

где  $G_F$  — постоянная Ферми,  $C_+^2 = \sum (C_V^2 + C_A^2) \simeq 1,661$  (суммирование идет по трем типам нейтрино). Полагая  $Q_a < Q_\nu$ , находим ограничение на константу аксион-электронной связи:

$$\alpha_a < C_a C_+^2 (G_F m^2)^2 (T/m)^2, \quad (11)$$

$$C_a = 20/189\pi \simeq 3,4 \cdot 10^{-2}.$$

При  $T \lesssim 5 \cdot 10^8$  К (в этой области температур процесс (3) — один из главных нейтринных механизмов в нейтронных звездах [17]) из (11) следует:  $\alpha_a \lesssim 4 \cdot 10^{-27}$ , или

$$g_{ae} \lesssim 2 \cdot 10^{-13}.$$

Это ограничение согласуется с ограничениями, найденными для других аксионных процессов в звездах [4, 5, 10, 12, 13].

Авторы благодарят участников семинара под руководством В. Ч. Жуковского за полезное обсуждение результатов работы.

#### Литература

1. Weinberg S. // Phys. Rev. Lett. 1978. **40**. P. 223; Wilczek F. // Ibid. P. 279.
2. Peccei R.D., Quinn H.R. // Phys. Rev. Lett. 1977. **38**. P. 1440.
3. Ченг Т.-П., Ли Л.-Ф. Калибровочные теории в физике элементарных частиц. М.: Мир, 1987. (Cheng T.-P., Li L.-F. Gauge Theory of Elementary Particle Physics. Oxford: Clarendon Press, 1984.)
4. Particle Data Group: Caso C. et al. // Eur. Phys. J. 1998. **C3**. P. 1.

5. Raffelt G.G. // Phys. Rep. 1990. **198**. P. 1; Raffelt G.G. Stars as Laboratories for Fundamental Physics. Chicago: University of Chicago Press, 1996.
6. Липунов В.М. Астрофизика нейтронных звезд. М.: Наука, 1987. (Lipunov V.M. Astrophysics of Neutron Stars. N.Y.: Springer-Verlag, 1992.)
7. Тернов И.М., Жуковский В.Ч., Борисов А.В. Квантовые процессы в сильном внешнем поле. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989.
8. Аверин А.В., Борисов А.В., Жуковский В.Ч., Эльсаб-бах А.А. Препринт физ. ф-та МГУ №3/1993. М., 1993.
9. Борисов А.В., Гришина В.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. №4. С. 24 (Moscow University Phys. Bull. 1996. No. 4. P. 20).
10. Борисов А.В., Гришина В.Ю. // ЖЭТФ. 1996. **110**. С. 1575.
11. Борисов А.В., Жуковский К.В. // Ядерная физика. 1995. **58**. С. 1298.
12. Борисов А.В., Гришина В.Ю. // ЖЭТФ. 1994. **106**. С. 1553.
13. Kachelriess M., Wilke C., Wunner G. // Phys. Rev. 1997. **D56**. P. 1313.
14. Mikheev N.V., Raffelt G., Vassilevskaya L.A. // Phys. Rev. 1998. **D58**. 055008; E-print Archive: hep-ph/9803486.
15. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Ч. 2. М.: Наука, 1978. (Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. Statistical Physics. Part 2. Oxford: Pergamon Press, 1980.)
16. Sauls J.A. // Timing Neutron Stars / Eds. H. Ögelman, E.P.J. van den Heuvel. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989. P. 457.
17. Kaminker A.D., Yakovlev D.G., Haensel P. // Astron. Astrophys. 1997. **325**. P. 391; E-print Archive: astro-ph/9702155.

Поступила в редакцию  
06.10.99

УДК 539.19+539.2

## ФРАГМЕНТАЦИЯ ПОЛИАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

В. В. Комаров, А. М. Попова, И. О. Стурейко, Х. Юнглас\*)

(НИИЯФ)

Предложена модель возбуждения коллективных колебательных состояний (эксимолей) в молекулярных цепях упорядоченных валентных групп вида C-F и C-H, содержащихся в тонких органических пленках, под действием скользящих ионов, скорость которых меньше скорости Бора. Проведен анализ вероятности накопления нескольких эксимолей и вероятности фрагментации молекулярных цепей в зависимости от скорости начальных ионов и структуры молекул.

