Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 8, с. 482 – 487

Время жизни молекулярных отрицательных ионов тетрацена и пентацена относительно автоотщепления электрона

Р. В. Хатымов[1], *Р. Ф. Туктаров, М. В. Муфтахов*

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 25 февраля 2011 г.

Для ряда молекул полициклических ароматических углеводородов масс-спектрометрическим методом исследованы процессы недиссоциативного резонансного присоединения и автоотщепления электронов. Для фенантрена и трифенилена долгоживущие молекулярные отрицательные ионы не обнаружены, для антрацена, пирена и бензо[е]пирена таковые наблюдаются при захвате электронов тепловых энергий (~ 0 эВ), а для тетрацена и пентацена также и в более высокоэнергетической области до 2.5–3 эВ. Измерены времена жизни этих ионов относительно автоотщепления электрона во всем энергетическом диапазоне их наблюдения. Для тетрацена и пентацена этот параметр на 2–3 порядка выше, чем для остальных соединений, и составляет более 10 мс. Обнаружена корреляция между временем жизни ионов и электронным сродством молекул.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют широкий класс соединений, которым отводится важная роль во многих областях химии, экологии, астрофизики и наук о материалах. Молекулы ПАУ нередко рассматриваются как составляющие элементы фуллеренов, нанотрубок и графена при изучении их свойств. Многие соединения из этого класса, обладающие полупроводниковыми свойствами, находят все большее применение в органической электронике и фотонике в качестве активных элементов тонкопленочных полевых транзисторов, светодиодов, фотоэлектрических преобразователей и жидких кристаллов [1]. Для таких материалов наиболее критичной характеристикой является подвижность носителей заряда, от которой зависит эффективность и быстродействие электронных приборов. Так, наибольшая подвижность носителей заряда (дырочного p-типа[2]) достигнута для материалов из тетрацена и пентацена, ставших модельными объектами для изучения свойств органических кристаллов [1, 2]. На кристаллах антрацена впервые для органических материалов был обнаружен фотоэффект [3]. В то же время этот и многие другие представители ПАУ в незамещенном виде в качестве материалов для электроники и фотоники оказались малопродуктивными. Функционализация и полимеризация молекул позволяют добиться более приемлемых проводящих, люминесцентных, механических и морфологических свойств материалов [1, 2], что объясняет масштабность исследований, проводимых в этом направлении.

Электронные, оптические и транспортные свойства электропроводящих материалов очень чувствительны к температуре, к поверхностным (контактным, зернограничным) и объемным факторам (к геометрии молекул, расстояниям между молекулами и их упаковке), а также к чистоте образца и способу получения тонкой пленки или монокристалла. Несмотря на значительный прогресс в последние годы в вышеобозначенной области, природа транспорта носителей заряда и фотовозбуждения в органических молекулярных кристаллах продолжает оставаться дискуссионной. В зависимости от температуры кристаллы проявляют доминирующие признаки зонной (металлической) или же прыжковой (термически активированной, поляронной) проводимости [2]. Для теоретического описания такого дуализма предлагается множество решений (см., например, [4–6]), но исчерпывающая модель, судя по всему, до сих пор не разработана.

Уникальность органических молекулярных кристаллов, для которых характерными являются слабые ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия, состоит в том, что собственные свойства отдельных молекул в значительной степени сохраняются [2]. Носители заряда, будь то электроны или дырки, локализуются на отдельных молекулах кристалла, что можно интерпретировать как образование молекулярных ионов [7]. Несомненно, функциональные свойства органических материалов, используемых в электронике и фотонике, обусловлены в том числе и

[1]e-mail: LMSNI@anrb.ru

[2]Электронная и дырочная подвижности в органических полупроводниках – величины сравнимые; приписывание им проводимости p- или n-типа не отражает собственную способность материала проводить дырки или электроны, а означает легкость, с которой дырки или электроны могут быть инжектированы из электродов в материал [2].

