

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский  
федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного научного  
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской  
академии наук  
(ИФМК УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Сафронов Алексей Михайлович**

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ДИНАМИКА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ  
ИОНОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ЗАХВАТОМ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ  
СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ**

01.04.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний  
вещества

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Уфа 2024

**Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского Федерального исследовательского центра Российской академии наук**

**Научный руководитель: – Пшеничнюк Станислав Анатольевич**  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования** заключается в изучении электронных свойств и динамики отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), возникающих при захвате электронов перспективными органическими соединениями. Эти процессы, включающие автоотщепление электрона и диссоциацию молекул, имеют фундаментальное значение для понимания квантовых процессов.

Фундаментальные аспекты захвата электронов играют ключевую роль в создании новых устойчивых молекулярных структур, что критически важно для разработки долговечных органических светодиодов, солнечных батарей и других электронных устройств. Процессы диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) представляют серьёзную проблему, так как они могут разрушать молекулярную структуру, что ограничивает применение органических материалов в электронике.

Кроме того, исследование динамики ОМИ связано с разработкой методов управления химическими реакциями на молекулярном уровне. Например, контролируемое возбуждение внутренних вращений молекул может использоваться для создания наномеханических устройств и молекулярных машин, что открывает новые перспективы в области нанотехнологий и молекулярной инженерии.

Таким образом, результаты данного исследования будут полезны как для теоретического понимания квантовых процессов, так и для их практического применения в таких областях, как фотоника, спинтроника и органическая электроника. Это подчёркивает значимость работы и её вклад в развитие современных технологий и материалов.

**Целью** настоящей работы является выявление ключевых особенностей резонансного захвата электронов для некоторых перспективных соединений в области органической электроники, посредством применения методов спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала

плотности. Важным аспектом исследования также является получение спектров методом ЦВА и методом оптической спектроскопии, для соединений, обладающих высокими акцепторными характеристиками.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие **задачи**:

- Исследовать энергетические характеристики вакантных молекулярных орбиталей (МО) и процессы диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) для ряда соединений, применимых в электронике.
- Экспериментально зарегистрировать спектры ЦВА для соединений, обладающих выраженными акцепторными свойствами.
- Зарегистрировать спектры для некоторых акцепторных веществ методом оптической спектроскопии
- Проанализировать корреляцию ширины запрещенной зоны между расчетным значением и полученным методом оптической спектроскопии

**Научная новизна и практическая значимость.** Получены новые экспериментальные результаты фундаментального характера, связанные с определением энергии и типов резонансных состояний ОИ рассматриваемых соединений в области органической электроники. Проведено исследование энергетической структуры вакантных МО данных соединений. Были выявлены механизмы образования ОМИ, а также описаны процессы перегруппировок и диссоциации при взаимодействии этих молекул с электронами низких энергий (до 15 эВ). Получены спектры ЦВА и оптической спектроскопии для соединений, обладающих высокими акцепторными характеристиками.

**Апробация работы.** Основные результаты были апробированы на российских и международных конференциях различного уровня, таких как:

- XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Уфа
- Международной научной конференции, оз. Банное, 15–19 марта 2021 года
- Международной научной конференции, оз. Банное, 14–18 марта 2022 года

- XXXIII симпозиум “Современная химическая физика”, г. Туапсе
- Всероссийского симпозиума с международным участием "Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии", посвящённого 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова
- 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика.
- VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Басова Николая Геннадиевича
- I Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании», посвященной 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова
- Материалы XV Международной Школы молодых ученых «Физика окружающей среды» им. АГ Колесника

**Публикации.** По материалам НКР опубликованы 5 статей в журналах Scopus, а также 5 статей рекомендованных ВАК РФ, и 13 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

**Представленные в НКР исследования выполнялись** в соответствии с планом научно-исследовательских работ, в том числе, в рамках Гранта Российского научного фонда №19-13-00021 «Электрон-стимулированные процессы в структурных элементах органической электроники», Гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых молодых ученых – аспирантов и кандидатов наук НОЦ-ГМУ-2021).

**Личный вклад автора** включает проведение экспериментальных исследований, интерпретацию и анализ полученных данных, выполнение квантово-химических расчётов. В совместных публикациях автор принимал участие в получении части экспериментальных результатов, обсуждении выводов и подготовке научных работ.

Автор выражает **благодарность** всем соавторам и коллегам,

принимавшим участие в выполнении исследований, послуживших основой для данной работы Горюнкову Алексею Анатольевичу, Рыбальченко Алексею Владимировичу, Асфандиарову Наилу Лутфурахмановичу, Рахмееву Рустаму Габдулшагитовичу, Таюпову Мансафу Масхутовичу, Марковой Ангелине Вячеславовне.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

Для метода спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) ключевым является точный контроль энергии электронного пучка (монокинетизация). Специальные масс-спектрометры для этого метода не выпускаются, поэтому использовался модифицированный масс-спектрометр МИ-1201, оборудованный для работы в режиме резонансного захвата электронов (РЗЭ).

В ходе эксперимента использовался пучок электронов с узким распределением энергии ( $\sim 0.4$  эВ), который проходил через камеру столкновений с исследуемым газом. Также использовался ЦАП, позволяющий управлять энергией электронов с высокой точностью.

Для повышения точности измерений в экспериментальной установке была применена система регистрации с усилителем и жалюзным вторичным электронным умножителем (ВЭУ), что позволило регистрировать очень слабые сигналы ионов.

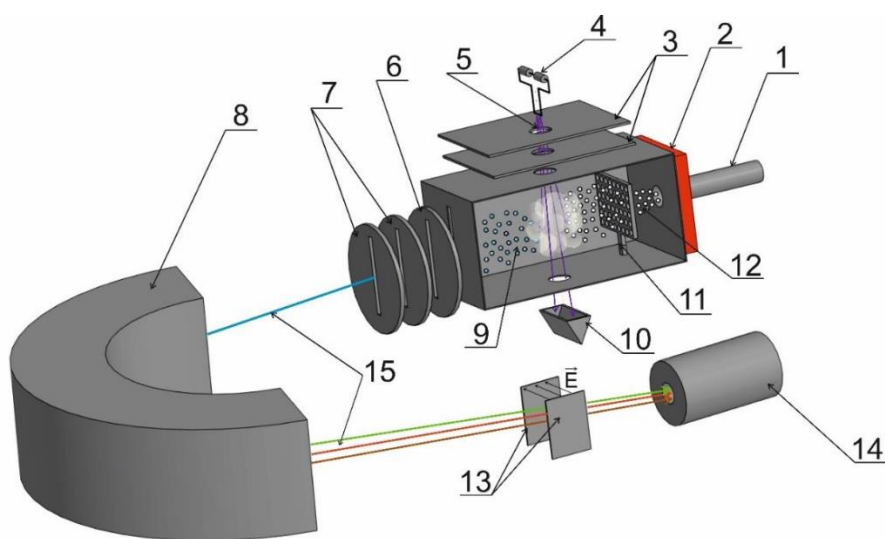


Рис. 1: Экспериментальная установка: 1–трубка ввода образца; 2–нагреватель камеры ионизации; 3–диафрагмы; 4– катод; 5– пучок электронов; 6– фокусирующая линза; 7– корректирующие линзы; 8– сепарирующий магнит; 9–ионный пучок; 10– коллектор электронов; 11– выталкивающий электрод; 12–молекулярный пучок; 13– отклоняющие пластины; 14–вторичный электронный умножитель; 15– области дрейфа (бесполевые)

### **Диссоциативные распады отрицательных ионов хлорсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий**

Диссоциативные процессы, связанные с распадом отрицательных ионов хлорсодержащих молекул, образованных в результате захвата электронов низких энергий, были исследованы с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов. Объектом исследования выступали хлорсодержащие молекулы: триклокарбан и гексахлорофен. Триклокарбан — вещество, которое с 1960-х годов использовалось как антимикробное и противогрибковое средство. Триклокарбан широко применялся в составе косметических и гигиенических средств, таких как лосьоны, дезодоранты, зубные пасты, а также в некоторых полимерных материалах. Однако в 2017 году его использование, наряду с рядом других антибактериальных препаратов, было запрещено из-за недостаточной эффективности и потенциальной угрозы для здоровья по сравнению с традиционным мылом и водой.

Экспериментальные исследования проводились при температуре ячейки столкновений 160°C. Анализ каналов распада отрицательных молекулярных ионов, выполненный с помощью квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT), позволил выявить наиболее вероятные структуры ионов-осколков и соответствующих нейтральных фрагментов (Рис. 2). Наиболее интенсивными сигналами в масс-спектрах были отрицательные ионы  $M^-$  и  $[M-$



НСI]⁻. Также наблюдались метастабильные анионы, характеризующиеся медленным (в пределах микросекунд) распадом с образованием нейтральных молекул HCl.

Теоретические расчёты сродства молекулы триклокарбана к электрону, проведённые методом CAM-B3LYP/6-311+G(d), показали, что сродство можно оценить через разность полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала. Эти результаты важны для дальнейших междисциплинарных исследований, касающихся химической устойчивости и реакционной способности хлорсодержащих соединений в различных средах.

Возможность использования данной информации для более глубокого понимания механизмов деструкции подобных молекул, а также для разработки новых методов контроля за безопасностью и эффективностью химических соединений в различных отраслях, включая медицину и промышленность, открывает новые перспективы для дальнейших исследований.

