

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭЛЕКТРОНАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. В. Кухто^{1*}, О. Л. Нейра², Л. К. Митрюхин³,
Д. В. Муртазалиев³, С. М. Казаков³

УДК 535.376

¹ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь; e-mail: kukhta@bsu.by

² Народный университет Сесар, Вальедупар, Колумбия

³ Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

(Поступила 8 июня 2021)

С использованием люминесцентной спектроскопии продуктов разрушения при возбуждении монохроматическими электронами с различной энергией в газовой фазе показано, что исследуемые электроактивные молекулы примерно одного размера и разной структуры обладают различной устойчивостью при взаимодействии с электронами. У всех молекул наблюдается свечение водорода, C_2 и CH , а также CO , CN , I , Al , Ir у молекул, содержащих данные элементы или группы. Свечение разрушенных молекул наступает при энергии электронов ~ 40 – 50 эВ (для наиболее типичных компонентов водорода в карбазоле и металла в AlQ_3). Это свидетельствует о том, что свечение фрагментов является результатом их возбуждения электронами. С увеличением температуры и энергии электронов количество и интенсивность свечения продуктов разрушения возрастают.

Ключевые слова: электроактивные молекулы, возбуждение, электрон, люминесценция, устойчивость.

Using luminescent spectroscopy of destruction products at excitation by monochromatic electrons with different energy in the gas phase, it was shown that studied electroactive molecules with approximately the same dimensions and different chemical structure have very different stability under interaction with electrons. All molecule spectra contain luminescence of hydrogen, C_2 and CH , as well as CO , CN , I , Al , Ir in molecules containing these elements or groups. Luminescence of decomposed molecules is observed at electron energy of about 40–50 eV (for the most typical components such as hydrogen in carbazole and aluminum in AlQ_3). This testifies that luminescence of fragments is the result of their excitation by electrons. The amount and luminescence intensity of decomposition products are increasing with a growth of temperature and electron energy.

Keywords: electroactive molecules, excitation, electron, luminescence, stability.

Введение. Органические электроактивные молекулы с обширным сопряжением π -электронов, обладающие электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, широко используются в устройствах молекулярной электроники [1, 2] вследствие сильного влияния их свойств на процессы переноса заряда в тонких пленках, сформированных на основе таких соединений. Принцип работы молекулярных электронных устройств базируется на прохождении электронов через молекулярную среду. Известно [3], что в отличие от фотонов электроны при прохождении через вещество теряют энергию малыми порциями в ряде последовательных, главным образом кулоновских, взаимодействий в основном со связанными электронами молекул вещества, вызывая изменение направления

LUMINESCENT STUDIES OF THE INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE ON THE STABILITY UNDER INTERACTION WITH ELECTRONS IN THE GAS PHASE

A. V. Kukhta^{1*}, O. L. Neyra², L. K. Mitriukhin³, D. V. Murtazaliev³, S. M. Kazakov³ (¹ Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: kukhta@bsu.by; ² Universidad Popular del Cesar, Valledupar, Colombia; ³ Chuvash State University, Cheboksary, Russia)

движения без потери энергии, а также возбуждение электронных и колебательных состояний или ионизацию многих молекул, прежде чем полностью потеряют свою энергию. При небольших энергиях электрон может “прилипнуть” к молекуле. Спектр энергий электронов при взаимодействиях с молекулами становится сплошным, даже если изначально он был монохроматическим [4]. Передаваемая энергия зависит от скорости электрона и линейного расстояния, на которое он приближается к молекуле.

