

ной температуре $H_a=84,6$ кЭ, затем оно уменьшается при легировании железа кобальтом. Для соединения $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ H_a составляет 98 кЭ. Такое высокое значение H_a создает предпосылки для изготовления постоянных магнитов из материала состава $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ с высоким значением коэрцитивной силы. В интервале температур от 300 до 600 К образец $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ обладает высокими термостабильными свойствами: так, при повышении температуры выше 600 К коэффициент термостабильности становится равным 0,13—0,16. Высокое значение коэффициента термостабильности $\text{SmFe}_6\text{Co}_5\text{Ti}$ обусловлено высоким значением температуры T_c этого соединения, которая на 360 К выше, чем T_c у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что высокоанизотропные соединения $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ обладают высокими значениями магнитной энергии, магнитного момента насыщения, магнитной анизотропии и температуры Кюри, что делает их перспективными при использовании в качестве материалов для термостабильных постоянных магнитов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ohashi K., Yokoyama T., Osugi R., Tawara Y.//IEEE Trans. Magn. 1987. MAG-23. P. 3101. [2] Cheng S. F., Sinha V. K., Xu Y. et al.//J. Magn. and Magn. Mat. 1988. 75. P. 330. [3] Ohashi K., Tawara Y., Osugi R., Shima M.//J. Appl. Phys. 1988. 64. P. 5714. [4] Coey J. M. D.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 80. P. 9. [5] Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li, Gavidan J. P., Coey J. M. D.//J. Phys. Condens. Matter. 1989. 1. P. 755. [6] Sinha V. K., Cheng S. F., Wallace W. E., Sancar S. G.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 81. P. 227. [7] Андреев А. В., Богаткин А. Н., Кудреватых и др.//ФММ. 1989. 68, № 1. С. 70. [8] Hu J., Wang T., Zhang S. et al.//J. Magn. and Magn. Mat. 1988. 74. P. 22. [9] Ding J., Rosenberg M.//J. Magn. and Magn. Mat. 1989. 80. P. 105. [10] Solzi M., Xue R., Pareti L.//J. Magn. and Magn. Mat. 1990. 88. P. 44. [11] Никитин С. А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов. М., 1989. [12] Ono F., Ohtzu Y., Yamada O.//J. Phys. Soc. Japan. 1986. 55. P. 4014. [13] Yang Y., Hong S., Zhang Z., et al.//Solid State Commun. 1988. 68. P. 175. [14] Cheng S. F., Sinha V. K., Ma B. M. et al.//J. Appl. Phys. 1991. 69. P. 5605.

Поступила в редакцию
28.10.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 5

УДК 537.534.6

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ДЕСТРУКЦИИ МНОГОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ С ИОНАМИ

М. Б. Гусева, П. В. Шibaев, Б. М. Костишко,
Е. А. Ошерович, М. Э. Тимофеева
(кафедра физической электроники)

Предлагается новая модель деструкции многоатомных молекул при взаимодействии их с ионами инертных газов. В качестве критерия деструкции связей молекулы используются величины изменения их энергий за счет перераспределения заряда между ионом и молекулой.

Введение

В последнее время большой интерес вызывает проблема изучения ионно-стимулированных реакций, происходящих в скрещенных молеку-

лярных пучках и на поверхности твердого тела. Интерес к этой проблеме вызван не в последнюю очередь возможностью селективного разрыва химических связей, а следовательно, и возможностью управления каналами химических реакций. Однако объектами теоретических и экспериментальных исследований такого рода реакций являются в основном двух- и трехатомные молекулы. Объясняется это тем, что к таким малоатомным системам применимы неэмпирические подходы, основанные на включении в полный гамильтониан взаимодействия членов, описывающих как электронную, так и ядерную подсистемы (обычно в приближении Борна—Оппенгеймера).