индивидуальными особенностями молекул, проявляющимися в процессах их взаимодействия с электронами. В связи с этим актуальными представляются исследования этих молекул в модельных газофазных условиях, полностью свободных от влияния среды и коллективных явлений.

Кинетическая энергия свободных электронов в электропроводящих материалах обусловлена, в основном, их хаотическим (тепловым) движением и составляет доли электронвольта (kT, где k – коэффициент Больцмана, T – температура). Столкновение таких низкоэнергетических электронов с молекулярными мишенями может привести к резонансному захвату электронов (РЗЭ) с образованием временноживущих молекулярных отрицательных ионов (МОИ). Дальнейшая эволюция этих образований приводит к спонтанному автоотщеплению электрона (автонейтрализации) и/или к диссоциативному распаду на заряженные и нейтральные фрагменты. Ранее масс-спектрометрические исследования РЗЭ для обширного ряда молекул ПАУ [8, 9] показали их чрезвычайную устойчивость по отношению к диссоциативному распаду. Единственный канал фрагментации МОИ – отщепление атома H – был обнаружен при энергиях электронов $E_e > 5$ эВ. Было выявлено, что для молекул с электронным сродством (EA), превышающим 0.5 эВ, в области тепловых энергий ($E_e \sim 0$ эВ) образуются долгоживущие (наблюдаемые масс-спектрометрически) МОИ, а в случае $EA > 0.7$ эВ таковые наблюдаются и при надтепловых энергиях электронов ($E_e > 0$ эВ). В то же время такая важная характеристика, как время жизни МОИ относительно автоотщепления электрона, судя по литературе, для ПАУ до сих пор не обсуждалась. Знание этой величины, характеризующей, с одной стороны, способность молекул удерживать добавочный электрон и, с другой, – скорость процесса спонтанного выброса электрона, может пролить свет на механизмы, ответственные за функционирование материалов органической электроники и фотоники.

В настоящей работе изучен резонансный захват электронов молекулами ПАУ, содержащими в своей структуре от 3 до 5 циклов с различным способом их взаимного расположения: линейно-сочлененным (представители аценов: антрацен, тетрацен и пентацен), изогнутым (фенантрен), пери-сочлененным (пирен и бензо[e]пирен) и разветвленным (трифенилен) (см. рис. 1). Целью работы являлось экспериментальное измерение среднего времени жизни МОИ относительно автоотщепления электрона (τ_a) и анализ факторов, влияющих на эту величину.

