

УДК 541(51+64):538.22

## РАДИОЧАСТОТНОЕ СВЕРХИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСОВ УПРУГИХ ВОЛН НА ПОЛИМЕРНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ

© 2020 г. А. И. Александров<sup>а</sup>, В. Г. Шевченко<sup>а,\*</sup>, И. А. Александров<sup>а</sup>,  
Е. Н. Дегтярев<sup>б</sup>, С. С. Абрамчук<sup>с</sup>

<sup>а</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

<sup>б</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>с</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: shev@ispm.ru

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Установлен параметрический режим возникновения радиочастотного сверхизлучения при внешнем воздействии импульсов упругих волн под высоким давлением на полимерный парамагнитный композит. Композит – полимерная матрица из полистирола, содержащая систему скрещенных спинов на основе биядерных кластеров  $\text{Co}(\text{QH})_2\text{--O--Co}(\text{QH})_2$  или  $\text{Mn}(\text{QH})_2\text{--O--Mn}(\text{QH})_2$  (QH – это лиганд на основе  $\text{QH}_2$  – 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина), которые обладают эффектом Дзялошинского–Мория. Показано, что один из атомов металла биядерного кластера в полистирольной матрице захватывается бензольными кольцами полистирола по типу ферроцена. Биядерные кластеры образуют 2D нанобъекты диаметром 50–100 нм и толщиной ~1–2 нм. Предложен метод анализа данных процессов и вероятная схема их возникновения.

DOI: 10.31857/S230811202004001X

### ВВЕДЕНИЕ

Достаточно давно известны три фундаментальных физических явления, на первый взгляд не связанные между собой, – сверхизлучение [1], реологический взрыв [2] и эффект Дзялошинского–Мория [3, 4].

Все эти эффекты одновременно были обнаружены в полимерных композитах, сформированных термической обработкой смесей  $(\text{PS} + \text{Co}(\text{acac})_2 + 2\text{QH}_2)$  и  $(\text{PS} + \text{Mn}(\text{acac})_2 + 2\text{QH}_2)$ , где PS – полистирол,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  – ацетилацетонаты кобальта и марганца,  $\text{QH}_2$  – 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин. В процессе реологического взрыва в полимерных композитах регистрировали импульсы радиочастотного сверхизлучения [5, 6]. Также было установлено, что данные композиты проявляют мультиферроидные свойства, т.е. в них наблюдается эффект Дзялошинского–Мория [7, 8].

Немного о сути указанных выше явлений. Сверхизлучение – это процесс когерентного спонтанного излучения, на возможность возник-

новения которого впервые в 1954 году было указано в теоретической работе R.H. Dicke [1]. Прототипом считается лазерное излучение, но процесс генерации сверхизлучения принципиально отличается от лазерной генерации. При лазерном излучении переход возбужденных атомов в более низкое энергетическое состояние, в результате вынужденных излучательных переходов, происходит в каждом атоме индивидуально, независимо от других атомов, т.е. возбужденные атомы и молекулы не находятся в коллективном взаимодействии. Процесс сверхизлучения реализуется коллективно сфазированными возбужденными центрами. Снятие возбуждения в каждом возбужденном атоме происходит не независимо от других атомов (молекул), а коллективно. Сверхизлучение – это процесс электромагнитного излучения среды как единого сфазированного ансамбля (макродиполя), состоящего из микродиполей, охваченных коллективным взаимодействием через кооперативную волну связи. Интенсивность импульса сверхизлучения  $W_{\text{СИ}} \sim N^2$  ( $N$  – число центров возбуждения). Для лазеров интенсив-

ность излучения пропорциональна  $N$  ( $W_{\text{л}} \sim N$ ). Коллективная динамика сверхизлучательного состояния характеризуется коэффициентом связи  $(\omega_c)^2$ , который является показателем интенсивности обменно-волнового процесса, обеспечивающего коллективную сфазированность колебаний всех микродиполей сверхвозбужденной среды. Кооперативная волна с частотой  $\omega_c$ , промодулированная электрической волной, формирует стоячую волну в заданном объеме среды вблизи собственной резонансной частоты  $\omega_0$  возбужденной среды, соответствующей одному из уровней возбужденной системы. При этом имеет место поляритонный резонанс и происходит перекачка энергии от волны электрического поля в волну поляризации. При поляризации на резонансной частоте, возникающие в среде волны поляризации охватывают все микродиполи среды, образуя единый сфазированный макродиполь. Энергия поля поляризации и фазы волн поляризации становятся едиными для всех центров возбуждения (возбужденных атомов и молекул). Сверхизлучательное коллективизированное состояние характеризуется общими энергетическими уровнями. Описание излучения вследствие переходов между этими уровнями в макроскопическом приближении возможно с помощью классических уравнений Максвелла (1) и (2), уравнений для средней поляризации  $P$  (3), а также уравнения Дике (4) [1, 9, 10]:

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{rot } \vec{B} = -\frac{1}{c} \frac{\partial (\vec{E} + 4\pi \vec{P})}{\partial t} + \frac{4\pi \sigma}{c} \vec{E} \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} + 2T_2^{-1} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{P} = \frac{\omega_c^2 \vec{E}}{4\pi} \quad (3)$$

$$\frac{d \langle R_3 \rangle}{dt} = \frac{1}{T_1} \left( \frac{N^2}{2} - \frac{\langle R_3 \rangle^2}{2} + N + \langle R_3 \rangle \right), \quad (4)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – время энергетической и фазовой релаксации активных центров,

$$\omega_c^2 = -\frac{8\pi d^2 R_3 \omega_0}{\hbar} \quad (5)$$

Здесь  $d$  – дипольный момент перехода атомов или молекул на резонансной частоте  $\omega_0$ ;  $\langle R_3 \rangle$  – среднее значение разности населенности уровней в единичном объеме среды, содержащем  $N$  возбуждаемых атомов и  $n$  возбужденных атомов. Таким образом,  $\langle R_3 \rangle = n - (N - n) = 2n - N$ . Если правую часть уравнения (4) переписать в виде  $1/2 [(N + 1)^2 - (\langle R_3 \rangle - 1)^2]$ , то

$$\langle R_3 \rangle = 1 - (N + 1) \text{th} \left[ \frac{N + 1}{2T} (t - t_0) \right] \quad (6)$$

При  $\langle R_3(t = 0) \rangle = N$  имеем  $t_0 = \frac{T}{N + 1} \ln N$ , тогда получаем мощность электромагнитного излучения (интенсивность излучения) как функцию времени:

$$I(t) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \langle R_3 \rangle = I_0 \left( \frac{N + 1}{2} \right)^2 \text{sech}^2 \left[ \frac{N + 1}{2T} (t - t_0) \right] \quad (7)$$

Здесь  $I(t)$  – описывает импульс сверхизлучения, мощность которого достигает максимума при  $t = t_0$ . Величина максимума пропорциональна  $N^2$ ,  $t_0$  – время задержки импульса  $t_0 = \tau_c \ln N$ ,  $\tau_c$  – длительность импульса.