Органические молекулы в целом недостаточно стабильны, хотя спектр стабильности молекул очень широк, поэтому устройства молекулярной электроники склонны к деградации. Несмотря на большие успехи в области молекулярной электроники, актуальна проблема деградации электронных устройств [5]. Деградация связана с диссоциацией молекул при взаимодействии с электронами и молекулярными реакциями, обусловленными взаимодействием с окружением. Основными процессами, приводящими к диссоциации молекул, являются их возбуждение в нестабильные состояния (прилипание электронов, ионизация и др.) и возбуждение колебательных уровней. Положительные и отрицательные ионы появляются, как правило, в высоковозбужденных колебательных или электронных состояниях. Ослабление связи вызывает рост вероятности диссоциации этих молекул. Потеря электрона или прилипание электрона к молекуле приводит к значительному росту длины многих связей [6], увеличивая вероятность их разрыва.

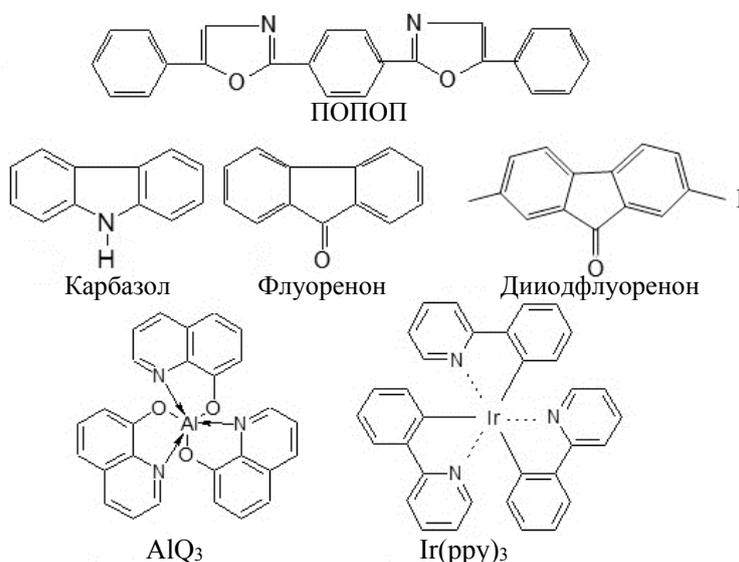
Наиболее чистые результаты по диссоциации молекул дают исследования свободных молекул в газовой фазе, хотя стойкость молекул в конденсированной фазе благодаря взаимодействию с окружающими молекулами (не вызывающему межмолекулярных реакций) значительно выше. Стабильность молекул при возбуждении электронами изучают двумя основными способами — масс-спектроскопией и люминесцентной спектроскопией продуктов разрушения. Если первый метод применяется давно и широко [7—11], то второй использовался ранее для более простых молекул [12]. Эти способы имеют свои достоинства и недостатки. Так, в масс-спектрометрии регистрируются только ионы, а в люминесцентной спектроскопии — излучение как ионов, так и нейтральных частиц. Одновременное использование обоих способов позволило бы получить достаточно полную картину слабых мест в молекуле и найти пути повышения ее стабильности.

В работах [13, 14] показано, что соединения с химически не насыщенными связями (двойными, сопряженными двойными, ароматическими циклами и гетероциклами и т. д.) более устойчивы к ионизирующей радиации в отличие от молекул с насыщенными связями. Большие молекулы более стабильны, чем малые, которые легче разваливаются. В газовом электрическом разряде наиболее стабильны хорошо люминесцирующие ароматические углеводороды (полиацены, полифенилы), менее стабильны гетероциклические соединения [15]. Соединения, содержащие карбонильную группу, а также F, Cl, Br, I, S и другие атомы с несвязанными электронами, наименее стабильны. Установлено [13, 14], что продуктами диссоциации являются H, C₂, CN, CH, CO (в зависимости от молекулярной структуры), свободные радикалы и др. Однако в электрическом разряде в газовой фазе и при радиолизе органических материалов в конденсированной фазе множество факторов влияют на стабильность молекул и затрудняют их интерпретацию. Поэтому для определения фактора электрон-молекулярных взаимодействий в чистом виде представляет интерес исследовать стабильность органических молекул по свечению продуктов разрушения при возбуждении электронным ударом в условиях однократных столкновений. Ранее уже исследовалось свечение ароматических [16] и гетероциклических [17—19] молекул, однако свечения продуктов разрушения не наблюдалось. Проблема заключалась в невысокой чувствительности прибора, малых энергиях электронов и использовании молекул с высокой стабильностью.