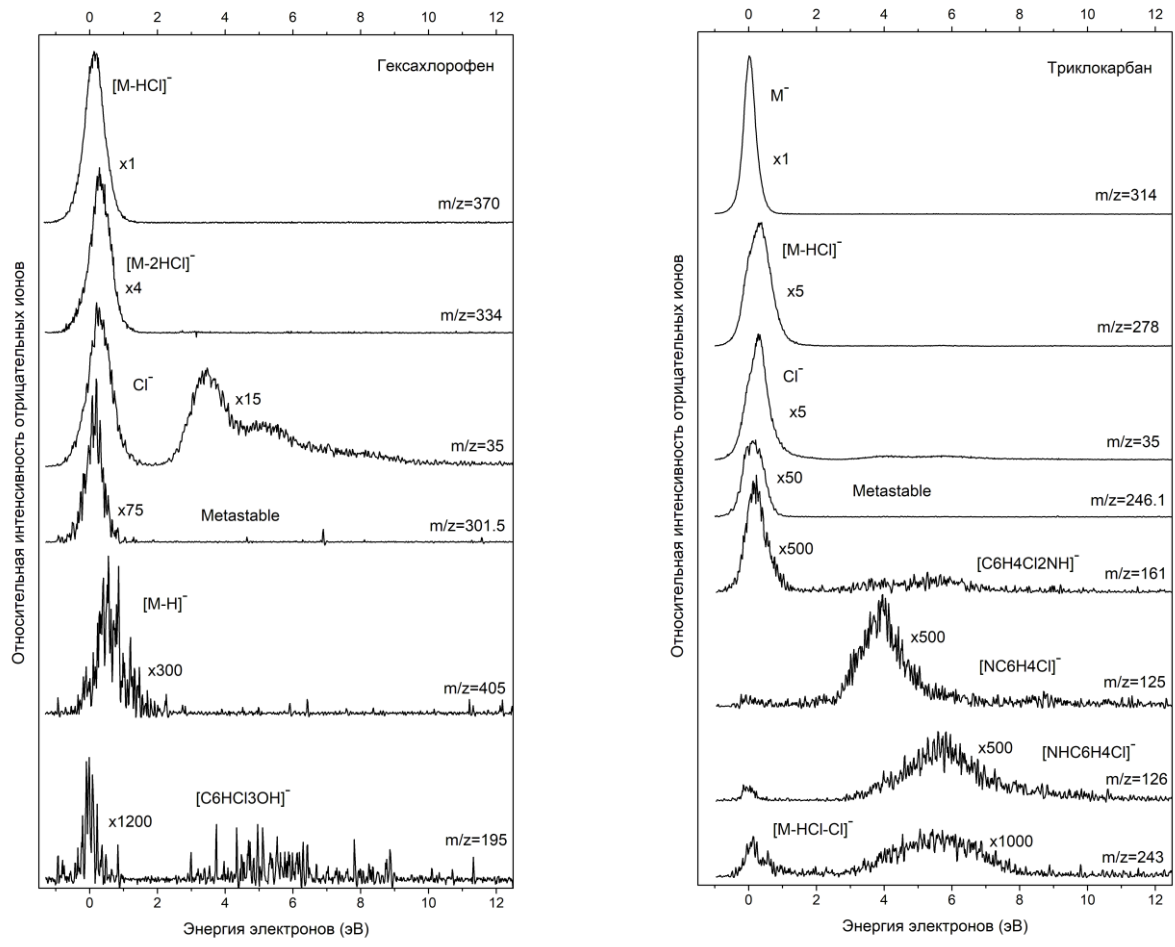


Рис. 2: Кривые эффективного выхода гексахлорофена и трихлокарбана

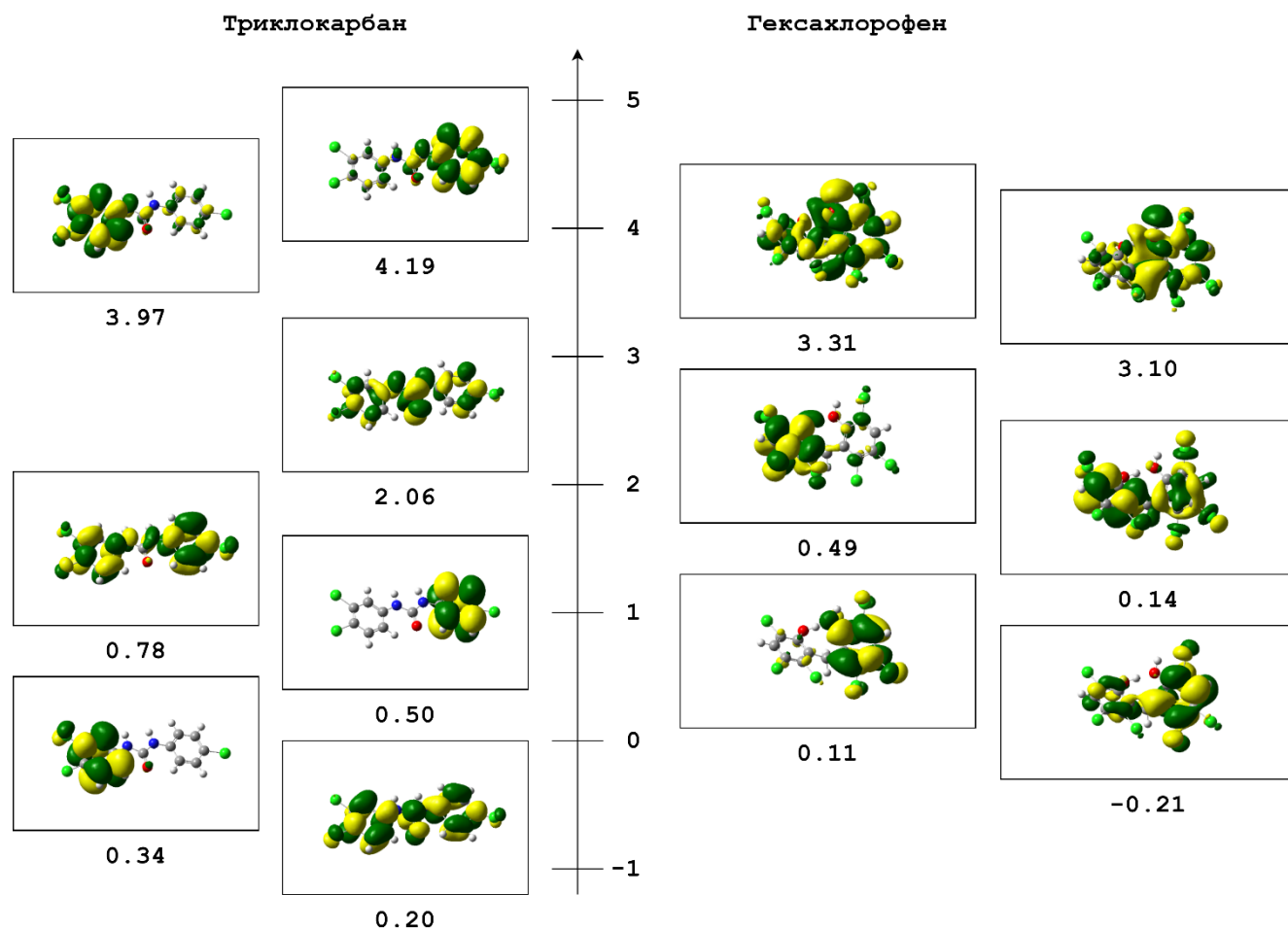


Рис. 3: Молекулярные орбитали гексахлорофена и трихлокарбана

### **Диссоциативные распады отрицательных ионов бромсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий**

В работе были исследованы диссоциативные распады отрицательных ионов бромсодержащих молекул методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов низких энергий (0–15 эВ). В частности, объектом исследования выступал 2,7-дибромтрифенилен — органическое соединение, которое представляет собой белый кристаллический порошок и относится к классу полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Данное соединение играет важную роль в органической химии, выступая в качестве исходного материала для синтеза различных соединений. Благодаря своей высокой термостабильности, 2,7-дибромтрифенилен находит применение в производстве материалов, работающих при высоких температурах, таких как полимеры,

адгезивы и эластомеры.

Молекула 2,7-дибромтрифенилена обладает специфическими электронными и структурными характеристиками, которые определяют ее реакционную способность и взаимодействие с внешними воздействиями, в том числе с электронами. Исследования в этой области позволяют лучше понять механизмы захвата электронов низких энергий, что особенно важно для прогнозирования поведения подобных молекул в различных химических и физико-химических процессах.

Экспериментальные измерения проводились при температуре ячейки столкновений, равной 140°C. Результаты измерений показали наличие нескольких каналов распада отрицательных молекулярных ионов с образованием стабильных фрагментов (Рис. 4). Проведенные квантово-химические расчёты, выполненные методами теории функционала плотности (DFT), позволили определить наиболее вероятные структуры ионов-осколков и соответствующих нейтральных фрагментов. Данные расчёты предоставляют детальную информацию о геометрии молекул.

Особое внимание было уделено теоретическим оценкам сродства молекулы 2,7-дибромтрифенилена к электрону. Для этого был использован метод CAM-B3LYP/6-311+G(d), который позволил рассчитать разность полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала.