В последнее время в литературе активно обсуждаются различные процессы, приводящие к диссоциации полиатомных молекул, входящих в органические пленки на поверхностях при их взаимодействии с ионами низких энергий [1–9]. Интерес к этим процессам обусловлен не только возможностью развития фундаментальной теории ион-молекулярных взаимодействий на поверхности, но и необходимостью соз-

дания методов контролируемой химической модификации органических пленок.

В ряде экспериментов [1–9] по исследованию фрагментации органических молекул при их взаимодействии с гипертепловыми ионами были замечены следующие особенности этих процессов.

1. Время фрагментации полиатомных молекул под действием гипертепловых ионов очень мало ( $10^{-11}$ – $10^{-12}$  с), т. е. существенно меньше, чем время

\*) Philipps-Universität, Marburg/Lahn.

установления статистического равновесного распределения внутренней энергии по степеням свободы [10, 11].

2. Вероятность процесса существенно зависит от скорости первичных ионов.

3. Вероятность процесса фрагментации оказывается значительной, если органические молекулы, лежащие на поверхности, содержат подструктуры с упорядоченными валентными связями, такие как цепи углеводородов  $C_2H_6(C_2H_2)_n$  или цепи вида  $C_2F_6(C_2F_2)_n$  [11–13].

При этом основными продуктами диссоциации оказываются либо атомные группы на концах указанных цепей, либо некоторые боковые атомы этих групп, связанные с цепью [9, 11]. Указанные процессы фрагментации не объяснялись единым образом в рамках моделей, основанных на статистическом подходе.

В настоящей работе предлагается модель разрушения некоторых полиатомных молекул, входящих в состав органических пленок, под действием кулоновского поля скользящих на расстоянии  $a \approx 1,5\text{--}2 \text{ \AA}$  от поверхности пленок ионов, имеющих скорости выше тепловых, но ниже скорости Бора ( $10^5 \text{ см/с} < v < 10^8 \text{ см/с}$ ). В данной модели предполагается, что полиатомные молекулы содержат нормальные цепи упорядоченных валентных групп диполей типа С–Н или С–F, имеющих значительный дипольный момент и рассматривающихся как квантовый электрический осциллятор. За счет кулоновского взаимодействия с ионом, скользящим вдоль поверхности, диполь может перейти из основного квантового состояния в первое вибрационное. При возбуждении колебательного состояния одной валентной связи в цепи эквивалентных связей в результате диполь-дипольного взаимодействия двух соседних связей диполей возникает коллективное колебательное состояние — эксимоль [11, 14, 15]. Возбуждение многих независимых эксимолей в цепях упорядоченных валентных групп приводит к увеличению внутренней энергии молекул и их диссоциации, а следовательно, и к химической модификации поверхности.

В соответствии с предложенной моделью для расчета вероятности фрагментации указанных полиатомных молекул необходимо рассчитать вероятность возбуждения одной двухатомной связи в результате ее диполь-дипольного взаимодействия с движущимся ионом. Как известно, потенциал взаимодействия однозарядного иона с диполем имеет вид

$$V(t) = \frac{e^2 \mathbf{DR}(t)}{R^3(t)} = \frac{e^2 D_0}{r_0} r \frac{\mathbf{sR}(t)}{R^3(t)} = V_{01} \tilde{V}(t), \quad (1)$$

$$R(t) = \sqrt{(vt)^2 + a^2}, \quad V_{01} = \frac{e^2 D_0}{r_0} r \frac{1}{a^3},$$

где  $(e\mathbf{D})$ ,  $r_0$ ,  $r$  — соответственно значение дипольного момента, равновесная и переменная длина валентной связи, являющейся диполем,  $\mathbf{s}$  — единичный вектор, направленный вдоль оси диполя.

Потенциал вида (1) можно рассматривать как зависящее от времени возмущение оператора энергии валентной связи, вызывающее ее переход из основного состояния  $\varphi_0(r) e^{-i\omega_0 t}$  в единственно возможное первое колебательное состояние  $\varphi_1(r) e^{-i\omega_1 t}$ , где  $\hbar\omega_0$  и  $\hbar\omega_1$  — энергии основного и первого колебательного состояния.

