

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

Спектроскопия взаимодействия пучка низкоэнергетических электронов с органическими люминесцирующими молекулами

А.В. Кухто, С.М. Казаков

Представлен краткий обзор результатов спектроскопических исследований взаимодействия пучка низкоэнергетических монокинетических электронов с перестраиваемой энергией с органическими люминесцирующими молекулами. Приведены данные по упругому рассеянию, возбуждению колебательных и электронных переходов, люминесцентным свойствам, образованию положительных и отрицательных ионов ряда молекул. Показано, что процессы прохождения электронов в газовой и тонкоплёночной фазах органических образцов близки по природе. Для всех процессов, кроме возбуждения триплетных переходов и образования отрицательных ионов, преобладает дипольное взаимодействие даже в припороговой области. Результаты проведённых исследований будут полезны для понимания преобразования энергии электронов органическими молекулами в электронике, где непосредственное изучение элементарных процессов сильно затруднено, а также в биологии и плазмохимии.

Ключевые слова: органические молекулы, возбуждение, электрон, люминесценция, ионизация, спектры потерь энергии

PACS numbers: 33.15.Ta, 33.50.Dq, 34.50.Bw, 34.50.Gb

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2022.05.039197>

Содержание

1. Введение (182).
 2. Спектроскопические способы исследования электрон-молекулярных взаимодействий (183).
 - 2.1. Спектроскопия потерь энергии электронов.
 - 2.2. Люминесцентные свойства.
 - 2.3. Положительные молекулярные ионы.
 - 2.4. Отрицательные молекулярные ионы.
 3. Заключение (190).
- Список литературы (191).

1. Введение

Органические люминесцирующие молекулы находят широкий круг применений в электронике, биологии и других областях. Среди огромного количества органических молекул люминесцирующие молекулы являются наиболее стабильными вследствие того, что поглощённая ими энергия частично излучается в виде кванта энергии, а не теряется в молекуле, приводя к ослаблению связей и разрушению молекул. Органические электроактив-

ные молекулы, обладающие электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, часто используются в устройствах молекулярной электроники [1, 2] ввиду сильного влияния их электроактивности на свойства переноса заряда в тонких плёнках, сформированных на основе таких молекул. Принцип работы молекулярных электронных устройств базируется на прохождении электронов через молекулярную среду. Взаимодействие молекул с электронами различной энергии приводит к образованию возбуждённых и ионизованных молекул [3, 4]. Многие из этих процессов являются резонансными, и большинство из них можно наблюдать и в биологических молекулах [5–7], хотя они являются, как правило, значительно менее стабильными. В связи с этим представляет интерес исследование взаимодействия низкоэнергетических электронов с органическими люминесцирующими молекулами различного строения. Действие электронов с высокой энергией в большой степени обусловлено вторичными электронами, образовавшимися в процессе ионизации [8].

Однако, в целом, имеется слишком мало информации о взаимодействиях электронов с молекулами органических соединений (по сравнению со сведениями о взаимодействии электронов с атомами [9] и простыми молекулами [10, 11]), особенно для люминесцирующих органических соединений, и фотовозбуждении, вследствие чего до сих пор нет полного представления о взаимодействии электронов с большими органическими молекулами. Последнее обусловлено несколькими причинами. Главной причиной является, как правило, низкая стабильность органических молекул, поэтому они распадаются на фрагменты, которые и исследуются. Изначально мате-

А.В. Кухто^(1,a), С.М. Казаков^(2,b)⁽¹⁾ Институт ядерных проблем,Белорусский государственный университет,
ул. Бобруйская 11, 220006 Минск, Беларусь⁽²⁾ Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
Московский просп. 15, 428003 Чебоксары,

Чувашская республика, Российская Федерация

E-mail: ^(a) kukhta@bsu.by, ^(b) S-Kazakov@yandex.ru

Статья поступила 28 марта 2022 г.,
после доработки 19 апреля 2022 г.

риалы находятся в твёрдом состоянии, а для проведения исследований их надо испарить и поддерживать при соответствующей температуре, в связи с чем люминесцентных исследований такого рода немного. Кроме того, электроны достаточно высокой энергии взаимодействуют одновременно со всеми компонентами возбуждаемой среды, например с растворителем и растворённым веществом, с матрицей и активатором, что часто приводит к возникновению реакций между ними.

В настоящей статье приведён краткий обзор работ по взаимодействиям низкоэнергетических электронов (с энергией от нуля до 100 эВ, а в ряде случаев до 500 эВ) с органическими люминесцирующими электроактивными молекулами в основном в газовой фазе, выполненных главным образом авторами данной статьи, часть работ проведена совместно с другими организациями. Такие работы стали возможными благодаря научной школе Н.А. Борисевича по исследованию люминесцентных свойств молекул в газовой фазе. Результаты проведённых исследований будут полезны в электронике, где прямое изучение элементарных процессов сильно затруднено, и в биологии при изучении процессов взаимодействия с веществом [12].

Возбуждение электронным ударом не только позволяет изучить особенности этого возбуждения, но и получить новую информацию, которую невозможно извлечь при оптическом возбуждении. Исследования при возбуждении электронным ударом дают возможность определить более полную структуру энергетических уровней в широком диапазоне энергий, свойства электронных оболочек молекул, транспортные и молекулярные характеристики. Наиболее прямыми методами исследования электрон-молекулярных взаимодействий являются спектроскопические: спектроскопия потерь энергии электронов, люминесцентная спектроскопия и масс-спектроскопия. Масс-спектроскопия и спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения используются гораздо шире, чем люминесцентная спектроскопия. Люминесцирующие органические молекулы можно изучать либо в сверхтонкой плёнке, либо в газовой фазе. Сверхтонкие молекулярные плёнки формируются на металлической подложке, в связи с чем изучение их люминесцентных свойств затруднено из-за значительного тушения люминесценции металлом [13], тогда как в газовой фазе исследование люминесцентных свойств даёт наиболее чистые результаты.

2. Спектроскопические способы исследования электрон-молекулярных взаимодействий

В отличие от фотонов, поглощаемых полностью, электроны при прохождении через вещество теряют энергию порциями в ряде последовательных кулоновских, поляризационных и обменных взаимодействий в основном со связанными электронами молекул вещества, вызывая возбуждение колебательных, синглетных и триплетных электронных состояний, ионизацию или прилипание у многих молекул, прежде чем полностью потеряют свою энергию. Величина передаваемой энергии зависит от скорости электрона и линейного расстояния, на которое он приближается к молекуле, а также от угла взаимодействия между ними. Таким образом, результат взаимодействия определяется как кинетической системой электрон-молекула, так и внутренними свойствами молекул. Вза-

имодействие электрона с молекулой наиболее прямым способом можно изучить по результатам воздействия на молекулу, используя спектроскопические методы.

Рассмотрим основные характеристики электрон-молекулярных взаимодействий и информацию, которую можно получить из спектроскопических исследований для люминесцирующих органических молекул различных классов (ароматических, гетероциклических, карбонил- и металлосодержащих молекул, а также молекул, включающих в себя тяжёлый атом), являющихся активными средами лазеров, устройств молекулярной электроники и представляющих интерес в биологии. Люминесцирующие молекулы дают возможность получить наиболее чистые результаты, не усложнённые протеканием нескольких процессов.

2.1. Спектроскопия потерь энергии электронов

2.1.1. Спектры потерь энергии электронов. Одной из основных характеристик любых взаимодействий свободных электронов с молекулами является спектр потерь энергии электронов (СПЭЭ), показывающий, какая часть энергии электрона идёт на иницирование возбуждения соответствующих уровней. СПЭЭ является некоторым аналогом оптического спектра поглощения. Распределение по энергии, потерянной электронами при столкновении с молекулами, даёт информацию о положении энергетических уровней молекулы, интенсивности рассеянных электронов — величину сечения взаимодействия, а угловое распределение определяется природой взаимодействия и содержит информацию о свойствах возбуждённого состояния. При рассеянии на мишени интенсивность пучка электронов уменьшается и изначально узкое распределение электронов по энергиям преобразуется в широкий спектр — от нуля до энергии падающего электрона [14] (рис. 1а). На рисунке 1б [14] представлен спектр потерь энергии электронов в диапазоне 0–5 эВ для гидроксидинолината алюминия (Alq_3) в логарифмическом масштабе по оси ординат с разрешением 10 мэВ. Эти спектры содержат пик упругого рассеяния, а также потери ΔE на колебательное и электронное возбуждение. При более высоких значениях потерь энергии электронов можно увидеть возбуждение σ -состояний и др. Колебательные полосы узкие, а электронные — широкие вследствие сильного электронно-колебательно-вращательного взаимодействия и высокой плотности уровней. Поэтому потери на электронное возбуждение можно изучать при гораздо меньшей монохроматичности пучка. Из рисунка видно различие между пиками упругого и неупругого рассеяния, меняющимися с изменением энергии падающего электрона и угла взаимодействия. Интенсивность колебательных полос приблизительно на один-два порядка меньше интенсивности пика упругого рассеяния, ещё приблизительно на порядок меньше интенсивность электронных переходов. Колебательные СПЭЭ получены для сверхтонких плёнок многих молекул [12]. Следует отметить, что упруго рассеянные электроны теряют только направление движения, но при соответствующей энергии сохраняют способность к возбуждению и ионизации.

