

05;06.4

Молекулярные магнетики — источники радиочастотного сверхизлучения при механической активации

© А.И. Александров¹, В.Г. Шевченко^{1,¶}, И.А. Александров¹, С.В. Фокин², В.И. Овчаренко²¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия² Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: shev@ispm.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2020 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2020 г.

Принято к публикации 20 сентября 2020 г.

Установлен эффект механической активации радиочастотного сверхизлучения у композита на основе гетероспинового молекулярного магнетика и полистирольной матрицы. Механическая активация впервые проводилась в режиме реологического взрыва разгрузки.

Ключевые слова: сверхизлучение, молекулярный магнетик, композит, взрыв, разгрузка.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.01.50453.18451

Ранее эффект механической активации радиочастотного сверхизлучения (СИ) был обнаружен в полимерных композитах, содержащих элементоорганические комплексы кобальта или марганца, которые проявляли эффект Дзялошинского–Мория [1,2]. Механическая активация проводилась при воздействии реологического взрыва исследуемого композита при быстром одноосном сжатии [1] или при воздействии импульса упругих волн, вводимого в образец по стальному волноводу [2]. Представляет научный и практический интерес реализация новых методов механической активации радиочастотного СИ для новых классов твердофазных объектов.

Цель настоящей работы — показать, что эффект механической активации радиочастотного СИ реализуется в классе твердофазных композитов на основе гетероспиновых молекулярных магнетиков, причем реализацию процесса можно проводить в режиме быстрого сброса давления, действующего на образец композита.

Для решения этих задач в работе был использован комплекс $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$ (структура приведена на рис. 1, а, стрелками показаны спины четырех неспаренных электронов, оттенки цвета использованы для указания на электронную плотность в связях), состоящий из двух видов парамагнитных центров: первый — парамагнитный ион Eu(III) ; второй — на лигандах на основе SQ (SQ — 3,6-ди-трет-бутилхинолятный парамагнитный лиганд); лиганд bipy (бипиридил) не парамагнитен. Комплекс $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$ имеет четыре неспаренных электрона и является гетероспиновым соединением. Методика синтеза данного комплекса приведена в работе [3], там же показано, что этот комплекс — молекулярный метамагнетик, в котором наблюдается связь заряд–спин–структура.

Были синтезированы образцы композитов (композиты K1, K2, K3, K4, K5), содержащие соответственно $0.4 \cdot 10^{20}$, $0.6 \cdot 10^{20}$, $0.8 \cdot 10^{20}$, $1.0 \cdot 10^{20}$, $1.2 \cdot 10^{20}$ комплексов $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$ в 1 cm^3 полистирола (PS). Об-

разцы диаметром 14 mm и толщиной 1 mm были получены путем смешивания исходных компонентов с последующим прессованием смеси при 190°C . Для получения импульсов СИ при механическом воздействии использовалась специальная ячейка высокого давления, которая помещалась в машину сжатия ИС-500 (рис. 1, b). Применялся следующий режим воздействия на образец. Вначале действует одноосная нагрузка (длится 3 s, скорость сдавливания 1.0 GPa/s), затем следует быстрый сброс давления при заданном давлении 3 GPa, который приводит к реологическому взрыву разгрузки (сверхбыстрому разрушению [4]). Без быстрого сброса давления ($\sim 10 \mu\text{s}$) образцы не испытывали реологического взрыва при одноосном сдавливании до 5 GPa, и соответственно импульс СИ не возникал. Схема используемой установки приведена на рис. 1, b. Установка позволяет регистрировать переменный ток $J(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце. Соответственно на осциллографе фиксируется напряжение $U(t) = RJ(t)$ (сопротивление 50Ω). Импульс изменения давления на образце при разгрузке приведен на рис. 1, b (длится $15\text{--}20 \mu\text{s}$). Его фиксировали с помощью тензодатчика 7 (рис. 1, b). Импульс СИ возникал в конце фронта разгрузки спустя $7\text{--}10 \mu\text{s}$ и длился несколько наносекунд. Эти импульсы, записанные одновременно на экране цифрового осциллографа, приведены на рис. 1, b.