Обозначим максимальное значение матричного элемента оператора  $V$  следующим образом:

$$M_{01} = \langle \varphi_0 | V_{01} | \varphi_1 \rangle = \frac{e^2 D_0}{a^3 r_0} \langle \varphi_0 | r | \varphi_1 \rangle.$$

Для диполей С–Н и С–F величина  $M_{01}$  оказывается меньше энергии возбуждения первого колебательного состояния  $E_{01} = \hbar\omega_{01} = \hbar(\omega_1 - \omega_0)$ , поэтому для определения вероятности процесса вибрационного возбуждения валентных двухатомных групп движущимися ионами можно воспользоваться зависящим от времени двухуровневым приближением теории возмущений. Это значит, что решение нестационарного уравнения Шрёдингера для функций  $\varphi(t)$  возмущенного диполя

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = (H + V(t))\varphi(t) \quad (2)$$

следует искать в виде

$$\varphi(t) = C_0(t)\varphi_0(r, t) - C_1(t)\varphi_1(r, t). \quad (3)$$

Здесь коэффициенты  $C_0(t)$  и  $C_1(t)$  являются функциями времени, определяющими амплитуду вероятности пребывания двухатомной связи в основном и возбужденном состоянии соответственно. Подставляя разложение (3) в уравнение (2) и умножая на  $\varphi_0(r)$  или  $\varphi_1(r)$ , получаем систему

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar} \dot{C}_0(t) &= A_{01}(t) C_1(t) e^{-i\omega_{01} t}, \\ -\frac{i}{\hbar} \dot{C}_1(t) &= A_{01}(t) C_0(t) e^{i\omega_{01} t}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $A_{01}(t) = \langle \varphi_0 | V(t) | \varphi_1 \rangle = M_{01} \langle \varphi_0 | \tilde{V} | \varphi_1 \rangle$  и начальное условие имеет вид  $C_0(0) = 1$ ,  $C_1(0) = 0$ .

Используя для решения системы (4) метод последовательных приближений, получим искомую величину  $C_1(t)$  в первом приближении:

$$C_1^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t A_{01}(\xi) e^{i\omega_{01} \xi} d\xi. \quad (5)$$

Поправка к этому результату во втором приближении при данных начальных условиях равна нулю, а в третьем приближении оказывается малой из-за малости величины  $M_{01}$ .

Отсюда может быть получена вероятность перехода диполя в первое возбужденное колебательное состояние:

$$P_{01} = \left| \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_1 - \omega_0)t} \langle \varphi_1(r) | V(t) | \varphi_0(r) \rangle dt \right|^2 \quad (6)$$

при условии, что  $v \geq v_v$ , где  $v_v = r_0 \omega_0$ . Подставляя  $V(t)$  вида (1) в выражение (6) и учитывая, что  $P_{01} = |C_1^{(1)}|^2$ , получаем

$$C_1^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} e^2 \left(\frac{D_0}{r_0}\right) \langle r_{01} \rangle \int \frac{e^{i\omega_0 t}}{R^3} (\mathbf{sR}) dt =$$

$$= -\frac{i}{3r\hbar} e^2 \frac{D_0}{r_0} \langle r_{01} \rangle \frac{1}{a_0 v} \times$$

$$\times \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{s e^{iAs}}{(1+s^2)^{3/2}} ds + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iAs}}{(1+s^2)^{3/2}} ds \right],$$

и тогда  $P_{01} = \frac{2}{3} e^4 \frac{\omega}{\hbar} \left(\frac{D_0}{r_0}\right)^2 \frac{1}{Mv^4} \frac{v^2}{\omega^2} \left[ K_0^2 \left(\frac{a_0 \omega}{v}\right) + K_1^2 \left(\frac{a_0 \omega}{v}\right) \right]$ .

