реологического взрыва под высоким давлением на парамагнитный композит — систему скрещенных спинов на основе биядерных комплексов $\text{Co}(\text{QH})_2\text{—O—Co}(\text{QH})_2$ или $\text{Mn}(\text{QH})_2\text{—O—Mn}(\text{QH})_2$ (QH — лиганд на основе 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина) в полистирольной матрице. Предложены возможный метод обработки данных по импульсному механическому воздействию и вероятная схема возникновения эффекта.

Ключевые слова: сверхизлучение, парамагнитный композит, реологический взрыв.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.07.49220.18119

Сверхизлучение (СИ) [1] и эффект Дзялошинского–Мория [2,3] — фундаментальные физические явления, которые известны довольно давно. Ранее в полимерных композитах $\text{PS} + \text{Co}(\text{acac})_2 + 2\text{QH}_2$ и $\text{PS} + \text{Mn}(\text{acac})_2 + 2\text{QH}_2$ (PS — полистирол, $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Mn}(\text{acac})_2$ — ацетилацетонаты кобальта и марганца, QH_2 — 3,6-ди-трет-бутилпирокатехин) при реализации процесса сверхбыстрого разрушения под высоким давлением (реологического взрыва (РВ)) [4]) регистрировались импульсы радиочастотного сверхизлучения [5]. Также было установлено, что данные композиты проявляют мультиферроидные свойства и в них наблюдается эффект Дзялошинского–Мория за счет образования биядерных комплексов кобальта (БК Co) или марганца (БК Mn) [6].

Цель настоящей работы — выяснить возможность реализации параметрического режима радиочастотного СИ (когда при воздействии внешнего реологического взрыва под высоким давлением возникает импульс сверхизлучения в образце, в котором исключен процесс реологического взрыва), а также предложить метод обработки данных по импульсному механическому воздействию и вероятную схему возникновения эффекта.

Композиты были получены введением $\text{Co}(\text{QH})_2$ (или $\text{Mn}(\text{QH})_2$) (синтез по известной методике [7], QH — лиганд на основе 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина) в матрицу PS таким образом, чтобы при этом в 1 см^3 композита возникало N БК Co (или БК Mn) ($N = 0.1 \cdot 10^{20}, 0.2 \cdot 10^{20}, 0.3 \cdot 10^{20}, 0.4 \cdot 10^{20}, 0.5 \cdot 10^{20}, 0.6 \cdot 10^{20}, 0.7 \cdot 10^{20}$). Исследуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 14 мм и толщиной 0.2 мм. Это исключало протекание процесса реологического взрыва в образцах вплоть до ~ 6 ГПа.

Для исследования процессов возникновения импульсов сверхизлучения при механическом воздействии внешним РВ использовалась специальная ячейка высокого давления, которая помещалась в машину сжатия

ИС-500 (рис. 1, а). Внешний РВ проводился быстрым одноосном сжатием образцов чистого полистирола I диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при одном и том же давлении (~ 2 ГПа) и скорости сдвигания 0.5 ГПа/с. Ячейка (рис. 1, а) изолирована от прессового оборудования и состоит из наковальни Бриджмена 2, стальной обоймы 3 и пуансонов 4, изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый образец 5. Цифрой 6 на рис. 1, а обозначена изоляция. Пуансоны через сопротивление нагрузки 50 Ω соединены с двухканальным цифровым осциллографом Tektronix MSO 200 (7 на рис. 1, а). Ячейка позволяет регистрировать переменный ток $J(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце.

Процесс СИ — это процесс когерентного спонтанного излучения, интенсивность которого $\sim N^2$, где N — число центров возбуждения. Интенсивность сверхизлучения как функция времени описывается формулой Дике [1]:

$$I(t) = I_0 \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \text{sech}^2 \left[\frac{N+1}{2T} (t-t_0) \right], \quad (1)$$

$I(t)$ описывает импульс СИ, который достигает максимума при $t = t_0$. Величина максимума пропорциональна N^2 , t_0 — время задержки импульса, $t_0 = \tau_c \ln N$, τ_c — длительность импульса.