Уравнения (1)–(7) представляют лишь величины, усредненные по ансамблю или по большому объему (макроскопическая величина), и непосредственно не включают в себя квантовые процессы, которые имеют определяющее значение при наведении коллективных сфазированных корреляций в начальный момент энергетической накачки. Эффект сверхизлучения возникает в макроскопических образцах при достаточно высокой концентрации  $N$ .

Явление реологического взрыва открыл в 1935 году Р.В. Bridgman [2]. Ранее изучали только три стадии разрушения твердого тела: стадию неустановившейся ползучести, установившейся ползучести, ускоренной ползучести и разрушения. Четвертая стадия разрушения образца – стадия взрыва под давлением, при которой происходит сверхбыстрое разрушение твердого тела и формирование импульса упругих волн. За этой стадией закрепилось название – реологический взрыв [2].

Эффект слабого ферромагнетизма для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  был экспериментально обнаружен L. Neel [11]. Термодинамическая теория этого явления разработана I.J. Dzyaloshinskii [3], а микроскопическая – Т. Moriya [4]. За этим явлением прочно закрепилось название взаимодействие Дзялошинского–Мория. В 1959–1961 гг. на основе представлений о явлении слабого ферромагнетизма было теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что вещества, обладающие слабым ферромагнетизмом, могут проявлять магнитоэлектрический эффект [12, 13]. Данный эффект состоит в том, что при воздействии на вещества магнитным (или электрическим) полем в них возникает, соответственно, электрический (или магнитный) отклик. Позднее было установлено, что в кристаллах со слабым ферромагнетизмом прослеживается как линейный, так и нелинейный магнитоэлектрический эффект, которые наиболее удобно наблюдать в динамическом режиме, воздействуя на исследуемое вещество переменными полями  $E$  или  $H$  различной частоты [14–16]. За веществами, проявляющими прямой и обратный магнитоэлектрический эффект, закрепился термин мультиферроики.

Для систем, в которых мультиферроидный эффект обусловлен парами неколлинеарных спинов, собственный электрический дипольный момент  $P$  связан с парой магнитных атомов с наклонными спинами  $S_a, S_b$ ; его записывают в виде  $P \propto R \times (S_a \times S_b)$ , где  $R$  – относительное положение атомов [17]. Поскольку  $R$  изменяется во времени, то изменяются и векторы поляризации  $P$  и магнитные моменты системы  $M$ , связанные со спиновым ансамблем. Динамические спектры таких систем описываются в рамках модели Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием [18]:

$$\ddot{\vec{r}} + 2b\dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E} \quad (8)$$

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (9)$$

Согласно электродинамике, вынужденные колебания заряженных частиц приводят к поляризации среды, которая для невзаимодействующих частиц одного типа описывается вектором поляризации  $\vec{P}$  равным  $N\vec{p}$  ( $N$  – концентрация частиц,  $\vec{p} = q\vec{r}$  – дипольный момент частицы). Тогда уравнение (8) можно переписать в виде:

$$\ddot{\vec{p}} + \gamma\dot{\vec{p}} + \omega_0^2 \vec{p} = \varepsilon_0 \omega_R^2 E(t), \quad (10)$$

где  $\omega_R^2 = \frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m}$ ,  $n_0$  – концентрация осцилляторов.

Данное уравнение совпадает с уравнением (3), используемым для описания процесса сверхизлучения, в рамках поляризационной модели при учете того, что  $\gamma = 2/T_2$ , а  $\frac{\omega_c^2}{4\pi} = \varepsilon_0 \omega_R^2$ .

Уравнение (10) применяют для анализа спектров резонансных диэлектрических потерь:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega_R^2}{\omega_R^2 - \omega^2 + 2j\alpha\omega} \quad (11)$$

Соответственно формулы для мнимой и действительной ее составляющих

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega_R^2(\omega_R^2 - \omega^2)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{2(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\alpha\omega_R^2}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2} \end{aligned} \quad (11.1)$$

Здесь  $\omega = 2\pi f$  – угловая частота,  $\omega_R$  – характерная частота собственных колебаний зарядов в данном объеме,  $\alpha$  – коэффициент затухания. Из приведенного выше следует, что спектры излучения, так называемые полосы радиочастотного излучения при реологическом взрыве, можно анализировать методами спектроскопии диэлектрических потерь.

Так, если эти процессы имеют место в системах с эффектом Дзялошинского–Мория, т.е. обладают слабым ферромагнетизмом, для которых поляризационные процессы обусловлены системой неколлинеарных спинов, то к таким системам применимо уравнение Ландау–Лифшица, модифицированное Бломбергом [19, 20]:

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma M \times H + \omega_r [\chi_0 H - M], \quad (12)$$

где  $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$  – статическая восприимчивость,  $\omega_r$  –

частота релаксации. Обратная величина  $\tau_r = \frac{1}{\omega_r}$  – время релаксации. Для уравнения (12) решение для  $\chi_\alpha$  дается формулами

$$\chi_\alpha = \chi_0 \frac{\omega\omega_H}{\omega_{\text{рез}}^2 - \omega^2 + 2i\omega\omega_r} \quad (12.1)$$

$$\chi'_\alpha = \chi_0 \frac{\omega\omega_H(\omega_{\text{рез}}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\text{рез}}^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\omega_r^2} \quad (12.2)$$

$$\chi''_\alpha = \chi_0 \frac{2\omega^2\omega_H\omega_r}{(\omega_{\text{рез}}^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\omega_r^2}$$

Сравнивая системы уравнений (10)–(11.1) и (12)–(12.2), нетрудно установить, что  $\omega_r^2 = \alpha^2$  и  $\omega_R^2 = \alpha_{\text{рез}}^2$ . Отсюда вывод, что систему с эффектом Дзялошинского–Мория, в которой наблюдается радиочастотное сверхизлучение при реологическом взрыве, можно анализировать на основе уравнений (6), (10)–(11.1) и (12)–(12.2).

Цель настоящей работы – установить возможность реализации параметрического процесса возникновения импульсов сверхизлучения при механическом воздействии импульсами упругих волн на образец композита – системы с неколлинеарными спинами, обладающей эффектом Дзялошинского–Мория, для которой исключен процесс реологического взрыва.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По известной методике [21] вели синтез  $\text{Co}(\text{QH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{QH})_2$ , где  $\text{QH}$  – лиганд на основе  $\text{QH}_2$  – 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина. Композиты получали введением  $\text{Co}(\text{QH})_2$  или  $\text{Mn}(\text{QH})_2$  в матрицу полистирола. В работе использовали композиты, содержащие  $N$  биядерных комплексов кобальта или марганца в  $1 \text{ см}^3$  композита:  $0.1 \times 10^{20}$ ,  $0.2 \times 10^{20}$ ,  $0.3 \times 10^{20}$ ,  $0.4 \times 10^{20}$ ,  $0.5 \times 10^{20}$ ,  $0.6 \times 10^{20}$  и  $0.7 \times 10^{20}$ . Образцы имели вид таблетки диаметром 14 мм и толщиной 0.2 мм.

Электронные микрофотографии и дифрактограммы представляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа “LEO 912 AB

Omega” (“Zeiss”, Германия). Спектры ЭПР снимали с помощью ЭПР-спектрометра “Bruker EMX” (Германия).

