

УДК 537.5

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-4-12-17

ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ДИГИДРОКУМАРИНА И 5,6-МЕТИЛЕНДИОКСИ-1-ИНДАНОНА

© М.М. Таюпов, А.В. Маркова, А.М. Сафронов, Р.Г. Рахмеев

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных (0–15 эВ) электронов исследованы молекулы дигидрокумарина и 5,6-метилендиокси-1-инданона. Такого рода результаты исследований структуры вакантных молекулярных орбиталей (ВМО) и диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) для изолированных молекул перспективных органических полупроводящих материалов, представляющих интерес в плане применения в качестве элементарных составляющих устройств органической наноэлектроники, являются наиболее перспективными, так как ранее было выявлено соответствие между энергиями вакантных МО изолированных молекул и максимумами плотности состояний в зоне проводимости тонких пленок. Также в современной науке развивается идея о том, что результаты исследований вакантных орбиталей отдельных молекул в газовой фазе, в частности, с помощью метода ДЗЭ, необходимы для выявления особенностей энергетической структуры зоны проводимости молекулярных органических конденсатов, начиная от энергий ниже уровня вакуума на величину энергии связи молекул в пленке. В частности, было показано, что исследуемые в данной работе вещества в перспективе нельзя будет использовать в качестве мономерных соединений при дизайне электропроводящих полимеров, так как они не образуют отрицательных молекулярных ионов в газовой фазе при энергиях, близким к тепловым.

Ключевые слова: электропроводящие полимеры, диссоциативный захват электрона, элементарные процессы, теория функционала плотности.

Введение. Как показывают последние тенденции [1], в мировой науке вырос интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям фундаментальных квантовых эффектов, возникающих в изолированных молекулярных системах при захвате медленных (0–15 эВ) электронов по резонансным механизмам (резонанс формы, колебательный резонанс Фешбаха, электронно-возбужденный резонанс). К таким эффектам в первую очередь относятся перегруппировочные процессы (изомеризация) и возбуждение внутренних вращений в отрицательных молекулярных ионах, содержащих большой запас, до нескольких электронвольт, избыточной внутренней энергии. Релаксация первичного электронно-возбужденного состояния отрицательного иона обычно происходит путем безызлучательных переходов без измене-

ния спина (внутренняя конверсия), что сопровождается перераспределением избыточной энергии по колебательным и вращательным степеням свободы [2, 3]. Например, в данном контексте были исследованы молекулы, обладающие выраженными электрон-акцепторными свойствами и моделирующие активные структуры проводящих полимерных материалов (например, производные фталида [4]), обладающие внутренними вращениями (например, молекулы триклозана [5]), а также такие, строение которых допускает возможность внутримолекулярного разрыва ковалентной связи (например, производные кумарина [6]), включая органические полупроводники (производные перилена и нафтадена-тетракарбокисильных диангидридов [7]), перспективные в быстро развивающихся областях молекулярной электроники и фотоники,

ТАЮПОВ Мансаф Масхутович, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: tayupovmansaf@yandex.ru

МАРКОВА Ангелина Вячеславовна, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: Login.markova@yandex.ru

САФРОНОВ Алексей Михайлович, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: prozzy95@gmail.com

РАХМЕЕВ Рустам Габдулшагитович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: rakhmeev@yandex.com

чем обусловлена актуальность выбранного направления исследований. В частности, было показано, что переход полимерных пленок, содержащих в себе элементы фталида (I на рис. 1), в высокопроводящее состояние связан с тенденцией мономерного соединения к раскрытию пятичленного цикла с разрывом связи С–О через переходное состояние, лежащее в области энергии 0.65 эВ [8]. Дальнейшее же изучение изомеров фталида показало, что такой процесс является уникальным. Так, например, молекулы 2-кумаранона и бензофуран-3(2H)-она (II и III на рис. 1 соответственно) не образовывали долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) [9].

В данной работе были продолжены исследования по поиску молекул, имеющих сходные со фталидом механизмы электронной активации. В качестве объектов исследований были выбраны молекулы дигидрокумарина и 5,6-метилендиокси-1-инданона (IV и V на рис. 1 соответственно).