Усредняя по параметру  $a$ , где  $a = 1 \div 2 \text{ \AA}$ , и учитывая, что  $\langle r_{01} \rangle = \langle \varphi_0(r) | r | \varphi_1(r) \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}}$ , получаем

$$P_{01} = \frac{2\pi}{3} e^4 \frac{D_0^2}{r_0^2} \frac{1}{M\hbar v^4 \omega} \left[ K_0 \left(\frac{a_0 \omega}{v}\right) K_1 \left(\frac{a_0 \omega}{v}\right) \right], \quad (7)$$

где  $K_0$  и  $K_1$  — функции Макдональда,  $a_0 = 1$  или  $2 \text{ \AA}$ .

При малых скоростях иона ( $v \leq v_v$ ) можно положить  $V(t) = V(0)$ , тогда вероятность кулоновского возбуждения диполя является величиной, не зависящей от скорости:

$$P_{01} = \left| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 \xi} \langle 1 | V(0) | 0 \rangle d\xi \right|^2 = \frac{\langle V \rangle^2}{\hbar^2 \omega_0^2}. \quad (8)$$

В качестве примера нами был проведен расчет вероятности  $P_{01}$  возбуждения первых вибрационных состояний валентных связей С–F и С–Н (рис. 1). Вероятность  $P_{01}$  оказалась функцией, имеющей максимум при резонансном значении скорости  $v_v$  ( $v_v = 3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$  для связи С–F и  $v_v = 1 \cdot 10^6 \text{ см/с}$

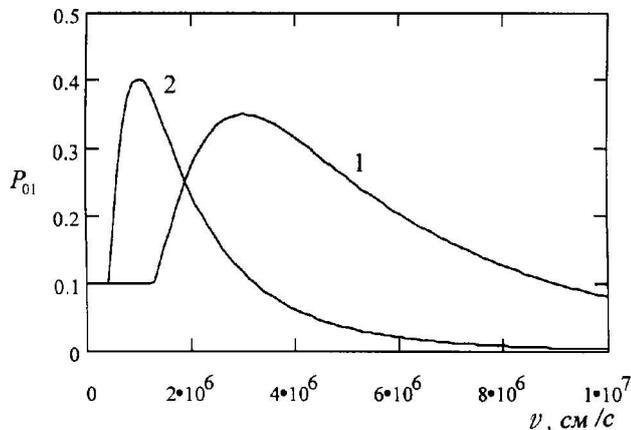


Рис. 1. Вероятность  $P_{01}$  возбуждения валентной связи С–F (1) и С–Н (2) как функция скорости скользящего иона

для связи С–Н), совпадающем с величиной скорости движения атомов в соответствующем диполе.

Вероятность возбуждения коллективного колебательного состояния определяется также выражениями (7) и (8), где вместо частоты колебаний валентной группы  $\omega_{01}$  следует использовать частоту эксимоля  $\omega_{ex} = E_{ex}/\hbar$ . Заметим, что энергия эксимоля  $E_{ex}$  отличается от энергии первого возбужденного состояния изолированного диполя на величину энергии диполь-дипольного взаимодействия двух соседних диполей. Для случая цепи диполей С–F величина  $E_{ex}$  составляет  $0,15 \text{ эВ}$  [11]. При скольжении атомного иона вдоль поверхности или вдоль цепи упорядоченных диполей в молекулах поверхности возникают  $k$  независимых эксимолей, которые не могут одновременно находиться в одной из валентных связей цепи из-за существенного ангармонизма диполей-осцилляторов [16]. Однако накопленная в молекуле суммарная энергия  $E = kE_{ex}$  за счет возбуждения  $k$  эксимолей может быть передана в валентную связь-ловушку, связанную с цепью диполей. Эта связь-ловушка также есть диполь, один конец которого является скелетным атомом цепи, а другой — некоторой атомной группой. В случае нормальной цепи С–F или С–Н дипольной связью-ловушкой может быть, например, концевая группа  $\text{CF}_3$  или  $\text{CH}_3$ .

Если энергия, накопленная в цепи, окажется больше или равной энергии диссоциации  $E_d \approx 3,5 \text{ эВ}$  концевой группы, то произойдет фрагментация молекулы с отделением этой атомной группы.

