

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043>

УДК 539.188;537.186

**О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завілопуло**

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

E-mail: gzavil@gmail.com

## **Фрагментація молекули РТСДА електронним ударом**

*Представлено академіком НАН України О.Б. Шпеником*

*Методом мас-спектрометрії електронного удару досліджено повну та дисоціативну іонізацію молекули 3, 4, 9, 10-діангідриду тетракарбоксихільної кислоти перилена  $C_{24}O_6H_8$  (РТСДА). Встановлено, що основними каналами розпаду молекули електронним ударом є процеси утворення фрагментарних іонів, а саме — периленового ядра  $C_{20}H_8^+$ , його половини  $C_{10}H_4^+$  та  $CO^+$ ,  $CO_2^+$  і  $O^+$ . Досліджено також функції повної (інтегральної) іонізації молекули РТСДА та фрагментарних іонів, а методом найменших квадратів за пороговою ділянкою кривої повного відносного перерізу іонізації визначена енергія іонізації молекули РТСДА та енергії появи іонів фрагментів. Визначені температурні залежності формування найбільш інтенсивних іонів фрагментів в інтервалі температур 320—500 К при енергії електронів 80 еВ.*

**Ключові слова:** іонізація, електронний удар, фрагментарні іони, енергія появи.

У сучасних наукоємних технологіях широко застосовуються органічні речовини (електроактивні молекули), в тому числі в приладах з використанням молекулярної електроніки [1]. Робота молекулярних електронних пристроїв базується на перенесенні електронів через молекули, при цьому відбуваються елементарні процеси взаємодії молекул з електронами різної енергії [2]. Особливості взаємодії визначаються як величиною енергії електронів, так і структурою самої молекули. Незважаючи на широке застосування органічних молекул у молекулярній електроніці, в радіаційній хімії, біології та медицині, не існує достатньо інформації, яка стосується їх взаємодії з електронами. Це обумовлює потребу в дослідженнях процесів взаємодії електронів із складними молекулами, зокрема фрагментації молекул під дією електронів. При фрагментації молекул внаслідок взаємодії з електронами утворюються радикал-іони, які призводять до гасіння люмінесценції, що викликає деградацію пристроїв молекулярної електроніки. У зв'язку з цим явищем вивчення як мас-спектрів електроактивних молекул при різних енергіях іонізуючих електронів, так і визначення ефективних перерізів прямої та дисоціативної іонізації є актуальним. Зазначимо про певні експериментальні труднощі при дослідженні іонізації електроактивних молекул, що підтверджується обмеженим числом даних, не дивлячись на значний інтерес до них з боку роз-

© О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завілопуло, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

43

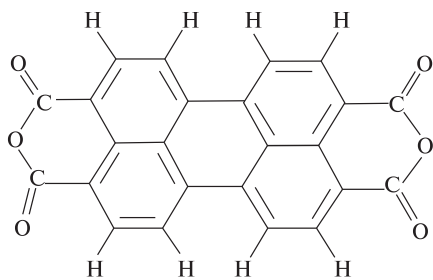
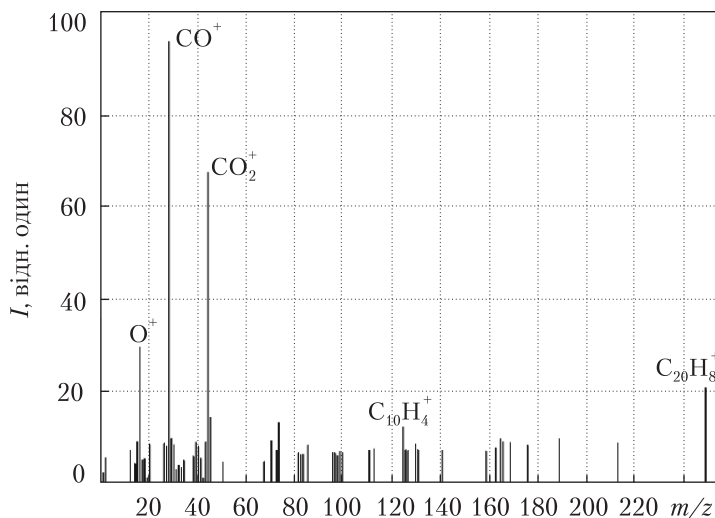