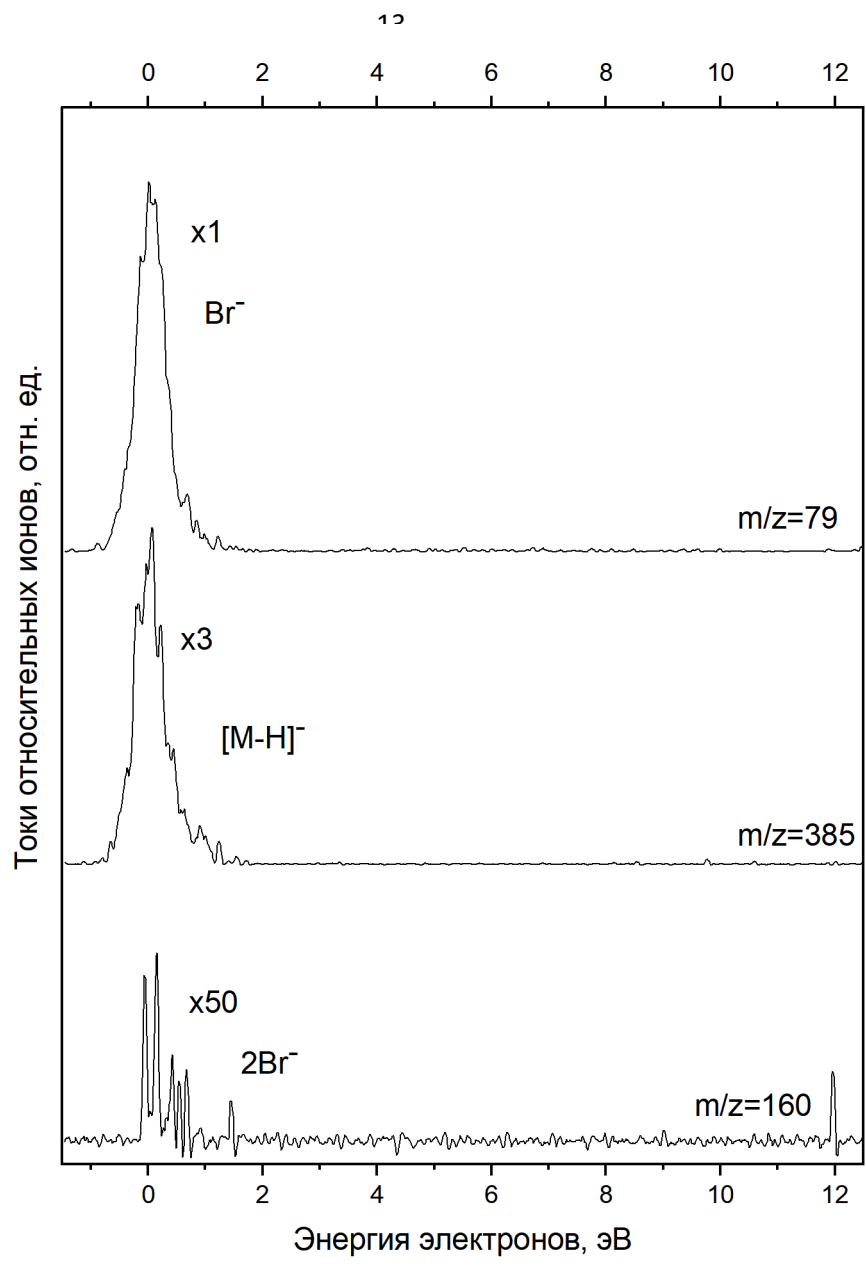


Рис. 2: Кривая эффективного выхода 2,7-дибромтрифенилена

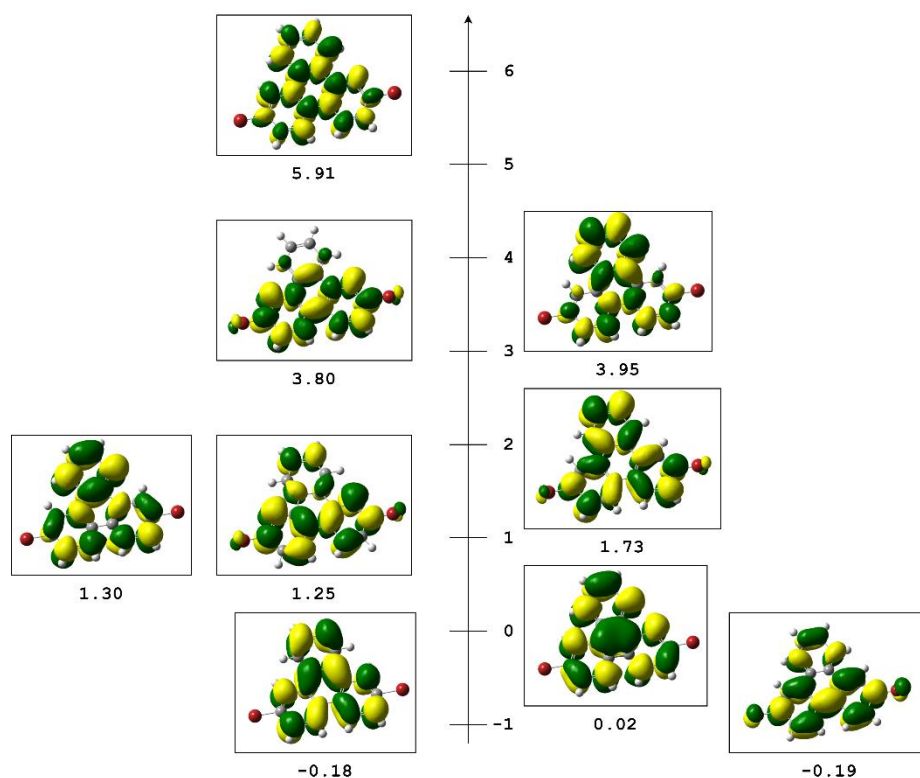


Рис. 5: Молекулярные орбитали 2,7-дибромтрифенилена

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) — это электрохимический метод анализа, при котором измеряют зависимость тока, протекающего через электрод, от приложенного к нему потенциала. Процесс заключается в том, что потенциал электрода изменяется линейно во времени в одном направлении (например, от начального значения до конечного), а затем разворачивается и возвращается к начальному значению, образуя так называемый "цикл". Ток, регистрируемый при этом, отражает электрохимические реакции, происходящие на поверхности электрода.

Основные этапы работы ЦВА включают:

1. **Линейное изменение потенциала:** Потенциал изменяется с постоянной скоростью (называемой скоростью развертки), обычно сначала в анодном

(повышение потенциала), затем <sup>15</sup> в катодном (снижение потенциала) направлении.

2. **Регистрация тока:** Ток, протекающий через электрохимическую ячейку, измеряется в зависимости от изменения потенциала. Этот ток может быть обусловлен окислительно-восстановительными реакциями.
3. **Получение вольтамперной кривой:** Результат измерений представляет собой график зависимости тока от потенциала — вольтамперная кривая, обычно имеющая вид петли, форма которой содержит информацию о кинетике, механизме и термодинамике электрохимических реакций.

Интерпретация данных ЦВА:

1. **Пики на вольтамперной кривой:** Появление пиков в кривой свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций. Амплитуда пиков может быть связана с количеством электроактивных веществ.
2. **Зависимость от скорости развертки:** При увеличении скорости развертки можно оценить кинетические параметры реакции (например, скорость электронного переноса) и выяснить, диффузионно ли ограничен процесс.
3. **Гистерезисные эффекты:** Форма цикла, особенно различия между токами в прямом и обратном направлениях развертки, может указывать на механизмы обратимых или необратимых процессов.

ЦВА широко используется для изучения характеристик различных электрохимических систем, таких как аккумуляторы, топливные элементы, коррозионные процессы, а также для исследования каталитических материалов и биосенсоров.

Измерения проводили в условиях инертной атмосферы в перчаточном боксе MBRAUN Labstar. Регистрацию кривых ЦВА регистрировали со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$  при помощи потенциостата Элинс Пи-50Про-3

(Electrochemical Instruments, Россия) при температуре окружающей среды 25–30 °C в самодельной односекционной ячейке с дисковым платиновым рабочим электродом (РЭ), платиновым спиральным противоэлектродом (ПЭ) и электродом сравнения Ag/AgNO<sub>3</sub> (Ag-проволока, погруженная в раствор 0.01 М AgNO<sub>3</sub> и 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле, отделённая от основного отсека мембраной Coralpor®; ЭС) в пропиленкарбонате с использованием 0.10 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в качестве фонового электролита. *Орто*-дихлорбензол (оДХБ) и пропиленкарбонат (99%, Sigma-Aldrich) очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении в присутствии CaH<sub>2</sub> с последующей пропусканием через колонку с SiO<sub>2</sub> и затем хранили в перчаточном боксе над молекулярными ситами (4 Å). *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (для электрохимического анализа, ≥99.0%, Fluka) хранили в перчаточном боксе и использовали в готовом виде. После эксперимента в ячейку добавляли ферроцен в качестве внутреннего стандарта. Потенциал редокс пары Fc<sup>+0</sup> в пропиленкарбонате составил –0.015 В относительно пары Ag/AgNO<sub>3</sub>.

Энергии электрохимических (ЭХ) НОМО и LUMO были рассчитаны с использованием следующих уравнений:  $E_{\text{НОМО}}^{\text{ЭХ}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)$  эВ и  $E_{\text{LUMO}}^{\text{ЭХ}} = -e(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.8)$  эВ, где  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  и  $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$  – потенциалы в точке отрыва от базовой линии катодного и анодного пиков, потенциал пары Fc<sup>+0</sup> относительно уровня вакуума взят равным –4.8 eV. Электрохимические ширины запрещенной зоны рассчитывали, как разницу между началом первых пиков окисления и восстановления.