Вероятность  $P_m^k$  возбуждения  $k$  независимых эксимолей в молекуле, содержащей цепь из  $m$  диполей, может быть рассчитана по экспоненциальной формуле Бернулли:

$$P_m^k = (2\pi m P_{01} (1 - P_{01}))^{-1/2} \exp \left[ -\frac{k - m P_{01}}{2m P_{01} (1 - P_{01})} \right]. \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует, что максимальное значение величина  $P_m^k$  принимает, если  $k = m P_{01}$ .

На рис. 2 представлена рассчитанная функция  $P_m^k(v)$  для случая молекул, содержащих нормальные цепи из  $m = 80$  диполей вида С–F или С–Н. При расчете предполагалось, что под действием однозарядных ионов возникает  $k$  эксимолей, суммарная энергия которых примерно равна энергии диссоциации концевой группы.

Рассчитанная функция  $P_m^k(v)$  имеет резонансную зависимость от величины  $P_{01}$ , т. е. от скорости иона. Нами также было проведено исследование зависимости функции  $P_m^k(v)$  от числа  $m$  при фиксированных значениях  $v = v_v$  и  $k$ . Результат этого анализа представлен на рис. 3. Заметим, что вероятность  $P_m^k(v)$  является также резонансной функцией числа  $k$  эксимолей при фиксированных параметрах  $m$  и  $v$ . Зависимость функции  $P_m^k(v)$  от  $k$  при фиксированных параметрах  $m$  и  $v$ , рассчитанная нами на основе уравнения (9), представлена на рис. 4. В этом расчете

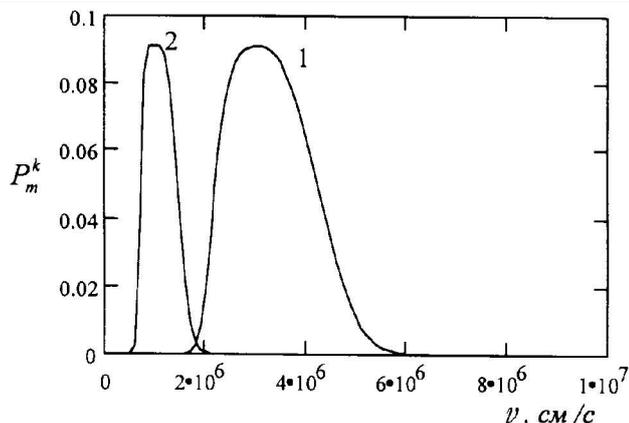


Рис. 2. Вероятность  $P_m^k$  возбуждения  $k$  эксимоней в нормальной цепи  $m = 80$  валентных групп С-Н (1) и С-Н (2) как функция скорости скользящих ионов:  $k = 29$  (цепь С-Н) и 32 (цепь С-Н)

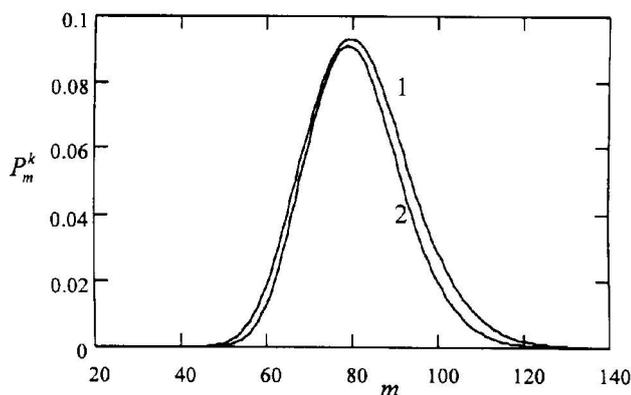


Рис. 3. Вероятность  $P_m^k$  возбуждения  $k$  эксимоней в цепи С-Н при фиксированной скорости  $v = 3 \cdot 10^6$  см/с (1) и в цепи С-Н при  $v = 1 \cdot 10^6$  см/с (2) как функция числа диполей в цепи:  $k = 29$  (С-Н) и 32 (С-Н)

