

Динамические процессы в нанокластерах при их взаимном скольжении с надтепловыми скоростями

В. В. Комаров^{1,a}, А. М. Попова¹, Л. Шмидт², Х. Юнгклас^{2,b}

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобелевича (НИИЯФ МГУ).
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Германия, D-06421, Марбург, Филиппс-университет, химический факультет.
E-mail: ^aporovakomarov@mail.ru, ^bjungclas.staff@uni-marburg.de

Статья поступила 09.04.2009, подписана в печать 29.05.2009.

Предложена теоретическая модель процесса взаимодействия двух скользящих друг относительно друга полиатомных органических молекул, содержащих упорядоченные цепные подструктуры, состоящие из тождественных двухатомных групп. Показано, что при скоростях взаимного скольжения ниже скорости Бора в этих подструктурах, являющихся антеннами ИК-излучения, одновременно во время скольжения ($\sim 10^{-12}$ с) происходит возбуждение и накопление низкоэнергичных коллективных колебательных состояний (эксимолей). При этом транспорт энергии эксимолей от антенны к связям-ловушкам одной и той же молекулы и обмен энергии между молекулами приводит к их одновременной фрагментации во время относительного скольжения. Получены и исследованы функции вероятностей рассматриваемых процессов.

Ключевые слова: динамика нанокластеров, взаимное скольжение, фрагментация.

УДК: 539.19+539.2. PACS: 34.10.+x, 36.40.-c.

В последнее время большое число исследований было посвящено изучению сверхбыстрого (фемтосекундного) возбуждения и транспорта колебательной энергии в полиатомных органических молекулах и органических нанокластерах (см. обзорные статьи [1–3] и работы [4, 5]). Интерес к этим работам обусловлен их большой значимостью для развития фундаментальной физики молекулярных наносистем и ее приложений.

В ряде указанных выше исследований [1–3] рассматривалась термализация или высокое колебательное возбуждение органических нанокластеров высокой энергии, возникающее при их взаимодействии с поверхностью или в результате поглощения наноструктурами фотонов видимого света. В других работах [4, 5] были проведены исследования накопления и транспорта колебательной энергии в органических молекулах под действием ИК-фотонов с частотой из колебательного спектра. В этих работах было показано, что такой процесс резонансно зависит от частоты ИК-излучения и что существенную роль в резонансном, множественном захвате ИК-фотонов играют содержащиеся в полиатомных молекулах подструктуры, состоящие из тождественных, упорядоченных двухатомных диполей, например $(\text{CH}_2)_n$, служащих антеннами ИК-излучения [5]. В этих антеннах возбуждаются коллективные делокализованные колебательные состояния — эксимолы с энергией $\varepsilon_{\text{ex}} = \hbar\omega_{\text{ex}}$ ниже первого колебательного состояния изолированной двухатомной молекулы, аналогичной диполю в антенне. В отличие от солитона Давыдова эксимоль обозначает только коллективное колебательное состояние в молекуле и имеет определенное время жизни. Было установлено, что время жизни эксимоля на порядок больше времени жизни указанного колебания изолированной молекулы [6]. Кроме того, было показано, что время передачи возбуждения от одного диполя антенны к другому составляет несколько фемтосекунд. Исследования, выполненные в работе [6],

показали, что этот динамический процесс определяет возможность многократного возбуждения одного и того же диполя антенны во время облучения и объясняет причину накопления значительного числа эксимолей в антенне и сверхбыстрый транспорт накопленной энергии от диполей антенны к другим диполям-ловушкам в молекуле за счет диполь-дипольного взаимодействия.

Целью настоящей работы было развить метод расчета вероятности возбуждения и сверхбыстрой релаксации энергии, накопленной в системе двух молекул в процессе их взаимного скольжения. Такие процессы можно наблюдать, например, при взаимодействии потока ионов полиатомных органических молекул или органических нанокластеров, скользящих относительно молекул, абсорбированных на поверхности мишени. Для анализа этих процессов в работе предложена модель взаимодействия двух надтепловых полиатомных органических молекул или двух органических нанокластеров, скользящих друг относительно друга на атомном расстоянии R со скоростью ниже скорости Бора. В основу предлагаемой модели положены результаты выполненных нами ранее теоретических исследований процессов, протекающих в органической молекуле с ИК-антенной при ее скольжении с надтепловыми скоростями относительно системы упорядоченных зарядов [4, 5, 7].