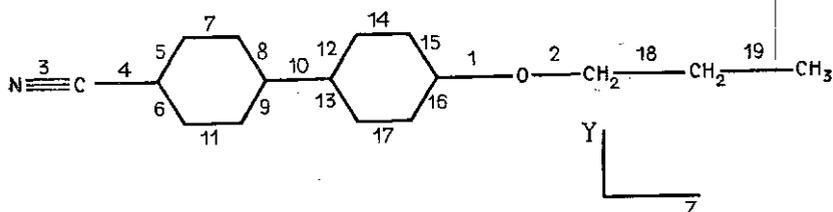


Рис. 1. Нумерация скелетных связей молекулы пропилоксицианобифенила

Очевидно, что обобщение такого подхода на реальные многоатомные системы не является целесообразным в силу непреодолимых вычислительных трудностей. В то же время именно реакции с многоатомными молекулами представляют значительный практический интерес в связи с возможностью использования таких молекул в качестве мономеров при получении полимерных пленок методами ионно-стимулированной полимеризации.

Целью настоящей работы являются развитие и апробация новых подходов к изучению процесса деструкции многоатомных молекул, основанных на изучении реальной электронной структуры, а также изучение перераспределения заряда в системе молекула—ион. В качестве объекта исследований была выбрана молекула пропилоксициано-бифенила, характеризующаяся как развитой системой делокализованных электронов (мезогенный фрагмент, связи 5—16), так и системой локализованных электронов (алкильная цепь, связи 1, 2, 18, 19) (рис. 1).

Молекулы этого ряда могут образовывать жидкокристаллическую (ЖК) фазу при повышении температуры выше точки плавления. Поэтому теоретическое изучение процессов деструкции важно с точки зрения формирования ориентированных полимерных пленок из этих молекул в процессе ионно-стимулированной полимеризации.

Координаты атомов молекулы пропилоксицианобифенила были получены по данным рентгеноструктурного анализа [1].

Методика расчетов

Очевидно, что в качестве критерия деструкции той или иной связи в молекуле целесообразно выбрать изменение энергии этой связи. Такой подход был, в частности, впервые применен в [2] при анализе распада ионизированных молекул ряда органических соединений. При взаимодействии иона инертного газа с молекулой основным процессом, приводящим к изменению энергии связи, является перераспределение электронной плотности между молекулой и ионом. Для описания про-

цесса перезарядки нами использовалась модификация модели, предложенной в [3]. Рассмотрение невозмущенных молекулярных орбиталей (МО) молекулы дает возможность записать следующую систему уравнений:

$$\dot{a}_0(t) = E_0 a_0(t) + \sum_k V_k(t) a_k(t), \quad (1)$$

$$\dot{a}_k(t) = E_k a_k(t) + V_k(t) a_0(t).$$

Здесь a_k , E_k и a_0 , E_0 — числа заполнения и энергии k -й МО и уровня иона соответственно, а обменный потенциал V_k определяется из формулы

$$V_k(t) = \sum_m^{AO} V_A(R(t)) C_{mk}, \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем атомным орбиталям (АО) m , соответствующим k -й МО, V_A — величина перекрытия уровня иона с уровнями атома A , которому принадлежит m -я атомная орбиталь, а C_{mk} — коэффициенты при атомных волновых функциях в k -й МО.

Начальные условия $a_0(-\infty) = 1$, $a_k(-\infty) = 0$ записаны в дырочном приближении и означают, что в начальный момент времени все МО вакантны, а заряд (дырка) находится на уровне иона.

Числа заполнения a_k позволяют определить величину заряда, локализованного на атоме A в молекуле:

$$Q_A = \sum_{l,k}^{N/2} C_{kl}^2 (1 - |a_k|^2). \quad (3)$$

Первое суммирование проводится по всем АО атома A , а второе — по всем занятым орбиталям молекулы.

Как видно из уравнений (1) и (2), моделирование перезарядки требует знания положения электронных уровней E_k молекулы и коэффициентов C_{mk} при атомных волновых функциях. Для решения этой задачи был использован полуэмпирический метод CNDO/S [4].