Цель данной работы — исследование ряда электроактивных молекул с различной стабильностью: гетероциклических (ПОПОП, карбазола), карбонил- и галогенсодержащих (флуоренона, диодфлуоренона) и металлсодержащих (гидроксидинолината алюминия AlQ₃ и трифенилпиридината иридия Ir(ppy)₃ соединений, с помощью люминесцентной спектроскопии продуктов разрушения при возбуждении монохроматическими электронами с энергией до 300 эВ.

Эксперимент. Использован электронный спектрометр, основные узлы которого описаны в [20]. Монокинетический пучок электронов с шириной функции распределения по энергиям на половине высоты максимума 0.3—0.5 эВ формировался электронной пушкой, состоящей из прямонакального катода из торированного вольфрама и электронно-оптической системы. Взаимодействие цилиндрического электронного пучка с молекулами органических соединений осуществлялось в режиме паронаполненной ячейки — миниатюрной камеры столкновений, внутри которой находился цилиндр Фа-

радея (детектор электронов пучка). Характерная сила тока пучка составляла несколько микроампер. Пары исследуемых соединений поступали в ячейку по стальному паропроводу из отдельного резервуара, содержащего стеклянную ампулу с веществом. Требуемое давление паров создавалось путем нагрева камеры и резервуара отдельными нагревателями для создания необходимой разницы температур с целью предотвращения конденсации паров на кварцевых окнах ячейки. Давление паров поддерживалось ниже 10^{-3} Торр для исключения влияния вторичных электронов и повторных взаимодействий электронов пучка с возбужденными молекулами, а также межмолекулярных столкновений. Длина зоны взаимодействия электронов с молекулами внутри камеры 8 мм. Для анализа использовалось излучение, идущее перпендикулярно электронному пучку. Пройдя окно цельнометаллической вакуумной камеры, оно выходило наружу, где регистрировалось автоматизированным спектрометром с дифракционной решеткой 1200 штр/мм, на выходе которого установлен фотоэлектронный умножитель, работающий в режиме счета одиночных фотоэлектронов. Полученные сигналы обрабатывались компьютером, управляющим работой всего спектрометра. Чистота ПОПОП 99.8 %; карбазола, флуоренона, диодфлуоренона и Ir(pppy)₃ 99.5 %; AlQ₃ 99.9 %.



Результаты и их обсуждение. Спектры флуоресценции сложных молекул в газовой фазе — важная и очень информативная характеристика. При оптическом возбуждении сложных молекул в газовой фазе спектры флуоресценции зависят от температуры и частоты возбуждающего света, формирующих величину колебательной энергии, которая определяет вероятность безызлучательных переходов [21]. С ростом колебательной энергии спектр флуоресценции обычно теряет колебательную структуру, расширяется и сдвигается в длинноволновую область.

Среди исследуемых молекул ПОПОП — самое стойкое соединение. Изменение энергии электронов от 20 до 200 эВ не приводит к появлению даже следов свечения продуктов разрушения (рис. 1, а). Хотя измерения масс-спектров [7, 8] при облучении электронами с энергией 10—70 эВ показывают наличие фрагментов, порог их появления очень низкий — от 9 эВ. Это можно объяснить различием чувствительности аппаратуры в обоих методах. Можно полагать, что не все фрагменты способны люминесцировать. При повышении энергии электронов до 300 эВ спектр люминесценции сдвигается в коротковолновую сторону, что возможно только при возбуждении более высоких уровней первого возбужденного состояния, обусловленных внутренней конверсией с более высоких электронных состояний. Спектр люминесценции карбазола изучался ранее детально при малых энергиях электронов [18, 19]. Показано, что если энергия возбуждающих электронов превышает пороговую на 0.2 эВ, то спектр люминесценции обладает значительной колебательной структурой. С повышением энергии на 0.8 эВ спектр в значительной степени теряет колебательную структуру и уширяется. Следы свечения фрагментов появляются лишь при 300 эВ (рис. 1, б). Увеличение чувствительности спектрометра позволяет обнаружить свечение фрагментов уже при 100 и 200 эВ. В спектре люминесценции наблюдаются интенсивные полосы водорода 434 и 486.1 нм, C_2 -полосы Свана $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ 440, 470, 515 и 563 нм, а также полосы СН в области 431 нм [22, 23]. Измерение зависимости интенсивности линии