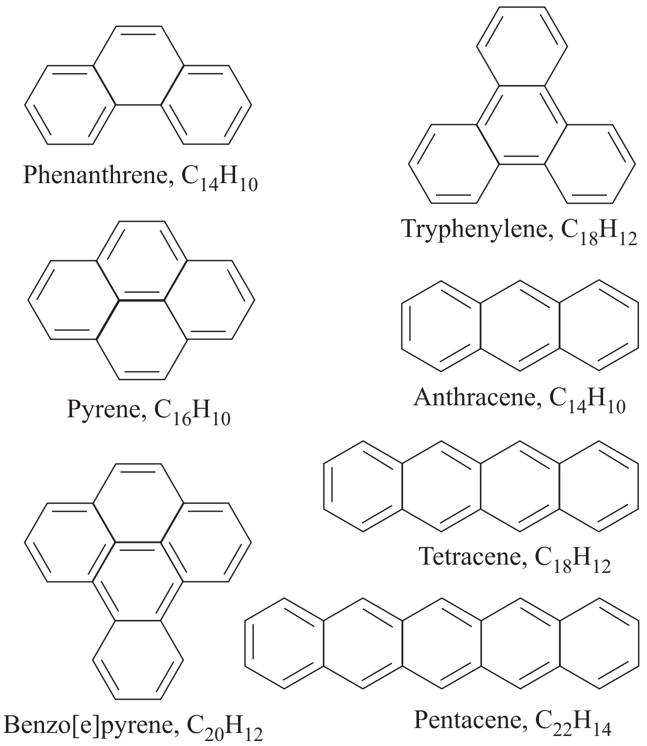

Рис. 1. Структурные и брутто формулы исследованных соединений

Эксперименты проводились на магнитном секторном масс-спектрометре МИ-1201 (Украина, г. Сумы), переоборудованном для работы с отрицательными ионами (ОИ) [10, 11]. Образцы ПАУ с чистотой не ниже 98% были приобретены в Sigma Aldrich и наносились непосредственно на внутреннюю стенку камеры ионизации. Сублимация образцов производилась нагревом ионизационной камеры, температура (T_{ic}) которой контролировалась при помощи термопары. Пары образца взаимодействовали с пучком электронов, сформированным трохоидальным электронным монохроматором [12] и варьируемым по энергии в диапазоне 0–15 эВ. Образовавшиеся ОИ вытягивались из ионизационной камеры и ускорялись напряжением $U = 3.2$ кВ, анализировались в магнитном поле и детектировались с помощью вторично-электронного умножителя. Калибровка шкалы E_e производилась по пику SF_6^-/SF_6 (максимум при ~ 0 эВ), ширина которого служила также мерой энергетического распределения электронов и составляла около 0.2 эВ на полувысоте. Давление в области ионного источника не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ Па, что соответствует условиям однократности столкновений, а во второй бесполевой области было не хуже $8 \cdot 10^{-5}$ Па.

Измерения величины τ_a проводились времяпролетным методом, адаптированным к статическим масс-спектрометрам [10]. Для этого магнитное поле анализатора настраивалось на детектирование ионов интересующей массы и измерялось суммарное количество (ток) N заряженных и нейтрализовавшихся во второй бесполевой области частиц, и отдельно – только количество нейтральных частиц N^0 (путем отклонения ионной компоненты пучка). Зная время t пролета ионов во второй бесполевой области, время жизни МОИ определялось выражением $\tau_a = t/\ln(N/(N-N^0))$.

Известно, что на измеряемое этим методом значение τ_a влияет множество факторов, возникающих как вследствие особенностей кинетики (многоэкспоненциального) распада МОИ, так и из-за инструментальных ограничений (в том числе временного окна измерений) и других особенностей процедуры измерения (см. [10, 13] и ссылки там). При измерении значений τ_a, превышающих порядки 100 мкс, наиболее существенное влияние оказывают так называемые "ложные нейтрали", возникающие при столкновениях ионов с частицами остаточного газа в вакуумной системе прибора [14]. Исходя из вышесказанного, оценка τ_a для всех исследованных в настоящей работе соединений проводилась при идентичных настройках прибора, а вклад "ложных нейтралей" был минимизирован с помощью процедуры обработки данных, предложенной в [14].

Следует иметь в виду, что время жизни τ_a является величиной, зависящей от температуры [15], которая в нашем случае соответствовала температуре наиболее оптимальной сублимации образцов T_{ic} и составляла 90 °C для антрацена, 98 °C для тетрацена, 139 °C для пентацена, 96 °C для фенантрена, 91 °C для трифенилена, 118 °C для пирена и 81 °C для бензо[e]пирена.

Масс-спектры ОИ многоатомных органических соединений малолинейчаты и обычно содержат несколько пиков ионов [10, 11]. Уникальными в этом отношении оказались углеродные кластеры – фуллерены, чрезвычайно устойчивые к фрагментации, и, вследствие этого, демонстрирующие только пики молекулярных ионов [16]. В масс-спектрах же объектов настоящего исследования, в определенном приближении представляющих собой строительные блоки для фуллеренов, присутствует один или два пика, которые отвечают молекулярным M^- и/или фрагментным ОИ. Единственные осколочные ионы состава $[M-H]^-$, зарегистрированные для всего исследованного ряда соединений, образуются исключительно при высоких энергиях электронов 5–11 эВ, свидетельствуя о сравнительно высокой для органических соединений стабильности молекул ПАУ. Антрацен, пирен, бензо[e]пирен, тетрацен и пентацен в масс-спектрах ОИ, полученных при тепловых энергиях E_e, демонстрируют пики M^-, в то время как для фенантрена и трифенилена таковые не обнаружены. Эти наблюдения находятся в полном согласии с данными работы [8] и дополняют их сведениями для бензо[e]пирена и пентацена.