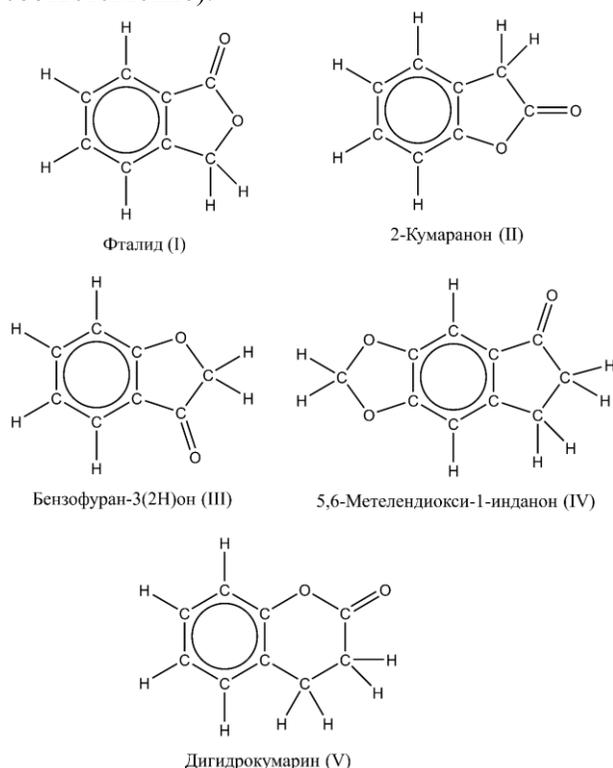


Рис 1. Структурные формулы фталида(I), 2-кумаранона(II), бензофуран-3(2H)она(III), 5,6-метелендиокси-1-инданона(IV) и дигидрокумарина(V)

Методика эксперимента. Схема экспериментальной установки, ее подробное описание и методика эксперимента приведены в работах [6, 10]. Вкратце, электроны, термоэмитированные из вольфрамового катода, сформировав-

шись в пучок в магнитном поле ($B \approx 100$ Гс) внешнего фокусирующего электромагнита, попадают в ионизационную камеру и взаимодействуют там с парами исследуемого вещества. Образовавшиеся при этом ионы вытягиваются из области ионизации, ускоряются и, пройдя первую бесполовую область масс-спектрометра, анализируются по отношению массы к заряду (m/z) в магнитном поле анализатора, после чего детектируются вторично-электронным умножителем. Установка позволяет регистрировать масс-спектры при постоянной энергии электронов (E_e), а при постоянном магнитном поле анализатора получать кривые эффективного выхода (КЭВ) ОИ в зависимости от E_e . Сканирование E_e в диапазоне 0–15 эВ и запись сигнала ионного тока осуществляются с помощью компьютера. Калибровка шкалы электронной энергии проводилась по максимуму резонансного пика ОИ SF6 (~0 эВ); энергетическое распределение электронов оценивалось по ширине на полувысоте этого же пика и составляло 0.3–0.5 эВ при токе электронов 1–10 мкА. Исследованные образцы были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукты с номерами В21229 (дигидрокумарин, степень чистоты 99%) и 657573-1G (5,6-метилендиокси-1-инданон, степень чистоты 97%). Вещества использовались без дополнительной очистки и испарялось в ячейку столкновений при температурах 40 и 110°C соответственно.

Результаты и квантово-химические расчеты. Зависимости тока ОИ 5,6-метилендиокси-1-инданона (М) и дигидрокумарина (II) от энергии налетающих электронов представлены на рис. 2. Как показывают исследования, долгоживущие резонансные состояния в диапазоне от 0 до 4 эВ обычно образуются по механизму резонанса формы и связаны с захватом на вакантные молекулярные орбитали (ВМО) π -типа [11]. Такие состояния могут существовать до автоотщепления электрона от десятков до нескольких тысяч мкс. Это время примерно совпадает с временным окном эксперимента в 6–1000 мкс. Поэтому для интерпретации резонансов был проведен теоретический анализ ВМО с использованием квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP [12] в базисе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Gaussian 09 [13]. Затем эти данные были отмасштабированы с помощью

коэффициента, полученного в работе [14]. Согласно полученным результатам, 5,6-метилендиокси-1-инданон и дигидрокумарин имеют по 4 ВМО π -типа при энергиях до 3.7 эВ.

