

(на уровне $\sim 1\%$) можно получить при $\delta \leq 0,1\%$, но уже при $\delta = 10^{-1,5}$ ($\sim 3\%$) погрешность решения достигает $12,5\%$.

Отметим, что эти оценки совпадают по порядку величины с полученными в работе [3] для другой модели.

Литература

1. Бернет Ф. Целостность организма и иммунитет. М.: Мир, 1964.
2. Марчук Г.И. Математические модели в иммунологии. Вычислительные методы и эксперименты. М.: Недра, 1991.
3. Васильев О.С., Гласко В.Б., Гласко Ю.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. №4. С. 7 (Moscow University Phys. Bull. 1997. No. 4. P. 7).
4. Федосеева В.Н., Порядин Г.В., Ковальчук А.В. и др. Руководство по иммунологическим и аллергологическим методам в гигиенических исследованиях. М.: Промедок, 1993.
5. Тихонов А.Н., Васильева А.Б., Свейников А.Г. Дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1985.
6. Ильин В.А., Позняк Э.Г. Основы математического анализа. Ч. 1. М.: Наука, 1973.
7. Гласко В.Б. Обратные задачи математической физики. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984.
8. Тихонов А.Н. // ЖВМ и МФ. 1965. 5, №3. С. 545.
9. Гласко В.Б., Щепетилев А.В. // ЖВМ и МФ. 1991. 31, №12. С. 1826.
10. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
11. Калитник Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.

Поступила в редакцию 25.06.99

УДК 539.19+539.2

ФРАГМЕНТАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНЕМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Е. Д. Алексанова, В. В. Комаров, А. М. Попова, Ю. О. Трондина, Х. Юнгклас*)

(НИИЯФ)

Рассматриваются процессы диссоциации полиатомных молекул, содержащих подструктуры из насыщенных углеводородных цепей, при поглощении ИК-фотонов. Предложена теоретическая модель процесса, которая основана на теории коллективных колебательных состояний (эксимолей), возникающих в цепях упорядоченных валентных групп насыщенных углеводородов. Получено выражение для функции вероятности процесса. Как пример рассмотрена вероятность фрагментации молекул полиэтилена под действием излучения CO_2 -лазера.

Процессы возбуждения и диссоциации полиатомных молекул под действием внешних полей интенсивно исследуются в последнее время как экспериментально, так и теоретически (см., напр., [1–5]). Большинство из публикуемых работ посвящено изучению фрагментации молекул при их скольжении по поверхности на атомных расстояниях со скоростями ниже скорости Бора ($v_B = 10^8$ см/с) [2, 4, 5]. Изучается также диссоциация молекул под действием ИК-излучения лазера [6]. Эксперимент показал, что полиатомные молекулы во внешнем периодическом ИК-поле могут накапливать внутреннюю энергию вплоть до энергии диссоциации. При этом оказалось, что вероятность этого процесса существенно зависит от структуры молекулы.

В работах [5, 7] было экспериментально установлено, что полиатомные молекулы, содержащие цепи упорядоченных валентных связей во внешнем поле, накапливают внутреннюю энергию со значительно большей вероятностью, чем молекулы с другой структурой. Эти результаты послужили основой для создания модели накопления энергии в полиатомных молекулах, подструктуры которых имеют вид одномерных кристаллов. В основу модели положены работы о коллективных колебательных состояниях (эксимолях) в цепях упорядоченных валентных связей [8, 9]. В соответствии с этой теорией эксимоли, имеющие энергию, близкую к энергии первого колебательного состояния двухатомной связи цепи, возникают за счет диполь-дипольного взаимодействия дипольных моментов валентных групп с внешним периодическим полем и между собой. Внутренняя энер-

*) Philipps Universität, Marburg /Lahn.