Более детальную информацию об энергетических областях образования зарегистрированных МОИ предоставляют кривые эффективного выхода этих ионов в зависимости от E_e. Приведенные на рис. 2 кривые M^- антрацена, пирена и бензо[e]пирена представляют собой узкие пики с максимумом при тепловых энергиях $E_e \sim 0$ эВ. Их гауссоподобная форма и ширина практически совпадают с таковыми пика $SF_6{}^-/SF_6$. В отличие от них, сложные и широкие формы кривых M^- тетрацена и пентацена, распространяющихся до энергий 2.5–3 эВ, свидетельствуют об образовании этих ионов не только при тепловых, но и при более высоких энергиях, где можно выделить несколько резонансных пиков.

Кривые эффективного выхода соответствующих нейтральных продуктов M^0, представленные на том же рис. 2, подтверждают присутствие резонансных состояний в надтепловой области. При этом нейтральные частицы интенсивнее образуются именно из надтепловых резонансов, что свидетельствует о повышении эффективности автонейтрализации МОИ с ростом E_e. В то же время кривые выхода M^0 антрацена, пирена и бензо[e]пирена, содержащие только одиночные пики при $E_e \sim 0$ эВ, по виду практически идентичные соответствующим пикам M^-, каких-либо дополнительных резонансов не демонстрируют.

Отсутствие в низкоэнергетической области масс-спектров 0–5 эВ пиков фрагментных ОИ позволяет прийти к заключению, что здесь имеет место недиссоциативный захват электронов, то есть единственным каналом распада МОИ является автоотщепление электрона. Поэтому непосредственно из кривых эффективного выхода M^- и M^0 (рис. 2, верхние панели) мы рассчитали кривые времени жизни МОИ относительно автоотщепления электрона τ_a как функции от E_e (рис. 2, нижние панели). В пределах отдельного резонансного пика кривая τ_a представляет собой убывающую с ростом E_e зависимость, что типично для процессов, протекающих по барьерному механизму, и вполне объяснимо с позиций статистических теорий (см., например, [17]). Следует отметить, что кривые τ_a для тетрацена и пентацена, охватывающие энергетическую область нескольких четко различимых резонансов (сравни с кривыми M^- и M^0), на границах последних не проявляют каких-либо значимых осо-