Для исследования процессов возникновения импульсов сверхизлучения при механическом воздействии на образец импульсами упругих волн (ИУВ) от реологического взрыва использовали специальную ячейку высокого давления рис. 1а. Внешний реологический взрыв, который дает ИУВ, инициирующий механохимические процессы в образце, возникает при быстром одноосном сжатии образцов чистого полистирола (рис. 2а, матрица 1) диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при одном и том же давлении ~2 ГПа и скорости сдвигания 0.5 ГПа/с. Ячейку помещали в прессовое оборудование – машину сжатия ИС-500 (Россия). На рис. 2а показано, что ячейка изолирована от прессового оборудования и состоит из наковални Бриджмена (2), стальной обоймы (3) и пуансонов (4), изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый образец (5); б – изоляция. Пуансоны через сопротивление нагрузки 50 Ом соединены с двухканальным цифровым осциллографом “Tektronix MSO 200” (7). Ячейка позволяет регистрировать переменный ток  $J(t)$ , генерируемый электрической составляющей  $E(t)$  электромагнитного излучения, возникающего в образце.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что введенные соединения кобальта (или марганца) распределялись в полимерной матрице в виде 2D нанобъектов – пластинок с поперечными размерами ~50–100 нм и толщиной ~1–2 нм (рис. 1а). Композиты не обладали кристаллической структурой, что хорошо видно из электронной дифрактограммы (рис. 1б).

Спектры ЭПР стабильных радикальных продуктов в системах (PS + Co(QH)<sub>2</sub>) или (PS + Mn(QH)<sub>2</sub>) представлены на рис. 1в, 1г (J). Были построены анаморфозы этих многокомпонентных спектров ЭПР согласно методике [22], где теоретические спектры ЭПР рассчитываются как результат многопараметрического решения квантового релаксационного уравнения, характеризующегося гамильтонианом:

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

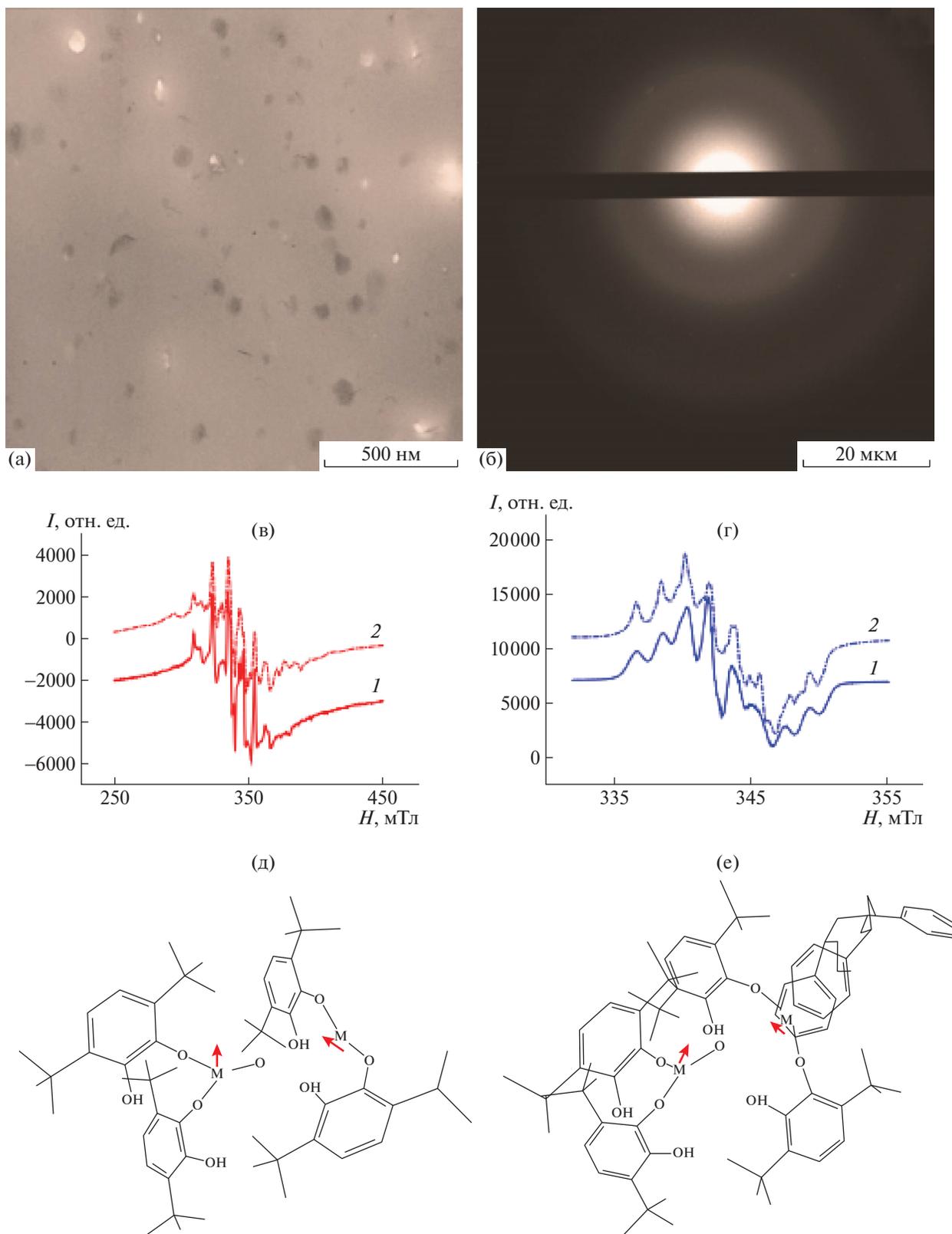
где  $g_a = (g_{ax} + g_{ay} + g_{az})/3$ ,  $g_b = (g_{bx} + g_{by} + g_{bz})/3$ ,  $A_{a,iso} = (A_{ax} + A_{ay} + A_{az})/3$ ,  $A_{b,iso} = (A_{bx} + A_{by} + A_{bz})/3$ ; J и G – константы изотропного и анизотропного обменного взаимодействия, D и E – константы диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия.

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 – биядерным кластером (БК). Расчет показал, что для первого центра БК–Со (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) мТл,  $A_{ay} = 1.85$  (8.19) мТл,  $A_{az} = 1.19$  (15.76) мТл,  $\Delta H_{ax} = 16.59$  (20.52) мТл,  $\Delta H_{ay} = 0.87$  (0.91) мТл,  $\Delta H_{az} = 0.69$  (0.89) мТл. Для второго центра БК–Со (или БК–Mn) подобные параметры составляют:  $g_{bx} = 2.1807$  (2.0158),  $g_{by} = 2.1865$  (1.8974),  $g_{bz} = 2.2186$  (1.8847),  $A_{bx} = 4.91$  (5.43) мТл,  $A_{by} = 3.57$  (5.81) мТл,  $A_{bz} = 0.03$  (35.47) мТл,  $\Delta H_{bx} = 2.24$  (3.41) мТл,  $\Delta H_{by} = 1.29$  (0.15) мТл,  $\Delta H_{bz} = 5.83$  (2.42) мТл. Из предположения, что величины изотропных констант прямо пропорциональны спиновым плотностям  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  следует, что на первом ядре кобальта (марганца) доля спиновых плотностей составляет 0.69 (0.75), а на втором 1.31 (1.25). Таким образом, первый центр для обоих металлов имеет более сильную связь с полимерными цепями, так как для него спиновая плотность  $A_{a,iso}$  меньше, чем на втором центре  $A_{b,iso}$ , а  $\Delta H_{ax}$  больше, чем  $\Delta H_{bx}$  на втором центре ( $\Delta H_y$  и  $\Delta H_z$  приблизительно равны для обоих центров).