Рис. 1. Структура молекули PTCDA

Рис. 2. Мас-спектр молекули PTCDA (U<sub>i</sub>=80 еВ)

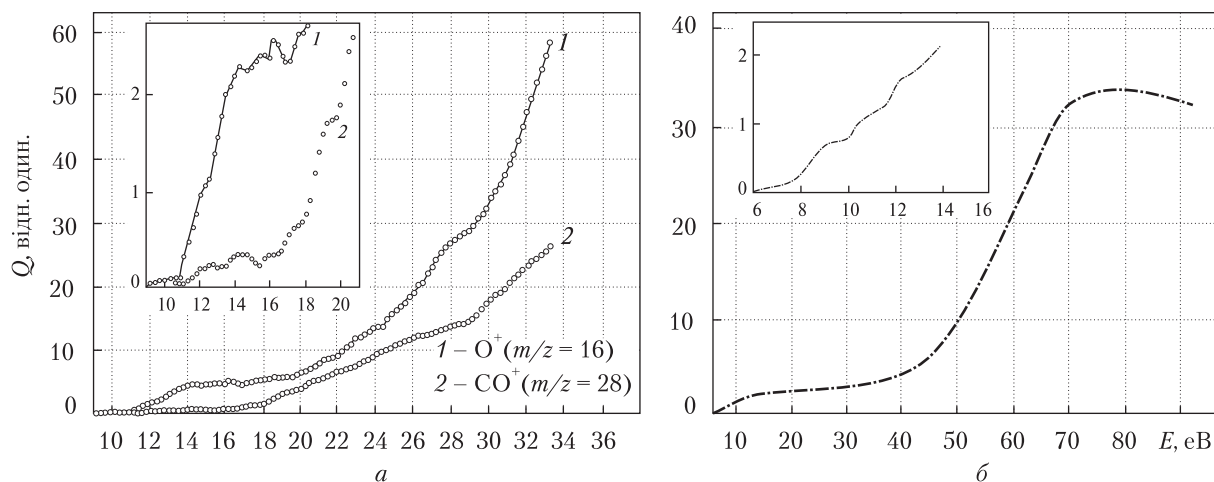


робників приладів молекулярної електроніки. Нами в роботах [3, 4] наведені результати дослідження процесів однократної і дисоціативної іонізації молекули 1,4-бі (2,5-фенілоксазоліл) бензолу (РОРОР) та молекули 9,10-бі (фенілетинил) антрацену (ВРЕА) електронним ударом у газовій фазі.

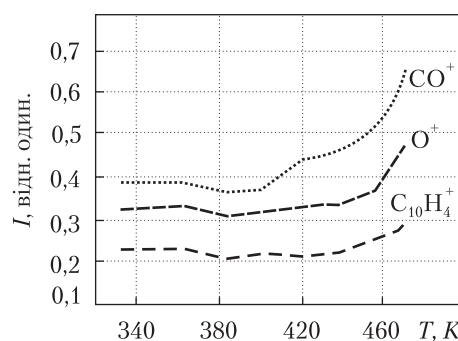
У даній роботі вперше проведені мас-спектрометричні дослідження і виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу однократної іонізації молекули 3,4,9,10-діангідриду перилена-тетракарбонової кислоти (PTCDA, C<sub>24</sub>O<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) у широкому інтервалі енергій бомбардуючих електронів та температур випаровування молекул. Досліджувався стандартний зразок фірми Sigma-Aldrich (продукт № 77350).

Як вже наголошено вище, дослідження складних органічних молекул — це дуже цікавий, актуальний і перспективний об'єкт для органічної електроніки, так як вони мають унікальні багатообіцяючі оптичні та електронні властивості. Завдяки здатності формувати тонкі шари кристалічної структури на різних поверхнях їх найчастіше використовують в якості органічних плівок у фотогальванічних перетворювачах енергії та світловипромінювальних пристроях. Слід зауважити, що експерименти в більшості опублікованих робіт, присвячених молекулі PTCDA, виконані методами електронної, фотоелектронної [5, 6] і рентгенівської спектроскопії [7]. Були також проведені ретельні дослідження процесів з вивчення утворення від'ємних іонів при взаємодії електронів з такими молекулами [8]. Тому дослідження електронної іонізації з виходом позитивних іонів значно розширюють знання про електронну структуру молекули PTCDA. Не менш актуальним є дослідження закономірностей і особливостей взаємодії електронів малих енергій з молекулами PTCDA, зокрема, дослідження процесів утворення іонів, зокрема фрагментарних іонів, а також вимірів функцій іонізації молекул електронним ударом.