Спектры потерь на возбуждение колебаний при различных энергиях падающих электронов показаны на рис. 2а. Несмотря на недостаточно высокое разрешение для регистрации отдельных полос колебательного возбуждения, можно увидеть ряд хорошо различимых полос, идентифицированных как: 55 мэВ (внеплоскостные

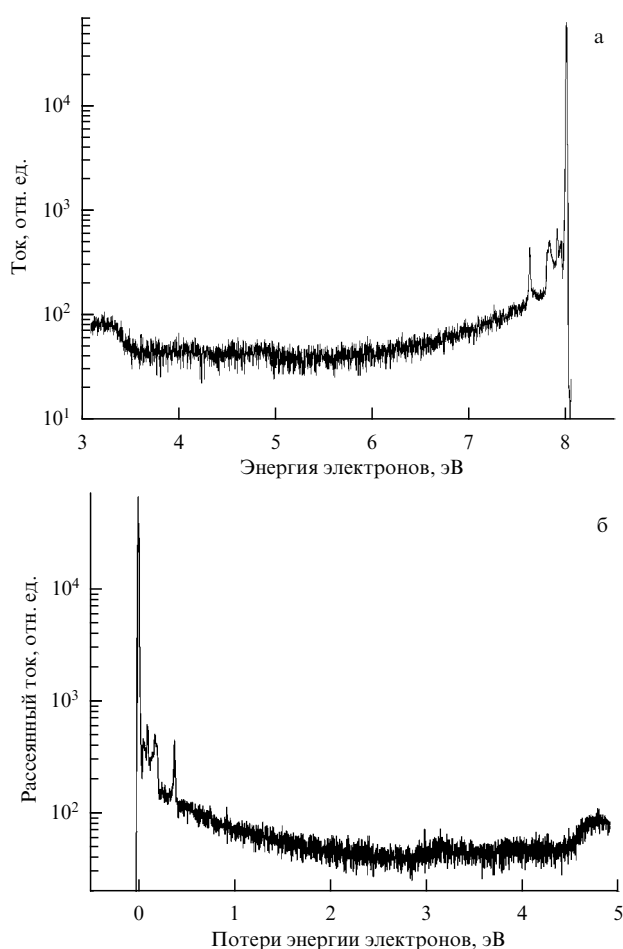


Рис. 1. Спектры рассеяния [14] (а) и потерь (б) энергии электронов для тонкой плёнки Alq_3 в пределах 5 эВ для падающего пучка электронов с энергией 8 эВ при 138 К, толщина плёнки Alq_3 1,9 монослоя ($\sim 1,9$ нм). Угол падения и рассеяния 60° , разрешение по энергии 10 мэВ.

деформационные колебания кольца, Al–N), 94 мэВ (внеплоскостные деформационные колебания C–H), 143 мэВ (деформационные колебания в плоскости C–H), 181 мэВ (валентные колебания кольца), 194 мэВ (валентные колебания кольца) и 377 мэВ (валентные колебания C–H). Колебательные спектры проявляются уже при субмонослойных толщинах, когда на подложке адсорбированы отдельные молекулы или их агрегаты, указывая тем самым на высокую чувствительность метода. Следует иметь в виду, что если деформационные колебания связей молекулы совпадают с плоскостью подложки, то их возбуждение по дипольному механизму запрещено правилами отбора. Отметим, что спектроскопия потерь энергии электронов на сверхтонких плёнках получила в настоящее время большее распространение [6, 12] по сравнению с газофазными исследованиями, хотя в каждом случае имеются свои достоинства и недостатки.

СПЭЭ в области электронных уровней при повышении энергии электронов также значительно изменяется (рис. 2б) [15], что выражается в основном в повышении вклада в возбуждение вышележащих состояний. Однако интенсивность некоторых полос уменьшается.

С целью объяснения такого поведения для атомов и молекул были проведены теоретические исследования взаимодействия с электронами [9, 11], результаты которых могут быть использованы и для сложных молекул. В

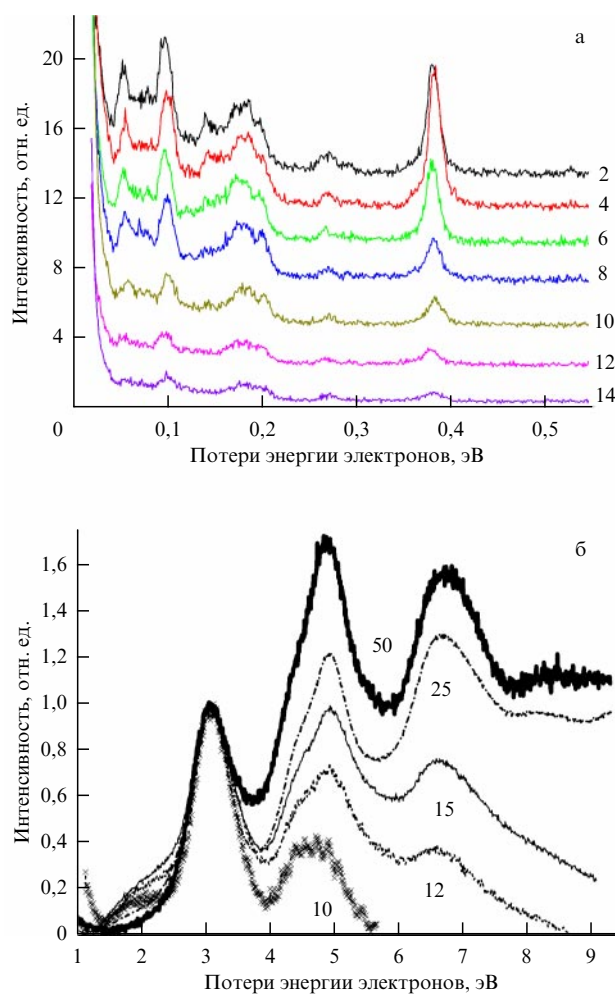


Рис. 2. (а) Колебательные спектры потерь энергии электронов для молекул плёнки Alq_3 (толщина плёнки 0,75 монослоя ($\sim 0,75$ нм), $T = 14,2$ К) [14]. (б) Электронные спектры потерь энергии для газофазного 9,10-ди(фенилэтинил)антрацена (DPEA) [15]. Числа около кривых указывают энергию электронов в электронвольтах.