гия молекулы, обязанная накоплению независимых эксимолей, локализуется в цепи валентных связей и может быть переведена в связь-ловушку, способную диссоциировать. Эта новая, существенно нестатистическая модель диссоциации полиатомных молекул, содержащих цепи упорядоченных валентных групп, была успешно применена для анализа процессов диссоциации указанных типов молекул при их скольжении по поверхности на атомных расстояниях [10, 11]. Для дальнейшего развития теории эксимолей представляется интересным рассмотреть и другие процессы диссоциации молекул во внешних полях, где коллективные колебательные состояния, возникающие в цепях упорядоченных валентных связей (эксимолы), играли бы также существенную роль.

В настоящей работе обсуждаются явления разрушения полиатомных органических молекул, содержащих цепи упорядоченных валентных групп, под действием внешних электромагнитных периодических полей. Мы рассматриваем молекулы, содержащие цепи насыщенных углеводородов (алканов). Примером таких молекул могут служить молекулы полиэтилена $C_{29}H_{60}$. Интерес к молекулярным подструктурам вида алканов обусловлен тем, что в них валентные группы С–Н являются электрическими диполями. Значительная величина дипольного момента этих валентных групп обеспечивает большую вероятность их колебательного возбуждения в периодических электромагнитных полях. Кроме того, резонансное диполь-дипольное взаимодействие соседних С–Н-групп алканов ведет к передаче колебательного возбуждения по цепи. При этом скелетные валентные С–Н-группы алканов, имеющие малый дипольный момент, оказываются нечувствительными к периодическим внешним электрическим полям, вызывающим колебательное возбуждение С–Н-групп. Кроме того, из-за существенной разницы в массах атомов двухатомной С–Н-группы колебательное возбуждение практически не передается в скелетную цепь. Таким образом, возникшее колебательное возбуждение одной валентной группы цепи алканов ведет к образованию коллективного колебательного состояния, охватывающего только упорядоченные С–Н-диполи.

Ранее в работах [8–9] мы рассмотрели коллективные колебательные состояния упорядоченных валентных групп, которые получили название эксимолей. Было показано, что характеристическая частота эксимоля ω_{ex} в цепи меньше частоты колебательного кванта, соответствующего изолированной валентной группе, на величину энергии диполь-дипольного взаимодействия двух связанных диполей, а время жизни t_0 больше. Величина сдвига частоты эксимоля зависит от величины дипольного момента связей в цепи и их взаимного расположения.

В случае алканов величина ω_{ex} , как показали наши исследования [8], оказывается порядка 10^{14} с^{-1} , так что длина волны внешнего излучения периодического электрического поля для резонансного возбуждения эксимолей в нормальной углеводородной цепи должна быть порядка 10^{-4} см , что значительно превышает размеры С–Н-диполей. Этот факт позво-

ляет применять дипольное приближение для расчета вероятности возбуждения эксимолей в молекулярных подструктурах алканов под действием периодических электрических полей. Вероятность возбуждения эксимоля \bar{P}_{ex} в единицу времени в указанном приближении определяется известным выражением [12]:

$$\bar{P}_{ex} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2 c} \left(\frac{D_0}{r_0} \right)^2 J(\omega_{ex}) M_{01}^2.$$

Здесь $J(\omega_{ex}) = I(\omega_{ex})\Delta\omega_{ex}$, где $I(\omega_{ex})$ — интенсивность внешнего поля с частотой ω_{ex} , D_0/r_0 — феноменологический параметр, зависящий от дипольного момента С–Н-группы, r_0 — равновесная длина С–Н-диполя. Величина M_{01} есть значение матричного элемента вида $M_{01} = \langle \phi_0(r) | r | \phi_1(r) \rangle$, где r — переменная длина С–Н-диполя, $\phi_0(r)$ и $\phi_1(r)$ — осцилляторные волновые функции электрического С–Н-диполя. Время жизни эксимоля t_0 и его энергия $\hbar\omega_{ex}$ определяются структурой цепи валентных связей и электрическим моментом диполей [9].