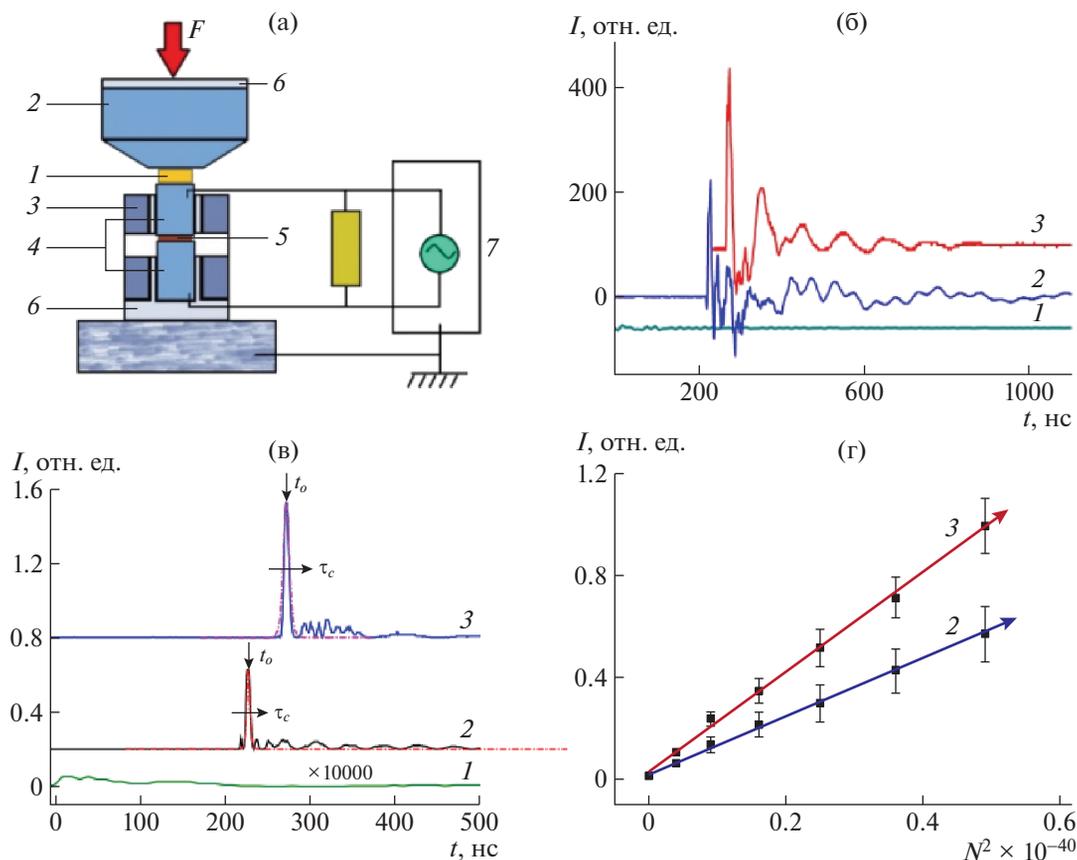
Параметры расщепления в нулевом поле для БК–Со (или БК–Mn) равны  $D = 4.90$  (19.48) мТл и  $E = 5.83$  (6.21) мТл. Константы скалярного обменного взаимодействия равны  $J = 10.15$  (24.20) мТл, а анизотропного обменного взаимодействия  $G = 43.98$  (23.06) мТл. Если константы скалярного и анизотропного обменных взаимодействий превышают величину дипольных констант, то это свидетельствует о косвенной природе спинового обмена [23], т.е. о том, что ионы кобальта и марганца связаны между собой, например, через кислородный анион. Таким образом, наиболее вероятно, что рассматриваемые спектры ЭПР возможно соотнести с комплексами типа БК–Со (или БК–Mn), т.е. с комплексами  $\text{Co}(\text{QH})_2\text{--O--Co}(\text{QH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{QH})_2\text{--O--Mn}(\text{QH})_2$ .

### Квантовохимические расчеты молекулярных структур – ab initio calculations

Ранее в работах [5, 6] было высказано предположение, что за наблюдаемые процессы сверхизлучения при реологическом взрыве ответственна аннигиляция триплетных центров. В настоящей работе были проведены квантовохимические расчеты молекулярных структур – ab initio расчеты



**Рис. 1.** Микрофотографии нанокompозита: комплексы БК–Mn в матрице ПС, полученные методом ПЭМ в режиме светлого поля (а) и электронной дифракции (б). Спектры ЭПР комплексов БК–Mn (в) и БК–Co (г) в матрице ПС, снятые при 77 К (1), и их теоретические анаморфозы (2). Геометрическое строение комплекса  $(HQ)_2M(O)M(QH)_2$  отдельно (д) и стабилизированного матрицей ПС (е) после полной оптимизации методом DFT (M = Co, Mn).



**Рис. 2.** а – Схема ячейки высокого давления; б, в – временная развертка электрического сигнала  $J(t) \sim E(t)$  и временная развертка нормированных сигналов  $I(t) \sim [E(t)]^2$  для матрицы ПС (1) и образцов, содержащих БК–Со (2) и БК–Мп (3); г – нормированная зависимость  $I(t_0)$  от квадрата концентрации комплексов в  $1 \text{ см}^3$  композита.

электронной и спиновой структуры комплексов  $\text{Co}(\text{QH})_2\text{--O--Co}(\text{QH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{QH})_2\text{--O--Mn}(\text{QH})_2$  (рис. 1д). Также даны расчеты для комплексов, в которых один из атомов металла встроен в полимерную цепь между двумя бензольными кольцами (рис. 1е). Расчеты были проведены методом DFT функционала плотности Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP), использующим уравнение Кона–Шама и базисный набор двухэкспоненциальных атомных функций Данинга–Хея для тяжелых элементов LanL2DZ по программе Gaussian-09 [24].

Расчеты показали, что все приведенные комплексы могут существовать как в синглетном, так и в триплетном состояниях, причем синглет–триплетный переход реализуется при весьма незначительных структурных конформациях, например, при сдвиге атома кислорода между атомами кобальта (или марганца). Подобные двухспиновые объекты, согласно интенсивно развиваемым в последнее время представлениям, обладают магнитно–электрическим эффектом [7, 8].

При воздействии импульса упругой волны на образец регистрировали переменный ток  $J(t)$

(рис. 2б), генерируемый электрической составляющей  $E(t)$  электромагнитного излучения. Поскольку  $J(t) \sim E(t)$ , а мощность (интенсивность) электромагнитного излучения  $I(t) \sim [E(t)]^2$ , то  $I(t) \sim [J(t)]^2$  (рис. 2в).