Для некоторых полученных кривых ЦВА применяли деконволюцию. Деконволюция используется для отделения перекрывающихся пиков, которые могут возникать в результате сложных химических реакций или процессов. Это позволяет точнее интерпретировать данные и выделять сигналы отдельных компонентов.

Два вещества очень плохо растворялись в *Орто*-дихлорбензоле, даже с подогревом, поэтому результатов ЦВА для них нет.



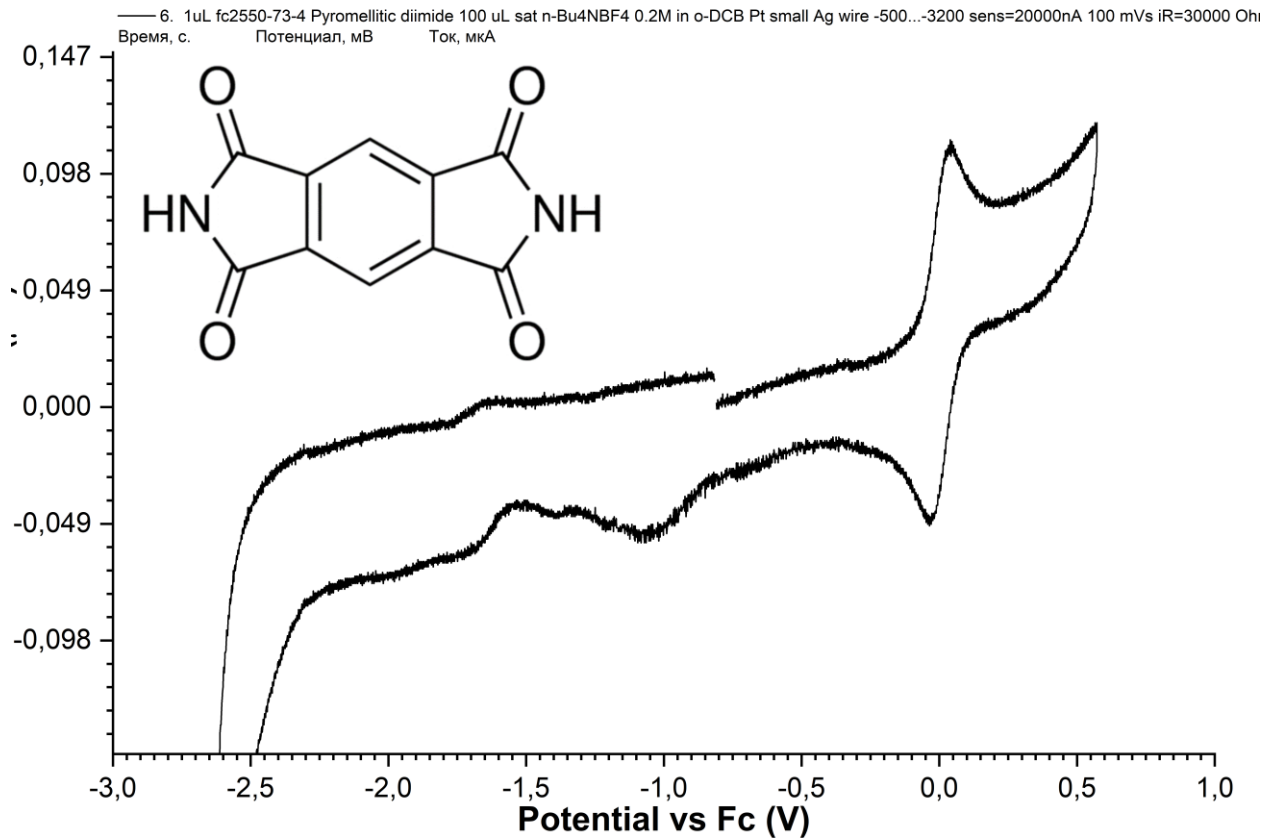


Рис 6. График ЦВА для Pyromellitic diimide

На рисунке изображен график ЦВА для Pyromellitic diimide, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $1 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-3400 \text{ мВ}$  до  $-100 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1500 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

ЦВА для данного вещества получилось с большими шумами, определить на графике onset проблематично.

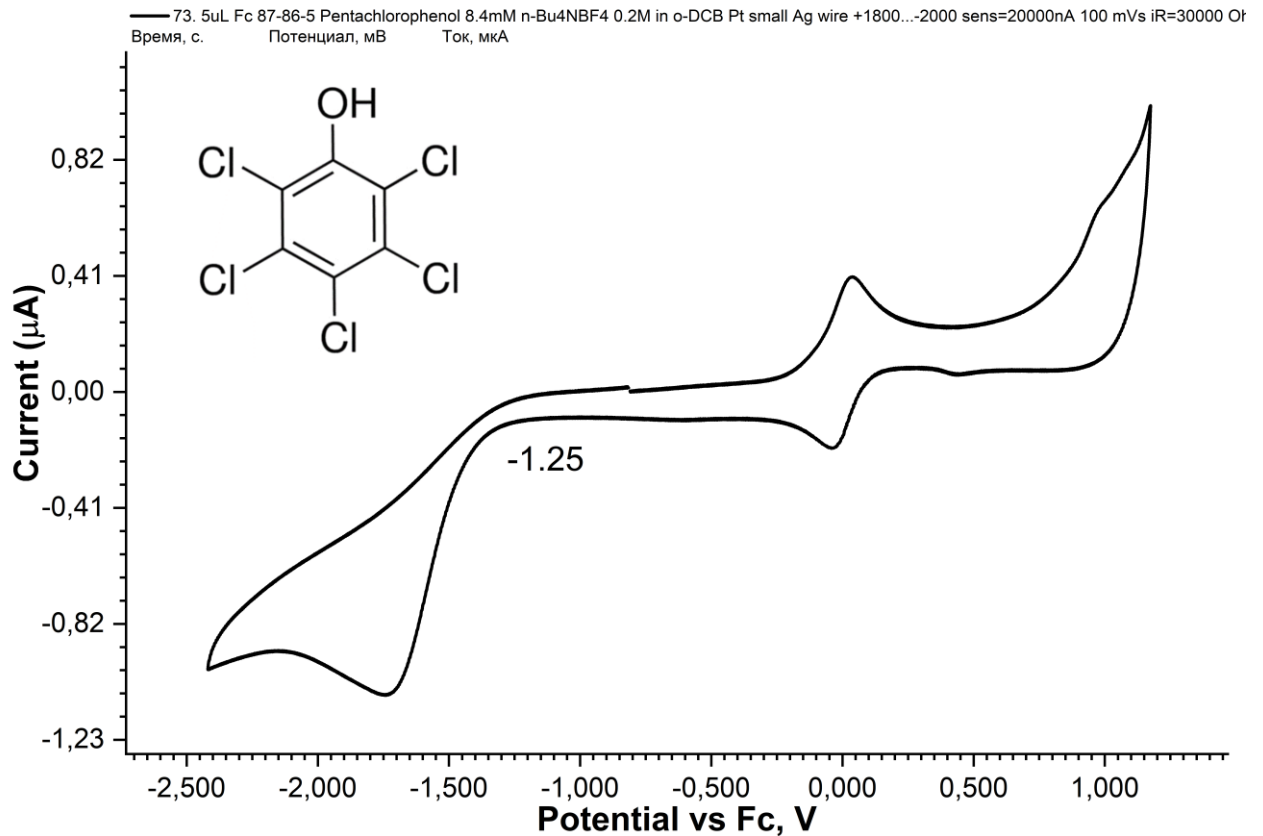


Рис 7. График ЦВА для Pentachlorophenol

На рисунке изображен график ЦВА для Pentachlorophenol, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $5 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-2400 \text{ мВ}$  до  $1000 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1000 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

$$E_{\text{LUMO}}^{\text{OX}} = 3.55 \text{ эВ}$$

$E_{\text{HOMO}}^{\text{OX}}$ , а также ширину запрещенной зоны на полученных данных не видно.