водорода 486.1 нм от энергии электронов (функция возбуждения) показывает, что порог появления линии ~ 50 эВ (рис. 2, кривая 1).

Спектры флуоресценции флуоренона, содержащего карбонильную С=О-группу, и диодфлуоренона, содержащего С=О-группу и два атома иода, имеют много линий фрагментов, сравнимых со свечением исходной молекулы при возбуждении электронами с энергией 200 эВ (рис. 1, в). Спектр флуоресценции диодфлуоренона содержит значительно больше линий фрагментов и с большей интенсивностью, чем спектр флуоренона. Уникальной особенностью является то, что наличие атомов

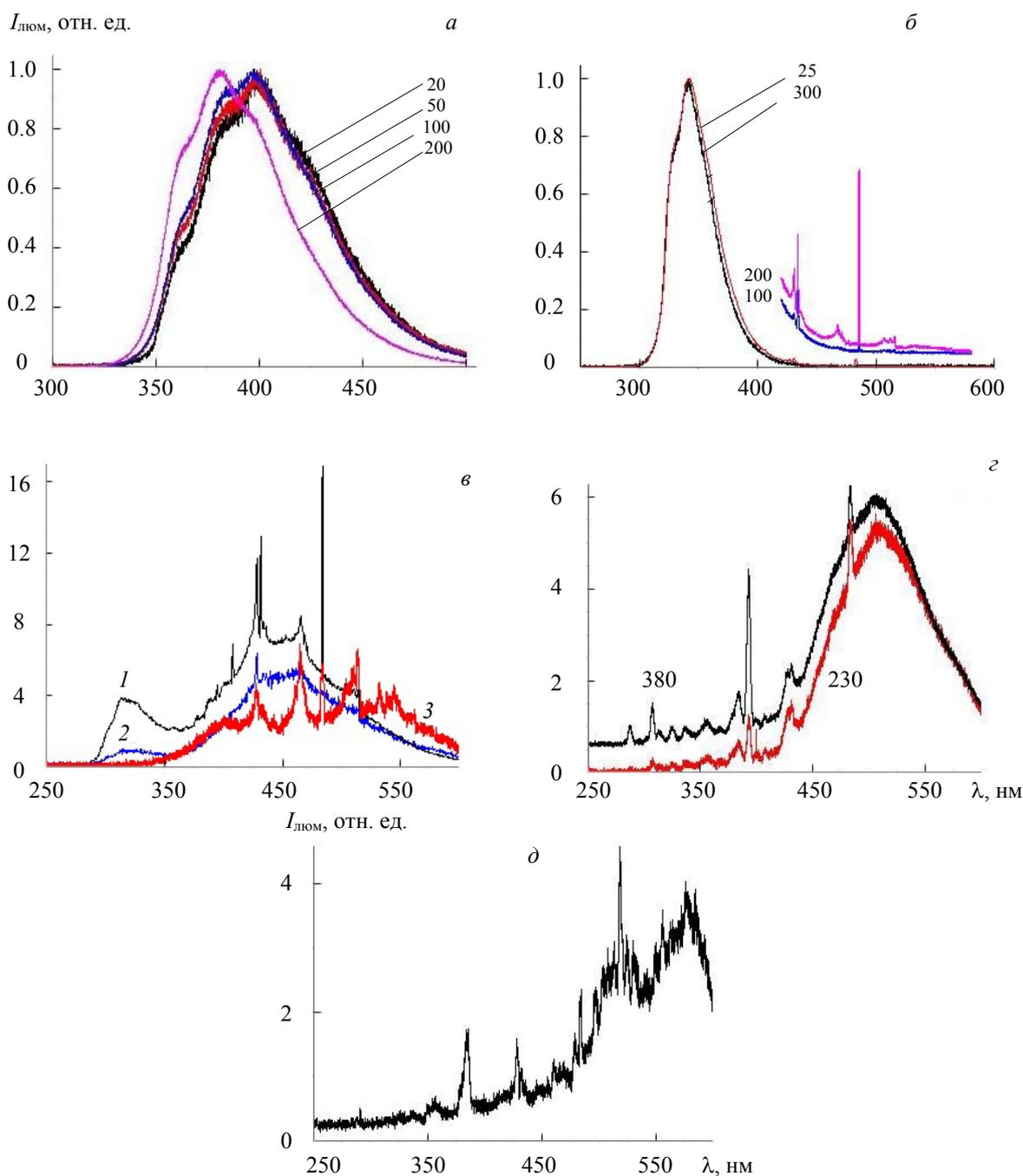


Рис. 1. Спектры флуоресценции паров ПОПОП (а) и карбазола (б) при возбуждении электронами с различной энергией; флуоренона (1, 2) и диодфлуоренона (3) при возбуждении электронами с энергией 50 (2) и 200 эВ (1, 3) (в); AIQ₃ при возбуждении электронами с энергией 200 эВ и различной температурой (г); Ir(ppy)₃ при возбуждении электронами с энергией 200 эВ (д)