Так, интенсивность пиков  $I(t_0)$  (при  $t = t_0$ ) пропорциональна квадрату концентрации биядерного кластера комплексов  $N^2$  ( $N =$  от  $0.1 \times 10^{20}$  до  $0.7 \times 10^{20}$  биядерных комплексов в  $1 \text{ см}^3$ ). Это хорошо видно на рис. 2г, где показана зависимость нормированной амплитуды  $I(t_0)$  от  $N^2$  для биядерного кластера кобальта и марганца (за  $N_{\text{max}}$  было взято максимальное значение для биядерного кластера марганца). Зная концентрацию исходных комплексов и определив время длительности импульса сверхизлучения из зависимости  $I = I(t)$  (например, при  $N = 0.6 \times 10^{20}$  биядерного кластера в  $1 \text{ см}^3$  для БК–Со и БК–Мп,  $\tau_c$  – длительность импульса соответственно равна 4 и 5 нс; рис. 2в), можно определить  $t_0$  – время задержки импульса,  $t_0 = \tau_c \ln N$ , которое равно для БК–Со и БК–Мп 227 и 273 нс соответственно (рис. 2в).

Таким образом для интервала концентрации  $0.1 \times 10^{20}$ – $0.7 \times 10^{20}$  биядерного кластера в  $1 \text{ см}^3$  установлено: во-первых, форма линии полос излучения соответствует закону (7), характерному для процессов сверхизлучения – экспоненциальному симметричному подъему и спаду; во-вторых, интенсивность излучения пропорциональна квадрату концентрации комплексов (подобная квадратичная зависимость также характерна для процессов сверхизлучения) – закон (7).

#### Анализ процессов сверхизлучения

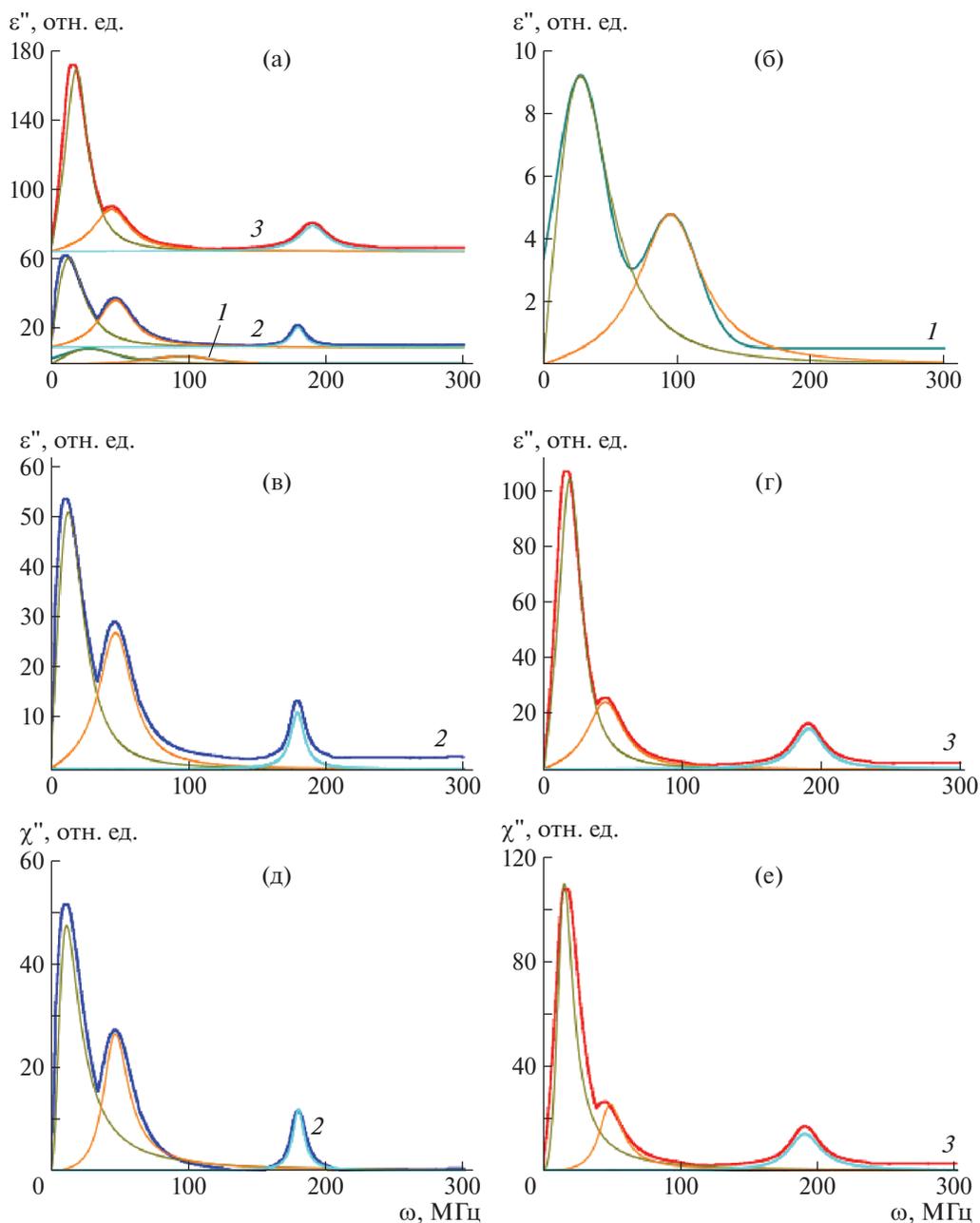
Фурье-анализ импульсов  $J(t) \sim E(t)$  показал, что наблюдаемые процессы радиочастотного сверхизлучения лежат в диапазоне длины волны от 0 до 200 МГц, а радиочастотное излучение (не сверхизлучение!) от контрольных образцов матричного полимера (полистирола) располагается в диапазоне от 0 до 100 МГц (рис. 3а). При этом интенсивность радиочастотного излучения матричного полимера меньше интенсивности сверхизлучения композитов с БК–Со или БК–Mn на четыре–пять порядков (см. рис. 2в).

На рис. 3 видно, что фурье-образы сигналов  $E \sim E(t) \sim J(t)$  имеют вид полосатых спектров. Известно, полосатые спектры излучаются отдельными возбужденными молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом (молекулярный газ). Излучение вызвано как электронными переходами в атомах, так и колебательными движениями самих атомов в молекулах. Поэтому можно представить, что при воздействии ИУВ происходят локальные размораживания (эффективная локальная температура намного выше температуры стеклования) молекулярной подвижности фрагментов макромолекул с возможной частичной ионизацией отдельных атомов и образованием областей, имеющих свойства молекулярного газа с примесью электронной или ионной плазмы. Такие области должны испускать электромагнитное излучение на частотах, обусловленных собственными колебаниями зарядов в этом объеме. Наличие нескольких полос в спектре излучения связано, по-видимому, с образованием областей разного размера и имеющих отличные характерные частоты колебаний, например, в объеме полимера, на границе раздела фаз и другие. Такие спектры обычно описываются моделью гармонического осциллятора с затуханием. Поскольку высокочастотные колебания  $E(t)$  связаны с колебаниями зарядов, свободных и связанных с молекулярными компонентами композита, то они очевидно обусловлены колебаниями поляризации. Таким образом, данные для полистирола и систем ПС + БК–Со или ПС + БК–Mn можно интерпретировать как спектры диэлектрических потерь системы в момент реологического взрыва и анализировать их способами, при-

нятыми в диэлектрической спектроскопии, оперирующей понятиями электрических диполей, т.е. используя уравнения (11)–(11.1). А поскольку изменения поляризации обусловлены системой диполей на основе ансамбля неколлинеарных спинов (системой димеров Дзялошинского–Мория, коими являются БК–Со и БК–Mn), то анализировать спектры для систем ПС + БК–Со или ПС + БК–Mn можно, используя уравнения (12)–(12.2). На рис. 3 представлены результаты аппроксимации спектров с помощью приведенного уравнения для  $\epsilon''(\omega)$  (рис. 3а–3г) и для  $\chi''(\omega)$  (рис. 3д, 3е) по уравнениям (11.1) и (12.2). Полученные данные приведены в табл. 1.