Интенсивность СИ как функция времени описывается формулой Дике [5]:

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

$I(t)$ описывает импульс СИ, мощность которого достигает максимума при $t = t_0$. Величина максимума пропорциональна N^2 , t_0 — время задержки импульса, $t_0 = \tau \ln N$, τ — длительность импульса. Ток $J(t)$ генерируется электрической состав-

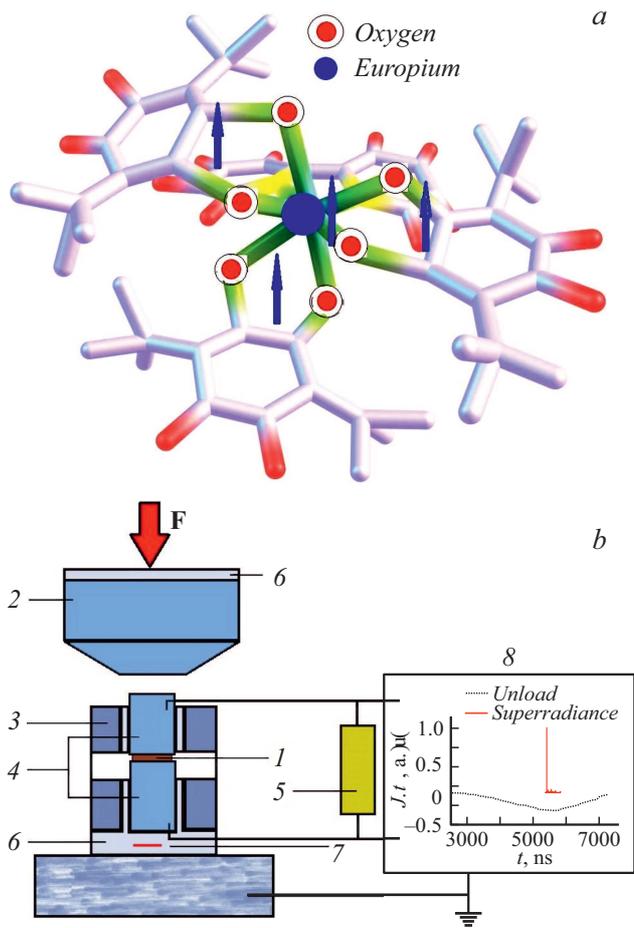


Рис. 1. *a* — структура комплекса $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$. *b* — схема ячейки высокого давления: 1 — образец, 2 — наковальня Бриджмена, 3 — обойма, 4 — пуансоны, 5 — сопротивление 50Ω , 6 — изоляция, 7 — тензодатчик, 8 — осциллограф с обработанными данными на экране.

ляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, которое возникает в исследуемых образцах при механическом воздействии, поэтому $U(t) \sim J(t) \sim E(t)$. Соответственно интенсивность электромагнитного излучения $I(t) \sim [E(t)]^2 \sim [J(t)]^2 \sim [U(t)]^2$. На рис. 2, *a* приведены характерные импульсы $I(t)$ и их аппроксимация по формуле Дике (см. (1)). Видно, что форма линии полос излучения соответствует закону (1), характерному для процессов СИ: экспоненциальному симметричному подъему и спаду. На рис. 2, *a* анаморфозы по формуле (1) показаны пунктиром. Установлено, что интенсивность пиков $I(t_0)$ (при $t = t_0$) пропорциональна квадрату концентрации комплексов N^2 . Это хорошо видно из рис. 2, *b*, на котором показана зависимость нормированной амплитуды $I(t_0) = I(N)/I(N_{\max})$ от N^2 для комплексов $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$. $I(N_{\max})$ соответствует максимальному значению импульса СИ для композита K5 при 3 ГПа, где $N_{\max} = 1.2 \cdot 10^{20}$ комплексов $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$ в 1 cm^3 полистирола.

Фурье-анализ импульсов $J(t) \sim E(t)$ показал, что наблюдаемые процессы испускания СИ лежат в диапазоне частот от 0 до 300 МГц. Как видно из рис. 3, фурье-образы сигналов $E \sim E(t) \sim J(t)$ имеют вид полосчатых спектров. Как известно, полосчатые спектры излучаются отдельными возбужденными молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом. Излучение вызвано как электронными переходами, так и колебательными движениями атомов в молекулах. Поэтому можно представить, что при воздействии импульса упругих волн происходят локальные размораживания молекулярной подвижности фрагментов макромолекул и дестабилизация введенных в полимерную матрицу парамагнитных комплексов, а также реализуются процессы ионизации и образование ансамбля свободных электронов. При этом возникает электромагнитное излучение, которое обычно описывается моделью гармонического осциллятора с затуханием. Поскольку в нашем случае эффект сверхизлучения реализуется многоспиновыми комплексами