иода в этой молекуле приводит к резкому увеличению прямых синглет-триплетных переходов по отношению к флуоренону [24]. В спектре люминесценции наблюдаются интенсивные полосы водорода 397.2, 410.6, 434 и 486.1 нм, C_2 -полосы Свана $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ 440, 470, 515 и 563 нм, полосы СН в области 430—439 нм, а у дииндифлуоренона также линии ионов иода в области 524—552 нм [22, 23]. Наличие и интенсивность свечения продуктов разрушения зависят также от энергии электронов. Если при энергии электронов 50 эВ мало полос и их интенсивность слаба, то при 200 эВ спектр продуктов свечения по сравнению со спектром исходных молекул содержит больше линий и интенсивен (рис. 1, в).

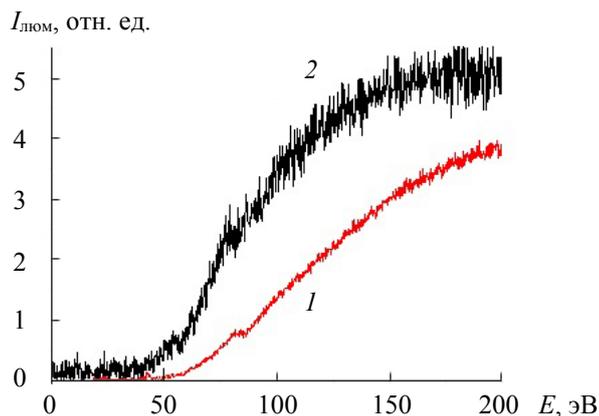


Рис. 2. Функция возбуждения линий водорода (1) и алюминия (2) при возбуждении карбазола (1) и AlQ_3 (2) электронами с различной энергией