Важную роль в установлении механизма релаксации играет параметр  $k = 2\alpha/\omega_R$ . Для систем, анализируемых с помощью уравнений (12)–(12.2),  $k = 2\omega_r/\omega_R$  или  $k = 2\omega_H/\omega_R$ . Когда  $0 < k < 1$ , то имеет место лишь резонансное поглощение (или испускание) в системе. При  $k > 1$  виден значительный вклад релаксационных процессов, увеличивающийся с ростом  $k$ , при этом также происходит уширение пика. Из значений  $k$ , представленных в табл. 1, видно, что для всех низкочастотных полос (максимальная частота равна  $\sim 10$  МГц) существен вклад релаксационных процессов, т.е. в поглощение вовлечены полярные группы и сегменты молекул. Для всех полос в диапазоне 20–210 МГц имеет место лишь резонансное поглощение (или испускание). Для систем, содержащих БК–Со и БК–Mn можно предположить, что все пики связаны с процессами сверхизлучения, так как их интенсивность значительно выше интенсивности пиков полимерной матрицы ПС (табл. 1).

Однако анализ на основе поляризационных и уравнений (12)–(12.2) не дает возможности оценить релаксационные свойства изучаемых систем. Провести анализ этих характеристик позволяет метод Гаврилика–Негами [24]. Показано, что полосы линий радиочастотного излучения имеют различные релаксационные характеристики. При этом релаксационные характеристики отличаются для различных участков каждой из линий (рис. 4). Так, на рис. 4а, 4в, 4д приведены кривые, аппроксимирующие линии радиочастотного излучения, согласно формуле (13). Процесс аппроксимации позволяет получить исходные данные (табл. 2), используя которые можно по формуле (14) построить кривые распределения времени релаксации в зависимости от времени. Видно, что распределения времен релаксации достаточно узкие и имеют длинный хвост со стороны больших частот. Характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения приведены в табл. 2. Видно, что полосы, лежащие в диапазоне 0–100 МГц и связанные с поляризационными процессами, затрагивающими полимерную матрицу, имеют времена релаксации в 4–



**Рис. 3.** а – Фурье-образы электрических сигналов матрицы ПС (1), ПС + БК–Со (2) и ПС + БК–Мп (3). Полосы поглощения, полученные для матрицы ПС (б), ПС + БК–Со (в) и ПС + БК–Мп (г) по методу Лоренца и полосы поглощения для ПС + БК–Со (д) и ПС + БК–Мп (е), полученные по методу Ландау–Лифшица–Бломберга.

12 раз превышающие время релаксации полос с максимумами при 180.0 МГц (БК–Со) и 189.7 МГц (БК–Мп). Необходимо отметить, что длительность релаксационных процессов для полос в диапазоне 0–100 МГц увеличивается для композитов по сравнению с длительностью релаксационных процессов в чистой полимерной матрице, а интенсивность этих полос излучения в диапазоне (0–100) МГц значительно превосходит интенсивность полос излучения чистой матрицы. Возмож-

но, полосы с максимумом от 0–100 МГц испытывают усиление (триггерный эффект) обусловленное взаимодействием Бк–Со и БК–Мп с полимерными цепями, так как один из атомов металла стабилизирован бензольными кольцами полистирольной матрицы по типу ферроцена (рис. 1е). Длительность же характерных времен релаксации для полос 180.0 (189.7) МГц (для БК–Со и БК–Мп) совпадает с характерными временами  $\tau_c$  (длительности импульсов сверхизлучения

**Таблица 1.** Значения  $\omega_R^2$  и  $\alpha$ , а также  $\omega_{рез}^2$  и  $\omega_r$  ( $\omega_H$ ), полученные для построения полос поглощения по методам Лоренца и Ландау–Лифшица–Бломберга

Образец	Построение по методу Лоренца			Построение по методу Ландау–Лифшица–Бломберга						
	$\omega_R^2$	$\alpha$	$k$	$\omega_{рез}^2$	$\omega_r$ ( $\omega_H$ )	$k$				
ПС	1500	30.0	1.67	–	–	–				
ПС + БК–Со	9900	29.1	0.60	130	19.5	3.42				
	350	15.0	1.60		(14.9)	(2.61)				
	2450	15.0	0.61		2190	22.1	0.94			
	32300	6.0	0.06		32300	(21.5)	(0.91)			
ПС + БК–Mn	450	10.5	0.99	225	10.0	0.11				
					(9.37)	(0.10)				
					14.0	1.86				
					(14.0)	(1.86)				
					20.4	0.84				
					(20.9)	(0.86)				
ПС + БК–Mn	2200	16.0	0.68	2350	27.6	0.29				
					(26.4)	(0.27)				
					36500	12.5	0.13	36100	20.4	0.84
									(20.9)	(0.86)

для БК–Со и БК–Mn) и равны 4–5 нс. Отсюда можно сделать вывод, что полимерная матрица активно участвует в формировании процесса сверхизлучения. Вероятно, колебания полимерных цепей также когерентизируются и поляризационные процессы, возникающие при этом, вызывают накачку спинового резервуара биядерных кластеров БК–Со и БК–Mn по фонон-поляритонному механизму, который предсказывался в теоретических работах [25–27]:

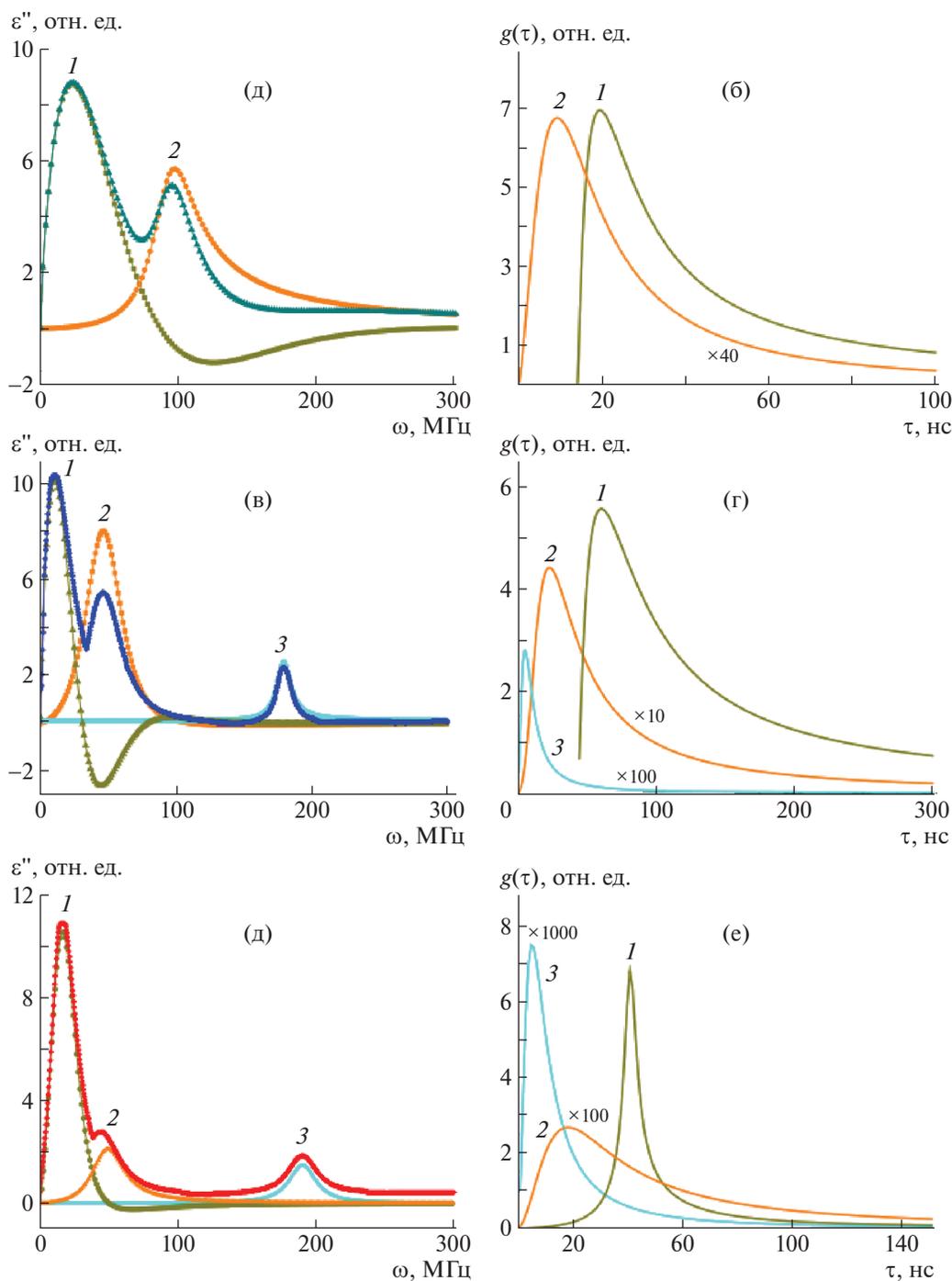
$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (if/f_0)^a]^b} \quad (13)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_H)^{\alpha\gamma} \sin(\gamma\theta)}{[(\tau/\tau_H)^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_H)^\alpha \cos(\alpha\pi) + 1]^{1/2}}, \quad (14)$$

$$\text{где } \theta = \arctan \left| \frac{\sin(\gamma\pi)}{(\tau/\tau_H)^\alpha + \cos(\alpha\pi)} \right|$$

В приведенной выше части работы показано, что анализировать частотные и релаксационные характеристики процесса сверхизлучения можно с помощью методов диэлектрической спектроскопии и уравнения (12) для слабых ферромагнетиков. Полученные при этом данные подтверждают высказанные в работах [5, 6] предположения, что за эти процессы отвечает спиновый резервуар системы, так как полосы сверхизлучения соответствуют параметрам спектров ЭПР, лежащим в пределах 0.01–7.0 мТл, т.е. в диапазоне 3–210 МГц (1 мТл ~ 30 МГц). Процесс формиро-

вания импульса сверхизлучения можно объяснить, опираясь на данные, полученные в процессе решения уравнения спин-гамильтониана (3), т.е. на основе квантовых представлений. Действительно, если постулировать, что накачка системы при реологическом взрыве реализует быстрые процессы перехода БК–Со и БК–Mn из синглетного состояния  $S$  в возбужденное синглетное состояние  $S^*$ , а затем в возбужденное триплетное состояние  $T^*$  (схема этого процесса дана на рис. 5), то дальнейший процесс можно описать, опираясь на данные ЭПР для БК–Со и БК–Mn, а также решение уравнения спин-гамильтониана (13). Действительно, из ранее приведенных данных для  $J$ ,  $G$ ,  $D$ ,  $E$  можно построить диаграмму расщепления триплетных уровней  $T_{+1}$ ,  $T_{-1}$  и  $T_0$  в магнитном поле [28, 29] (рис. 5). При этом надо учесть, что для двухспиновых систем с ядрами металлов с  $I \neq 0$  (в нашем случае это  $I = 9/2$  и  $I = 5/2$  для ядерных спинов кобальта и марганца соответственно) происходит расщепление уровней  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  за счет внутреннего электрического поля  $E$ , 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  $H_{вн}$  (известно, что поле является функцией анизотропного обменного взаимодействия,  $H_{вн} = f(G)$  [30]). Вследствие этих воздействий уровни  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  превращаются в широкие



**Рис. 4.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  от частоты, полученные по методу Гаврилиака–Негами для матрицы ПС (а), ПС + БК–Со (в), ПС + БК–Мн (д). Кривые распределения времен релаксации  $g(\tau)$  от  $\tau$  для матрицы ПС (б), ПС + БК–Со (г), ПС + БК–Мн (е). Номера полос поглощения и кривых  $g(\tau)$  от  $\tau$  соответствуют номерам в табл. 2.

полосы (практически в подзоны; рис. 5). Внутри этих подзон могут реализоваться процессы электронных переходов, которые, вероятно, ответственны за низкочастотные полосы в диапазоне от 0 до 100 МГц. Процесс сверхизлучения – это реализация запрещенного перехода между уров-

нями  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$ , поскольку только расщепление  $E = 5.83$  (6.21) мТл для БК–Со и БК–Мн можно соотнести и сопоставить с полосами сверхизлучения при 180.0 и 189.7 МГц (1 мТл  $\sim$  30 МГц). Вероятная схема описанных процессов (рис. 5) не противоречит представлениям на спиновые си-

**Таблица 2.** Значения коэффициентов  $\log f_0$ ,  $\Delta\varepsilon$ ,  $a$ ,  $b$  для зависимости Гаврилика–Негами, позволяющие построить кривые распределения времен релаксации  $g(\tau)$  от  $\tau$

Полоса*, №	Диапазон, МГц	$\log f_0$	$\Delta\varepsilon$	$a$	$b$	$\tau_{max}$ , нс
PS						
1	23.98	8.41420	14.30471	0.82444	9.26407	19.6
2	97.47	7.97426	2.651244	1.79423	0.76302	9.4
PS + Co(QH) <sub>2</sub>						
1	12.1	8.08128	1.413077	0.89374	11.4621	61.0
2	46.9	7.71005	0.416265	1.57577	1.40101	63.0
3	180.1	8.25351	0.018178	1.95755	0.96422	5.0
PS + Mn(QH) <sub>2</sub>						
1	16.9	7.38633	1.017252	1.23558	1.23558	41.0
2	49.3	7.70073	0.102243	1.66465	1.11001	18.0
3	189.7	8.28037	0.016709	1.92076	1.04662	5.0

\*Номера полос соответствуют номерам на рис. 4.