Схема структури молекули PTCDA наведена на рис. 1. Вона складається з периленового ядра (п'ять бензольних кілець), до якого з кожної сторони прикріплені дві ангідридні групи, що містять по три атома кисню. Молекули PTCDA мають помірну хімічну реактивність і утворюють на різних підкладках добре впорядковані плівки, що мають вигляд “цегляної кладки” [7].



**Рис. 3.** Відносні перерізи утворення іонів фрагментів кисню та окису вуглецю (а) та повний відносний переріз іонізації молекули РТСДА (б), на вставках — порогові ділянки



**Рис. 4.** Температурні залежності утворення фрагментарних іонів ( $U_i = 80$  eВ)

Експерименти виконувалися на установці з монопольним мас-спектрометром MX 7304A [9] з розділенням по масі  $\Delta M = 1$  Да. Молекулярний пучок РТСДА формувався за допомогою джерела ефузійного типу, концентрація молекул в області взаємодії з електронами була близькою до  $10^{10} - 10^{11}$  см $^{-3}$ . Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією від 5 до 90 eВ при струмах в 0,05–0,5 мА і розкидом електронів по енергії  $\Delta E = 250$  мeВ. Калібрування шкали мас проводили по ізотопах атомів Ag і Xe, а шкали енергій електронів — по початковій ділянці функції іонізації молекули N $_2$ . Експеримент мав два етапи: на першому — вимірювався мас-спектр у діапазоні мас 0–400 а.о.м., на другому — енергетичні залежності перерізів дисоціативної іонізації фрагментарних іонів, особливу увагу при цьому приділяли вивченню порогових залежностей іонізації.

Зауважимо, що в мас-спектрах, одержаних у роботі [5], піки з  $m/z = 392$ , що відповідають повній масі молекули РТСДА, не знайдено. У [8] спостерігався від'ємний молекулярний іон [РТСДА] $^-$  ( $m/z = 392$ ) та фрагментарні аніони з масовими числами  $m/z = 348$ , 336 і 320. Виникнення цих іонів відповідає відриву від молекулярного аніона карбонільних груп та діоксиду вуглецю, що призводить до виникнення фрагментів дослідженої молекули: [РТСДА-CO $_2$ ] $^-$ , [РТСДА-2(CO)] $^-$  і [РТСДА-CO-CO $_2$ ] $^-$  відповідно. Тобто, молекула РТСДА ефективно приєднує до себе повільний електрон (0–10 eВ), утворюючи від'ємний іон. Відрив електрона від вихідної молекули і перетворення в позитивний іон відбувається при більших енергіях електронів ( $E > 10$  eВ).

При зіткненні електронів з молекулами РТСДА можливі кілька альтернативних шляхів процесу виникнення позитивно заряджених іонів. На рис. 2 представлено один із одержаних мас-спектрів молекули РТСДА в діапазоні мас 0–260 а.о.м., при температурі джерела 480 К і енергії іонізуючих електронів  $E = 80$  еВ. Саме в цьому діапазоні мас спостерігається найбільш інтенсивний вихід іонів, що виникають внаслідок дисоціативної іонізації молекули РТСДА електронним ударом.

Аналізуючи отриманий мас-спектр, можна відмітити, що найбільш інтенсивні піки відповідають іонам атомарного кисню ( $O^+$ ), окису та двоокису вуглецю ( $CO^+$ ) та ( $CO_2^+$ ). В області важких мас виділяються молекулярні фрагменти при  $m/z = 248$  і  $124$ , які відповідають периленовому ядру молекули  $C_{20}H_8$  і його половині  $C_{10}H_4$ . Це свідчить про те, що, як у випадку утворення від'ємних іонів [8], так і у випадку утворення позитивних, іони з  $m/z = 28$  і  $44$  найбільш ефективні. Близькі за інтенсивністю сигнали, які відповідають іонам  $CO^+$  і  $CO_2^+$ , вказують на те, що взаємодія електронів з молекулами РТСДА призводить до відриву і розкладання карбоксильних груп. Поява атомарного іона кисню ( $m/z = 16$ ), на наш погляд, обумовлена сумарним процесом дисоціації молекул  $CO_2$  ( $CO_2 = CO + O$ ) та локалізації заряду на атоми кисню (див. рис. 1) при  $\beta$ -розриві молекулярного іона [9]. З іншого боку, наявність у мас-спектрі іонів молекул  $CO$  і  $CO_2$  слід вважати результатом фрагментації нестабільної дикарбоксильної групи  $C_2O_3$  [5, 10].