борновском приближении [11], справедливом при энергиях более 50–100 эВ, падающий электрон может рассматриваться как быстрое малое внешнее возмущение, возникающее из дальнедействующего дипольного взаимодействия между падающим электроном и молекулярной мишенью. При таких энергиях длина волны электрона мала по сравнению с размерами молекулы и электрон можно полагать взаимодействующим независимо с каждой молекулой, а амплитуда рассеяния равна сумме индивидуально рассеянных волн. При малых энергиях, особенно вблизи порога возбуждения, возмущение орбиталей мишени налетающим электроном сильное. Такое возмущение и возможность спинового обмена могут приводить к возбуждению оптически запрещённых синглет-триплетных переходов. Действительно, для электронов с низкой энергией в СПЭЭ видны значительные различия [3, 13, 15–18] (рис. 2б и 3), связанные с наличием запрещённых синглет-триплетных переходов, обусловленных так называемыми обменными взаимодействиями, при которых возбуждающий электрон заменяет электрон молекулы с противоположным спином. Интенсивность максимумов синглет-триплетных переходов быстро уменьшается с увеличением энергии электронов (см. низкоэнергетическую полосу 1,8 эВ для 9, 10-

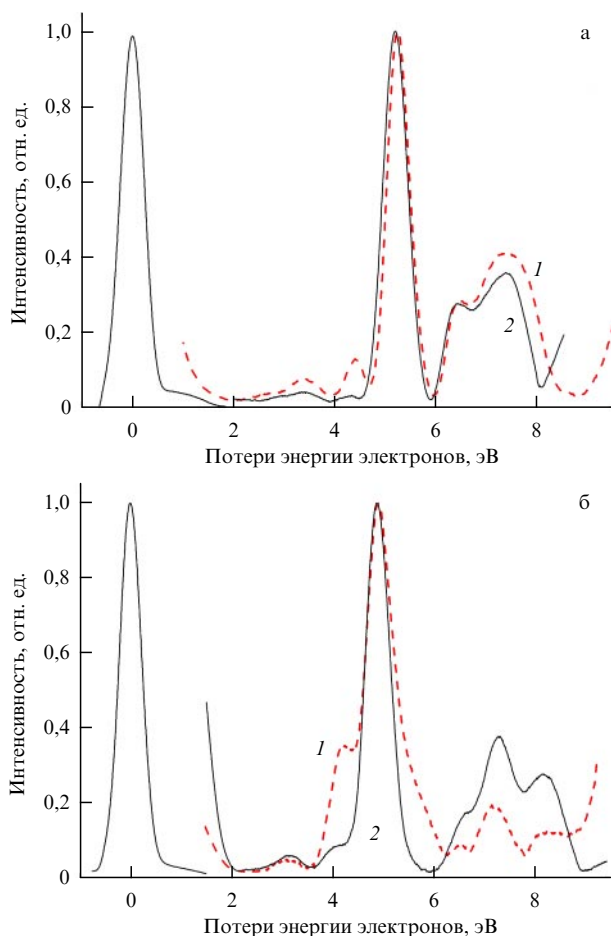


Рис. 3. СПЭЭ для флуоренона (а) и диюдофлуоренона (б) при энергии электронов 15 эВ (1) и 50 эВ (2) [17].

ди(фенилэтинил)антрацена (DPEA) на рис. 26 [15]), поскольку такие переходы имеют узкорезонансный характер. Для бензола показано [19], что вероятность этих переходов по сравнению с вероятностью синглет-синглетных переходов возрастает с увеличением угла рассеяния θ от 0 до 90° . При $\theta = 90^\circ$ сечение синглет-триплетных переходов приблизительно только на порядок меньше, чем синглет-синглетных. Наиболее ярко изменение синглет-триплетного перехода отмечено для флуоренона и диюдофлуоренона (см. рис. 3) [17]. Как видно, при введении тяжёлого атома йода в молекулу флуоренона сечение синглет-триплетного перехода значительно возрастает, что можно рассматривать как аналог оптического эффекта тяжёлого атома. Вблизи пика упругого рассеяния можно увидеть также потери на колебательное возбуждение в форме широкой полосы вследствие низкого разрешения.

В целом, нами измерены СПЭЭ и излучательные свойства для многих молекул в газовой фазе: полифенилов и полиаценов [20], оксазолов и оксадиазолов [21], перилена [22], нафталимида [23], флуореноподобных молекул [17, 24–26], органических комплексов европия [27], дибензоксазолдифенила [28], DPEA [15], Alq₃ и трифенилдиамин [18], Iг(рру)₃ [16], цианинов [29] и др.

Интересно, что спектры потерь энергии электронов, зарегистрированные в области возбуждения электронных уровней, для конденсированной и газовой фазы (рис. 4) являются схожими между собой, указывая тем самым на единую природу взаимодействия низкоэнергетических электронов с органическими материалами в

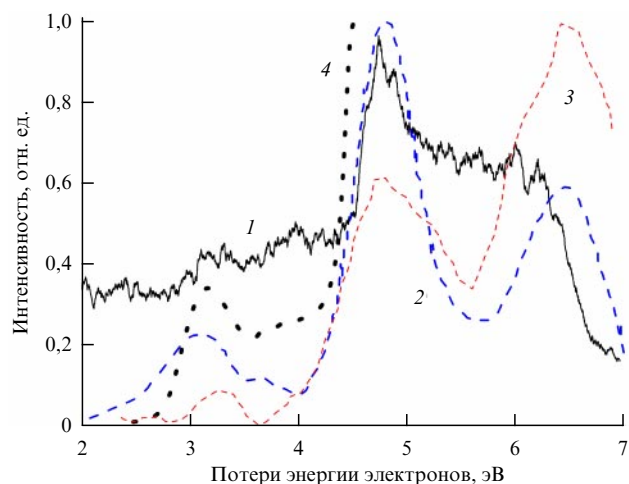


Рис. 4. СПЭЭ для электронов, проходящих: через сверхтонкую плёнку Alq₃ (два монослоя (≈ 2 нм), $T = 14,2$ К) при $E = 8$ эВ (кривая 1) [14], через толстую плёнку (300 нм) при $E = 10$ эВ (кривая 3) [20] и через газ при $E = 80$ кэВ (2) [19]. Кривой 4 показан спектр оптического поглощения толстой плёнки.

газовой и тонкоплёночной фазах и на одинаковые характеристики движения электронов в них. Более того, спектры потерь близки к спектрам оптического поглощения, что свидетельствует о преимущественно дипольном характере взаимодействия даже при низких энергиях электронов. Следует отметить, что для корректного сопоставления спектров необходимо учитывать концентрацию молекул и толщину слоя, через который проходит пучок электронов. Подобие между спектрами потерь энергии электронов в газовой и твёрдой фазе можно объяснить тем, что органические материалы (в отличие от неорганических материалов, существующих благодаря ковалентным или ионным связям атомов во всём твёрдом теле) образованы отдельными молекулами, связанными слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Как следствие, имеется лишь малое различие уровней энергии и её преобразования для отдельной молекулы и конденсированной среды, тогда как разница указанных характеристик для неорганических соединений огромна. Сложные органические молекулы часто обладают обобщённой π -электронной оболочкой, в которой π -электроны являются квазиделокализованными и способными легко передвигаться, что подтверждается данными по их проводимости [30]. Таким образом, свойства отдельных молекул можно использовать для описания в первом приближении молекулярных твёрдых тел.

2.1.2. Зависимость сечения возбуждения от энергии электронов. Как видно из рис. 2а, интенсивность полос в СПЭЭ для колебательных уровней различна при разных энергиях. Рисунок 5а иллюстрирует эту зависимость для разных полос. Как известно [31], возбуждение колебательных переходов происходит через дипольное взаимодействие (анизотропное, проявляющееся для моментов перехода перпендикулярно поверхности и дальнедействующее) или по ударному механизму (квазиизотропное и короткодействующее). Оба процесса по-разному зависят и от энергии электронов: согласно дипольному механизму сечение убывает с увеличением энергии электронов E по закону $1/E$, согласно ударному — возрастает пропорционально E . В то же время с увеличением толщины