В спектре ДЗЭ 5,6-метилендиокси-1-инданона (степень чистоты 97%) наблюдались долгоживущие отрицательные молекулярные ионы (ОМИ). Но как показали квантовохимические расчеты, данные ОМИ не связаны с самим веществом и возможной изомеризацией и перегруппировками в нем, а, скорее всего, являются результатом захвата электрона молекулами примеси. Выявить пространственную структуру данной примеси с помощью имеющегося оборудования и электронно-вычислительных мощностей на данном этапе не представляется возможным.

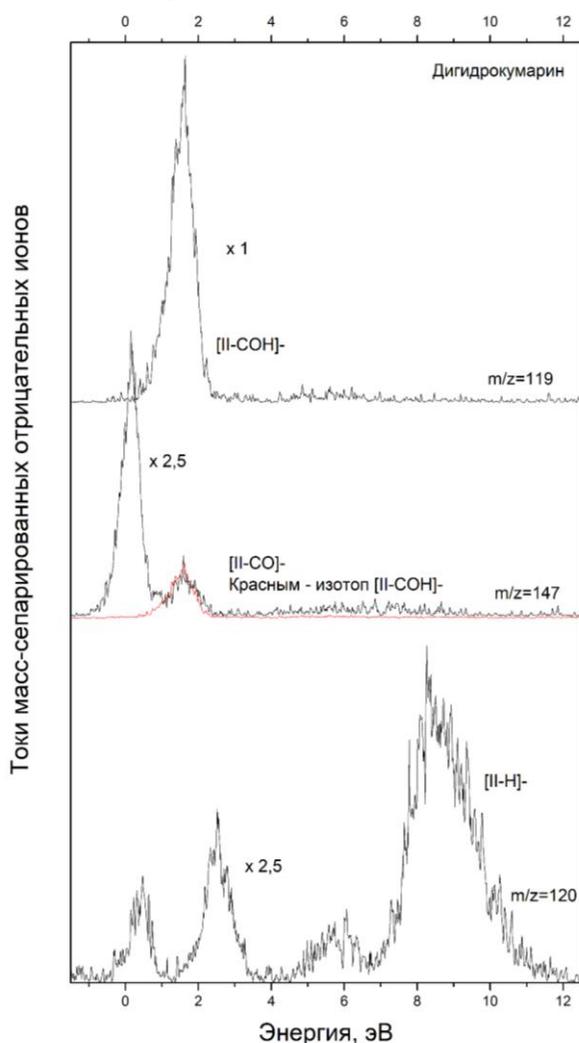


Рис. 2. Кривые эффективного выхода для ионов 5,6-метилендиокси-1-инданона (М) и дигидрокумарина (II)

Два самых интенсивных и в то же время равноценных распада в данном веществе связа-

ны с отрывами нейтральных фрагментов CH и CH_2 . Резонанс на КЭВ $[\text{M} - \text{CH}]^-$ является достаточно широким и, по всей видимости, состоящим из нескольких расположенных рядом резонансов. Нахождение пиков на КЭВ фрагментов $[\text{M} - \text{CH}]^-$ и $[\text{M} - \text{CH}_2]^-$ вблизи тепловых энергий говорит о том, что само вещество является нестабильным при диссоциации по данному каналу распада. Также нельзя не учитывать возможное влияние уже упомянутых примесей на данные кривые. Участок кривой около 0.7 эВ, по всей видимости, связан с захватом электрона на π_1^* ВМО. На КЭВ выше энергии 1.5 эВ больше не наблюдалось никаких других резонансов. Это говорит о том, что орбитали $\pi_2^* - \pi_4^*$ практически не дают вклада в спектры ДЗЭ, вероятно, из-за малого времени жизни соответствующих резонансов формы.