Металлсодержащие молекулы AlQ_3 и $Ir(ppy)_3$ широко применяются в оптоэлектронике [25, 26]. Спектры флуоресценции паров этих соединений показывают, что они более стойкие, чем исследуемые флуореноны, однако содержат линии свечения продуктов разрушения. В спектре AlQ_3 (рис. 1, з) наблюдаются интенсивные полосы алюминия 309.2, 394.4 и 396.1 нм, водорода 410.6, 434 нм, C_2 -полосы Свана $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ в области 470—473, 515, 563 нм, полосы СН в области 430—439 нм, а также CN [22, 23]. Спектр продуктов разрушения существенно зависит от температуры. Действительно, с повышением температуры увеличивается амплитуда колебаний и слабые места разрываются с большей вероятностью (рис. 1, з). В масс-спектроскопии повышение температуры также приводит к увеличению количества фрагментов [7, 8]. Показателен порог появления свечения атомов алюминия: подобно атомам водорода они появляются при энергии электронов ~40 эВ (рис. 2, кривая 2). Спектр люминесценции $Ir(ppy)_3$ (рис. 1, д) подобен спектру AlQ_3 , однако содержит слабо заметное множество линий атомов иридия в регистрируемой области [27]. Хорошо проявляются интенсивные полосы свечения водорода 486.8 и 434 нм, C_2 -полосы Свана $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ 470—473, 515, 563, 577 и 594 нм, полосы СН в области 430—439 нм, а также CN [20, 21].

Закключение. Применение люминесцентной спектроскопии продуктов разрушения при возбуждении монохроматическими электронами с различной энергией позволяет получить новые данные о стойкости и путях разрушения ряда органических электроактивных молекул. Показано, что исследуемые молекулы приблизительно одного размера и разной структуры обладают очень различной устойчивостью при взаимодействии с электронами в газовой фазе. У всех молекул наблюдается свечение водорода, C_2 и СН, а также CO, CN, I, Al, Ir у молекул, содержащих данные элементы или группы. Свечение разрушенных молекул наступает при энергии электронов ~40—50 эВ, о чем свидетельствует порог появления наиболее типичных компонентов (водорода) и металла (в AlQ_3). Поскольку эта энергия выше, чем пороги появления фрагментов по данным масс-спектрометрии (для самой стойкой из исследуемых молекул ПОПОП), можно полагать, что свечение фрагментов является результатом их возбуждения электронами. С увеличением температуры и энергии электронов количество продуктов разрушения и интенсивность их свечения возрастают.