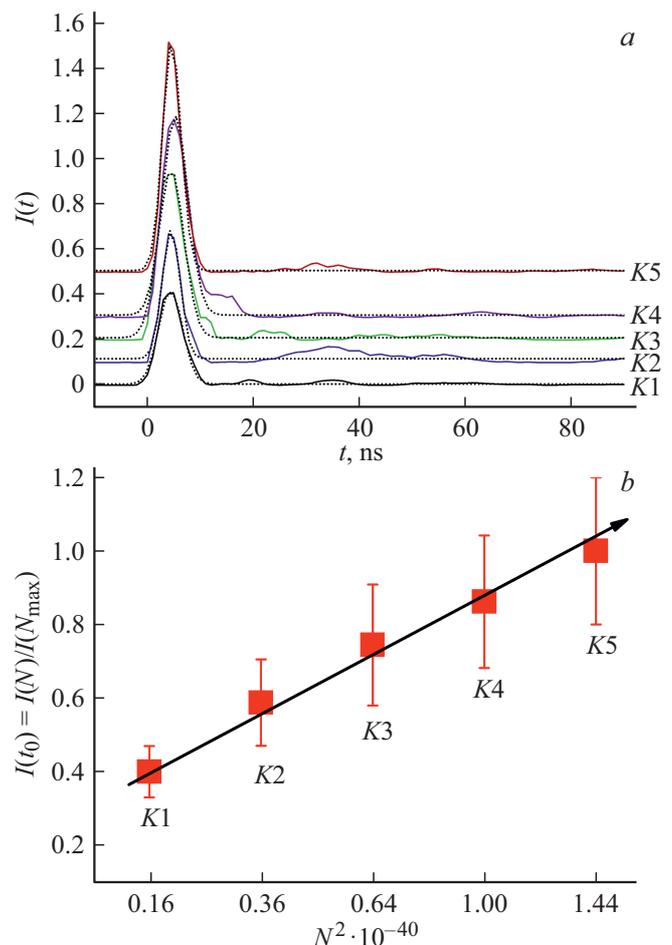


Рис. 2. *a* — временная развертка нормированных сигналов $I(t) \sim [E(t)]^2$ для образцов композитов K1, K2, K3, K4, K5. *b* — нормированная зависимость $I(t_0)$ от квадрата концентрации комплексов $\text{Eu(III)(SQ)}_3\text{bipy}$ в 1 cm^3 для образцов композитов K1, K2, K3, K4, K5. Нормировка проведена на максимальное значение $I(t_0)$ для K5.

Параметры полос P_1 – P_8 спектра сверхизлучения для расчета по модели Лоренца

Параметр	Полоса спектра СИ							
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8
$\omega_{rez,E}$, MHz	9.50	27.00	50.00	75.00	175.00	204.00	255.00	306.00
$\omega_{r,E}$, MHz	5.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
ω_C , MHz	8.07	25.07	48.98	71.33	174.71	203.75	254.80	305.83
ϵ_0	4061.53	1588.46	596.92	320.00	31.70	29.08	10.03	4.70

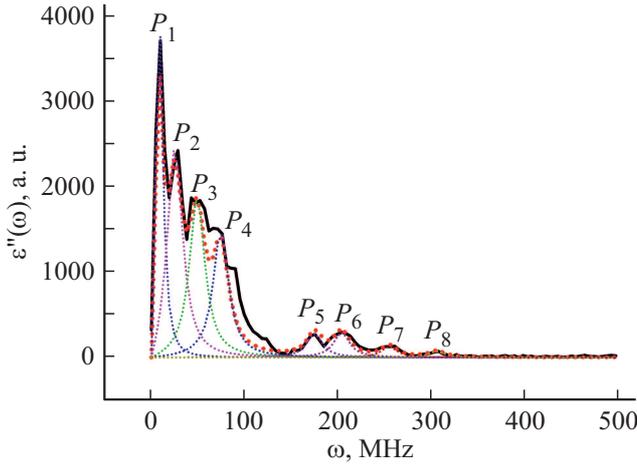


Рис. 3. Фурье-образ электрического сигнала для композита K5 и полосы поглощения, полученные по методу Лоренца (их параметры приведены в таблице).

европия, можно допустить, что изменение электрического дипольного момента и изменение в структуре спиновой системы связаны между собой, т.е. электрический дипольный момент \mathbf{D} связан со спиновой системой: $\mathbf{D} \propto \mathbf{R} \times (\mathbf{S}_a \times \mathbf{S}_b)$ [6], где \mathbf{R} — относительное положение двух произвольно взятых спинов в комплексе (Eu(III)(SQ)₃bipy).