В спектре ДЗЭ дигидрокумарина ОМИ не наблюдались. Здесь самым интенсивным распадом является процесс образования фрагмента $[\text{II} - \text{COH}]^-$ при энергиях около 1.63 эВ. Образование фрагмента $[\text{II} - \text{CO}]^-$ происходит при энергии 0.16 эВ. Столь низкая энергия процесса говорит о том, что данная молекула не является стабильной для соответствующего пути диссоциации. Также на данной кривой эффективного выхода (КЭВ) электрона наблюдается изотопный вклад от анионов фрагмента $[\text{II} - \text{COH}]^-$ (см. рис. 2).

Самой интересной с точки зрения анализа КЭВ дигидрокумарина является кривая, связанная с образованием фрагмента $[\text{II} - \text{COH}]^-$, так как она хорошо описывает электронную структуру данного вещества. Здесь первый пик при энергии 0.53 эВ, по всей видимости, связан с захватом электрона на вакантную π_1^* орбиталь. Вторым же пиком (2.6 эВ) попадает в смешанную область, поэтому нельзя однозначно говорить о природе данного резонанса. Третий пик на КЭВ можно связать с электронно-возбужденным резонансом Фешбаха [11], который происходит при энергиях электронов около 5–6.5 эВ.

В целом можно сделать вывод о том, что данные соединения не склонны к образованию долгоживущих ОИ как в исходной структуре молекулы, так и с изменением ее пространственной конфигурации. Диссоциативные распады, происходящие в них при взаимодействии с электронами низких энергий, по большей части связаны с образованием отрицательных фрагментов с раскрытым циклом.

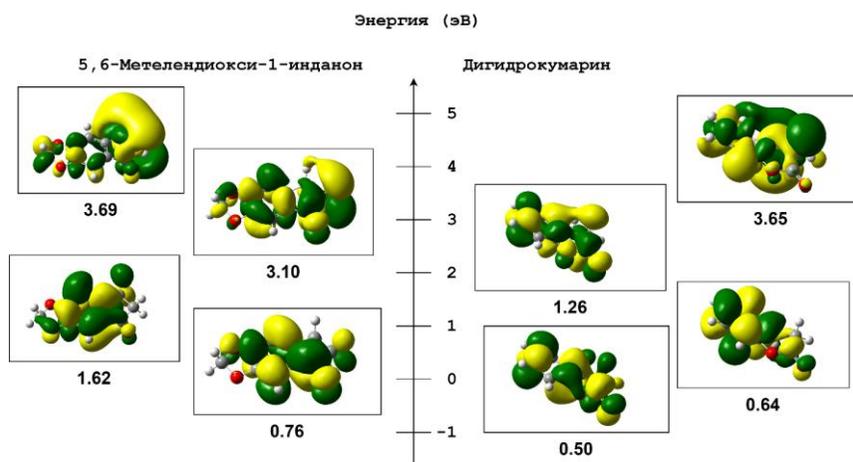


Рис. 3. Схематическое изображение и энергии МО π -типа для 5,6-метелендиокси-1-инданона и дигидрокумарина по данным расчета методом V3LYP/6-31G(d) и масштабирования

Заключение. В работе исследован диссоциативный захват медленных (0–15 эВ) электронов молекулами дигидрокумарина и 5,6-метелендиокси-1-инданона в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий электронов интерпретированы с помощью ТФП-расчетов. Было показано, что вакантные электронные состояния π^* -типа в данной области можно хорошо описать с помощью квантово-химических расчетов методом DFT V3LYP/6-31G(d) и ранее выведенного масштабированного коэффициента [14].

В дигидрокумарине, согласно квантовохимическим расчетам, обнаруживалось отрицательное адиабатическое сродство к электрону (–0.3 эВ), поэтому долгоживущих ОМИ в данном соединении не наблюдалось. В 5,6-метелендиокси-1-инданоне, несмотря на положительное сродство (0.27 эВ), ОМИ во временном окне эксперимента 6–1000 мкс также не наблюдались. Сравнивая полученные данные с результатами для мономеров пленок полиарилефталидов, можно сделать вывод о том, что с большой долей вероятности по сравнению с ними полимерные пленки, включающие в себя 5,6-метелендиокси-1-инданон и дигидрокумарин, покажут намного более худшую электропроводимость.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90013, а также в рамках гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых – аспирантов и кандидатов наук (НОЦ-ГМУ-2021).