Налаштувавши мас-спектрометр на виділення певної маси, вимірювалися відносні перерізи формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів, що виникають в процесі дисоціативної іонізації молекули РТСДА від порогу процесу до 90 еВ, а повний відносний переріз іонізації було отримано шляхом вимірювання повного струму на іонний колектор. На рис. 3, а представлені криві дисоціативної іонізації вихідної молекули атома кисню з утворенням іона  $O^+$  і молекулярного іона окису вуглецю  $CO^+$ . Як видно, від порогу процесу криві плавно наростають із збільшенням енергії бомбардуючих електронів, на яких з'являються незначні особливості у вигляді зломів, особливо вони чітко проявляються на пороговій ділянці функції іонізації (див. вставку на рис. 3, а).

Пояснити особливості на енергетичних залежностях можна включенням нових каналів реакції і їх взаємодією (див. вставку на рис. 3, б). Природа появи цих особливостей потребує

**Енергії іонізації (виділено жирним) та енергії появи іонів фрагментів молекули РТСДА**

Іон	$E_{ip}$ , еВ					$E_{ap}$ , еВ. Експеримент (наші дані)
	Експеримент		Розрахунок			
	наші дані	[11]	[12]	[13]	[14]	
$C_{24}O_6H_8^+$ , $m/z = 392$	<b><math>8,11 \pm 0,25</math></b>	8,2	8,00	8,14	7,68	—
$O^+$ , $m/z = 16$	—	—	—	—	—	$10,61 \pm 0,25$
$CO^+$ , $m/z = 28$	—	—	—	—	—	$11,54 \pm 0,25$
$CO_2^+$ , $m/z = 44$	—	—	—	—	—	$12,11 \pm 0,25$
$C_{20}H_8^+$ , $m/z = 248$	—	—	—	—	—	$17,40 \pm 0,25$
$C_{10}H_4^+$ , $m/z = 124$	—	—	—	—	—	$21,50 \pm 0,25$

детального теоретичного розгляду з урахуванням енергії зв'язку в молекулі PTCDA, для якої найменша (3,6 еВ) відповідає одинарному C–C-зв'язку між периленовим ядром і термінальною карбоксильною групою. Найбільш перспективними в цьому плані, на наш погляд, є розрахунки електронної структури на основі теорії функціонала густини (ТФГ). Так, в роботі [11] показано, що різниця енергій LUMO-НОМО для молекули PTCDA, яку розраховано за різницею енергій електронного споріднення та іонізації, добре збігається з даними експерименту.

У таблиці представлені енергії появи іонів фрагментів і енергія іонізації молекули PTCDA, які визначені методом найменших квадратів [4] за пороговими ділянками енергетичних залежностей іонів фрагментів і повного відносного перерізу іонізації молекули PTCDA.

Як відомо [3, 7], для електроактивних молекул, до яких відносяться молекули PTCDA, температура речовини в газовій фазі має значний вплив на процес випаровування і на зміну структури молекули, що призводить до зменшення енергії зв'язку та, відповідно, зміни ефективності її розвалу і, таким чином, співвідношення інтенсивності фрагментів при взаємодії молекул з електронами малих енергій з температурою може змінюватись. Для з'ясування впливу температури на процеси дисоціації нами були виміряні температурні залежності формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів в інтервалі температур 320–500 К при енергії електронів 80 еВ. Ці залежності показані на рис. 4. Як видно з рисунку, температурні залежності утворення іонів фрагментів різняться: мають тенденцію збільшення інтенсивності з ростом температури – для іонів  $O^+$  і  $CO^+$  починається різке зростання після 460 К, а для іонів  $C_{10}H_4^+$  зростання дуже повільне. Оскільки сублімація молекул PTCDA починається при температурі, що вища за 630 К, то термічне руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків малоімовірно в наших умовах [5], тому температура зразка впливає на інтенсивність утворення окремих компонент, для яких енергії зв'язку близькі до термічних [7].