Для простоты изложения вначале мы рассмотрим задачу о взаимодействии двух полиатомных органических молекул с ИК-антеннами при их относительном скольжении. Далее мы обобщим результаты на случай, когда только одна из взаимодействующих молекул имеет антенну.

При постановке задачи было предположено, что в каждой из молекул можно выделить систему $n \geq 4$ тождественных, упорядоченных, расположенных на расстоянии $\alpha < 3 \text{ \AA}$ друг от друга, экранированных атомных зарядов. Эту систему образуют атомы диполей

антенны, например атомы водорода в антенне $(\text{CH}_2)_n$ или атомы фтора в антенне $(\text{CF}_2)_n$. При движении таких молекул с относительной скоростью из интервала $1 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$ см/с возбуждается периодическое кулоновское поле с частотами из колебательного спектра молекул, среди которых имеется резонансная частота эксимолы. Отсюда следует, что антенна каждой молекулы, участвующей в процессе относительного скольжения, служит акцептором и накопителем эксимолей и в то же время является источником периодического кулоновского поля. Это свойство рассматриваемых молекул определяет процесс одновременного возбуждения и накопления эксимолей в обеих молекулах, скользящих друг относительно друга со скоростями из указанного интервала.

Для получения аналитического выражения функции вероятности возбуждения эксимолей в антеннах двух относительно скользящих молекул и вероятности транспорта энергии в этой системе молекулам были присвоены произвольно номера 1 и 2. Для определения принадлежности параметров этим молекулам были использованы левые нижние индексы.

Для расчета вероятности ${}_1P_{01}$ возбуждения эксимолы с энергией ${}_1\varepsilon_{\text{ex}} = \hbar {}_1\omega_{\text{ex}}$ в антенне молекулы 1 была определена амплитуда ${}_2F$ резонансной гармоники периодического кулоновского поля с частотой ${}_1\omega_{\text{ex}}$, возникающей при скольжении молекулы 1 относительно антенны молекулы 2 со скоростью v_{gr} , т. е. относительно системы тождественных зарядов ${}_2Z$, имеющих радиус экранирования ${}_2\alpha_{\text{eff}}$ и расположенных на расстоянии ${}_2\alpha$ друг от друга. Для амплитуды ${}_2F$ было получено аналитическое выражение

$${}_2F = \pi c {}_1\omega_{\text{ex}} {}_2\alpha^{-3} v_{\text{gr}}^{-1} {}_2Z^2 e^2 [{}_1\varepsilon_{\text{ex}} (\hbar v_{\text{gr}} {}_2\Theta)^{-1} - 1]^2 \times \times [\exp(-2R {}_2\Theta)]^2, \quad (1)$$

где ${}_2\Theta = ({}_1\omega_{\text{ex}}^2 v_{\text{gr}}^{-2} + 1/{}_2\alpha_{\text{eff}}^2)^{1/2}$, c — скорость света, R — расстояние между скользящими молекулами, e — заряд электрона. Для аналогичной функции ${}_2P_{01}$ было получено аналитическое выражение для амплитуды ${}_1F$ резонансной гармоники с частотой ${}_2\omega_{\text{ex}}$, возбуждающейся при движении молекулы 2 со скоростью v_{gr} относительно системы экранированных зарядов молекулы 1. Функция ${}_1F$ может быть найдена из выражения (1) заменой нижних левых индексов 1 на 2 и 2 на 1.

