

Сверхизлучение в радиочастотном диапазоне при реологическом взрыве парамагнитного полимерного композита, содержащего комплексы марганца

А. И. Александров¹⁾, И. А. Александров, А. И. Прокофьев⁺

Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

⁺ Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН, 117813 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2013 г.

Обнаружено, что при реологическом взрыве парамагнитного композита (полистирол-ацетилацетонат марганца (III) – пространственно-затрудненный фенол) реализуется генерация радиочастотного сверхизлучения за счет аннигиляции триплетных комплексов марганца, а также генерация импульсов тока.

DOI: 10.7868/S0370274X13090105

Явление мгновенного разрушения твердых тел, сопровождаемое интенсивными импульсами упругих волн, впервые наблюдал П.В. Бриджмен [1, 2]. В последующие годы было показано, что одновременно с упругими волнами в твердофазных объектах наблюдается перенос зарядовой плотности, возникает электромагнитное излучение, протекают быстрые твердофазные химические реакции, к которым невозможно применить классическое представление о термической активации [3–5]. В литературе за этим явлением закрепилось название “реологический взрыв” (РВ).

В данной работе показано, что при РВ парамагнитного композита можно создать ансамбль молекул в инвертированном состоянии и преобразовать часть механической энергии в когерентное электромагнитное излучение и импульс тока большой мощности.

В работе использовались композиты на основе полистирола ПСЭ-1, молекулярный вес $MW \sim 89250$, (Polystyrene PSE-1 $MW \sim 89250$) \equiv PS, парамагнитных комплексов ацетилацетоната марганца (III), (manganese (III) acetylacetonate – $Mn(C_5H_7O_2)_3 \equiv Mn(acac)_3$, 3.5-ди-tert-бутил-пирокатехина, (3.5-di-tert-butyl-pyrocatechol – $[(CH_3)_3C]_2C_6H_2-1.2(OH)_2 \equiv QH_2$). Все реактивы – от фирмы Aldrich. Образцы $(PS + Mn(acac)_3 + 2QH_2)$ были приготовлены так, чтобы комплексы марганца входили в них в следующих количествах: $0.01 \cdot 10^{20}$, $0.02 \cdot 10^{20}$, $0.04 \cdot 10^{20}$, $0.08 \cdot 10^{20}$, $0.15 \cdot 10^{20}$, $0.3 \cdot 10^{20}$, $0.4 \cdot 10^{20}$, $0.6 \cdot 10^{20}$, $0.8 \cdot 10^{20}$ в 1 см^3 композита. После отпрессовки исходной смеси при 190°C образцы

представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

Для исследования быстрых физико-химических процессов на стадии разрушения материала при быстром одноосном нагружении использовалась специальная ячейка высокого давления, которая помещалась в стандартное прессовое оборудование – машину сжатия ИС-500 (рис. 1). Ячейка состояла из

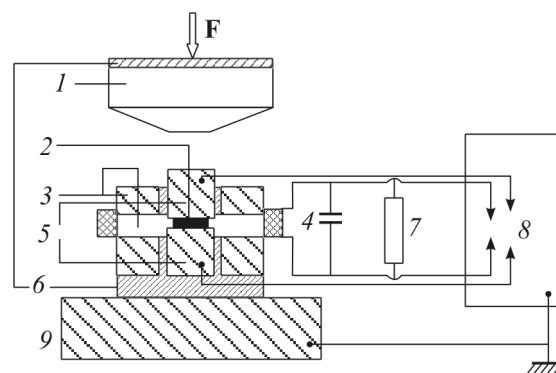


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления: 1 – наковальня Бриджмена, 2 – образец, 3 – обойма с отверстиями, 4 – индуктивный датчик, 5 – пуансоны, 6 – изоляция, 7 – сопротивление нагрузки, 8 – осциллограф, 9 – станция

наковальни Бриджмена и стальной обоймы с отверстиями для вывода электромагнитного излучения (ЭМИ). Между пуансонами располагался исследуемый образец. Пуансоны и датчик ЭМИ (состоит из катушки индуктивности 0.1 мкГн и конденсатора 30 пФ) соединялись с двухканальным цифровым осциллографом Tektronix MSO200. Скорость нагружения образцов была одинаковой (0.5 ГПа/с).