стемы, поглощающие и излучающие радиочастотные волны, которые развивались достаточно давно [31–37].

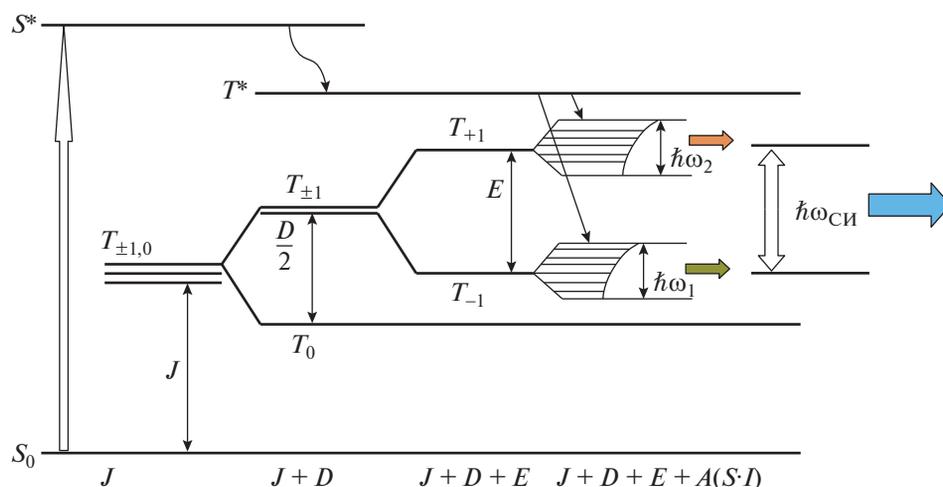
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при внешнем воздействии импульсов упругих волн происходит инверсное заселение электрон-спиновой зеemanовского резервуара, образованного димерами Дзялошинского–Мория, т.е. системой неколлинеарных спинов. Данный спиновый зеemanовский резервуар является источником наблюдаемого электромагнитного сверхизлучения, возникающего вследствие аннигиляции триплетных возбужде-

ний. Интенсивность сверхизлучения напрямую связана с электронными свойствами и структурой, которую образуют двухспиновые системы с полимерной матрицей.

Фурье-анализ сигналов сверхизлучения и последующий анализ полученных спектров одновременно в рамках спиновой системы (формулы Ландау–Лифшица и Блоха) и системы диэлектрических диполей (метод Гаврилика–Негами и Лоренца) позволяет получить информацию о процессах релаксации и превращения энергии импульсов упругой волны в радиочастотное излучение и сверхизлучение в полимерной матрице.

Наноансамбль димеров с эффектом Дзялошинского–Мория реализует триггерный эффект



**Рис. 5.** 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-спиновой взаимодействия).

для полос радиочастотного излучения от полимерной матрицы.

Исследования методом ЭПР проведены на оборудовании Центра коллективного пользования “Новые материалы и технологии” Института биохимической физики им. Эмануэля РАН, методом ПЭМ – на оборудовании Центра коллективного пользования “Просвечивающая электронная микроскопия МГУ им. М.В. Ломоносова”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dicke R.H.* // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 99.
2. *Bridgman P.W.* // Rev. Mod. Phys. 1946. V. 18. P. 1.
3. *Dzyaloshinskii I.J.* // Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. P. 241.
4. *Moriya T.* // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91.
5. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Prokofev A.I.* // JETP Lett. 2013. V. 97. № 9. P. 546.
6. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Zezin S.B., Degtyarev E.N., Dubinskiy A.A., Abramchuk S.S., Prokofev A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. № 1. P. 69.
7. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Shevchenko V.G.* // JETP Lett. 2016. V. 104. P. 568.
8. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. P. 74.
9. *Andreev A.V., Emel'yanov V.I., Il'inskii Yu.A.* // Sov. Phys. Usp. 1980. V. 23. P. 493.
10. *Kocharovskiy V.V., Zheleznyakov V.V., Kocharovskaya E.R., Kocharovskiy V.V.* // Phys. Usp. 2017. V. 60. № 4. P. 345.
11. *Neel L.* // Ann. Phys. 1949. V. 12. P. 249.
12. *Dzyaloshinskii I.E.* // Soviet Phys. JETP. 1960. V. 10. P. 628.
13. *Astrov D.N.* // Soviet Phys. JETP. 1961. V. 13. P. 729.
14. *Khivintsev Y., Bijoy Kuanr, Fal T.J., Haftel M., Camley R.E., Celinski Z., Mills D.L.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054436.
15. *Lu C., Hu W., Tian Y., Wu T.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 021304.
16. *Rujun Tang, Chen Jiang, Wenhu Qian, Jie Jian, Xin Zhang, Haiyan Wang, Hao Yang* // Scient. Reports. 2015. № 1–5. P. 13645.
17. *Kaplan T.A., Mahanti S.D.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174432.
18. *Lorentz H.A.* // Physik. Zeitschrift. 1899. P. 498.
19. *Landau L., Lifshitz L.* // Physik. Zeitschrift Sowjetunion. 1935. V. 8. P. 153.
20. *Bloembergen N.* // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 572.
21. *Abakumov A.G., Cherkasov V.K., Bubnov M.P., Ellert O.G.* // Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. 1992. V. 10. P. 2315.
22. *Rakhimov R.R., Dobryakov S.N., Borisov Yu.A., Prokofev A.I., Aleksandrov A.I.J.* // Chem. Phys. 2003. V. 118. № 13. P. 6017.
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B.* Gaussian-09. Revision A.02 – SMP (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2008).
24. *Kremer F.* // Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 60.
25. *Fain V.M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 5. P. 1854.
26. *Gurevich V.L., Pevzner V.B., Iafrate G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3881.
27. *Tien P.K.* // Phys. Rev. 1968. V. 171. P. 970.
28. *Wasserman E., Snyder L.C., Yager W.A.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 4. P. 1763.
29. *Eisinger J., Feher G.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 1172.
30. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Metlenkova I.Yu., Abramchuk S.S.* // Technical Phys. 2013. V. 58. № 3. P. 375.
31. *Pake G.E.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 327.
32. *Wenckebach W.Th., Swanenburg T.T.B., Paulis N.J.* // Phys. Reports. 1974. V. 14. P. 181.
33. *Bosiger P., Brun E., Meier D.* // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. № 2. P. 671.
34. *Jennings D.A., Tanttala W.H., Kraus O.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. № 4. P. 1059.
35. *Bowers K.D., Mims W.B.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 2. P. 285.
36. *Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P.S., Artman J.O.* // Phys. Rev. 1959. V. 114. № 2. P. 445.
37. *Brown I.M., Weisman S.I., Snyder L.S.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 3. P. 1105.