В данном исследовании регистрировался переменный ток $J(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, которое возникает в исследуемых образцах при механическом воздействии. Поскольку $J(t) \sim E(t)$, а интенсивность электромагнитного излучения $I(t) \sim [E(t)]^2$, имеем $I(t) \sim [J(t)]^2$ (на рис. 1, б приведены характерные импульсы $I(t)$ и их аппроксимация по формуле Дике). Установлено, что интенсивность пиков $I(t_0)$ (при $t = t_0$) пропорциональна квадрату концентрации БК N^2 . Это хорошо

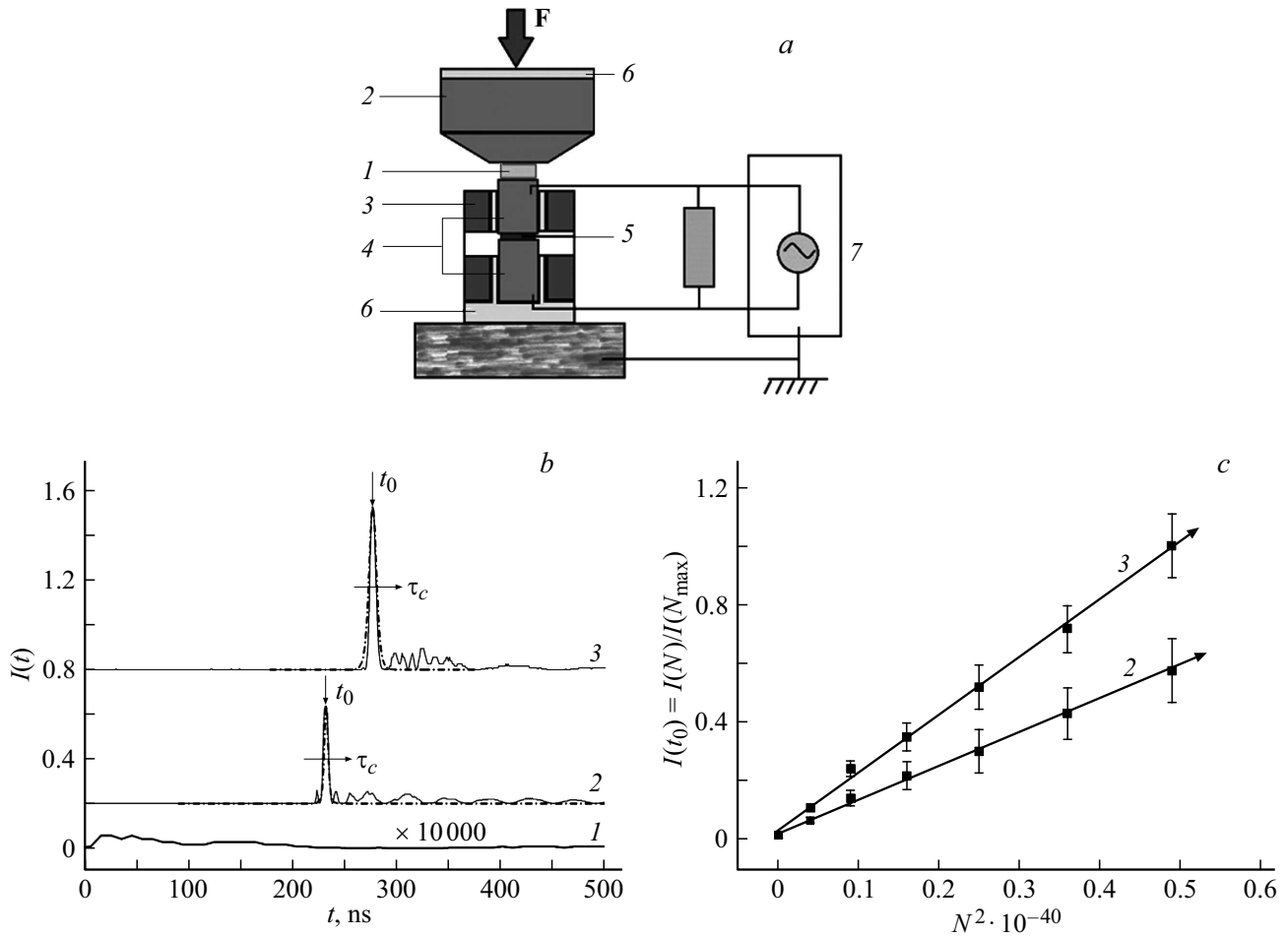


Рис. 1. *a* — схема ячейки высокого давления (пояснение в тексте); *b* — временная развертка нормированных сигналов $I(t) \sim [E(t)]^2$ для PS-матрицы (1) и образцов, содержащих БК Co (2) и БК Mn (3); *c* — нормированная зависимость $I(t_0)$ от квадрата концентрации комплексов в 1 cm^3 композита для образцов, содержащих БК Co (2) и БК Mn (3).

видно из рис. 1, *c*, на котором показана зависимость нормированной амплитуды $I(t_0) = I(N)/I(N_{\max})$ от N^2 для БК кобальта и марганца (в качестве N_{\max} взято максимальное значение для БК марганца). Форма линии полос излучения также соответствует закону (1), характерному для процессов СИ: экспоненциальный симметричный подъем и спад (штрихпунктир на рис. 1, *b*). Для того чтобы установить, какие молекулярные структуры ответственны за процессы СИ, были проведены ЭПР-исследования стабильных радикальных продуктов в системах PS + Co(QH)₂ или PS + Mn(QH)₂. Далее по известной методике [8] был проведен компьютерный