¹⁾ e-mail: aleks@ispm.ru; alivaleksandr@mail.ru

Установлено, что все приготовленные образцы взрываются при одинаковом давлении, 2.15 ± 0.2 ГПа. При этом на сопротивлении нагрузки в 50 Ом фиксируются сигналы в виде импульсов тока $I_R(t)$. Характерные сигналы для образцов, содержащих $0.4 \cdot 10^{20}$ и $0.8 \cdot 10^{20}$ комплексов $Mn(acac)_3$ в 1 см^3 композита, приведены на рис. 2. Фурье-анализ этих сигнала

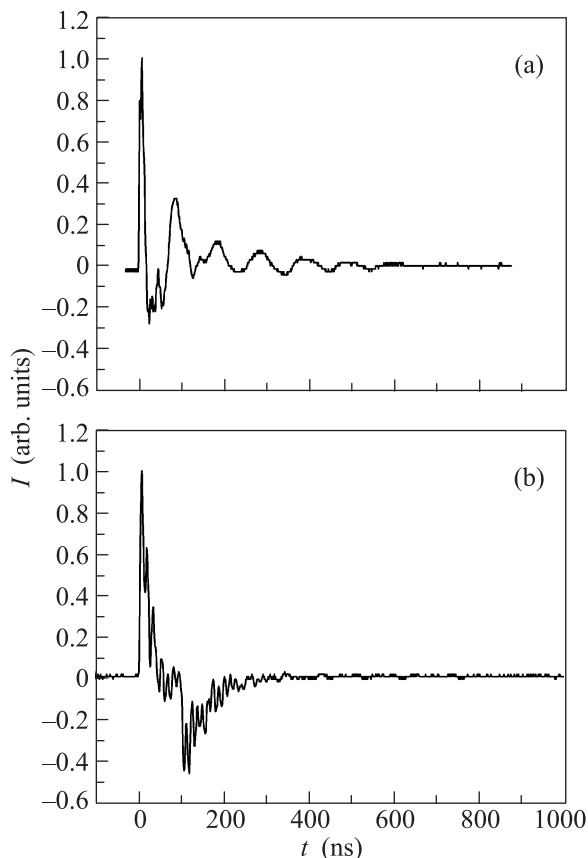


Рис. 2. Нормированные временные развертки электрического сигнала $I_R(t)/I_R(t_0)$ на сопротивлении нагрузки для образцов композитов, содержащих $0.4 \cdot 10^{20}$ (а) и $0.8 \cdot 10^{20}$ (б) комплексов марганца в 1 см^3

лов показал, что основные частоты генерации переменного тока в наблюдаемом процессе лежат в области радиодиапазона с максимумами при 60 и 100 МГц. Для энергии, выделяемой импульсами тока на сопротивлении нагрузки, зафиксирована максимальная мощность на образце композита с $0.8 \cdot 10^{20}$ комплексов/ см^3 . Для максимального пика длительностью 5 нс она составила $1.5 \cdot 10^{11}$ Вт.

На рис. 3 приведены основные пики интенсивности сигналов ЭМИ для композитов, содержащих $0.4 \cdot 10^{20}$ и $0.8 \cdot 10^{20}$ комплексов $Mn(acac)_3$ в 1 см^3 композита. Штриховой линией показаны анаморфо-