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Di Ventra M., Evoy S., Heflin J. R. (Eds.). Introduction to Nanoscale Science and Technology. Boston: Kluwer. 2004. 611 p.
2. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений (Обзор). *Журн. прикл. спектроскопии*. 2003. **70**, № 2. С.151–176.
3. Romanova L, Zavilopulo A., Kukhta A. et al. Dissociative ionization of 1,4-bis(2,5-phenyloxazolyl) benzene. *Inter. J. Mass Spectrom.* 2009. **279**. P. 10–14.
4. Kukhta A.V., Kukhta I.N., Zavilopulo A.N., Agafonova A.S., Shpenik O.B. Ionization of 4,4'-bis(phenylethynyl)- anthracene by electron impact. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2009. **15**. P. 563–570.
5. Ramonova A.G., Tvauri I.V., Khubezhov S.A., et al. Photoinduced decomposition of PTCDA molecules and desorption of their fragments from the films formed on the GaAs(110) surface. *Russian J. Phys. Chemistry A*. 2015. **89**. P. 1944–1947. doi: <https://doi.org/10.1134/S0036024415100271>
6. Dori N., Menon M., Kilian L., et al. Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory, *Phys. Rev. B*. 2006. **73**. 195208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195208>
7. Cho S.W., Newby D., DeMasi Jr.A., Smith K.E., Piper L.F.J. and Jones Citation T.S. Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). *The J. Chem. Physics*. 2013. **139**. 184711). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4829764>
8. Пшеничнюк С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Комолов А.С. Спектроскопические состояния отрицательных ионов PTCDA и их связь с максимумами плотности вакантных состояний зоны проводящего моста. *Журн. техн. физики*. 2011. Вып. 81, № 6. С. 8–13.

9. Zaviropulo A.N., Markush P.P., Shpenik O.B., Mykyta M.I. Electron Impact Ionization and Dissociative Ionization of Sulfur in the Gas Phase. *Techn. Physics*. 2014. **59**. № 7. P. 951–958.
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: БИНОМ, 2003. 493 с.
11. Тихонов Е.В., Успенский Ю.А., Хохлов Д.Р. Особенности электронной структуры и фотоэмиссионных спектров органических молекулярных полупроводников: молекулы металл-фталоцианинов и РТСДА. *Письма в ЖЭТФ*. 2013. **98**. Вып. 1. С. 17–22. doi: <http://dx.doi.org/10.7868/S0370274X13130043>
12. Marom N., Ren X., Moussa J.E., Chelikowsky J.R. and Kronik L. Electronic structure of copper phthalocyanine from  $G_0W_0$  calculations. *Phys. Rev. B*. 2011. **84**. 195143. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195143>
13. Sharifzadeh S., Biller A., Kronik L. JB Neaton Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B*. 2012. **85**. 125307. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125307>
14. Blase X., Attaccalite C., Olevano V. First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Phys. Rev. B*. 2011. **83**. 115103. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115103>