анализ и рассчитаны теоретические спектры ЭПР путем многопараметрического решения квантового релаксационного уравнения, характеризующегося гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_a \beta H S^a + g_b \beta H S^b + J S^a S^b + G [S^a S^b] \\ & + D [S^a S^b - 3 S_z^a S_z^b] + E (S_x^a S_x^b - S_y^a S_y^b) \\ & + A_{a,iso} I^a S^a + A_{b,iso} I^b S^b, \end{aligned} \quad (2)$$

где β — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля, S и I — квантовые числа спина электрона и ядра соответственно, $g_a = (g_{ax} + g_{ay} + g_{az})/3$, $g_b = (g_{bx} + g_{by} + g_{bz})/3$ — g -факторы, $A_{a,iso} = (A_{ax} + A_{ay} + A_{az})/3$, $A_{b,iso} = (A_{bx} + A_{by} + A_{bz})/3$ — константы сверхтонкого магнитного взаимодействия, J и G — константы изотропного и анизотропного обменного взаимодействия, D и E — константы диполь-дипольного и спин-спинового взаимодействия.

Компьютерный анализ показал, что для экспериментальных спектров ЭПР можно рассчитать теоретический спектр только при условии, что анализируемый методом ЭПР объект состоит из двух неэквивалентных парамагнитных центров a и b , связанных между собой обменным взаимодействием, т.е. является комплексом, состоящим из двух парамагнитных центров — БК. Расчет показал, что для центра БК Co (или БК Mn) g -факторы, константы сверхтонкого взаимодействия и ширины соответствующих линий ЭПР равны: $g_{ax} = 1.9426$ (1.9165), $g_{ay} = 1.9958$ (1.9625), $g_{az} = 2.0900$ (1.8633), $A_{ax} = 1.47$ (4.34) mT, $A_{ay} = 1.85$ (8.19) mT, $A_{az} = 1.19$