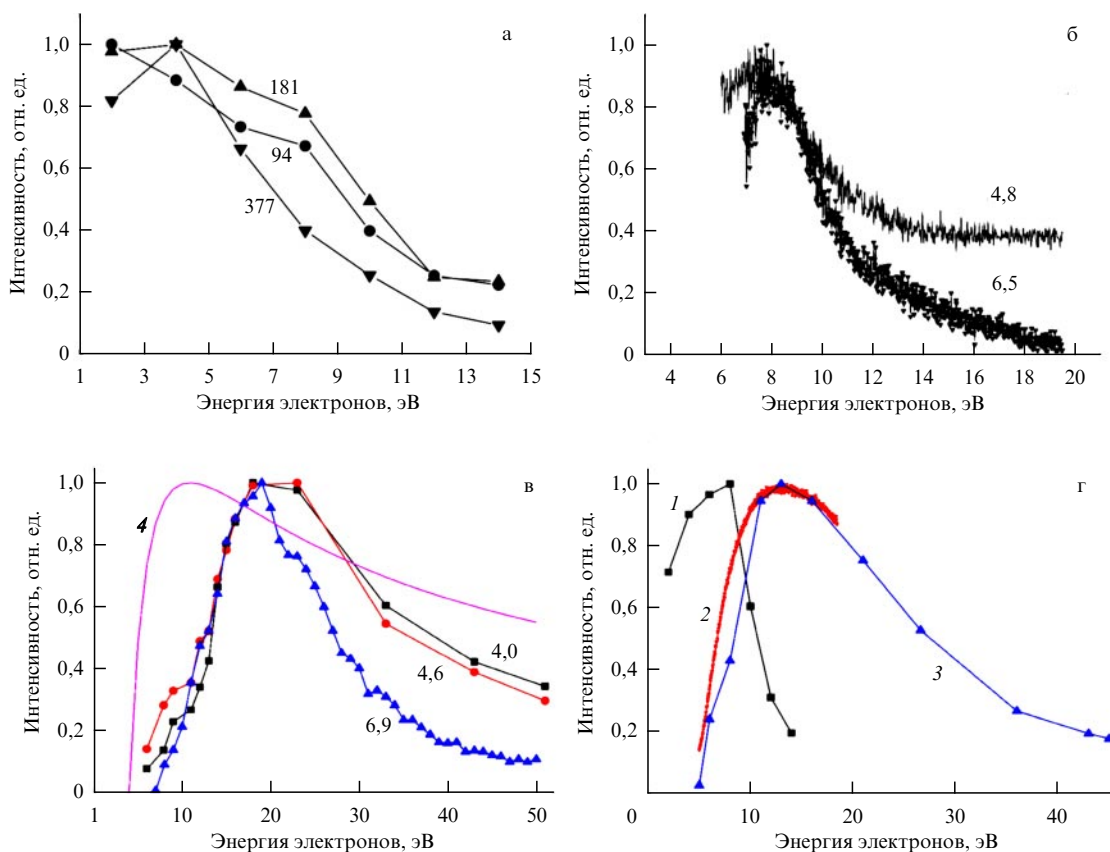


Рис. 5. Зависимость от энергии электронов сечения возбуждения: колебательных уровней (с энергией, указанной в мэВ) плёнки Alq₃ [14] (а); электронных уровней (с энергией, указанной в эВ) паров Alq₃ [18] (б) и ПОПОП [21] (в); упругого взаимодействия [18, 21] (г) плёнки (1) и паров Alq₃ (2) и ПОПОП (3). Кривая 4 на рис. в — результат расчёта в борновском приближении.

плёнки интенсивность колебаний, возбуждённых по дипольному механизму, возрастает линейно, а возбуждённых по ударному механизму — быстро насыщается [31]. В случае Alq₃ увеличение энергии падающих электронов приводит к уменьшению интенсивности практически всех колебательных полос в соответствии с дипольным механизмом [13]. Для некоторых полос зависимости сечения возбуждения (так называемые функции возбуждения, ФВ) представлены на рис. 5а. Поведение этих функций для Alq₃ подобно их поведению для других молекул [32]. При малых энергиях электронов для полос 181 и 377 мэВ наблюдается некоторое возрастание сечения возбуждения, что указывает на параллельное действие ударного механизма.

Для оптически разрешённых электронных переходов максимум сечения в случае молекул Alq₃ (рис. 5б) и 1,4-би(2,5-фенилоксазолил)бензола (ПОПОП) (рис. 5в) наблюдается при энергиях, превышающих пороговую в 3–5 раз. В поведении зависимости величины сечения от энергии электронов имеются, несмотря на некоторые различия, общие закономерности. Поэтому можно использовать подходы, разработанные для атомов и простых молекул. Для разрешённых переходов эффективное сечение возбуждения в приближении Бете–Борна выражается формулой $\sigma(E) = \sigma^{\max} \varphi(E/E_{\text{exc}}) q$ [11], где $\sigma^{\max} = 1,48 \pi a_B^2 (E_H/E_{\text{exc}})^2 f$, $\varphi(E/E_{\text{exc}}) = 2,7 (E_{\text{exc}}/E) \ln(E/E_{\text{exc}})$, a_B — радиус Бора, E_H — энергия ионизации атома H, E_{exc} — пороговая энергия возбуждения, f — сила осциллятора перехода, q — фактор Франка–Кондона. Функция $\varphi(E/E_{\text{exc}})$ в пределах погрешностей является универсальной. Сечение возрастает

от порогового значения до максимального при $E/E_{\text{exc}} \approx 4$, затем наблюдается медленный спад (что качественно соответствует поведению измеренных нами зависимостей). Такие же представления могут быть применены и в случае больших люминесцирующих молекул.

Сравнение экспериментальных данных для ПОПОП [20] и Alq₃ [13] с соответствующими кривыми в приближении Бете–Борна выявило существенное различие в максимальном значении сечения, хотя более точное аддитивное моделирование [33] и применение модели "желе" показали их неплохое совпадение. С использованием максимальных измеренных значений ФВ оценены абсолютные сечения возбуждения излучательных состояний электронным ударом молекул перилена. Они составляют $3 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ [3], что в пределах ошибки совпадает со значениями сечений, полученными при оптическом возбуждении ($2 \times 10^{-16} \text{ см}^2$). Таким образом, при оптимальной энергии электронов (в максимуме ФВ) сечения возбуждения фотонами и электронами приблизительно равны. Для точного измерения сечений возбуждения необходимо измерять интегральные по всем углам рассеяния СПЭ. Следует также отметить: убывание сечения после достижения максимума более резкое, чем в теоретической кривой, что может быть связано с вкладом в экспериментальные кривые синглет-триплетных переходов, которые имеют место при замене электрона молекулы налетающим электроном при совпадении их скоростей. Этот процесс носит узкорезонансный характер и резко зависит от энергии электронов в атомах и простых молекулах [9–11].

Сечение упругого взаимодействия для молекул AlQ_3 и ПОПОП (рис. 5г) достигает максимума при энергии 12 эВ [21]. Упругое рассеяние в сверхтонких плёнках (рис. 5г) достигает максимального значения при меньшей энергии падающих электронов, около 6–8 эВ, что связано, по-видимому, с упорядоченным расположением молекул в плёнке. При сравнении этих зависимостей следует также учитывать длину пробега в веществе, определяемого концентрацией молекул и сечением взаимодействия.

Оценки, проведённые для молекул ПОПОП, показывают, что сечение упругого взаимодействия в максимуме приблизительно соответствует геометрическому сечению [21]. Результаты расчётов полного сечения взаимодействия с молекулой ПОПОП методом аддитивности [33] показали, что вклад обменного и поляризационного взаимодействия при достаточно высоких энергиях электронов является несущественным, однако при уменьшении энергии электронов он значительно возрастает и может оказывать значительное влияние на преобразование энергии органическими молекулами. Учёт эффекта "затенения" внутренних атомов значительно уменьшает величину сечения взаимодействия при относительно невысоких энергиях. При больших энергиях электрона вклад неупругого взаимодействия становится несущественным и кривая общего сечения рассеяния совпадает с кривой упругого взаимодействия.

2.2. Люминесцентные свойства

2.2.1. Функция возбуждения флуоресценции.

От энергии электронов зависит и интенсивность люминесценции. Известно, что, несмотря на возбуждение молекул до различных электронных состояний, люминесценция имеет место при переходе с нижнего возбуждённого синглетного состояния S_1^* , энергия которого составляет 1–4 эВ. В это состояние энергия более высоких состояний попадает благодаря очень быстрой внутренней конверсии. Качественную характеристику эффективности преобразования энергии электронов в световую даёт зависимость интенсивности флуоресценции от энергии электрона, или так называемая функция возбуждения флуоресценции (ФВФ). Эта функция достигает максимального значения при энергии возбуждающих электронов, в 3–4 раза превышающей пороговую, приблизительно равную энергии возбуждения состояния S_1^* [3, 18, 21, 22] (рис. 6а). Дальнейшее возрастание энергии электронов приводит к медленному убыванию интенсивности флуоресценции. Увеличение числа атомов азота в гетероциклических молекулах и соответственно числа n -орбиталей приводит к сильному спаду функций после достижения максимума [3], а в ФВФ карбазола, ПОПОП и паратерфенила обнаружено замедление возрастания интенсивности флуоресценции вблизи порога возбуждения синглетного состояния S_2^* .