Как показано в работе [8], в углеводородной цепи, содержащей m С–Н-связей, могут возникать $k < m$ независимых эксимолей. Образование k коллективных колебательных состояний эквивалентно накоплению в цепи энергии $W = k\hbar\omega_{ex}$. Эта энергия не может сосредоточиться на одной из С–Н-связей, так как С–Н-диполь не является квантовым гармоническим осциллятором [9]. Энергия k эксимолей может перейти в связь-ловушку, которая также является электрическим диполем, но не принадлежит к цепи, однако связана с цепью. Именно: один конец диполя связи-ловушки должен быть атомом углерода из скелетной цепи, а другой — некоторой атомной группой, определяющей дипольный момент этой связи. Связями-ловушками для молекулярных подструктур типа алканов могут быть, во-первых, боковые группы атомов, соединенные с углеродным скелетом цепи, и, во-вторых, концевые группы типа С–СН₃ или С–С₂Н₅. Например, в молекуле полиэтилена $C_{29}H_{60}$ содержится $m = 60$ упорядоченных групп, и связями-ловушками могут оказаться концевые группы. Энергия диссоциации последних равна $3 \div 3,5 \text{ эВ}$. Это значит, что для диссоциации молекул, т.е. отрыва фрагментов вида СН₃ или С₂Н₅ от цепи алканов, необходимо аккумуляирование в ней порядка 30–40 эксимолей [11].

Вероятность накопления числа эксимолей k , необходимого для определенной фрагментации цепи молекулярных подструктур типа алканов, содержащих m С–Н-групп, за время порядка времени жизни эксимоля вычисляется по формуле Бернулли [11]:

$$P_{mk} = \frac{m!}{k!(m-k)!} P_{ex}^k (1 - P_{ex})^{m-k},$$

где $P_{ex} = \bar{P}_{ex} t_0$ — вероятность возбуждения одного эксимоля за время жизни эксимоля t_0 . Заметим, что вероятность возбуждения одного эксимоля в углеводородной цепи прямо пропорциональна интенсивности внешнего периодического поля, имеющего

частоту ω_{ex} . Вероятность P_{mk} образования $k = 30$ эксимолей в цепи алкана при фиксированном значении P_{ex} , соответствующем определенному значению $J(\omega_{\text{ex}})$, зависит от числа m валентных связей, участвующих в формировании эксимоля.

Как было показано в работе [10], вероятность P_f фрагментации молекулярной подструктуры при энергии диссоциации $E_d = k\hbar\omega_{\text{ex}}$ цепи алкана есть величина $P_f = P_{mk^*}P_d(E_d)$, где $k^* = E_d(\hbar\omega_{\text{ex}})^{-1}$, P_d — вероятность диссоциации валентной связи, получившей энергию E_d , аккумулированную в цепи алкана. Величина P_d определяется только свойствами связи-ловушки. Отсюда вероятность образования определенного фрагмента P_f при диссоциации молекул, содержащих цепи алканов, под действием внешнего периодического электрического поля определяется функцией P_{mk} .

Для численного определения вероятности P_{mk} была выбрана молекула полиэтилена $C_{29}H_{60}$.

Расчитанные кривые зависимости P_{mk} от m для различных значений $I(\omega_{\text{ex}})$, $D_0/r_0 = 0,92 \cdot 10^{-19}$ Кл и $k = 10$, приведенные на рис. 1, показывают, что величина P_{mk} для каждого из выбранных значений $I(\omega_{\text{ex}})$ имеет максимум. Вероятности P_{mk} в максимумах для разных интенсивностей оказались одного порядка. В слабых полях накопление эксимолей оказывается возможным в достаточно длинных цепях алканов. Вероятность P_{mk} достигает максимума при числе C–H-групп в цепи $m \approx 100$. В более сильных полях вероятность накопления эксимолей велика только в достаточно коротких цепях ($m \approx 35 \div 45$).

В качестве внешнего электрического поля может быть использовано, например, излучение CO_2 -лазера. Существующие конструкции таких лазеров, как показано в работе [13], дают возможность получать излучение в нужной части спектра ($\lambda = 3 \div 15$ мкм) с мощностью, необходимой для диссоциации цепей нормальных алканов.