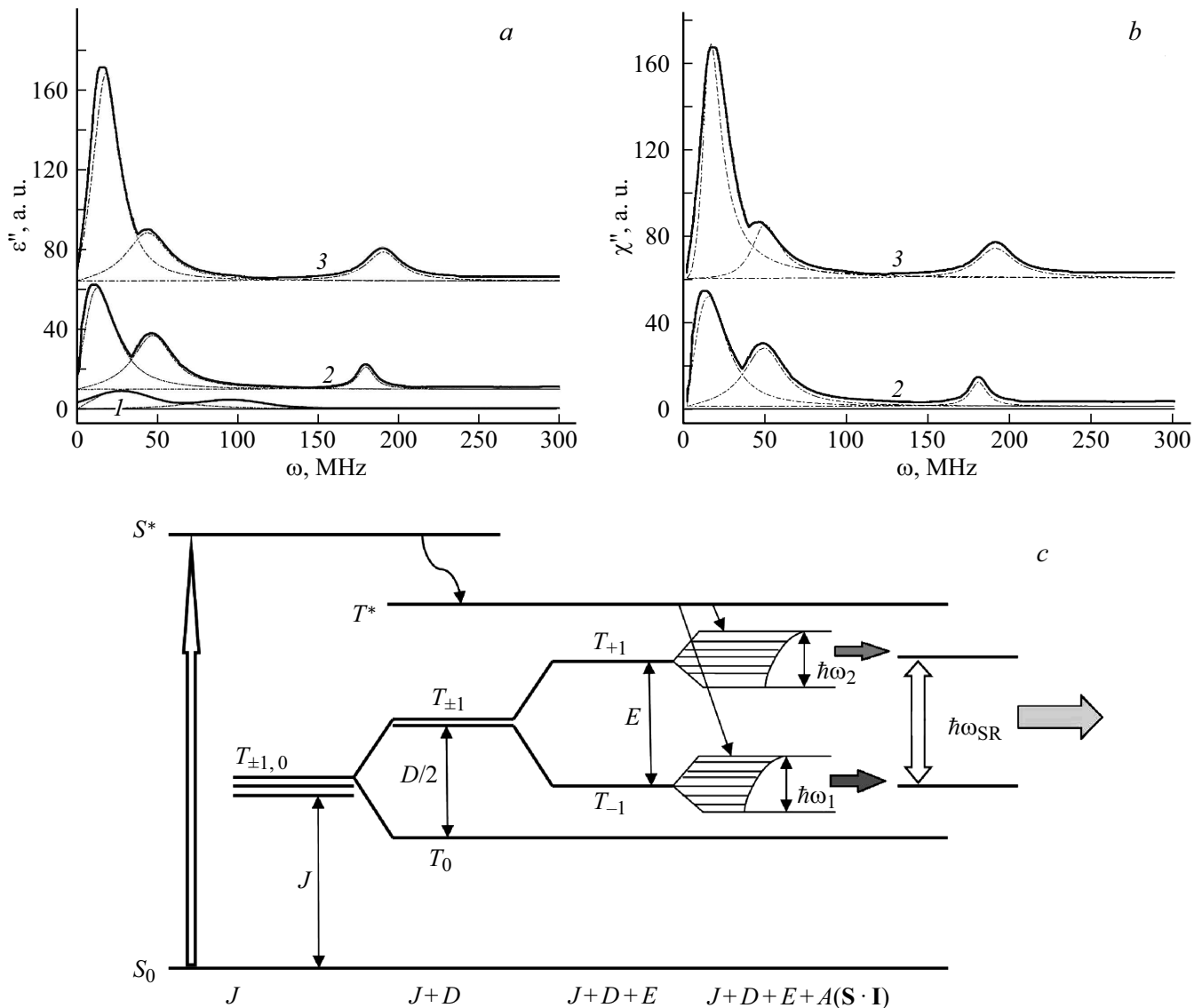


Рис. 2. *a* — фурье-образы электрических сигналов PS-матрицы (1), PS–БК Co (2) и PS–БК Mn (3) и полосы поглощения, полученные по методу Лоренца; *b* — фурье-образы электрических сигналов и полосы поглощения для PS–БК Co (2) и PS–БК Mn (3), полученные по методу ЛЛБ; *c* — энергетическая диаграмма получения инверсии населенности уровней T_{+1} и T_{-1} (длина горизонтальных отрезков пропорциональна населенности уровней при расщеплении T_{+1} и T_{-1} по механизму спин-спинового взаимодействия).