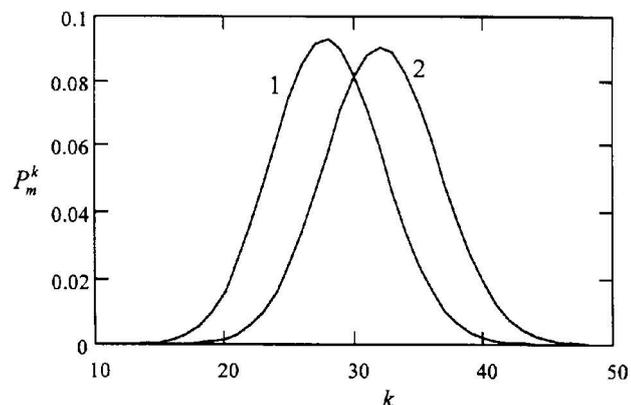


Рис. 4. Вероятность  $P_m^k$  возбуждения  $k$  эксимоней в цепи С-Н при фиксированной скорости  $v = 3 \cdot 10^6$  см/с (1) и в цепи С-Н при  $v = 1 \cdot 10^6$  см/с (2) как функция числа накопленных эксимоней  $k$  (в обоих случаях  $m = 80$ )

предполагалось, что  $v = 3 \cdot 10^6$  см/с,  $m = 80$  для цепи С-Н и  $v = 1 \cdot 10^6$  см/с,  $m = 80$  для цепи С-Н. Вероятность  $P_f(v)$  фрагментации молекул, содержащих  $m$  упорядоченных диполей, при накоплении

в них  $k$  эксимоней, т. е. при накоплении внутренней энергии  $E$ , превышающей энергию диссоциации связи-ловушки, имеет вид

$$P_f = P_m^k(v)P_d(E),$$

где  $P_d(E)$  — вероятность разрыва связи-ловушки в зависимости от накопленной в молекуле энергии  $E$ .

Вероятность  $P_d(E)$  как функция  $E$  имеет резонансный характер, причем максимум функции  $P_d(E)$  существует при  $E = E_d$ . Отсюда следует, что свойства функции  $P_f$  должны определяться рассмотренными выше свойствами функции  $P_m^k(v)$ .

Таким образом, можно контролировать модификацию органических пленок, содержащих молекулы с подсистемами нормальных цепей вида С-Н или С-Н, если эти пленки подвергаются воздействию ионов, скользящих со скоростями, не превышающими скорости Бора.

#### Литература

1. Pradeep T., Feng B., Ast T. et al. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1995. **6**. P. 187.
2. Rieder D.E., Miller S., Ast T., Cooks R.G. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1993. **4**. P. 938.
3. Kasi S.R., Kang H., Sass C.S., Rabalais J.W. // Surf. Sci. Rep. 1989. **10**. P. 1.
4. Martin J.S., Greely J.N., Morris J.R., Jacobs D.C. // J. Chem. Phys. 1992. **97**. P. 2031.
5. Morris M.R., Rieder D.E., Wigner B.E., Cooks R.G., Ast T., Chidsey C.E.D. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1992. **122**. P. 181.
6. Somogyi A., Kane T.E., Ding J.-M., Wysocki V.H. // J. Am. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 5275.
7. Wu Q., Heanley L. // J. Phys. Chem. 1993. **47**. P. 2677.
8. Pradeep T., Ast T., Cooks R.G., Feng B. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 9301.
9. Patrick J.S., Pradeep T., Loo M. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1998. **9**. P. 1159.
10. Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V., Jungclas H. // Z. Naturforsch. 1996. **51a**. P. 1144.
11. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. **10**. P. 471.
12. Wieghaus A., Schmidt L., Popova A.M. et al. // J. Mass Spectrom. 1999. **34**. P. 1178.
13. Jungclas H., Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L. // Eur. Phys. J. 1998. **D1**. P. 193.
14. Komarov V.V., Popova A.M., Schmidt L., Jungclas H. // Mol. Phys. 1997. **91**. No. 1. P. 139.
15. Fritsch H.W., Jungclas H., Komarov V.V., Schmidt L. // J. Phys. II. France. 1994. **4**. P. 567.
16. Komarov V.V., Schmidt L., Fritsch H.W., Jungclas H. // Comput. Mater. Sci. 1994. **2**. P. 427.

Поступила в редакцию  
17.09.99