Если свечение обусловлено продуктами разрушения молекул, то ФВФ имеет значительно более высокий порог (рис. 6б) с максимумом в области 65–80 эВ, указывая, что данное свечение возникает в результате возбуждения этих продуктов электронами. Значение ФВФ является результатом действия возбуждения всех электронных состояний для данной энергии электронов с учётом квантового выхода флуоресценции, т.е. поведение ФВФ отражает в значительной степени внутримолекулярный энергообмен, а также эффективность электрон-молекулярного взаимодействия. Тогда ФВ флуоресценции

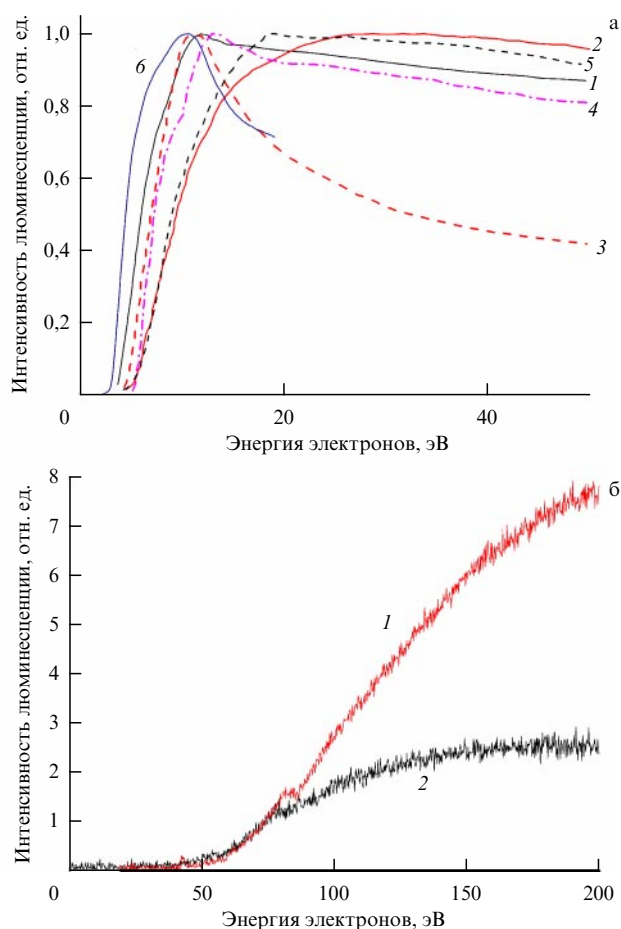


Рис. 6. (а) Функции возбуждения флуоресценции: ПОПОП (1), 2,5-ди(бифенилил)оксазола (ББО) (2), 2,5-дифенилоксиадиазола (ППД) (3), карбазола (4), паратерфенила (5) и AlQ_3 (6) [18, 21, 22, 24]. (б) Линии водорода при возбуждении карбазола (1) и алюминия при возбуждении AlQ_3 (2) [37].

ции $W_{fl}(E)$ можно определить как [3, 22] $W_{fl}(E) = (j/e)n_0hv \int \sigma(E_{exc})\gamma(E_{exc})dE_{exc}$, где j — плотность тока, e — заряд электрона, n_0 — концентрация молекул, hv — квант флуоресценции, $\gamma(E_{exc})$ — зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии электронов.

2.2.2. Спектры флуоресценции.

Спектры флуоресценции органических молекул в газовой фазе являются важной и очень информативной характеристикой. Они существенно зависят от запаса колебательной энергии E_{vib} , сохраняющегося до акта флуоресценции [34]. При возбуждении вблизи порога спектр флуоресценции — структурный и неширокий (рис. 7а, кривая 1). С возрастанием энергии электронов спектр флуоресценции обычно теряет колебательную структуру, расширяется и сдвигается в длинноволновую область вследствие увеличения E_{vib} (рис. 7а) [23]. Такие спектры флуоресценции обладают колебательной структурой, в отличие от бесструктурных спектров, полученных при оптическом возбуждении до второй полосы S_2^* [35]. Однако это связано с тем, что спектр флуоресценции при электронном возбуждении формирует ансамбль молекул, возбуждённых до различных электронных состояний [3]. Действительно, сумма спектров оптического возбуждения, вызывающего переход в первую и вторую полосы перилена, приблизительно соответствует спектру, полученному при

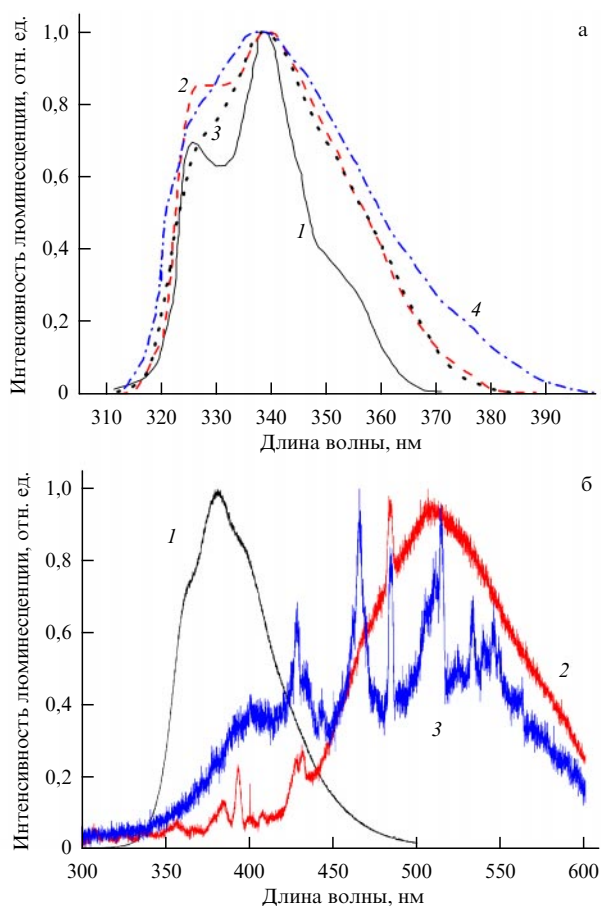


Рис. 7. Спектры флуоресценции паров: (а) карбазола при возбуждении электронами с энергией $E_{\text{exc}} + 0,2$ эВ (1), $E_{\text{exc}} + 1$ эВ (2), $E_{\text{exc}} + 50$ эВ (3) и $E_{\text{exc}} + 500$ эВ (4) [25]; (б) ПОПОП (1), Alq₃ (2) и диодфлуоренона (3) при возбуждении электронами с энергией 200 эВ [38].

возбуждению электронным ударом [35]. Если $E = 50$ эВ и более, то спектр флуоресценции не испытывает сильных изменений (кривая 3) и остаётся практически неизменным при дальнейшем повышении энергии электронов благодаря отсутствию различий в СПЭЭ.

При отсутствии столкновений между молекулами в газовой фазе за время жизни молекулы в возбуждённом состоянии равновесное состояние может не установиться. Тогда на основе приведённых выше представлений можно определить среднюю по ансамблю молекул величину перегрева ΔT (избытка температуры молекул над равновесной температурой), используя СПЭЭ электронов $\sigma(E_{\text{exc}})$ [36], $\Delta T = \int \sigma(E_{\text{exc}}) \gamma(E_{\text{exc}}) (E_{\text{exc}} - E_{\text{exc}}^{\text{inv}}) dE_{\text{exc}} / \int C \sigma(E_{\text{exc}}) dE_{\text{exc}}$, где $E_{\text{exc}}^{\text{inv}}$ — энергия точки инверсии, C — колебательная теплоёмкость. Отметим, что в конденсированной фазе спектры флуоресценции не изменяются при изменении энергии электронов благодаря эффективному обмену колебательной энергией с молекулами окружения, в результате чего тепловое равновесие достигается за время, намного меньшее времени жизни молекулы в возбуждённом состоянии.

С повышением энергии электронов спектр флуоресценции может изменяться также за счёт добавления свечения продуктов разрушения, в зависимости от стабильности молекул (рис. 7б) [37]. Изучение спектров флуоресценции различных молекул при возбуждении электронами с перестраиваемой энергией [37] подтверждает предложенную ранее классификацию молекул по их стабиль-

ности [12, 37]. Так, наиболее стабильны хорошо люминесцирующие ароматические углеводороды (полиацены, полифенилы), менее стабильны гетероциклические соединения. Соединения, содержащие карбонильную группу, а также F, Cl, Br, I, S, атомы металлов и другие атомы с несвязанными электронами наименее стабильны.