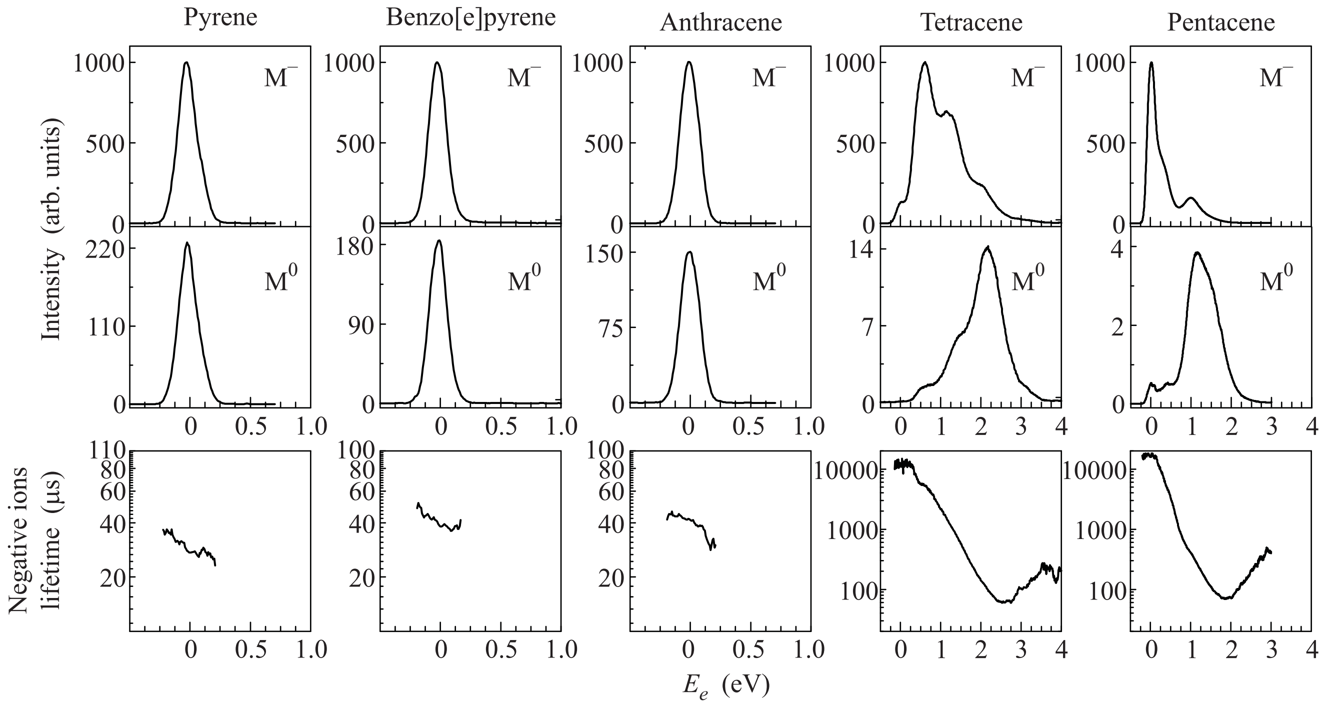

Рис. 2. Кривые эффективного выхода молекулярных отрицательных ионов M^-, нейтральных частиц M^0 и кривые времени жизни τ_a в зависимости от энергии электронов E_e

бенностей (скачков или разрывов)[3]. Очевидно, для всех долгоживущих резонансов, образующихся как при надтепловых, так и тепловых энергиях, автоотщепление электрона происходит из одного и того же конечного автораспадного состояния.

Механизмом, ответственным за РЗЭ тепловых энергий, принято считать колебательно-возбужденный фешбаховский резонанс [10]. Соответствующие МОИ образуются непосредственно в основном (наинизшем) электронном состоянии и обладают максимальным временем жизни τ_a (рис. 2). В ряду исследованных соединений значения τ_a в этой области варьируются от нескольких десятков микросекунд для пирена, антрацена и бензо[e]пирена до существенно выделяющегося миллисекундного диапазона для тетрацена и пентацена (см. таблицу). При этом распространимой целиком на весь ряд однозначной связи τ_a с молекулярным весом, количеством и взаимным расположением циклов обнаружить не удается, хотя в изолированных группах аценов или пиренов определенная закономерность прослеживается.

Среднее время жизни молекулярных отрицательных ионов и электронное сродство молекул полициклических ароматических углеводородов

	Время жизни МОИ τ_a при $E_e \sim 0$ эВ, мкс	Адиабатическое электронное сродство молекул EA, эВ*)
Фенантрен	МОИ не наблюдаются	−0.01 [19] (−0.05)
Трифенилен	МОИ не наблюдаются	0.14 [20] (0.01)
Пирен	29	0.406 [21] (0.41)
Бензо[e]пирен	40	0.534 [23] (0.45)
Антрацен	41	0.530 [22] (0.53)
Тетрацен	12 000	1.067 [24] (1.08)
Пентацен	17 000	1.392 [24] (1.48)

*)Экспериментальные значения EA, включенные (кроме фенантрена и трифенилена) в базу данных ПАУ [25, 26] http://astrochemistry.ca.astro.it/database/ и согласующиеся с результатами квантовохимических расчетов (в скобках).