(15.76) mT, $\Delta H_{ax} = 16.59$ (20.52) mT, $\Delta H_{ay} = 0.87$ (0.91) mT, $\Delta H_{az} = 0.69$ (0.89) mT. Для второго центра БК Co (или БК Mn) подобные параметры соответственно равны: $g_{bx} = 2.1807$ (2.0158), $g_{by} = 2.1865$ (1.8974), $g_{bz} = 2.2186$ (1.8847), $A_{bx} = 4.91$ (5.43) mT, $A_{by} = 3.57$ (5.81) mT, $A_{bz} = 0.03$ (35.47) mT, $\Delta H_{bx} = 2.24$ (3.41) mT, $\Delta H_{by} = 1.29$ (0.15) mT, $\Delta H_{bz} = 5.83$ (2.42) mT. Параметры расщепления в нулевом поле для БК Co (БК Mn) равны $D = 4.90$ (19.48) mT и $E = 5.83$ (6.21) mT. Константы скалярного обменного взаимодействия равны $J = 10.15$ (24.20) mT, а анизотропного обменного взаимодействия $G = 43.98$ (23.06) mT. Если константы скалярного и анизотропного обменных взаимодействий превышают величину дипольных констант, то это свиде-

тельствует о косвенной природе спинового обмена [8], т.е. о том, что ионы кобальта и марганца связаны между собой, например, через кислородный анион. Таким образом, наиболее вероятно рассматриваемые спектры ЭПР можно соотнести с комплексами типа $\text{Co}(\text{QH})_2\text{--O--Co}(\text{QH})_2$ и $\text{Mn}(\text{QH})_2\text{--O--Mn}(\text{QH})_2$.

Подобные двухспиновые объекты обладают магнито-электрическим эффектом, который обусловлен парами неколлинеарных спинов, т.е. собственный электрический дипольный момент \mathbf{D} связан с парой магнитных атомов с наклонными спинами $\mathbf{S}_a, \mathbf{S}_b$ и записывается в виде $\mathbf{D} \propto \mathbf{R} \times (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_b)$, где \mathbf{R} — относительное положение атомов [9]. Поскольку \mathbf{R} изменяется во времени, соответственно изменяются векторы по-

ляризации \mathbf{p} и магнитные моменты системы \mathbf{M} , которые связаны со спиновым ансамблем. Динамические спектры таких систем описываются в рамках модели Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием [10], а также в рамках модели слабого ферромагнетизма уравнением Ландау–Лифшица, модифицированным Бломбергером (модель ЛЛБ [11,12]), т.е. уравнениями

$$\ddot{\mathbf{p}} + \alpha_p \dot{\mathbf{p}} + \omega_R^2 \mathbf{p} = \varepsilon_0 \omega_R^2 \mathbf{E}(t), \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\alpha_m \mathbf{M} \times \mathbf{H} + \omega_r [\chi_0 \mathbf{H} - \mathbf{M}], \quad (4)$$

где \mathbf{p} , $\mathbf{E}(t)$, \mathbf{M} , \mathbf{H} — векторы поляризации, осциллирующего электрического поля, магнитного момента, осциллирующего магнитного поля; ω_R и ω_r — частоты осцилляции поляризации и магнитного момента; α_p и α_m — константы поляризации и спин-поляризации; ε_0 и χ_0 — электрическая постоянная и постоянная магнитной восприимчивости.

Как видно из рис. 2, а, фурье-образы сигналов $E \sim E(t) \sim J(t)$ имеют вид полосчатых спектров. Фурье-анализ импульсов $J(t) \sim E(t)$ показал, что наблюдаемые процессы СИ лежат в диапазоне частот от 0 до 200 МГц, а диапазон излучения (не СИ!) от контрольных образцов матричного полимера (полистирола) лежит в диапазоне от 0 до 100 МГц (рис. 2, а). Высокочастотные колебания $E(t)$ связаны с колебаниями зарядов и, очевидно, обусловлены колебаниями поляризации. А поскольку изменения поляризации обусловлены системой диполей на основе ансамбля неколлинеарных спинов (системой димеров Дзялошинского–Мория, коими являются БК Со и БК Мп), анализировать спектры для систем PS + БК Со или PS + БК Мп можно, используя приведенное для $\varepsilon''(\omega)$ уравнение (3) и приведенное для $\chi''(\omega)$ уравнение (4), т.е. по формулам