2.2.3. Кинетика флуоресценции. Кинетика флуоресценции свободных органических молекул исследована очень мало. Флуоресценция паров антрацена [38], возникающая при облучении монохроматическими электронами низкой энергии, затухает экспоненциально. Изменение энергии электронов от 3,5 эВ до 38 эВ приводит к уменьшению времени жизни от 10 ± 3 нс (3,5 эВ) до $6,7 \pm 0,4$ нс (38 эВ), что достаточно хорошо согласуется с данными по оптическому возбуждению, где изменение λ_{exc} от 369 нм до 216 нм сокращало длительность флуоресценции с 6,4 нс до 4 нс.

2.2.4. Энергетический выход флуоресценции. Энергетический выход флуоресценции определяется как отношение энергии, излучённой молекулой в виде кванта флуоресценции, к энергии, поглощённой при столкновении с электроном. Поскольку электрон способен перевести молекулу в любое состояние, можно говорить о среднем по ансамблю молекул энергетическом выходе. Понятие квантового выхода флуоресценции сохраняется и при возбуждении электронами, так как квантовый выход определяется вероятностями излучательного и безызлучательного переходов, являющихся свойствами самих молекул.

Пользуясь СПЭЭ, проинтегрированным по всем углам рассеяния (или полным спектром фотопоглощения), определим среднее по ансамблю молекул значение поглощённой энергии [3, 39] $\bar{E}_a = \int \sigma(E_{\text{exc}}) E_{\text{exc}} dE_{\text{exc}} / \int \sigma(E_{\text{exc}}) dE_{\text{exc}}$ и квантового выхода флуоресценции $\bar{\gamma} = \int \sigma(E_{\text{exc}}) \gamma(E_{\text{exc}}) \times dE_{\text{exc}} / \int \sigma(E_{\text{exc}}) dE_{\text{exc}}$. Тогда энергетический выход флуоресценции при возбуждении электронами $\gamma_e = \bar{\gamma} \bar{E}_f / \bar{E}_a = \bar{E}_f \int \sigma(E_{\text{exc}}) \gamma(E_{\text{exc}}) dE_{\text{exc}} / \int \sigma(E_{\text{exc}}) E_{\text{exc}} dE_{\text{exc}}$, где \bar{E}_f — среднее значение кванта флуоресценции. При малых энергиях налетающих электронов ($E \leq 100$ эВ) СПЭЭ зависит от E , поэтому γ_e также будет функцией от E с максимумом вблизи порога возбуждения; напротив, при больших E СПЭЭ постоянен и γ_e будет неизменным.

2.2.5. Поляризация флуоресценции. Для разрежённых паров характерно свободное движение молекул, при котором между столкновениями момент количества движения и кинетическая энергия постоянны. Поэтому при возбуждении, несмотря на то что период свободного вращения молекул на два-три порядка меньше их времени жизни в возбуждённом состоянии, наведённая анизотропия ориентационного распределения молекул может сохраняться с течением времени и проявляться в поляризации флуоресценции.

Нами обнаружена поляризация флуоресценции для ряда молекул при возбуждении пучком монокинетических электронов с энергией, изменяемой в диапазоне 5–300 эВ [3, 40] (рис. 8). Электрический вектор излучения имеет большее значение в направлении, перпендикулярном направлению движения электронного пучка, хотя электроны с высокой энергией (200 кэВ) вызывают поляризацию флуоресценции, направленную вдоль пучка [41, 42]. Этот факт указывает на преимущественное неупругое рассеяние низкоэнергетических электронов перпенди-

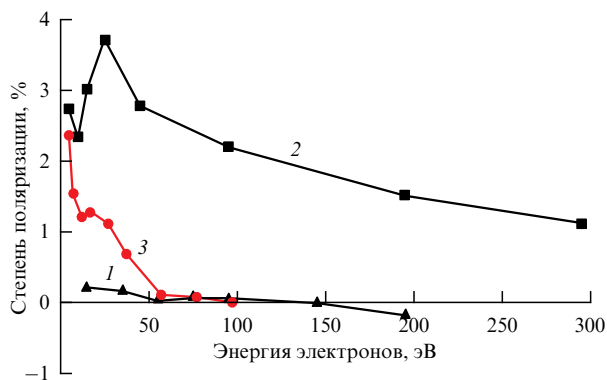


Рис. 8. Зависимость поляризации флуоресценции паров антрацена (1), ПОПОП (2) и перилена (3) от энергии электронов [40].

кулярно направлению движения пучка, а рассеяние высокоэнергетических электронов совпадает с ним. Для исследованных веществ наблюдается максимум поляризации флуоресценции, приблизительно совпадающий с максимумом функции возбуждения. Наибольшее значение степени поляризации флуоресценции (3,8 %) наблюдалось для паров ПОПОП. Это меньше, чем при оптическом возбуждении, и данный факт также можно связать с тем, что указанное значение является усреднённым по СПЭЭ с учётом квантовых выходов при возбуждении в разные полосы. Среднее по ансамблю молекул значение степени поляризации при возбуждении электронным ударом r_e можно определить как $r_e = \int \sigma(E_{exc}) r(E_{exc}) \gamma(E_{exc}) dE_{exc} / \int \sigma(E_{exc}) dE_{exc}$, где $r(E_{exc})$ — значение степени поляризации при возбуждении до состояния с энергией E_{exc} . В случае упорядоченно расположенных молекул можно ожидать более высоких значений поляризации.

2.3. Положительные молекулярные ионы

Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекулы, то в результате взаимодействия образуются положительные молекулярные ионы. Наиболее удобным методом их исследования является масс-спектрометрия, в которой регистрируется отношение массы частицы m к её заряду z . Этот метод широко используется в химии для идентификации массы материнского иона и исследования путей фрагментации молекулы. На рисунке 9 приведён масс-спектр молекулы ПОПОП [43]. Можно увидеть, что ПОПОП является очень стабильной молекулой, так как материнский ион является преобладающим. Однако в спектре наблюдается большое количество ионов продуктов разрушения с разным соотношением m/z , хотя интенсивность соответствующих пиков невысока.

Зависимость сечения ионизации от энергии электронов (рис. 10а) [44, 45] подобна в основном ФВ оптически разрешённых уровней с максимумом, превышающим порог ионизации в 3–4 раза. Это свидетельствует о преимущественно дипольном характере процесса ионизации. Наличие некоторой структуры указывает на возможность появления ионов фрагментов. Вероятность ионизации существенно зависит от температуры.

Согласно работе Ванье [46] для атома водорода, в электрон-молекулярных взаимодействиях существует три зоны: первая — при малых расстояниях между частицами (до $\sim 1a_B$), когда взаимодействие необходимо рассчитывать квантово-механически; вторая — при расстоянии

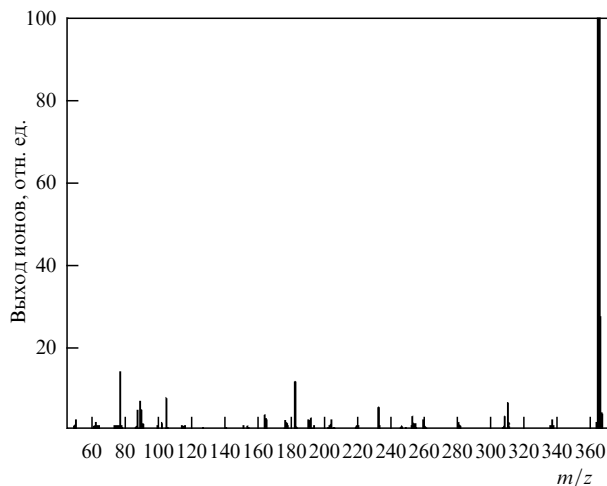


Рис. 9. Масс-спектр паров ПОПОП при облучении электронами с энергией 70 эВ [43].