Результаты и их обсуждение

Энергетическое положение расчетных вакантных и заполненных уровней изображено на рис. 2. Здесь же показано положение вакантных $1s$ -уровня иона водорода H^+ с энергией $E_0 = -13,6$ эВ и $3p$ -уровня Ag^+ с $E_0 = -15,7$ эВ. Как видно, уровни этих ионов попадают в область, густо заселенную молекулярными состояниями, на которых преимущественно и происходит перезарядка. С более удаленными уровнями обмен зарядом будет происходить очень слабо, и вероятность этого процесса, как показывает теория [5], убывает с увеличением щели $\Delta\varepsilon = \varepsilon_k - \varepsilon_0 > 2$ эВ.

Система уравнений перезарядки (1) решалась численно на ЭВМ. В качестве расчетного использовался метод Рунге—Кутты четвертого порядка в модификации Гилла. Погрешность решения не превышала 10^{-4} .

Выбор направления облучения ионом осуществлялся следующим образом: молекула пропилоксисианобифенила располагалась в системе координат так, как это изображено на рис. 1, т. е. плоскость бензольных колец совпадала с плоскостью ZOY , а длинная ось молекулы — с

осью OZ . Затем выбиралась отличная от нуля проекция скорости иона $v = \{v_x, v_y, v_z\}$.

Начальное и конечное положения иона, т. е. $r_0 = \{x_0, y_0, z_0\}$ и $r_\infty = \{x_\infty, y_\infty, z_\infty\}$, задавались таким образом, чтобы перезарядку иона с молекулой на таких больших расстояниях можно было не рассматри-

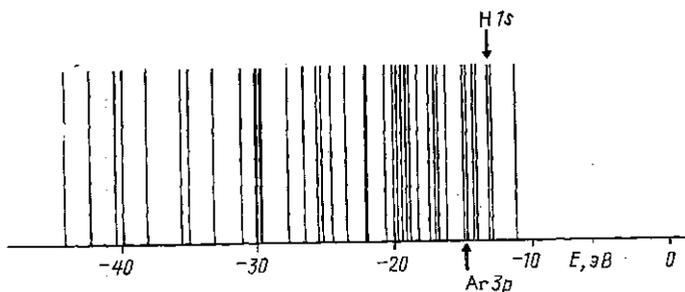


Рис. 2. Расположение электронных уровней молекулы пропилксицианобифенила и ионов Ar^+ и H^+

вать и считать еще не начавшейся для начального момента времени $t=t_0$ и уже закончившейся для $t=t_\infty$ (эти условия означают, что $V(r_0)=0$ и $V(r_\infty)=0$). Поэтому при моделировании было заложено условие, по которому счет начинался и заканчивался, если ион находился на расстоянии не менее 7 \AA от крайних атомов молекулы в начале и в конце своего движения.

Энергии связей молекулы рассчитывались в начальный момент времени t_0 (до перезарядки) и в момент t_∞ (после перезарядки). В результате определялась величина относительного изменения энергии каждой связи, которую можно считать пропорциональной дифференциальному сечению вероятности ее разрыва. Затем вся процедура повторялась с новыми начальными координатами $\{x_0, y_0, z_0\}$ и с тем же значением скорости v . Результаты суммировались.

В результате вычислений были получены величины σ_k , пропорциональные полному сечению вероятности разрыва связей молекулы. Для расчетов выбирались ионы водорода H^+ и аргона Ar^+ с различными начальными энергиями E_0 и проекциями скорости v .

В таблице приведены значения σ_k , нормированные на максимальное значение $\sigma_{k \max}$ для различных начальных условий. Результаты проведены только для скелетных связей молекулы. Над каждой колонкой указаны начальные условия перезарядки, т. е. сорт облучающих ионов, начальная энергия и ненулевая проекция скорости иона.