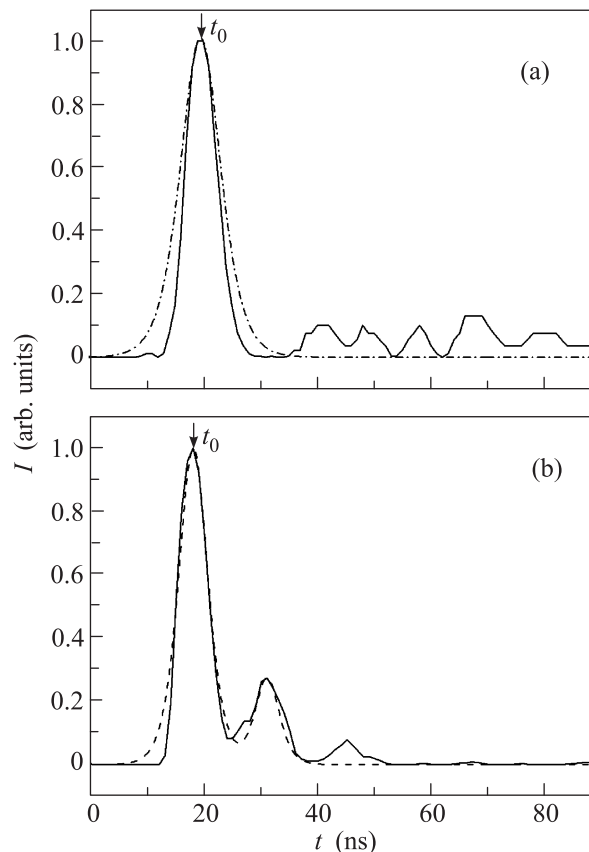


Рис. 3. Временная развертка нормированных сигналов ЭМИ $I_{\text{ЭМИ}}(t)/I_{0,\text{ЭМИ}}(t_0)$ для образцов, содержащих $0.4 \cdot 10^{20}$ (а) и $0.8 \cdot 10^{20}$ (б) комплексов марганца в 1 см^3 (сплошная линия – эксперимент, штрихпунктир – теория)

зы максимальных полос ЭМИ, для которых формулы рассчитывались по формуле

$$I_{\text{ЭМИ}} = I_{0,\text{ЭМИ}} \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 \sec^2 \left(\frac{N+1}{2} \frac{t-t_0}{T} \right). \quad (1)$$

Здесь $I_{\text{ЭМИ}} = I_{\text{ЭМИ}}(t)$ – интенсивность ЭМИ в момент времени t , $I_{0,\text{ЭМИ}} = I_{0,\text{ЭМИ}}(t_0)$ – максимальная интенсивность ЭМИ в момент времени t_0 , T – время излучения одного комплекса, N – концентрация комплексов $Mn(acac)_3$.

Установлено, что интенсивность максимальных пиков ЭМИ $I_{0,\text{ЭМИ}}$ (при $t = t_0$) пропорциональна квадрату концентрации комплексов марганца. Это хорошо видно из рис. 4, на котором приведено отношение $I_{\text{ЭМИ}}(N)$ к $I_{\text{ЭМИ}}(N_{\text{max}})$, где $N_{\text{max}} = 0.8 \cdot 10^{20}$ комплексов в 1 см^3 . Фурье-анализ сигналов ЭМИ показал, что основные частоты наблюдаемого процесса лежат в области 60–200 МГц.

Таким образом: 1) форма линии полос излучения соответствует закону (1), характерному для про-

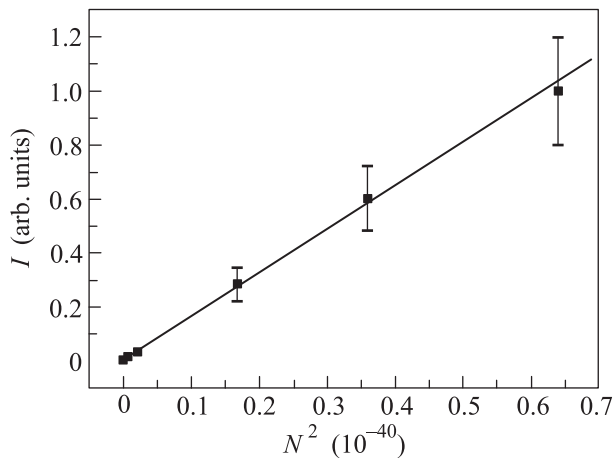


Рис. 4. Зависимость отношения $I_{\text{EMI}}(N)/I_{\text{EMI}}(N_{\text{max}})$ (где $N_{\text{max}} = 0.8 \cdot 10^{20}$ комплексов см^3) от квадрата концентрации комплексов марганца

цессов сверхизлучения, экспоненциальному симметричному подъему и спаду; 2) интенсивность излучения пропорциональна квадрату концентрации комплексов $\text{Mn}(\text{асас})_3$ (подобная квадратичная зависимость также характерна для процессов сверхизлучения); 3) процесс протекает в частотном диапазоне, в котором любая излучающая в объеме образца молекулярная система взаимодействует со всеми остальными излучающими системами через общее электромагнитное поле, образуя единую систему [6–10]. Поэтому можно считать, что наблюдаемый процесс – это сверхизлучение в радиочастотном диапазоне, которое участвует в формировании импульса высокочастотного переменного тока.