Надійшло до редакції 18.10.2017

## REFERENCES

1. Di Ventra, M., Evoy, S. & Heflin, J. R. (Eds). (2004). Introduction to Nanoscale Science and Technology. Boston: Kluwer Academic Publishers.
2. Kukhta, A. V. (2003). *J. Appl. Spectroscopy*. 70, No. 2, pp. 151-176 (in Russian).
3. Romanova, L, Zaviropulo, A., Kukhta, A. et al. (2009). Dissociative ionization of 1,4-bis(2,5-phenyloxazolyl) benzene. *Inter. J. Mass Spectrometry*, 279, pp. 10-14.
4. Kukhta, A. V., Kukhta, I. N., Zaviropulo, A. N., Agafonova, A. S. & Shpenik, O. B. (2009). Ionization of 4,4'-bis(phenylethynyl)- anthracene by electron impact. *Eur. J. Mass Spectrom*, 15, pp. 563-570.
5. Ramonova, A. G., Tvauro, I. V., Khubezhov, S. A., et al. (2015). Photoinduced decomposition of PTCDA molecules and desorption of their fragments from the films formed on the GaAs(110) surface. *Russian J. Phys. Chemistry A*, 89, pp. 1944-1947. doi: <https://doi.org/10.1134/S0036024415100271>
6. Dori, N., Menon, M., Kilian, L., et al. (2006). Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory, *Phys. Rev. B*, 73. 195208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195208>
7. Cho, S. W., Newby, D., DeMasi, Jr. A., Smith, K. E., Piper, L. F. J. & Jones Citation T.S. (2013). Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). *The J. Chem. Physics*, 139. 184711). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4829764>
8. Pshenychnyuk, S. A., Kukhta, A. V., Kukhta, I. N. & Komolov, A. C. (2011). *J. Tech. Phys.*, Iss. 81, No. 6, pp. 8-13 (in Russian).
9. Zaviropulo, A. N., Markush, P. P., Shpenik, O. B. & Mykyta, M. I. (2014). Electron Impact Ionization and Dissociative Ionization of Sulfur in the Gas Phase. *Tech. Phys.*, 59. No. 7, pp. 951-958.
10. Lebedev, A. T. (2003). *Mass Spectrometry in Organic Chemistry*, Moscow: BINOM.
11. Tichonov, E. V., Uspenskii, Yu. A. & Chochlov, D. P. (2013). *J. Exper. Teor. Phys. Letters*, 98, Iss. 1, pp. 17-22. doi: <http://dx.doi.org/10.7868/S0370274X13130043> (in Russian).
12. Marom, N., Ren, X., Moussa, J. E., Chelikowsky, J. R. & Kronik, L. (2011). Electronic structure of copper phthalocyanine from  $G_0W_0$  calculations. *Phys. Rev. B*, 84. 195143. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195143>
13. Sharifzadeh, S., Biller, A. & Kronik, L. (2012). JB Neaton Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B*, 85, 125307. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125307>
14. Blasé, X., Attaccalite, C. & Olevano, V. (2011). First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Phys. Rev. B*, 83, 115103. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115103>

Received 18.10.2017

О.Б. Шпенник, О.В. Пилипчинец, А.Н. Завилопуло

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород

E-mail: gzavil@gmail.com

#### ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ PTCDA ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Методом масс-спектрометрии электронного удара исследовано полную и диссоциативную ионизацию молекулы 3,4,9,10-диангирида тетракарбоксовой кислоты перилена  $C_{24}O_6H_8$  (PTCDA). Установлено, что основными каналами развала молекул электронным ударом является образование фрагментарных ионов, при этом наиболее интенсивными в масс-спектре ионы — периленового ядра  $C_{20}H_8$ , его половина  $C_{10}H_4$ , а также  $CO^+$ ,  $CO_2^+$  и  $O^+$ . Исследованы сечения полной ионизации молекулы PTCDA и фрагментарных ионов, а методом наименьших квадратов по начальным участкам кривых определены энергии ионизации молекулы PTCDA и энергии появления ионов фрагментов. Измерены температурные зависимости формирования наиболее интенсивных фрагментарных ионов в интервале температур 320–500 К при энергии электронов 80 эВ.

**Ключевые слова:** ионизация, электронный удар, фрагментарные ионы, энергия появления.

O.B. Shpenik, O.V. Pylipchynets, A.M. Zavilopulo

Institute of Electronic Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod

E-mail: gzavil@gmail.com

#### FRAGMENTATION OF A PTCDA MOLECULE BY ELECTRON IMPACT

The dissociative ionization of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecule is investigated by the mass spectrometry method. It has been established that the basic process is the decay of a PTCDA molecule. The most intense in the mass spectrum are the fragment ions perylene core  $C_{20}H_8$ , its half  $C_{10}H_4$ , carbon dioxide, carbon monoxide, and atomic oxygen. The appearance energies of fragment ions  $O^+$  and  $CO^+$  are determined by the least-squares method ( $E = 10.61$  eV for  $O^+$ ); ( $E = 11.54$  eV for  $CO^+$ ). The temperature dependence of the most intense ions formation in the temperature range 320–500 K are measured at an electron energy of 80 eV.

**Keywords:** ionization, electron impact, fragment ions, appearance energy.