Анализ этих выражений для ${}_1F$ и ${}_2F$ как функций скорости v_{gr} показал, что они имеют максимумы при значениях скоростей, которые определяются из соотношений ${}_1v_{\text{gr}}^{\text{max}} = 2 {}_2\omega_{\text{ex}} {}_1\alpha_{\text{eff}}$ и ${}_2v_{\text{gr}}^{\text{max}} = 2 {}_1\omega_{\text{ex}} {}_2\alpha_{\text{eff}}$ соответственно. Аналитические выражения для резонансных амплитуд ${}_1F$ и ${}_2F$ были использованы для получения в рамках теории возмущений функций вероятностей ${}_1P_{01}$ и ${}_2P_{01}$ возбуждения эксимолей в антеннах молекул:

$${}_1P_{01} = 4\pi^2 {}_1\omega_{\text{ex}} (3\hbar {}_2\alpha^3 b v_{\text{gr}}^2 {}_1\varepsilon_{\text{ex}} {}_2\Theta)^{-1} \times \times [{}_1M_{01} ({}_1D_0 r_0^{-1}) e^2 {}_1Z^2 ({}_1\varepsilon_{\text{ex}} (\hbar v_{\text{gr}} {}_2\Theta)^{-1} - 1)^2 \times \times \exp(-2R {}_2\Theta)]^2, \quad (2)$$

где ${}_1M_{01}$ — матричный элемент дипольного перехода, ${}_1(eD_0 r_0^{-1})$ — дипольный момент валентной связи в антенне молекулы 1. Аналитическое выражение для

функции ${}_2P_{01}$ может быть получено из (2) заменой левых нижних индексов 1 на 2 и 2 на 1.

Поскольку ${}_1P_{01}$ и ${}_2P_{01}$ линейно зависят от амплитуд ${}_1F$ и ${}_2F$ соответственно, то функции вероятности, зависящие от v_{gr} , также имеют максимумы в областях исследуемых скоростей v_{gr} . Заметим, что если молекулы 1 и 2 имеют одинаковые ИК-антенны, то функция ${}_1F = {}_2F$, а функция ${}_1P_{01} = {}_2P_{01}$. Как пример нами был проведен расчет функций ${}_2F$ и ${}_1P_{01}$ по формулам (1) и (2) соответственно для системы двух органических молекул с одинаковыми антеннами вида $(\text{CH}_2)_n$. Необходимые параметры для расчета были получены нами ранее в работе [4]. Результаты расчета приведены на рис. 1. Как видно, обе функции имеют максимум в исследуемом интервале скоростей.

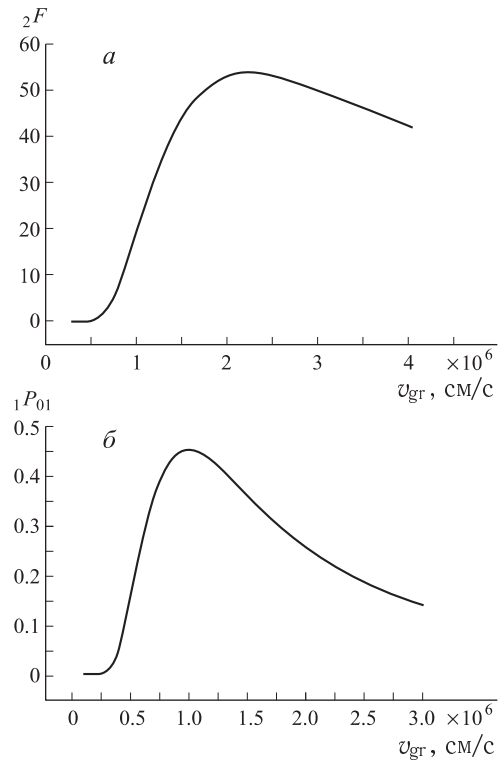


Рис. 1. а — Рассчитанная по формуле (1) функция ${}_2F$ резонансной амплитуды периодического кулоновского поля, создаваемого экранированными зарядами антенны $(\text{CH}_2)_n$ молекулы 2 в зависимости от скорости скольжения молекул. б — Рассчитанная по формуле (2) функция ${}_1P_{01}$ вероятности возбуждения эксимолей в ИК-антенне $(\text{CH}_2)_n$ органической молекулы 1 в зависимости от скорости ее скольжения в периодическом кулоновском поле, создаваемом экранированными зарядами антенны $(\text{CH}_2)_n$ молекулы 2