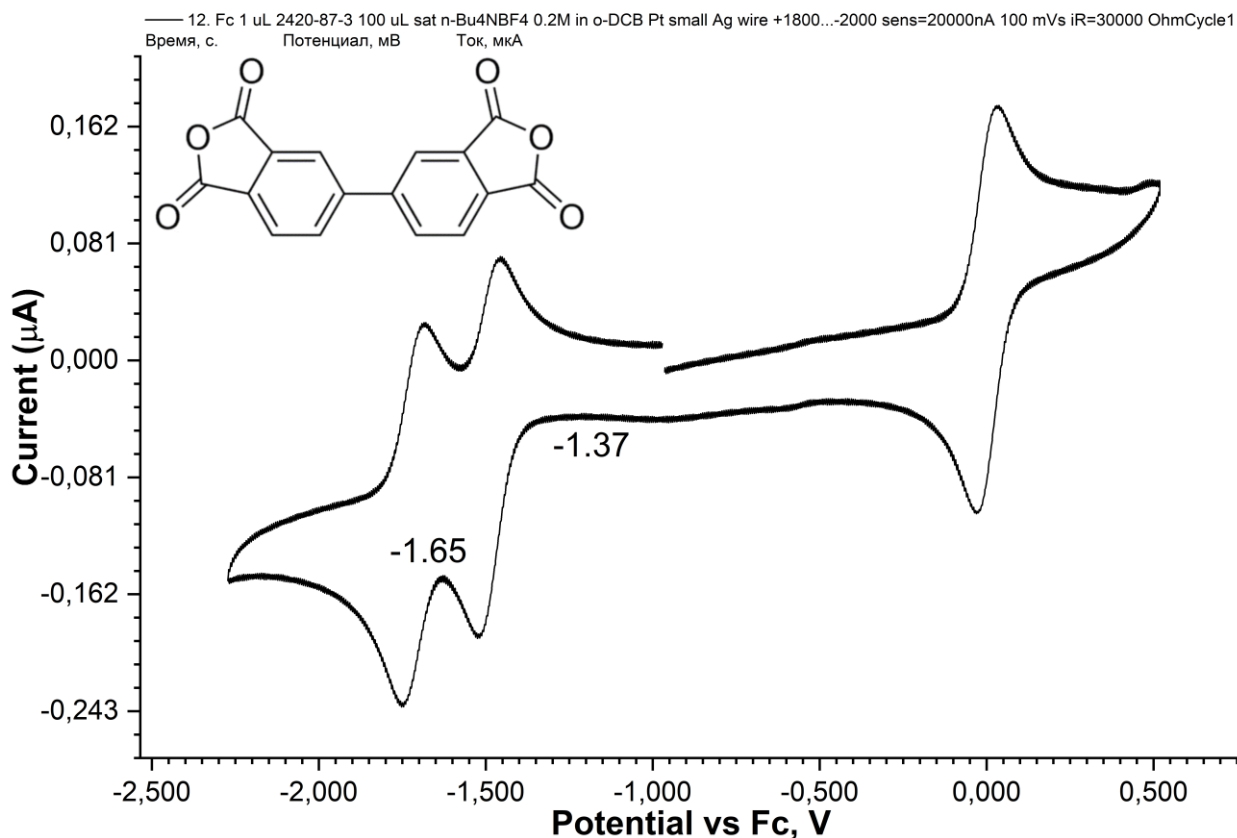


Рис 8. График ЦВА для 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride

На рисунке изображен график ЦВА для 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $1 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-2800 \text{ мВ}$  до  $0 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1500 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

На графике видно два пика окисления при  $-1.37 \text{ эВ}$  и при  $-1.65 \text{ эВ}$ , также виден процесс восстановления, но он отличается по току, что означает неполное восстановление. До зоны окисления справа добраться не удалось, поэтому невозможно судить о ширине запрещенной зоны.

$$E_{\text{LUMO}}^{\text{эВ}} = 3.43 \text{ эВ}$$

$E_{\text{HOMO}}^{\text{эВ}}$ , а также ширину запрещенной зоны на полученных данных не видно.

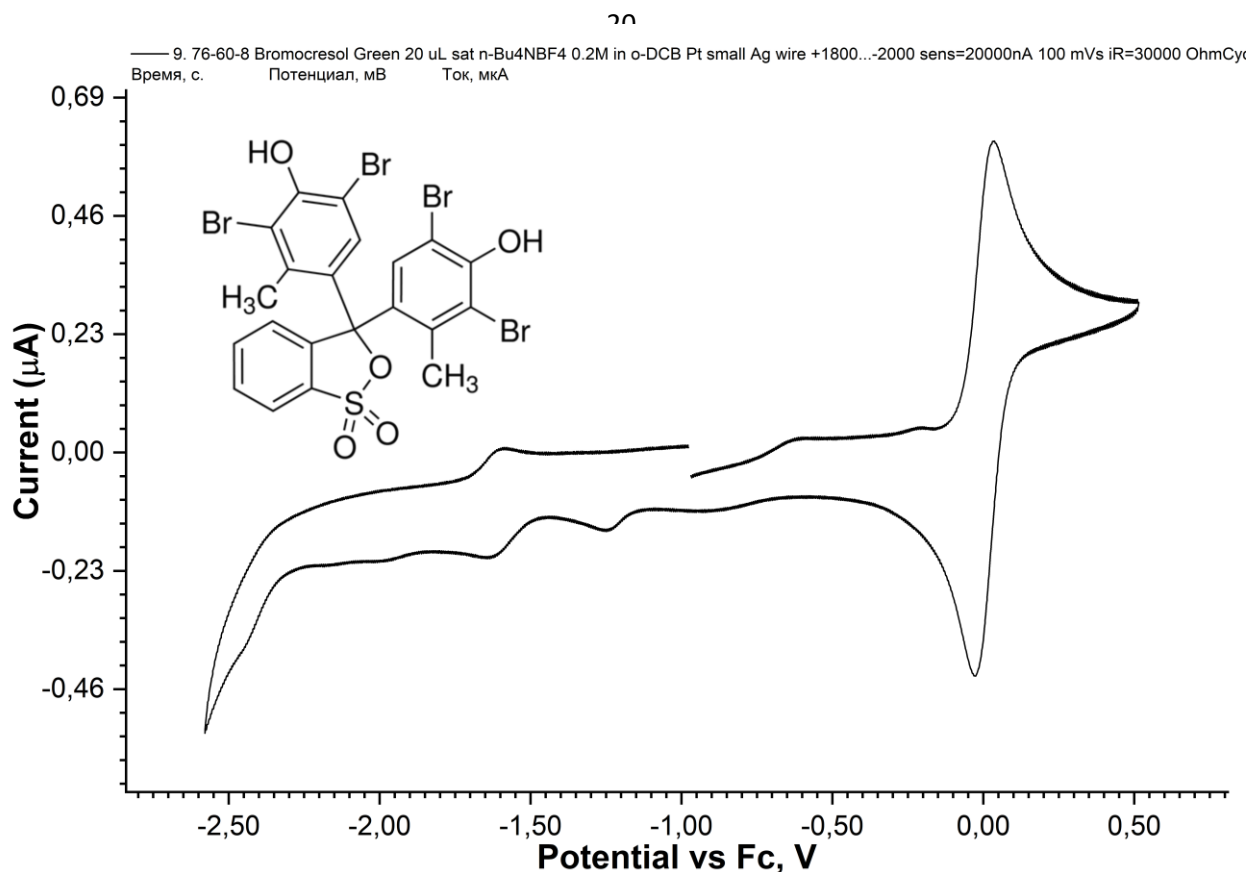


Рис 9. График ЦВА для Bromocresol green

На рисунке изображен график ЦВА для Bromocresol green, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $5 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-2600 \text{ мВ}$  до  $500 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1000 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

Данная молекула обладает большим количеством вариаций отрыва электронов при окислении, что видно на графике, но по нему трудно судить о каких-либо onset'ах. Также ЦВА данной молекулы сильно зависит от растворителя, но провести опыт получилось только на одном из них. Циклов не наблюдается.

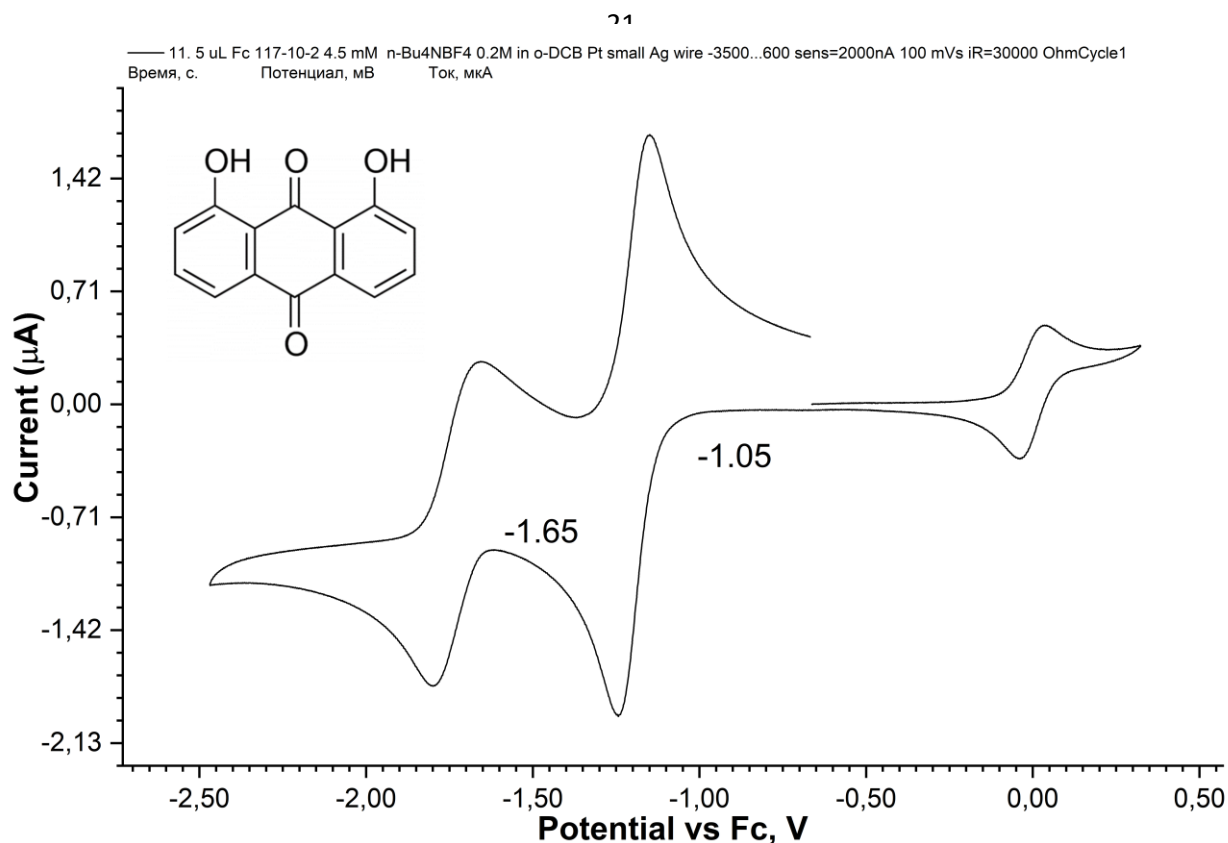


Рис 10. График ЦВА для 1,8-Dihydroxyanthraquinone

На рисунке изображен график ЦВА для 1,8-Dihydroxyanthraquinone, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $5 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-3000 \text{ мВ}$  до  $-200 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1200 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