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 \frac{2\alpha_p \omega_R^2 \omega}{(\omega_{R,0}^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha_p^2 \omega^2},$$

$$\chi''(\omega) = \chi_0 \frac{2\alpha_m \omega^2 \omega_r}{(\omega_{r,0}^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha_m^2 \omega_r^2}. \quad (5)$$

Как видно из рис. 2, а, b, подобные аппроксимации дают хорошее согласие с экспериментом. Полученные выше данные позволяют утверждать, что за процессы СИ отвечает спиновый резервуар системы. Действительно, если постулировать, что накачка системы при РВ реализует быстрые процессы перехода БК Со и БК Мп из синглетного состояния S в возбужденное синглетное состояние S^* , а затем в возбужденное триплетное состояние T^* , то дальнейший процесс можно описать, опираясь на полученные значения для констант взаимодействия J, G, D, E (из формулы (2)), и построить диаграмму расщепления триплетных уровней T_{+1}, T_{-1} и T_0 в магнитном поле (схема процесса приведена на

рис. 2, с). При этом следует учесть, что для двухспиновых систем с ядрами металлов с $I \neq 0$ (в нашем случае это $I = 9/2$ и $5/2$ для ядерных спинов кобальта и марганца соответственно) происходит расщепление уровней T_{+1} и T_{-1} во внутреннем магнитном поле E (равно константе спин-спинового взаимодействия из формулы (2)), а далее каждый из уровней T_{+1} и T_{-1} расщепляется на систему подуровней, между которыми разрешены квантовые переходы за счет снятия вырождения спин-спинового взаимодействия электронов и ядер при воздействии внутреннего магнитного поля H_{int} (поле H_{int} является функцией анизотропного обменного взаимодействия, $H_{int} = f(G)$ [3]). Между этими подуровнями могут реализовываться процессы электронных переходов, которые, вероятно, ответственны за низкочастотные полосы в диапазоне от 0 до 100 МГц. Процесс СИ — это реализация запрещенного перехода между уровнями T_{+1} и T_{-1} , поскольку только расщепление $\Delta H = E$ (константа спин-спинового взаимодействия из формулы (2)) для БК Со и БК Мп, равное 5.83 (6.21) мТ, можно соотнести и сопоставить с полосами СИ при 180 и 189.7 МГц (1 мТ \sim 30 МГц).

Таким образом, в работе показана возможность реализации параметрического процесса радиочастотного сверхизлучения внешним механическим воздействием под высоким давлением на парамагнитные системы, образуемые неколлинеарными спинами.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Dicke R.H. // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 99–113.
- [2] Dzyaloshinskii I.J. // Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. P. 241–248.
- [3] Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91–99.
- [4] Bridgman P.W. // Rev. Mod. Phys. 1946. V. 18. P. 1–37.
- [5] Александров А.И., Александров И.А., Зезин С.Б., Дегтярев Е.Н., Дубинский А.А., Абрамчук С.С., Прокофьев А.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 2. С. 78–85. DOI: 10.1134/S1990793116010139
- [6] Александров А.И., Шевченко В.Г., Александров И.А. // Высокомолекуляр. соединения А. 2018. Т. 60. № 1. С. 76–82. DOI: 10.7868/S2308112018010017
- [7] Абакумов А.Г., Черкасов В.К., Бубнов М.П., Эллерт О.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 10. С. 2315–2322.

- [8] *Rakhimov R.R., Dobryakov S.N., Borisov Yu.A., Prokof'ev A.I., Aleksandrov A.I.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 6017–6023. DOI: 10.1063/1.1556752
- [9] *Kaplan T.A., Mahanti S.D.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174432–174437. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.174432
- [10] *Lorenz H.A.* // Phys. Z. 1899. V. 498. P. 514–591.
- [11] *Landau L., Lifshitz L.* // Phys. Z. Sow. 1935. V. 8. P. 153–165.
- [12] *Bloembergen N.* // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 572–578.