Сверхизлучение – это когерентное спонтанное излучение, на возможность возникновения которого впервые было указано в работе Р. Дике [6]. Возможность создания твердотельного источника сверхизлучения в радиодиапазоне была теоретически обоснована в работах В.М. Файна [7]. Однако в дальнейших исследованиях, как теоретических, так и экспериментальных, этот процесс изучался в оптическом диапазоне длин волн [8–10]. И лишь после открытия химически индуцированного радиоизлучения при химической накачке зеemanовского резервуара [11–13] была теоретически обоснована возможность перехода лазерного режима генерации в импульсный режим за счет изменения накачки этого резервуара [11–13]. Известно [13], что химическая поляризация ядер может возникать в отсутствие магнитного поля. Подобными объектами могут являться триплетные молекулярные системы, спингамильтониан которых в нулевом поле имеет вид

$$H = -J \left(\frac{1}{2} + 2S_1 S_2 \right) + a_1 I_1 S_1 + a_2 I_2 S_2 + J_{nn} I_1 I_2, \quad (2)$$

т.е. включает лишь обменное взаимодействие электронов, электрон-ядерное взаимодействие и спин-спиновое взаимодействие ядер. Эти объекты способны превращаться в конечные стабильные продукты, испытав триплет-синглетный ($T \rightarrow S$) переход [13]. Проведенные *ab initio* расчеты электронной структуры комплексов марганца $\text{Mn}(\text{асас})_3$ показали, что они могут существовать как в триплетном, так и в синглетном состояниях за счет незначительных структурных трансформаций кислородного окружения иона марганца. Таким образом, комплекс $\text{Mn}(\text{асас})_3$ – это ян-теллеровская система, которая под воздействием импульсов упругих волн (ИУВ) от реологического взрыва испытывает структурные изменения с дальнейшим превращением в стабильные объекты. Требуется подчеркнуть, что в композиты в качестве источника атомов водорода (или электрон-протонных пар) вводилось вещество QH_2 [5]. Поэтому нельзя исключать возможность образования комплекса $\text{H}[\text{Mn}(\text{асас})_2]$, возникающего при отрыве одного (асас)-лиганда от $\text{Mn}(\text{асас})_3$ под действием упругих волн от РВ и присоединении по месту отрыва атома водорода. Комплекс $\text{H}[\text{Mn}(\text{асас})_2]$ также может находиться как в триплетном, так и в синглетном состояниях. Расчеты проводились методом функционала плотности Беке–Ли–Янга–Парра (BLYP), использующим уравнение Кона–Шама и базисный набор двухэкспоненциальных атомных функций Данинга–Хея для тяжелых элементов LanL2DZ по программе GAUSSIAN98 [14].

Таким образом, можно полагать, что при реологическом взрыве происходит инверсное заселение электрон-спиновое зеemanовского резервуара. Об этом свидетельствует квадратичная зависимость интенсивности излучения от концентрации парамагнитных частиц. Данный резервуар является источником наблюдаемого электромагнитного сверхизлучения, возникающего за счет аннигиляции триплетных возбуждений. Это излучение также участвует в формировании импульса тока. Изучение механизма этих процессов состоит предмет дальнейших исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность академику А.Л. Бучаченко за интерес к работе и полезные советы.

1. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **48**, 825 (1935).
2. П. В. Бриджмен, Успехи физ. наук **31**, 53 (1947).
3. Е. Г. Фатеев, В. П. Хан, Письма в ЖЭТФ **88**, 276 (2008).

4. И. А. Александров, О. Т. Гриценко, Е. В. Гетманова и др., *ЖТФ* **81**, 62 (2011).
5. А. И. Александров, И. А. Александров, А. И. Прокофьев и др., *Изв. АН. Сер. хим.* **9**, 1621 (1999).
6. R. N. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
7. В. М. Файн, *Успехи физ. наук* **64**, 273 (1958).
8. А. В. Андреев, В. И. Емельянов, Ю. А. Ильинский, *Успехи физ. наук* **131**, 653 (1980).
9. П. В. Зиновьев, С. В. Лопина, Ю. В. Набойкин и др., *ЖЭТФ* **85**, 1945 (1983).
10. В. В. Железняков, В. В. Кочаровский, Вл. В. Кочаровский, *Успехи физ. наук* **159**, 194 (1989).
11. А. Л. Бучаченко, В. Л. Бердинский, *Успехи химии* **52**, 3 (1983).
12. А. Л. Бучаченко, В. Л. Бердинский, *Журнал физической химии* **54**, 676 (1980).
13. А. Л. Бучаченко, *Химическая поляризация электронов и ядер*, М.: Наука, 1974, с. 246.
14. M. J. Frisch, A. Frisch, and J. B. Foresman, *GAUSSIAN98*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 1998.