Из таблицы видно, что наибольшая вероятность разрыва связи молекулы не зависит от энергии иона и его положения относительно молекулы. Так, в случае ионов водорода H^+ наиболее слабой оказывается связь 10 между бензольными кольцами. Причем при изменении начальных условий меняется лишь отношение σ_k/σ_{10} . Для $E_0=1 \text{ кэВ}$, $v=\{0, v_y, 0\}$ и $v=\{0, 0, v_z\}$ максимальное отношение сечений оказывается примерно одинаковым и равным $1/2$. При уменьшении энергии иона это отношение уменьшается и при $E_0=50 \text{ эВ}$ становится равным $1/5$. Таким образом, связь 10 является наиболее слабой как при низких, так и при высоких энергиях облучающего иона; деструкция молекулы будет происходить именно по этой связи.

В случае перезарядки иона аргона Ar^+ картина меняется радикальным образом. Теперь наиболее слабыми оказываются две связи —

**Полные сечения вероятности деструкции связей в молекуле
пропилоксидианобифенила в результате перезарядки ионов**

Номер связи	H ⁺			Ar ⁺
	1 кэВ (v_z)	1 кэВ (v_y)	0,05 кэВ (v_z)	40 кэВ (v_z)
1	-0,27	-0,003	-0,001	0,82
2	0,13	0,09	0,21	0,17
3	0,27	0,23	0,10	0,49
4	0,05	0,12	0,11	0,46
5	0,45	0,40	0,16	0,37
6	0,43	0,40	0,19	0,37
7	0,51	0,30	0,17	0,27
8	0,29	0,23	0,21	0,19
9	0,23	0,22	0,13	0,21
10	1,00	1,00	1,00	0,18
11	0,40	0,30	0,17	0,26
12	0,13	0,08	0,10	0,35
13	0,15	0,13	0,09	0,17
14	0,45	0,34	0,17	0,40
15	0,39	0,28	0,15	0,24
16	0,50	0,35	0,21	0,12
17	0,44	0,34	0,11	0,44
18	0,23	0,30	-0,09	1,00
19	-0,17	-0,19	-0,06	-0,09

кислород—углерод бензольного кольца 1 и углеродная связь 18 в самой алкильной группе. Интересно отметить, что связь 1 была наиболее устойчивой в случае перезарядки на водороде. Энергия связи 19 не только не уменьшается, но, напротив, несколько увеличивается, так как $E_k < E_0$ (E_k — энергия связи после перезарядки).

Таким образом, в результате распада алкильной группы должны преимущественно образовываться группы, состоящие из одного или двух атомов углерода. Этот результат согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [6].

Заключение

Приведенные результаты численного моделирования перезарядки ионов Ar⁺ и H⁺ на молекуле пропилоксидианобифенила позволяют говорить, во-первых, о сильной селективности воздействия ионного облучения на каналы деструкции молекулы, во-вторых, об избирательности воздействия ионов различного сорта на деструкцию связей в молекуле. Подбирая вид иона, можно избирательно влиять на каналы деструкции молекулы.

Важным результатом является также вывод о независимости преимущественного канала деструкции и соотношений полных сечений разрыва связей от относительного положения иона и молекулы. Это означает, например, что при облучении молекул, адсорбированных на поверхности, эффект ионно-стимулированного разрыва связей будет одинаковым для различных ориентаций молекул на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Walz L., Paulus H., Haase W. // Z. Kristallogr. 1987. 180. P. 97.
 [2] Ogata M., Ichikawa H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. 45. P. 3231. [3] Sulston K. W., Amos A. T., Davison S. G. // J. Chem. Phys. 1977. 124. P. 411.
 [4] Del Bene J., Jaffe H. H. // J. Chem. Phys. 1968. 48, N 4. P. 1807. [5] Демков Ю. Н. // ЖЭТФ. 1963. 45, № 2 (8). С. 195. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. А. // Журн. физ. химии, 1960. 34. С. 2709.

Поступила в редакцию
20.10.92