Литература

1. Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш. Современное состояние спектроскопии диссоциативного прилипания электронов и ее перспективы // УФН. 2022. Т. 65. №. 2. DOI: 10.3367/UFNe.2021.09.039054
2. Генри Б.Р., Каша М. Безызлучательные молекулярные электронные переходы // Ежегодный обзор физической химии. 1968. Т. 19. №. 1. С. 161–192.
3. Генри Б., Каша М. Безызлучательные молекулярные электронные переходы // Успехи физических наук. 1972. Т. 108. №. 9. С. 113–141.
4. Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Крайкин В.А. Образование и распад отрицательных ионов производных фталида // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. №. 7. С. 1085–1090. DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46183.2487
5. Пшеничнюк С.А., Моделли А., Асфандиаров Н.Л., Рахмеев Р.Г., Таюпов М.М., Комолов А.С. Спектроскопия прилипания электронов как инструмент для изучения внутренних вращений в изолированных отрицательных ионах // Исследование физического обзора. 2020. Т. 2. №. 1. Р. 012030.
6. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А. Определение сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни отрицательных молекулярных ионов производных кумарина // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2020. Т. 23. №. 3. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5
7. Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк С.А. Плотность электронных состояний в зоне проводимости сверхтонких пленок дикарбоксильно замещенного и тетракарбоксильно замещенного нафталина на поверхности окисленного кремния // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. №. 4. С. 799–804. DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45696.281

8. Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А., Воробьев А.С., Нафикова Е.П., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Моделли А. Прилипание электрона к молекуле фталида // Журнал химической физики. 2015. Т. 142. С. 174308.

9. Сафронов А.М., Таюпов М.М., Маркова А.В., Рахмеев Р.Г. Исследование вакантных электронных состояний активаторов хемиллюминесценции на примере молекул 2-кумаранона // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2021. Т. 24. № 4. С. 67–78. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2021.4.5

10. Пшеничнюк С.А. Кухто А.В, Кухто И.Н, Асфандиаров Н.Л. Резонансный захват электронов органическими электроактивными молекулами // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 11. С. 82–96.

11. Илленбергер Э., Моминьи Дж. Газообразные молекулярные ионы: введение в элементарные процессы, вызванные ионизацией // Спрингер Верлаг. 1992. 344 с.

12. Слейтер Т.Ф., Чизман К.Х., Кит Ашервуд Ингольд. Токсичность четыреххлористого углерода как модель для изучения свободнорадикального повреждения печени // Философские труды Лондонского королевского общества Б: биологические науки. 1985. Т. 311. № 1152. С. 633–645. DOI: 10.1098/rstb.1985.0169

13. Шрамм С., Навизет И., Наумов П., Нат Н.К., Берро-Паш Р., Осау П., Вайс Д., Беккерт Р. Световой излучатель хемиллюминесценции 2-кумаранона: теоретическое и экспериментальное объяснение Возможная модель биоллюминесцентных систем // Европейский журнал органической химии. 2016. 678 с. DOI: 10.1002/ejoc.201501515

14. Шеер А.М., Барроу П.Д. π^* Орбитальная система чередующихся фенильных и этинильных групп: измерения и расчеты // Журнал физической химии Б. 2006. Т. 110. С.17751–17756. DOI: 10.1021/jp0628784

References

1. Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Vorob'ev A.S., Matejčík Š. State of the art in dissociative electron attachment spectroscopy and its prospects // Physics-Uspekhi, 2022, vol. 65, no. 2, DOI: 10.3367/UFNe.2021.09.039054

2. Henry B.R., Kasha M. Radiationless molecular electronic transitions // Annual Review of Physical Chemistry, 1968, vol. 19, no. 1, pp. 161-192.

3. Henry B.R., Kasha M Radiative molecular electronic transitions // Uspekhi fizicheskikh nauk, 1972, vol. 108, no. 9, pp. 113-141.

4. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Rakhmееv R.G., Lachinov A.N., Kraikin V.A. Formation and decay of negative ions of phthalide derivatives // Journal of technical physics, 2018, vol. 88, no. 7, pp. 1085-1090, DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46183.2487

5. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L., Rakhmееv R.G., Tayupov M.M., and Komolov A.S. Electron attachment spectroscopy as a tool to study internal rotations in isolated negative ions // Physical Review Research, 2020, vol. 2, no. 1, pp. 012030. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.012030

6. Tayupov M.M., Rakhmееv R.G., Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A. Determination of electron affinity based on experimentally measured lifetimes of negative molecular ions of coumarin derivatives // Mathematical physics and computer modeling, 2020, vol. 23, no. 3, DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.3.5

7. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B., Panina Yu.A., Baramygin A.V., Zashikhin G.D., Pshenichnyuk S.A. Density of Electronic States in the Conduction Band of Ultrathin Films of Dicarboxy-Substituted and Tetracarboxy-Substituted Naphthalene on the Surface of Oxidized Silicon // Solid State Physics, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 799-804, DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45696.281

8. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Modelli A. Electron attachment to the phthalide molecule // J. Chem. Phys., 2015. vol. 142. pp. 174308. DOI:10.1063/1.4919631

9. Safronov A.M., Tayupov M.M., Markova A.V., Rakhmееv R.G. Study of vacant electronic states of chemiluminescence activators using the example of 2-coumaranone molecules // Mathematical physics and computer modeling, 2021, vol. 24, no. 4, pp. 67-78, DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2021.4.5

10. Pshenichnyuk S.A. Kukhto A.V., Kukhto I.N., Asfandiarov N.L. Resonant capture of electrons by organic electroactive molecules // Chemical Physics, 2010. vol. 29, no. 11, pp. 82–96.

11. Illenberger E., Momigny J. Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization // Springer Verlag, 1992, 344 p.

12. Slater T.F., Cheeseman K.H., Keith Usherwood Ingold. Carbon tetrachloride toxicity as a model for studying free-radical mediated liver injury // Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 1985, vol. 311, no. 1152, pp. 633-645, DOI: 10.1098/rstb.1985.0169

13. Schramm S., Navizet I., Naumov P., Nath N.K., Berraud-Pache R., Oesau P., Weiss D., Beckert R. The Light Emitter of the 2-Coumar-anone Chemiluminescence: Theoretical and Experimental Elucidation of a Possible Model for Bioluminescent Systems // Eur. J. Org. Chem., 2016, 678 p, DOI: 10.1002/ejoc.201501515

14. Scheer A.M., Burrow P.D. π^* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations // J. Phys. Chem. B., 2006, vol. 110, pp. 17751-17756, DOI: 10.1021/jp0628784



DISSOCIATIVE ELECTRON CAPTURE BY DIHYDROCOUMARIN AND 5,6-METHYLENEDIOXY-1-INDANONE MOLECULES

© **M.M. Tayupov, A.V. Markova, A.M. Safronov, R.G. Rakhmeyer**

Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS,
151, prospect Oktyabrya Ufa 450075, Russian Federation

The molecules of dihydrocoumarin and 5,6-methylenedioxy-1-indanone were studied by the negative ion resonant electron capture mass spectrometry for slow (0-15 eV) electrons. Such studies of the structure of vacant molecular orbitals (VMO) and dissociative electron attachment (DEA) for isolated molecules of prospective organic semiconducting materials, which are of great interest in terms of use as elementary components of organic nanoelectronics devices, are the most promising, since a correspondence between the energies of vacant MO isolated molecules and the maxima of the density of states in the conduction band of thin films was revealed earlier. Also, there is an idea developing in modern science, that the results of studies of vacant orbitals of individual molecules in the gas phase, in particular, using the DEA method, are necessary to identify the features of the energy structure of the conduction band of molecular organic condensates, starting from energies below the vacuum level, by the amount of binding energy of molecules in the film. In particular, it was shown that the substances studied in this work cannot be used as monomeric compounds in the design of electrically conductive polymers in the future, since they do not form negative molecular ions in the gas phase at energies close to thermal.

Keywords: electrically conductive polymers, dissociative electron capture, elementary processes, density functional theory.