Еще в ранних исследованиях РЗЭ [17] на примере отдельных органических соединений было показано, что наиболее критичным параметром, определяющим величину τ_a МОИ, является сродство молекулы к электрону EA. Действительно, измеренные значения τ_a демонстрируют корреляцию с величиной

[3])Зашумленный плавный подъем на кривых τ_a, возникающий выше 2–2.5 эВ, обусловлен не имеющей физического смысла неопределенностью в расчетах τ_a для малых значений сигналов M^- и M^0, налагающейся на возрастающий фоновый тренд от процессов захвата вторичных электронов (см. причины в [18]).

EA (таблица). Более того, отрицательное и недостаточно высокое положительное электронное сродство молекул фенантрена и трифенилена, соответственно, подтверждается отсутствием пиков МОИ в масс-спектрах этих соединений (см. таблицу). Методом захвата вторичных электронов молекулами SF_6 (scavenger technique) для трифенилена ранее было засвидетельствовано образование ОИ в области $E_e <$ < 2.5 эВ [27]. Вероятно, соответствующие несвязанные или слабосвязанные с лишним электроном молекулярные образования обладают слишком малым временем жизни $\tau_a < 1$ мкс и не доживают до момента масс-спектрометрической регистрации. Эти данные также служат в пользу взаимосвязи τ_a с EA.

Следует отметить, что обнаруженная корреляция может быть дополнена, с одной стороны, данными по бензолу и нафталину, обладающим отрицательным EA [28], для которых долгоживущие МОИ не обнаружены [29, 8], и, с другой стороны, данными по фуллерену C_{60} и его фторпроизводным, известным чрезвычайно высоким значением $EA > 2.6$ эВ, для МОИ которых τ_a превышает 10 с (верхний предел для данного масс-спектрометрического метода измерений) [14].

Таким образом, в настоящей работе методом масс-спектрометрии РЗЭ исследованы процессы взаимодействия ряда молекул ПАУ с низкоэнергетическими электронами, приводящие к образованию ОИ. Характер недиссоциативного захвата электронов зависит от величины электронного сродства молекул. Так, для фенантрена и трифенилена, обладающих отрицательным или малым положительным EA, долгоживущие молекулярные отрицательные ионы не обнаружены; для антрацена, пирена и бензо[e]пирена ($EA \geq 0.4$ эВ) таковые наблюдаются при $E_e \sim 0$ эВ; для тетрацена и пентацена ($EA > 1$ эВ) МОИ зарегистрированы также и в более высокоэнергетической надтепловой области до 2.5–3 эВ. Определены времена жизни τ_a этих ионов относительно автоотщепления электрона во всем диапазоне их наблюдения. Значения τ_a демонстрируют корреляцию с EA молекул. Таким образом, величина EA, которая характеризует степень стабилизации молекулярной структуры при присоединении электрона и высоту активационного барьера на пути обратного процесса выброса электрона, служит мерой длительности удержания молекулой добавочного электрона.

С одной стороны, сродство к электрону в паре с энергией ионизации молекулы задает энергетическое положение граничных молекулярных орбиталей, которые в свою очередь участвуют в формировании зонной структуры в конденсированной фазе. С другой стороны, электронное сродство является одним из определяющих молекулярных параметров в областях, где важную роль играют ОИ (в аэрономии, низкотемпературной плазме и др.), перенос электрона (в химических реакциях и биохимических процессах), временная задержка электронов (фуллерены в роли электронных акцепторов в полимерных фотоэлементах с объемным гетеропереходом [30, 14]) и др. Сравнительно небольшая разница в энергетических параметрах молекул может отразиться в гораздо более драматичных различиях в кинетике мономолекулярных или межмолекулярных процессов, в частности, в скорости мономолекулярного распада ОИ автоотщеплением электрона.