Зная из условий эксперимента время τ_{gr} относительного скольжения молекул а также время ${}_1\tau_{\text{tr}}$ и ${}_2\tau_{\text{tr}}$ передачи колебательного возбуждения от диполя к диполю в антеннах молекул 1 и 2, можно найти количества ${}_1K$ и ${}_2K$ возбужденных эксимолей в антеннах обеих молекул. За время τ_{gr} каждый диполь антенн может поглотить число фотонов, равное значению $\tau_{\text{gr}}/{}_i\tau_{\text{tr}}$ ($i = 1, 2$). Таким образом, величины ${}_iK$ и ${}_2K$ могут быть найдены из соотношений ${}_iK = {}_iN {}_iP_{01}(\tau_{\text{gr}}/{}_i\tau_{\text{tr}})$, $i = 1, 2$. Отсюда энергия

эксимолей, возбужденных в антенне молекулы i за время τ_{gr} , имеет вид

$$E(iK) = i\varepsilon_{ex} iK = i\varepsilon_{ex} iN iP_{01}(\tau_{gr}/i\tau_{tr}). \quad (3)$$

Так как энергия $E(iK)$, $i = 1, 2$, линейно зависит от iP_{01} , то как функция скорости скольжения v_{gr} она должна иметь максимум в исследуемом интервале скоростей.

Это значит, что все энергетические процессы в молекулах с ИК-антеннами оказываются наиболее вероятными в узком интервале скоростей скольжения в области значений $i v_{gr}^{max}$.

В качестве примера мы провели расчет величины энергии $E(iK)$ в органических молекулах, содержащих антенны вида $(CH_2)_n$. Предполагалось, что время скольжения $\tau_{gr} = 0.5 \cdot 10^{-12}$ с. Антенна молекулы 1 содержала число диполей ${}_1N = 20, 40$ или 60 , антенна молекулы 2 содержала ${}_2N = 60$ диполей. Параметры ${}_1\varepsilon_{ex}$, ${}_2\varepsilon_{ex}$, ${}_1\tau_{tr}$ и ${}_2\tau_{tr}$, а также параметры, входящие в выражение (2) для ${}_1P_{01}$ и соответственно для ${}_2P_{01}$, были определены нами ранее в работе [4].

Результаты расчетов энергий $E({}_1K)$ для трех значений числа диполей в антенне молекулы 1 представлены на рис. 2. Как и ожидалось, функции энергии $E({}_1K)$ независимо от числа диполей в антенне имеют максимум при одном значении скорости $v_{gr}^{max} = 1.4 \cdot 10^6$ см·с⁻¹. Кроме того, величина накопленной энергии $E({}_1K)$ при каждом значении v_{gr} линейно зависит от числа диполей в антенне молекулы 1. Энергия $E({}_2K)$, накопленная в антенне молекулы 2, очевидно, равна энергии, накопленной в антенне молекулы 1, для случая ${}_1N = 60$.

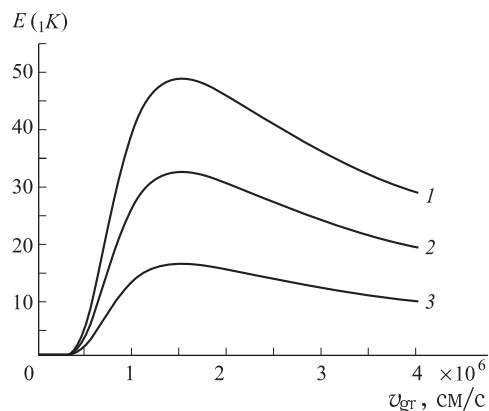


Рис. 2. Результаты расчетов функции энергий $E({}_1K)$ для трех значений числа диполей в антенне $(CH_2)_n$ молекулы 1 в зависимости от ее скорости скольжения относительно молекулы 2, содержащей антенну $(CH_2)_n$, $n = 30$. Кривые 1, 2, 3 рассчитаны для $n = 10, 20, 30$ соответственно. Рассчитанные функции $E({}_1K)$ независимо от числа диполей в антенне имеют максимум при значении скорости $v_{gr}^{max} = 1.4 \cdot 10^6$ см·с⁻¹