На графике явно видны два пика в зоне окисления и восстановления. Первый пик находится в точке  $-1.05 \text{ эВ}$ , второй соответственно при потенциале  $-1.65 \text{ эВ}$ . Процесс восстановления отличается более низкими токами чем окисление, что свидетельствует о неполной цикличности процесса.

$$E_{\text{LUMO}}^{\text{эX}} = 3.75 \text{ эВ}$$

$E_{\text{HOMO}}^{\text{эX}}$ , а также ширину запрещенной зоны на полученных данных не видно.

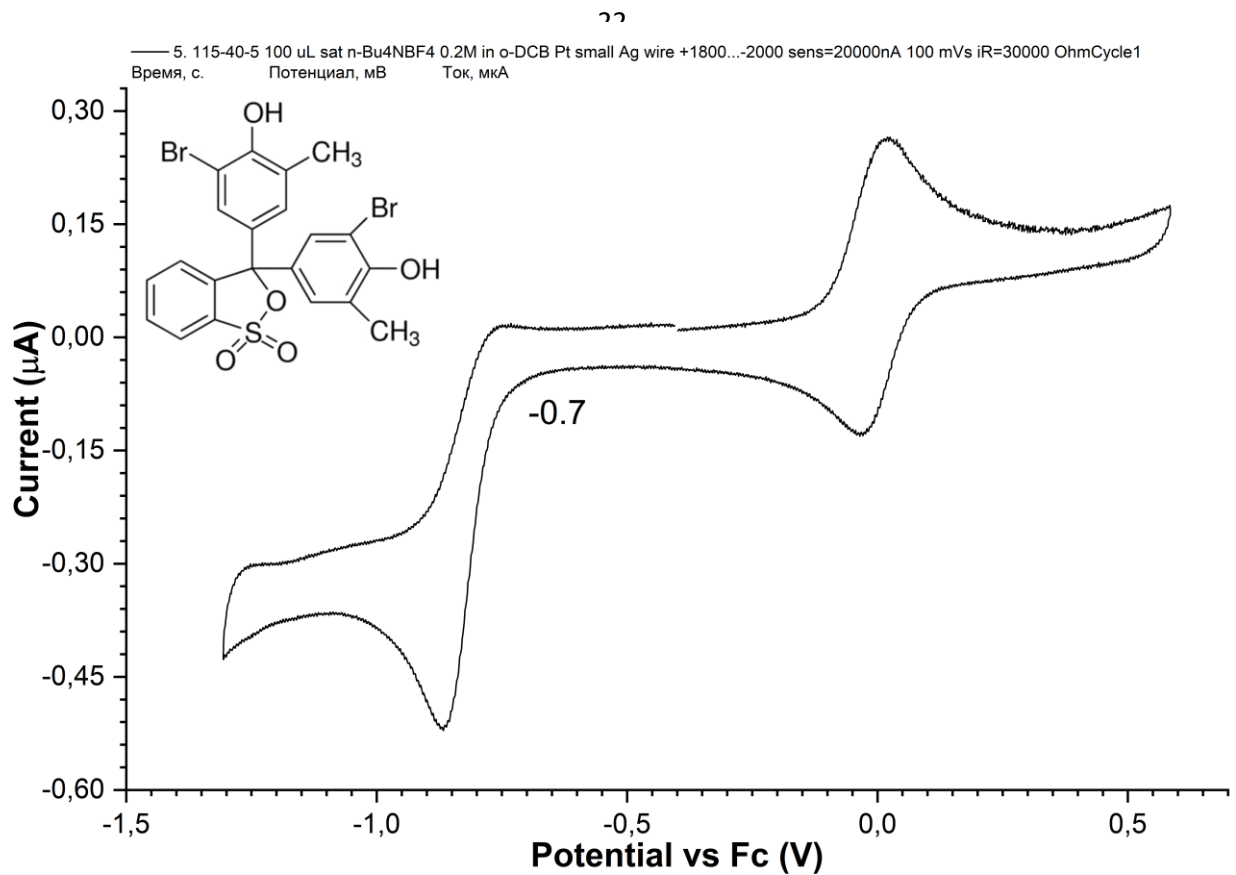


Рис 11. График ЦВА для Бромокрезол Пурпл

На рисунке изображен график ЦВА для Бромокрезол Пурпл, регистрация проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом  $5 \text{ uL}$ . Окно потенциала находилось в границах от  $-1900 \text{ мВ}$  до  $0 \text{ мВ}$ , за ноль был принят Fc. Старт происходил с потенциала равного  $-1000 \text{ мВ}$ , движение в положительную сторону.

На графике веден только один пик в процессе окисления, потенциал равен  $-0.7 \text{ эВ}$ . Восстановления почти не происходит.

$$E_{\text{LUMO}}^{\text{эВ}} = 4.1 \text{ эВ}$$

После проведения исследований первого набора веществ и анализа их свойств, на следующем этапе работы было принято решение продолжить исследование с акцентом на изучение других соединений. Был исследован следующий набор веществ:

Pyrene

1,3,6,8-Tetrabromopyrene

2,7-Dibromopyrene

Fluorescamine

Alizarin

Строение соединений представлено на Рис 12.

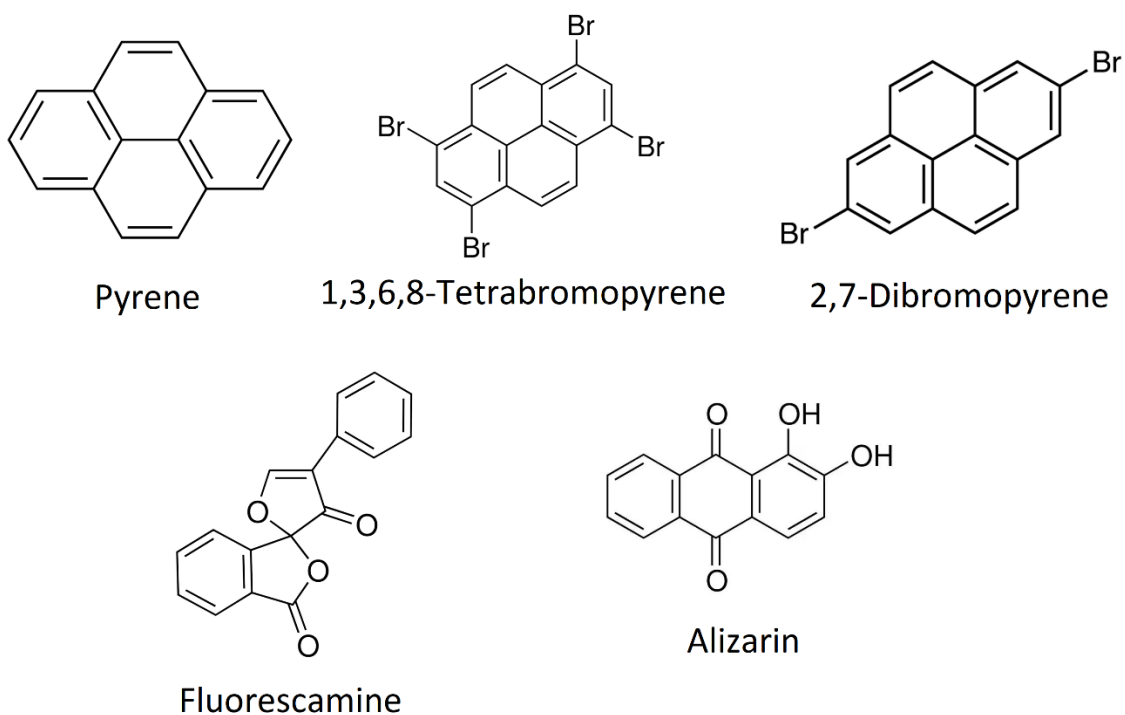


Рис 12. Структурные формулы

Первые вещества, которые мы постарались снять методом ЦВА были Pyrene и 1,3,6,8-Tetrabromopyrene. Для хорошей кривой ЦВА пирена не хватило

24  
доступной ширины растворителя. У Tetrabromopyrene интерпретировать кривую ЦВА сложно, т.к. в веществе видимо много примесей и из-за этого большое количество пиков. Деконволюция также не очень помогла улучшить результат. Кривые приведены ниже.