Действительно, для тетрацена и пентацена измеренные значения τ_a значительно (на 2–3 порядка) превышают таковые для остальных исследованных соединений, подчеркивая их ярко выраженную способность эффективно удерживать экстра-электрон. Несмотря на возможные серьезные вариации индивидуальных параметров молекул в присутствии окружения, это отличительное качество тетрацена и пентацена, вероятно, сохраняется и в монокристаллах и тонких пленках, обусловливая их превосходные транспортные характеристики, выделяющиеся среди многообразия электропроводящих материалов с похожей структурой. В связи с этим подчеркнем, что полученные результаты могут оказаться полезными при теоретическом осмыслении механизмов транспорта носителей заряда в органических материалах, а также для целенаправленного поиска новых материалов для органической электроники и фотоники.

---

1. J. E. Anthony, Chem. Rev. **106** , 5028 (2006).
2. V. Coropceanu, J. Cornil, A. Demetrio et al., Chem. Rev. **107**, 926 (2007).
3. H. Kallmann and M. Pope, J. Chem. Phys. **30**, 585 (1959).
4. D. Moses, C. Soci, X. Chi et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 067401 (2006).
5. G. Nan, X. Yang, L. Wang et al., Phys. Rev. B **79**, 115203 (2009).
6. S. Fratini and S. Ciuchi, Phys. Rev. Lett. **103**, 266601 (2009).
7. M. Mitsui, N. Ando, and A. Nakajima, J. Phys. Chem. A **111**, 9644 (2007).
8. S. Tobita, M. Meinke , E. Illenberger et al., Chem. Phys. **161** 501 (1992).
9. S. Denifl, S. Ptasinska, B. Sonnweber et al., J. Chem. Phys. **123**, 104308 (2008).
10. В. И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, М.: Наука, 1981.

11. В.А. Мазунов, П.В. Щукин, Р.В. Хатымов, М.В. Муфтахов, Масс-спектрометрия **3**(1), 11 (2006).
12. М.В. Муфтахов, Ю.В. Васильев, Э.Р. Назиров, В.А. Мазунов, Приборы и техника эксперимента **2**, 166 (1989).
13. В.Г. Лукин, Г.С. Ломакин, Приборы и техника эксперимента **3**, 88 (2010).
14. Р.Ф. Туктаров, Р.В. Хатымов, П.В. Щукин и др., Письма в ЖЭТФ **90**, 564 (2009).
15. Е. Илленбергер, Б.М. Смирнов, Успехи физических наук **168**, 732 (1998).
16. Yu.V. Vasil'ev, R.F. Tuktarov, and V.A. Mazunov, Rapid Commun. Mass Spectrom. **11**, 757 (1997).
17. R.N. Compton, L.G. Christophorou, G.S. Hurst, and P.W. Reinhardt, J. Chem. Phys. **45**, 4634 (1966).
18. R.V. Khatymov, M.V. Muftakhov, and V.A. Mazunov, Rapid Commun. Mass Spectrom. **17**, 2327 (2003).
19. M. Tschurl, U. Boesl, and S. Gilb, J. Chem. Phys. **125** 194310 (2006).
20. W.E. Wentworth and R.S. Becker, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4263 (1962).
21. N. Ando, S. Kokubo, M. Mitsui, and A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. **389**, 279 (2004).
22. J. Scheidt and R. Weinkauf, Chem. Phys. Lett. **266**, 201 (1997).
23. R.S. Becker and E. Chen, J. Chem. Phys. **45**, 2403 (1966).
24. L. Crocker, T.B. Wang, and P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. **115**, 7818 (1993).
25. G. Malloci, C. Joblin, and G. Mulas, Chem. Phys. **332**, 353 (2007).
26. G. Malloci, G. Mulas, G. Cappellini et al., Astron. Astrophys. **412**, 585 (2005).
27. W.F. Frey, R.N. Compton, W.T. Naff, and H.C. Schweinler, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **12**(1), 19 (1973).
28. P.D. Burrow, J.A. Michejda, and K.D. Jordan, J. Chem. Phys. **86**, 9 (1987).
29. M.V. Muftakhov, R.V. Khatymov, and V.A. Mazunov, Rapid Commun. Mass Spectrom. **14**, 1468 (2000).
30. H. Spanggaard and F.C. Krebs, Solar Energy Materials and Solar Cells **83**, 125 (2004).