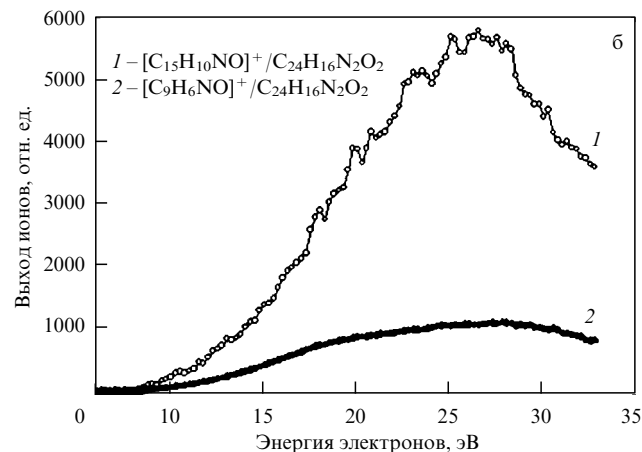
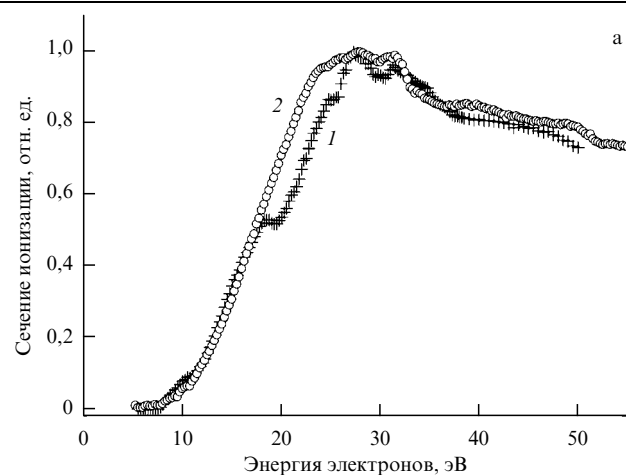


Рис. 10. Энергетические зависимости образования: (а) положительных ионов ПОПОП (1) и 9,10-ди(фенилэтил)антрацена (DPEA) (2) [44, 45], (б) фрагментов ионов ПОПОП [43].

между частицами порядка $100a_B$, когда действуют кулоновские силы, и третья, в которой частицы практически не взаимодействуют. Исходя из этого установлено: 1) рассеянный и удалённый (испущенный) электроны движутся в противоположных направлениях, причём угловой момент системы равен нулю; 2) оба электрона уносят равные части энергии. Оказалось, что энергетическая зависимость сечения ионизации вблизи порога носит экспоненциальный характер. Показатель экспоненты может варь-

роваться от 1,127 (нижний предел для атомов) до 4,0 для многоатомных молекул. Пороговое поведение сечения ионизации молекул выражается в виде суперпозиции нескольких экспонент. По пороговому участку данной зависимости определены потенциалы ионизации. Следует отметить, что испущенные электроны также способны вызывать ионизацию и возбуждение молекул, в зависимости от их энергии.

Зависимость сечения появления ионизованных фрагментов молекул (рис. 10б для ПОПОП [43]) также имеет пороговое значение и положение максимума в том же диапазоне энергий, что и материнский ион.

2.4. Отрицательные молекулярные ионы

При низких энергиях падающего электрона (в диапазоне от нуля до 1 эВ, а иногда и выше) электрон может прилипнуть к молекуле с образованием отрицательного иона. Такие процессы надёжно изучаются также методом модифицированной масс-спектропии. Для Alq_3 и многих других молекул нами наблюдались долгоживущие отрицательные ионы [47–51]. Это резонансный процесс, в связи с чем прилипание наблюдается в достаточно узком диапазоне энергий. Кривая эффективного выхода Alq_3^- (рис. 11а) [47] показывает, что энергия вертикального захвата электрона $E_a = 0,26$ эВ. Среднее время жизни молекулярных отрицательных ионов относительно автоотщепления практически линейно уменьшается с увеличением энергии электрона — от ~ 800 мкс при нулевой энергии до 400 мкс при энергии электрона 0,8 эВ. Измерение времени жизни автоотщепления позволяет оценить адиабатическое сродство к электрону ~ 1 эВ в рамках модели автоотщепления Христофору [52]. Время жизни отрицательного иона близко к времени транспорта зарядов в тонкоплёночных структурах [53]. Время жизни отрицательных ионов зависит от энергии электронов и температуры, характерная зависимость для фенантренхинона представлена на рис. 11б [48].

Следует отметить, что отрицательные ионы могут образовываться не только в области возбуждения колебаний, но и в различных областях возбуждения электронных уровней [48–50]. Последнее связано с различными механизмами образования таких ионов: колебательные резонансы Фешбаха образуются в области термальных энергий электронов, резонансы формы — в области от термальных энергий до энергий возбуждения электронных уровней, диссоциативное прилипание — при более высоких энергиях [52]. Диссоциативное прилипание приводит впоследствии к диссоциации молекулы на фрагменты [48–50]. Исследования ряда других молекул представлены в [54–58].

Проведённые исследования формирования и свойств отрицательных ионов в газовой фазе дают представление о их появлении в твёрдых телах, выражающемся в образовании пространственного заряда, а также в прыжковом транспорте зарядов. Пропускание электронов через тонкие плёнки органических соединений позволяет определить величину пробега электронов ($1/(n\sigma)$, где n — концентрация молекул, σ — полное сечение взаимодействия) и сравнить с газофазными данными, а также исследовать формирование пространственного заряда и рекомбинационные процессы.

В целом, следует отметить, что добавление или удаление электрона приводят к сильным изменениям энер-

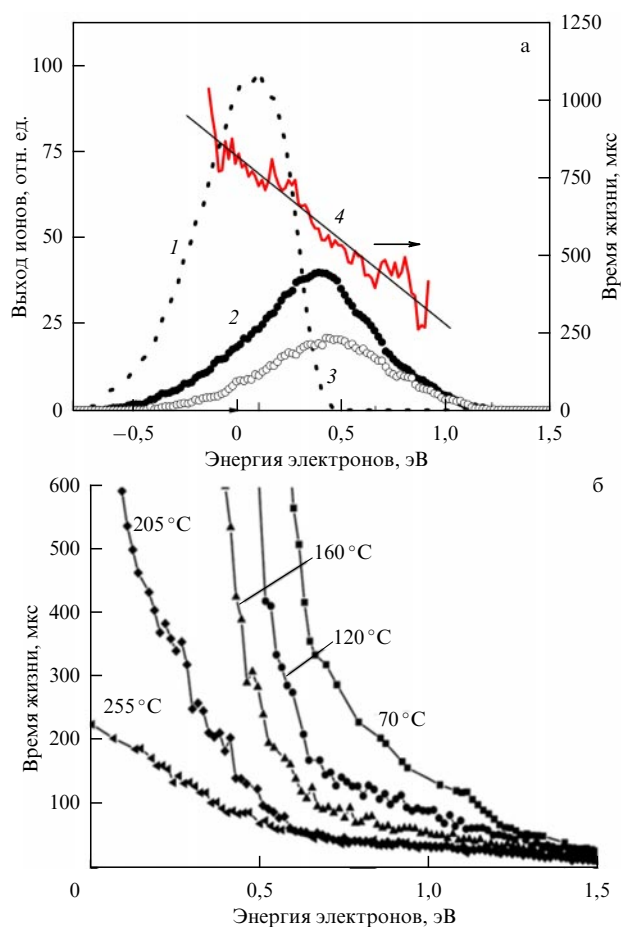


Рис. 11. Энергетические зависимости образования отрицательных ионов: (а) Alq_3 (1 — выход $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$, 2 — выход $\text{Alq}_3^-/\text{Alq}_3$, 3 — Alq_3 после автоотщепления, 4 — время жизни Alq_3^-) [47]. (б) Энергетические зависимости времени жизни отрицательных ионов фенантренхинона при различных температурах [48].

гий молекулярных орбиталей [59], оказывая тем самым сильное влияние на транспортные и рекомбинационные свойства. Положительные и отрицательные ионы появляются, как правило, в возбуждённых состояниях. Ослабление связи приводит к увеличению вероятности диссоциации этих молекул или к перестройке их структуры.

3. Заключение

Благодаря использованию в исследованиях набора стабильных люминесцирующих органических соединений получено достаточно полное представление о взаимодействии низкоэнергетических электронов с большими органическими молекулами. Как можно увидеть из представленных кратких данных, спектроскопические методы являются чрезвычайно эффективными для изучения широкого круга явлений, протекающих при электрон-молекулярных взаимодействиях, и позволяют глубже понять механизмы преобразования энергии электронов такими молекулами, в частности биологическими, а также в устройствах молекулярной электроники. Показаны общие черты и различия между оптическим и электронным возбуждением.

Результаты проведённых исследований будут полезными для понимания преобразования энергии электронов органическими молекулами в электронике, биологии

и плазмохимии. Однако для дальнейшего развития области исследований, представленной в настоящей статье, необходимы совершенствование экспериментов, определение полных сечений протекающих процессов, изучение угловой зависимости этих процессов и др.