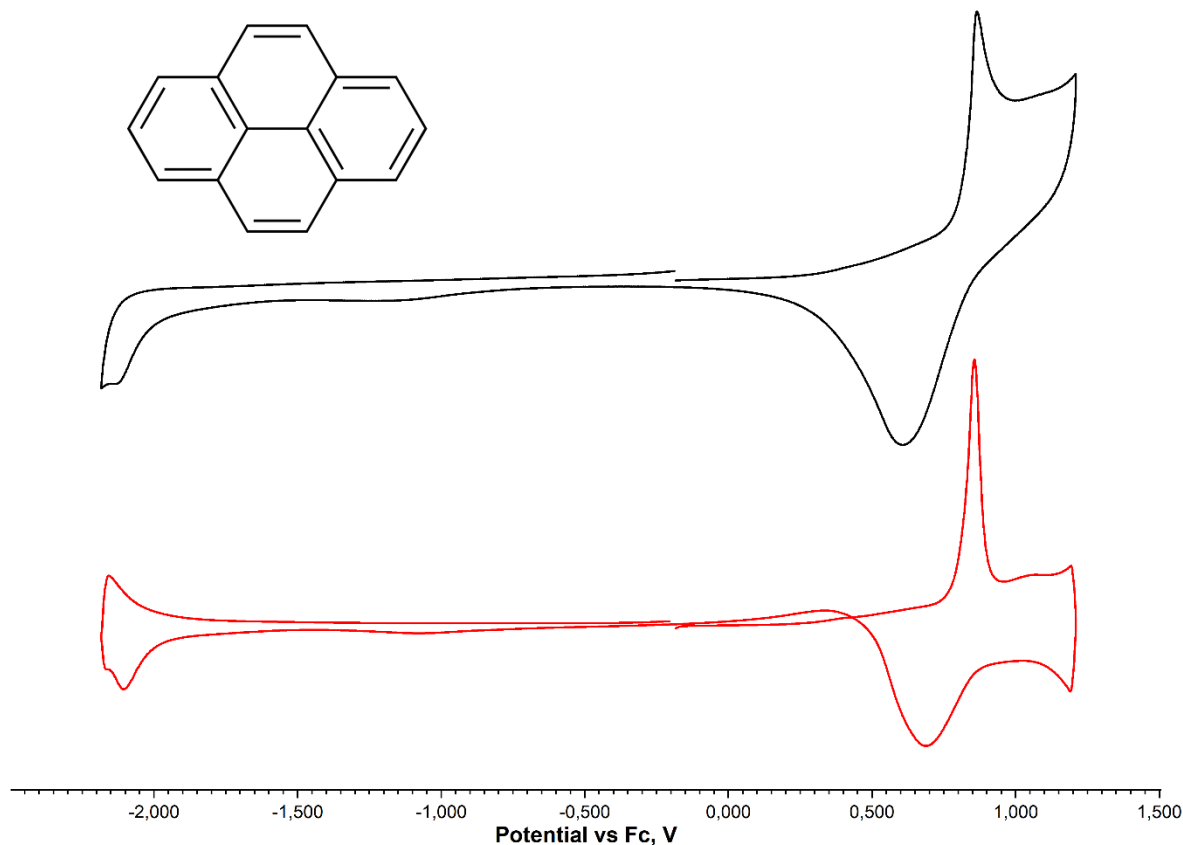


Рис 13. График ЦВА и его деконволюция для Pyrene.

Черным кривая ЦВА, красным деконволюция кривой ЦВА.

Регистрация кривой ЦВА для раствора пирена проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом 6 мкл. Окно электрохимически доступных потенциалов лежит в границах от -2,4 В до +1,8 В относительно потенциала  $\text{Fc}^{+/0}$  пары. Старт происходил с потенциала равного +0,6 В, движение в область отрицательных потенциалов (Рис. 13).



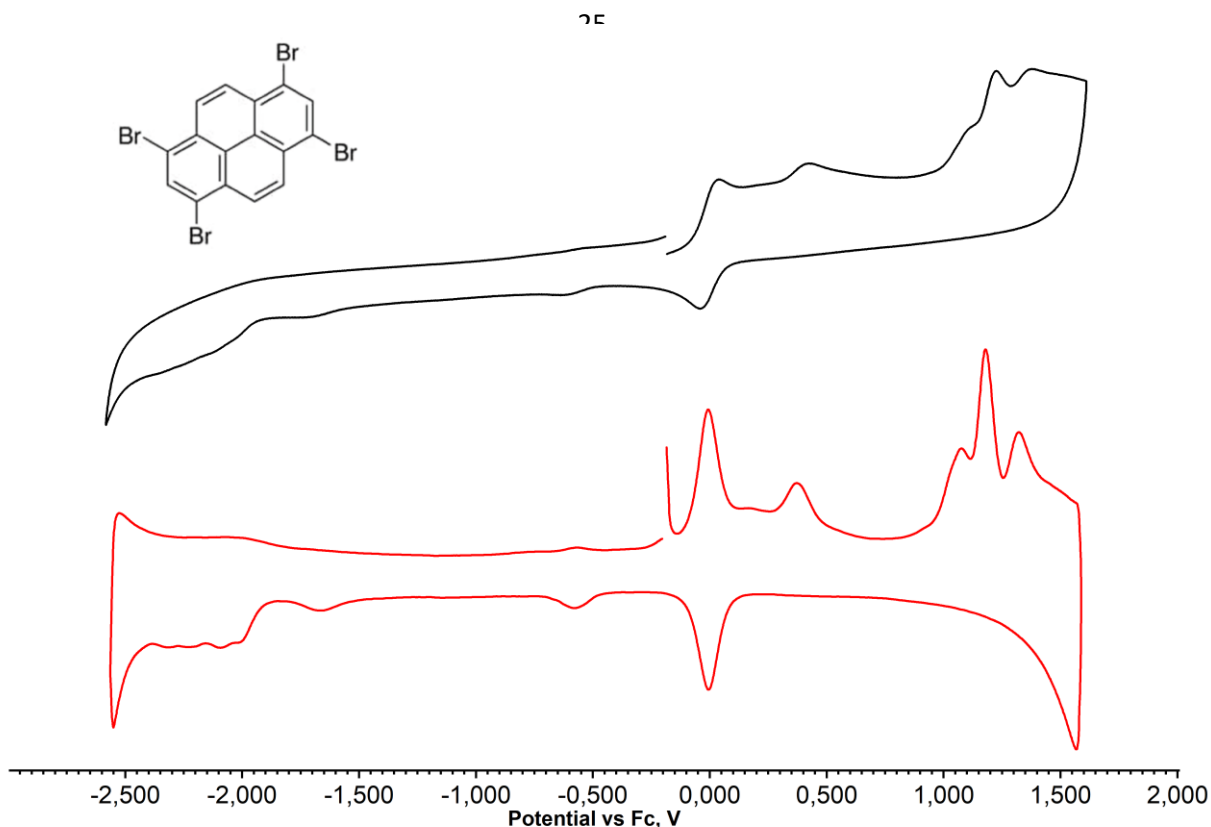


Рис 14. График ЦВА и его деконволюция для 1,3,6,8-Tetrabromопырене.

Черным кривая ЦВА, красным деконволюция кривой ЦВА.

Регистрация кривой ЦВА для раствора 1,3,6,8-Tetrabromопырене проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом 4 мкл. Окно электрохимически доступных потенциалов лежит в границах от  $-2,4 \text{ В}$  до  $+1,8 \text{ В}$  относительно потенциала  $\text{Fc}^{+/0}$  пары. Старт происходил с потенциала равного  $+0,6 \text{ В}$ , движение в область отрицательных потенциалов (Рис. 14).

Далее были получены более хорошие результаты, как при снятии кривой ЦВА, так и при исследовании веществ методом оптической спектрометрии.