- [1] **А. В. Кухто**. Журн. прикл. спект., **70** (2003) 151—176 [**A. V. Kukhta**. *J. Appl. Spectr.*, **70** (2003) 165—194]
- [2] Handbook of Organic Electronics and Photonics, Ed. H. S. Nalwa, 3-Volume Set, Am. Sci. Publ. (2008)
- [3] **Дж. Хастед**. Физика атомных столкновений, Москва, Мир (1965)
- [4] **А. В. Кухто**. Журн. прикл. спект., **73** (2006) 786—791 [**A. V. Kukhta**. *J. Appl. Spectr.*, **73** (2006) 879—885]
- [5] **M. Tanaka, R. Nagata, H. Nakanotani, C. Adachi**. *Commun. Mater.*, **1** (2020) 18
- [6] **A. V. Kukhta, I. N. Kukhta, N. A. Kukhta, O. L. Neyra, E. Meza**. *J. Phys.*, **B41** (2008) 205701
- [7] **L. G. Romanova, A. V. Kukhta, A. N. Zvilopulo, A. S. Agafonova, O. B. Shpenik**. *Int. J. Mass Spectrom.*, **279** (2009) 10—14
- [8] **Л. Г. Романова, А. Н. Звилопуло, О. Б. Шпеник, А. В. Кухто, А. С. Агафонова**. Журн. прикл. спект., **75** (2008) 482—489 [**L. G. Romanova, A. N. Zvilopulo, O. B. Shpenik, A. V. Kukhto, A. S. Agafonova**. *J. Appl. Spectr.*, **75** (2008) 505—513]
- [9] **А. С. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандиаров, А. В. Кухто**. *Хим. физика*, **26** (2007) 5—13
- [10] **A. V. Kukhta, D. V. Ritchik, N. L. Asfandiarov, V. S. Fal'ko, V. G. Lukin, S. A. Pshenichnyuk**. *Int. J. Mass Spectrometry*, **230**, N 1 (2003) 41—44
- [11] **А. Т. Лебедев**. Масс-спектрометрия в органической химии, Москва, Техносфера (2015)
- [12] **И. Амбруш**. Успехи химии, **26** (1957) 345—361
- [13] **Д. И. Словецкий**. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме, Москва, Наука (1980)
- [14] Радиационная стойкость органических материалов, под ред. В. К. Милинчука, В. И. Тупикова, Москва, Энергоатомиздат (1986)
- [15] **В. В. Грузинский, Л. А. Баркова, Л. К. Страцкевич, П. М. Шишло**. Изв. АН СССР, сер. физ., **42** (1978) 370—375
- [16] **Н. А. Борисевич, С. М. Казаков, Э. Э. Колесник, А. В. Кухто, Д. В. Муртазалиев, О. В. Христофоров**. Журн. прикл. спект., **68** (2001) 343—348 [**N. A. Borisevich, S. M. Kazakov, E. E. Kolesnik, A. V. Kukhto, A. I. Mit'kovets, D. V. Murtazaliev, O. V. Khristoforov**. *J. Appl. Spectr.*, **68** (2001) 447—454]
- [17] **Н. А. Борисевич, С. М. Казаков, А. В. Кухто, Д. В. Муртазалиев, О. В. Христофоров**. Журн. прикл. спект., **69** (2002) 166—171 [**N. A. Borisevich, S. M. Kazakov, A. V. Kukhto, D. V. Murtazaliev, O. V. Khristoforov**. *J. Appl. Spectr.*, **69** (2002) 190—196]
- [18] **Н. А. Борисевич, С. М. Казаков, Э. Э. Колесник, А. В. Кухто, А. В. Митьковец, Д. В. Муртазалиев, Т. Ф. Райченко, О. В. Христофоров**. Журн. прикл. спект., **68** (2001) 664—668 [**N. A. Borisevich, S. M. Kazakov, E. E. Kolesnik, A. V. Kukhto, A. I. Mit'kovets, D. V. Murtazaliev, T. F. Raichenok, O. V. Khristoforov**. *J. Appl. Spectr.*, **68** (2001) 871—876]
- [19] **V. A. Andreev, A. L. Ivanov, S. M. Kazakov, A. V. Kukhta, D. V. Murtazaliev, G. M. Sorokin**. *Proc. SPIE*, **5483** (2004) 157—160
- [20] **С. М. Казаков, А. И. Коротков, О. Б. Шпеник**. *ЖЭТФ*, **78** (1980) 1687—1695
- [21] **Н. А. Борисевич**. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Минск, Наука и техника (1967)
- [22] **Р. Пирс, А. Гейдон**. Отождествление молекулярных спектров, Москва, Иностран. лит. (1949)
- [23] **А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер**. Таблицы спектральных линий, Москва, Наука (1969)
- [24] **Н. А. Борисевич, С. М. Казаков, А. В. Кухто, Д. В. Муртазалиев, О. В. Христофоров, В. Я. Артюхов, А. Л. Иванов**. Журн. прикл. спект., **71** (2004) 626—630 [**N. A. Borisevich, S. M. Kazakov, A. V. Kukhto, D. V. Murtazaliev, O. V. Khristoforov, V. Ya. Artyukhov, A. L. Ivanov**. *J. Appl. Spectr.*, **71** (2004) 681—685]
- [25] **T.-S. Kim, D.-H. Kim, H.-J. Kim, K. Shimada, R. Kawajiri, T. Okubo, H. Murata, T. Mitani**. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**, N 3 (2004) 331—337
- [26] **M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest**. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 4—6
- [27] **A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, N. A. Team**. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2020)