Поскольку \mathbf{R} изменяется во времени, изменяются векторы дипольных моментов \mathbf{D} и векторы поляризации \mathbf{P} и соответственно магнитные моменты системы \mathbf{M} , которые связаны со спиновым ансамблем. Динамические спектры таких систем описываются как в рамках модели Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием [7]:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \omega_{r,E} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \omega_{rez,E}^2 \mathbf{P} = \omega_C^2 \mathbf{E}, \quad (2)$$

так и в рамках модели на основе уравнения Блоха–Бломбергена [8,9]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} + \omega_{r,H} [\chi_0 \mathbf{H} - \mathbf{M}]. \quad (3)$$

Соответственно анализировать спектры, полученные после фурье-преобразования сигналов импульсов $J(t) \sim E(t)$ для систем PS + (Eu(III)(SQ)₃bipy), можно, используя приведенное для $\epsilon''(\omega)$

уравнение (2) и приведенное для $\chi''(\omega)$ уравнение (3), т.е. по формулам [10–12]:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_0 \frac{2\omega_{r,E}\omega_C^2\omega}{(\omega_{rez,E}^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_{r,E}^2\omega^2},$$

$$\chi''(\omega) = \chi_0 \frac{2\omega_{r,H}\omega_H\omega^2}{(\omega_{rez,H}^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_{r,H}^2\omega^2}, \quad (4)$$

где $\omega_{r,E} = \Delta E[\text{MHz}]/2$ и $\omega_{r,H} = \Delta H[\text{MHz}]/2$, а $\Delta E[\text{MHz}]$ и $\Delta H[\text{MHz}]$ — полуширины резонансных линий. При этом $\omega_{rez,E}^2 = \omega_{r,E}^2 + \omega_C^2$ и $\omega_{rez,H}^2 = \omega_{r,H}^2 + \omega_H^2$, $\omega_H = \gamma H$.

Однако чтобы применить уравнения (2)–(4) для одних и тех же полос излучения, из которых формируется спектр на рис. 3, требуются дополнительные экспериментальные исследования, так как к настоящему времени нет доказательств того, что в изучаемом объекте (комплексе Eu(III) с тремя магнитными лигандами) магнитная и электронная подсистемы реализуют излучение на одних и тех же частотах. Поэтому в настоящей работе с чисто описательной целью приведен расчет полос излучения, из которых состоит суммарный спектр, только с использованием модели Лоренца.

Результаты расчетов спектра Фурье для K5 при 3 GPa по модели Лоренца для отдельных полос поглощения, из которых формируется общий спектр, представлены на рис. 3. Исходные данные для расчетов приведены в таблице. Значения $\omega_{rez,E}$ и $\omega_{r,E}$ были взяты из „экспериментального“ фурье-спектра, а величины ϵ_0 выполняли роль коэффициентов пропорциональности для определения интенсивности полос P_1 – P_8 . Наблюдаемый разброс параметров для $\omega_{rez,E}$, ω_C и ϵ_0 связан, вероятно, с квантовой структурой комплексов Eu(III)(SQ)₃bipy: с энергиями квантовых уровней, на которых расположены электроны, и величинами дипольных переходов между ними. Очевидно, что разработка модели, описывающей спектры сверхизлучения подобных многоспиновых комплексов, — задача для отдельного исследования.

Таким образом, в работе показано, что посредством механической активации гетероспиновых молекулярных магнетиков можно реализовать процесс радиочастотного СИ, а механическую активацию можно проводить в режиме реологического взрыва разгрузки.

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] А.И. Александров, И.А. Александров, А.И. Прокофьев, Письма в ЖЭТФ, **97** (9), 630 (2013).
DOI: 10.7868/S0370274X13090105
- [2] А.И. Александров, В.Г. Шевченко, И.А. Александров, Письма в ЖТФ, **40** (7), 43 (2020).
DOI: 10.21883/PJTF.2020.07.49220.18119
- [3] Г.В. Романенко, С.В. Фокин, Г.А. Летагин, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко, ЖСХ, **60** (7), 1139 (2019).
DOI: 10.1134/S0022476619070102
- [4] P.W. Bridgman, Rev. Mod. Phys., **18**, 1 (1946).
- [5] R.H. Dicke, Phys. Rev., **93**, 99 (1954).
- [6] T.A. Kaplan, S.D. Mahanti, Phys. Rev. B, **83**, 174432 (2011).
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.174432
- [7] H.A. Lorentz, Phys. Z., **498**, 514 (1899).
- [8] F. Bloch, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
- [9] N. Bloembergen, Phys. Rev., **78**, 572 (1950).
- [10] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. (Chelsea Dielectric Press, Ltd., London, 1983).
- [11] Э.Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров*, пер. с англ. (Физматлит, М., 2008).
- [12] А.Г. Гуревич, *Ферриты на сверхвысоких частотах* (Физматгиз, М., 1960).