Список литературы

1. Кухто А В *Журн. прикладной спектроскопии* **70** 151 (2003); Kukhto A V *J. Appl. Spectrosc.* **70** 165 (2003)
2. Nalwa H S (Ed.) *Handbook of Organic Electronics and Photonics* (Los Angeles, CA: American Scientific Publ., 2006)
3. Кухто А В *Журн. прикладной спектроскопии* **65** 694 (1998); Kukhto A V *J. Appl. Spectrosc.* **65** 722 (1998)
4. Kukhta A V *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **427** 71 (2005)
5. Vilar M R et al. *J. Phys. Chem. B* **112** 6957 (2008)
6. Naaman R, Sanche L *Chem. Rev.* **107** 1553 (2007)
7. Shao Y et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 2466 (2017)
8. Грузинский В В, Кухто А В *Журн. прикладной спектроскопии* **47** 409 (1987); Gruzinskii V V, Kukhto A V *J. Appl. Spectrosc.* **47** 895 (1987)
9. Hasted J B *Physics of Atomic Collisions* (Washington: Butterworths, 1964); Пер. на русск. яз.: Хастед Дж *Физика атомных столкновений* (М.: Мир, 1965)
10. Друкарев Г Ф *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Drukarev G F *Collisions of Electrons with Atoms and Molecules* (New York: Plenum Press, 1987)
11. Словецкий Д И *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме* (М.: Наука, 1980)
12. Moore J H et al., in *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications* (Nanomanufacturing Ser., Vol. 1, Eds I Utke, S Moshkalev, P Russell) (Oxford: Oxford Univ. Press, 2012) p. 184
13. Choong V-E et al. *Macromol. Symp.* **125** 83 (1998)
14. Кухто А В *Журн. прикладной спектроскопии* **73** 786 (2006); Kukhta A V *J. Appl. Spectrosc.* **73** 879 (2006)
15. Kukhta A V et al. *J. Chem. Phys.* **127** 084316 (2007)
16. Kukhta A V et al. *Chem. Phys. Lett.* **434** 11 (2007)
17. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **71** 626 (2004); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **71** 681 (2004)
18. Kukhta A V et al. *Chem. Phys. Lett.* **373** 492 (2003)
19. Doering J P *J. Chem. Phys.* **51** 2866 (1969)
20. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **68** 343 (2001); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **68** 447 (2001)
21. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **69** 166 (2002); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **69** 190 (2002)
22. Kazakov S, Kukhta A, Suchkov V J. *Fluorescence* **10** 409 (2000)
23. Gruzinskii V V et al. *Spectrosc. Lett.* **27** 65 (1994)
24. Andreev V A et al. *Proc. SPIE* **5483** 157 (2004)
25. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **68** 664 (2001); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **68** 871 (2001)
26. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **72** 468 (2005); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **72** 503 (2005)
27. Борисевич Н А и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **69** 421 (2002); Borisevich N A et al. *J. Appl. Spectrosc.* **69** 487 (2002)
28. Кухто А В и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **74** 684 (2007); Kukhto A V et al. *J. Appl. Spectrosc.* **74** 760 (2007)
29. Kulinich A V et al. *Chem. Phys.* **503** 20 (2018)
30. Chen J, Reed M A *Chem. Phys.* **281** 127 (2002)
31. Ibach H, Mills D L *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (New York: Academic Press, 1982) Ch. 3
32. Salomon E et al. *Thin Solid Films* **466** 259 (2004)
33. Кухто А В, Колесник Э Э, Ритчик Д В *Докл. НАН Беларуси* **47** 69 (2003)
34. Борисевич Н А *Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе* (Минск: Наука и техника, 1967)
35. Kukhta A V et al. *Proc. SPIE* **4747** 224 (2002)
36. Грузинский В В, Кухто А В *Изв. АН БССР. Сер. физ.* (3) **64** (1989)
37. Кухто А В и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **88** 647 (2021); Kukhta A V et al. *J. Appl. Spectrosc.* **88** 825 (2021)
38. Баранов И Ю и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **62** 188 (1995); Baranov I Yu et al. *J. Appl. Spectrosc.* **62** 342 (1995)
39. Грузинский В В, Кухто А В *Журн. прикладной спектроскопии* **65** 146 (1998); Gruzinskii V V, Kukhto A V *J. Appl. Spectrosc.* **65** 152 (1998)
40. Кухто А В, Митьковец А И, Ритчик Д В *Журн. прикладной спектроскопии* **71** 472 (2004); Kukhto A V, Mit'kovets A I, Ritchik D V *J. Appl. Spectrosc.* **71** 512 (2004)
41. Грузинский В В и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **51** 924 (1989); Gruzinskii V V et al. *J. Appl. Spectrosc.* **51** 1258 (1989)
42. Борисевич Н А и др. *Оптика и спектроскопия* **62** 558 (1987); Borisevich N A et al. *Opt. Spectrosc.* **62** 333 (1987)
43. Романова Л Г и др. *Журн. прикладной спектроскопии* **75** 482 (2008); Romanova L G et al. *J. Appl. Spectrosc.* **75** 506 (2008)
44. Romanova L G et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **279** 10 (2009)
45. Kukhta A V et al. *Eur. J. Mass Spectrom.* **15** 563 (2009)
46. Wannier G H *Phys. Rev.* **90** 817 (1953)
47. Kukhta A V et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **230** 41 (2003)
48. Пшеничнюк С А, Асфандиаров Н Л, Кухто А В *Химическая физика* **26** (7) 5 (2007)
49. Пшеничнюк С А и др. *ЖТФ* **81** (6) 8 (2011); Pshenichnyuk S A et al. *Tech. Phys.* **56** 754 (2011)
50. Пшеничнюк С А и др. *Химическая физика* **29** (11) 82 (2010); Pshenichnyuk S A et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **4** 1014 (2010)
51. Pshenichnyuk S A, Asfandiariov N L, Kukhta A V *Phys. Rev. A* **86** 052710 (2012)
52. Christophorou L G, Hadjiantonious A, Carter J G *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** 1713 (1973)
53. Haneef H F, Zeidell A M, Jurchescu O D *J. Mater. Chem. C* **8** 759 (2020)
54. Asfandiariov N L et al. *J. Chem. Phys.* **151** 134302 (2019)
55. Pshenichnyuk S A et al. *J. Chem. Phys.* **151** 214309 (2019)
56. Goryunkov A A et al. *J. Phys. Chem. A* **124** 690 (2020)
57. Pshenichnyuk S A et al. *J. Chem. Phys.* **155** 184301 (2021)
58. Пшеничнюк С А и др. *УФН* **192** 177 (2022); Pshenichnyuk S A et al. *Phys. Usp.* **65** 163 (2022)
59. Kukhta A V et al. *J. Phys. B* **41** 205701 (2008)

Spectroscopy of the interaction of a low-energy electron beam with organic luminescent molecules

A.V. Kukhta^(1,a), S.M. Kazakov^(2,b)

⁽¹⁾ Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, ul. Bobruiskaya 11, 220006 Minsk, Belarus

⁽²⁾ I.N. Ul'yanov Chuvash State University, Moskovskii prosp. 15, 428003 Cheboksary, Chuvash Republic, Russian Federation

E-mail: ^(a) kukhta@bsu.by, ^(b) S-Kazakov@yandex.ru

We present a brief review of the results of spectroscopic studies of the interaction of a beam of low-energy monokinetic tunable-energy electrons with organic luminescent molecules. Data are presented on elastic scattering, the excitation of vibrational and electronic transitions, luminescence properties, and the formation of positive and negative ions for a number of molecules. It is shown that the passage of electrons through the gaseous and thin-film phases of organic samples is close in nature. For all processes, except the excitation of triplet transitions and the formation of negative ions, the dipole interaction prevails, even in the near-threshold region. The results of the conducted research will be useful for understanding the conversion of electron energy by organic molecules in electronics, where the direct study of elementary processes is very difficult, as well as in biology and plasma chemistry.

Keywords: organic molecules, excitation, electrons, luminescence, ionization, energy loss spectra

PACS numbers: 33.15.Ta, 33.50.Dq, 34.50.Bw, 34.50.Gb

Bibliography — 59 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **193** (2) 182–191 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.05.039197>

Received 28 March 2022, revised 19 April 2022

Physics – Uspekhi **66** (2) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2022.05.039197>