Наблюдается существенный разброс приводимых в литературе значений дипольного момента C–H-связи для различных веществ и условий эксперимента. На рис. 2 приведена зависимость вероятности накопления $k = 10$ эксимолей от интенсивности при длине цепи $m = 30$ для различных значений дипольного момента D_0 . Положение максимума вероятности $P_{mk}(I)$ зависит от значения дипольного момента, что дает возможность развить методику его вычисления.

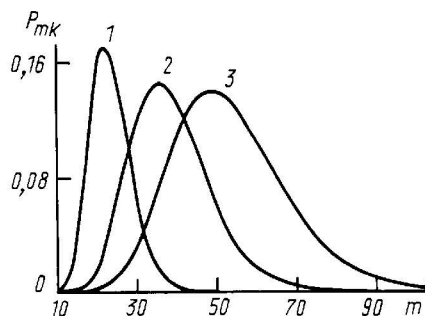


Рис. 1. Зависимость вероятности возникновения $k = 10$ эксимолей от количества диполей m при $D_0/r_0 = 0,92 \cdot 10^{-19}$ Кл и $I(\omega_{\text{ex}}) = 90$ (1); 55 (2) и 40 кВт/см² (3)

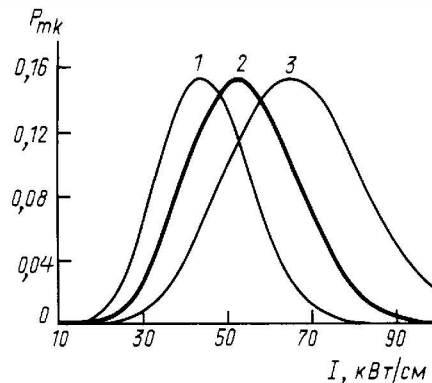


Рис. 2. Зависимость вероятности возникновения $k = 10$ эксимолей от интенсивности при $m = 30$ и $D_0/r_0 = 1,2 \cdot 10^{-19}$ (1); $1,0 \cdot 10^{-19}$ (2) и $0,92 \cdot 10^{-19}$ Кл (3)

Основные результаты работы: 1) в рамках теории эксимолей развита модель процесса диссоциации полиатомных молекул, содержащих цепи упорядоченных валентных групп, под действием внешнего электромагнитного поля; 2) получено аналитическое выражение для вероятности процесса фрагментации молекул, демонстрирующее зависимость этой функции от структуры молекулы, электрических и спектральных свойств отдельных валентных связей в подструктурах вида упорядоченных цепей этих связей, а также интенсивности периодического поля из инфракрасного спектра. Изученное в работе свойство органических молекул диссоциировать во внешних полях открывает возможность развить методику управления модификацией органических молекул во внешнем поле.

Литература

1. Barker J.A., Auerbach D.J. // Surf. Sci. Rep. 1985. No. 4. P. 1.
2. Cooks R.G., Ast T., Mabud M.D.A. // Int. J. Mass Spectr. Ion Process. 1990. **100**. P. 209.
3. Jones L., Dongre A.R., Somogy A. // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 8396.
4. Vach H., Benslimane H., Chatelet M. et al. // J. Chem. Phys. 1995. **103**. P. 1972.
5. Schmidt L., Fritsch H.-W., Jungclas H. // Rap. Comm. Mass Spectrom. 1993. **7**. P. 507.
6. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983.
7. Jungclas H., Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L. // Eur. Phys. J. 1998. **D1**. P. 193.
8. Fritsch H.-W., Jungclas H., Komarov V.V., Schmidt L. // J. Phys. II France. 1994. **4**. P. 567.
9. Komarov V.V., Schmidt L., Fritsch H.-W., Jungclas H. // Comput. Mater. Sci. 1994. **2**. P. 427.
10. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. No. 10. P. 471.
11. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
12. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956.
13. Stephenson J.L., Booth M.M.Jr., Shalovsky J.A. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1994. No. 5. P. 886.

Поступила в редакцию
13.09.99