Энергия эксимолей, аккумулированная в антенне, может переходить в другие подструктуры той же самой молекулы, например в валентную связь-ловушку, соединяющую группы атомов и имеющую дипольный момент, или в электронную ловушку. Этот переход возможен за счет диполь-дипольного взаимодействия

между диполями антенны и диполем ловушки. Аккумулирование энергии эксимолей в одном диполе антенны мало вероятно из-за значительного ангармонизма колебаний в диполях антенны. Такой переход энергии может происходить независимо в обеих участвующих в процессе молекулах и приводить к их фрагментации или электронному возбуждению в период относительного скольжения. Расчет вероятности диссоциации связи-ловушки в каждой из молекул можно выполнить по формуле (6) работы [8], где в общем виде рассматривалась задача о диссоциации молекулы с антенной, скользящей относительно системы зарядов. Другим возможным каналом передачи энергии в системе двух скользящих надтепловых молекул с ИК-антеннами и их последующая диссоциация может быть переход эксимолей из антенны одной молекулы в связь-ловушку другой за счет диполь-дипольного взаимодействия. В рамках предложенной модели было получено аналитическое выражение для вероятности ${}_{1,2}P_f$ диссоциации ловушки в молекуле 2 при переходе энергии из антенны молекулы 1:

$${}_{1,2}P_f = P({}_1M, {}_1K) {}_1P_{01} {}_2P, \quad (4)$$

$$P({}_1M, {}_1K) = [2\pi {}_1M {}_1P_{01}(1 - {}_1P_{01})]^{-1/2} \times \exp \left\{ -\frac{({}_1K - {}_1M {}_1P_{01})^2}{2 {}_1M {}_1P_{01}(1 - {}_1P_{01})} \right\}. \quad (5)$$

Здесь функция $P({}_1M, {}_1K)$ есть вероятность возбуждения ${}_1K$ эксимолей в антенне молекулы 1, причем величина энергии $E({}_1K)$ должна быть равной энергии $({}_2E_d)$ диссоциации связи-ловушки (B) в молекуле 2. Рассчитанная в рамках теории возмущений вероятность диссоциации ловушки (B) в молекуле 2 имеет вид

$${}_2P = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar E_q} \left[{}_1K \cdot 2e^2 {}_1 \left(\frac{D_0}{r_0} \right) {}_2 \left(\frac{D_B}{r_B} \right) {}_1M_{01} {}_1\Phi_B \right]^2 \times L^{-6} q^3 \alpha_B^5 \exp(-q^2 \alpha_B^2). \quad (6)$$

Здесь E_q и q обозначают энергию и момент фрагмента диссоциации ловушки (B) молекулы 2, $\alpha_B = \hbar(2\mu_B\omega_B)^{-1/2}$, μ_B и ω_B — приведенная масса и собственная частота связи-ловушки в молекуле 2 и ближайшем к нему диполем антенны в молекуле 1, $(eD_B/r_r)r_B$ — дипольный момент ловушки (B). Взаимная ориентация указанных выше диполей, участвующих в передаче энергии от молекулы 1 к молекуле 2, задана функцией ${}_1\Phi_B$. Вероятность ${}_{2,1}P_f$ диссоциации молекулы 1 за счет диполь-дипольного перехода энергии эксимолей в ее связь-ловушку (B) из антенны молекулы 2 рассчитывается на основе выражения (4) при соответствующей замене левых нижних индексов.

Представленный теоретический анализ вибрационных возбуждений и фрагментации двух органических молекул с антеннами, взаимодействующих в процессе взаимного скольжения на атомных расстояниях с надтепловыми скоростями, позволил выявить следующие особенности. Процесс фрагментации обеих молекул протекает во время скольжения, меньшее времени жизни эксимоля, и, следовательно, спектр фрагментов является суммой спектров фрагментов каждой из этих молекул в случае обоих каналов релаксации энер-

гии эксимоля. Диссоциирующие молекулярные связи определяются свойствами диполь-дипольного взаимодействия двухатомных диполей антенн с диполями связей-ловушек, т.е. параметрами L и $i\Phi_B$, $i=1,2$. Вероятность выхода фрагментов зависит от скорости скольжения v_{gr} .

Заметим, что фрагментация обеих участвующих в процессе относительного скольжения молекул с надтепловыми скоростями ниже скорости Бора может происходить и в случае, если только одна из молекул имеет ИК-антенну. Основанием для этого служит существование второго из каналов передачи энергии, накопленной во время скольжения от диполей антенны к связям-ловушкам молекулы, не содержащей антенну. Существование такого процесса было обнаружено при изучении спектра фрагментов диссоциации, полученного нами при изучении скольжения ионов фуллеренов C_{60}^+ вдоль углеводородных пленок [9].

Подчеркнем в заключение, что скольжение молекул вдоль поверхностей без соударений и проникновения в них позволяет избежать нежелательных механизмов фрагментации и упростить предварительные расчеты

и последующую расшифровку масс-спектров, применяемых для различных физических и химических анализов.

Список литературы

1. Cina J.A., Fleming G.R. // Z. Phys. Chem. A. 2004. **108**. P. 11196.
2. Raz T., Levine R.D. // J. Phys. Chem. 1996. **213**. P. 263.
3. Jimenez R., Van Mourik F., Yu J.Y., Fleming G.R. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 7350.
4. Jungclas H., Wieghaus A., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // J. American Soc. Mass Spectr. 1999. **10**. P. 471.
5. Jungclas H., Schmidt L., Popova A.M., Komarov V.V. // Europ. Phys. J. 1998. **1**. P. 193.
6. Jungclas H., Schmidt L., Fritsch H.-W., Komarov V.V. // Computational Material Science 1994. **2**. P. 427.
7. Jungclas H., Popova A.M., Komarov V.V. et al. // Z. für Naturforsch. 2007. **62a**. P. 324.
8. Комаров В.В., Попова А.М., Стурейко И.О. et al. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 6. С. 8.
9. Комаров В.В., Попова А.М., Шмидт Л. et al. // Масс-спектрометрия. 2007. **4**. № 3. С. 193.

Nanoclusters dynamic by mutual grazing with overthermal velocities

V. V. Komarov^{1,a}, A. M. Popova¹, L. Schmidt², H. Jungclas^{2,b}

¹D. V. Skobeltzin Research Institute of Nuclear Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Philipps-University, Marburg D-06421, Germany. E-mail: ^apopovakomarov@mail.ru,

^bjungclas.staff@uni-marburg.de.

Theoretical model of two molecules under their mutual grazing is developed. The both molecules in the model are considered to be constructed of an identical regular chain-like substructures of diatomic fragments. It was shown that the mutual grazing velocities lower than the Bohr speed in this fragments, which serve the IR-radiation antennas? simultaneously with the grazing (~ 10 – 12 s) occur both excitation and accumulation of the low-energetical collective vibrational states. The energy transport occurs from antennas to trap-bonds in the same molecules and the energy exchange between molecules leads to their simultaneous fragmentation. Probability functions of the considered processes were derived and investigated.

Keywords: nanoclusters, mutual grazing, fragmentation.

PACS: 34.10.+x, 36.40.-c.

Received 9 April 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2009).

Сведения об авторах

1. Комаров Вячеслав Викторович — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр.; E-mail: popovakomarov@mail.ru.
2. Попова Анна Михайловна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр.; E-mail: popovakomarov@mail.ru.
3. Шмидт Лотар — доктор, сотрудник Филиппс-университета (Марбург, Германия); e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.
4. Юнгклас Хартмут — доктор-профессор, сотрудник Филиппс-университета (Марбург, Германия); e-mail: jungclas.staff@uni-marburg.de.