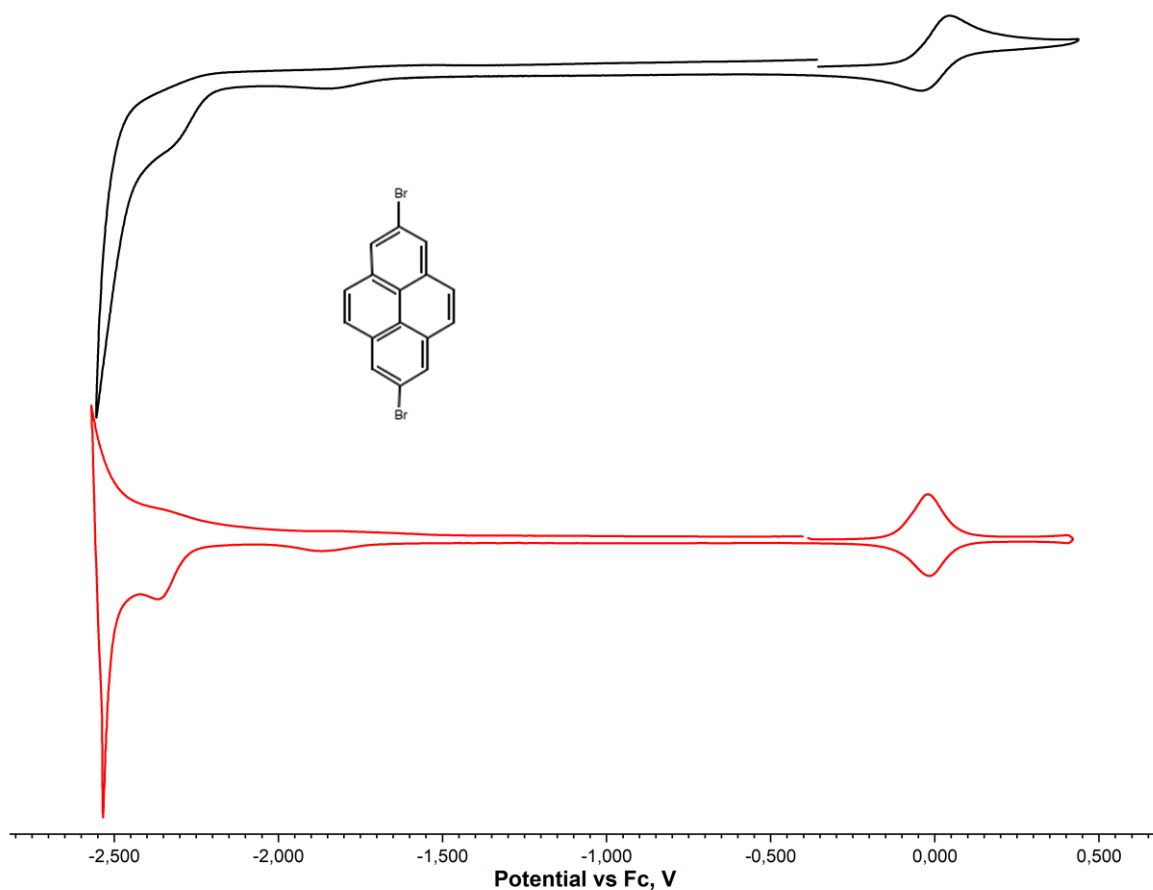


Рис 15. График ЦВА и его деконволюция для 2,7-Dibromopyrene.

Черным кривая ЦВА, красным деконволюция кривой ЦВА.

Регистрация кривой ЦВА для раствора 2,7-Dibromopyrene проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом 4 мкл. Окно электрохимически доступных потенциалов лежит в границах от -2,4 В до +1,8 В относительно потенциала  $\text{Fc}^{+/0}$  пары. Старт происходил с потенциала равного +0,6 В, движение в область отрицательных потенциалов (Рис. 15).

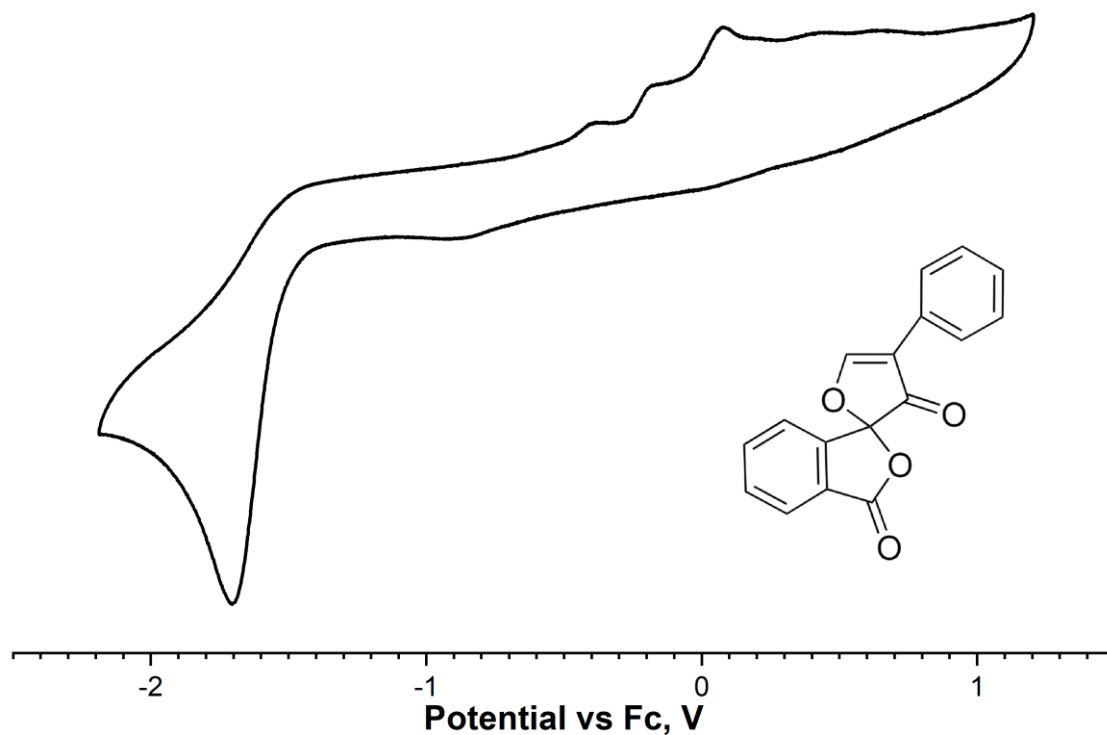


Рис 16. График ЦВА для Fluorescamine.

Регистрация кривой ЦВА для раствора Fluorescamine проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом 4 мкл. Окно электрохимически доступных потенциалов лежит в границах от -2,4 В до +1,8 В относительно потенциала  $\text{Fc}^{+/0}$  пары. Старт происходил с потенциала равного +0,6 В, движение в область отрицательных потенциалов (Рис. 16).

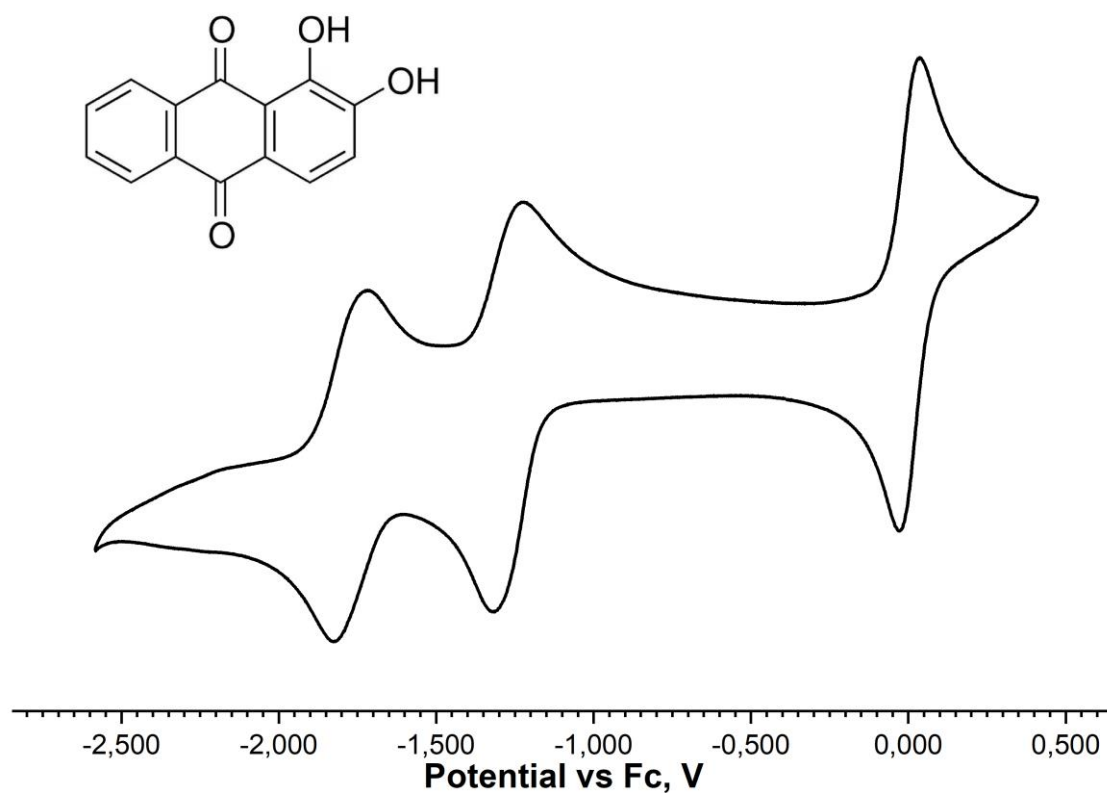


Рис 17. График ЦВА для Alizarin.

Регистрация кривой ЦВА для раствора Alizarin проводилась со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ , в раствор добавлен Fc объемом 4 мкл. Окно электрохимически доступных потенциалов лежит в границах от  $-2,4 \text{ В}$  до  $+0,6 \text{ В}$  относительно потенциала  $\text{Fc}^{+/0}$  пары. Старт происходил с потенциала равного  $+0,6 \text{ В}$ , движение в область отрицательных потенциалов (Рис. 17).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ<sup>29</sup> МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом, с помощью которого проводилось изучение ширины запрещенной зоны в данных органических соединениях, является метод оптической спектроскопии.

Оптическая спектроскопия — спектроскопия в оптическом (видимом) диапазоне длин волн с примыкающими к нему ультрафиолетовым и инфракрасным диапазонами (от нескольких сотен нанометров до единиц микрон). Этим методом получено подавляющее большинство информации о том, как устроено вещество на атомном и молекулярном уровне, как атомы и молекулы ведут себя при объединении в конденсированные вещества.

Ширина запрещённой зоны — разность энергий электронов между дном (состоянием с минимальной возможной энергией) зоны проводимости и потолком (состоянием с максимальной возможной энергией) валентной зоны.

Экспериментальные образцы подготавливались путем растворения исследуемых веществ при комнатной температуре ( $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ ) в толуоле очищенном на Na, в концентрации около 30 моль/л. Из толуола предварительно убиралась молекулы  $\text{O}_2$  методом нагрева-охлаждения при высоком вакууме.

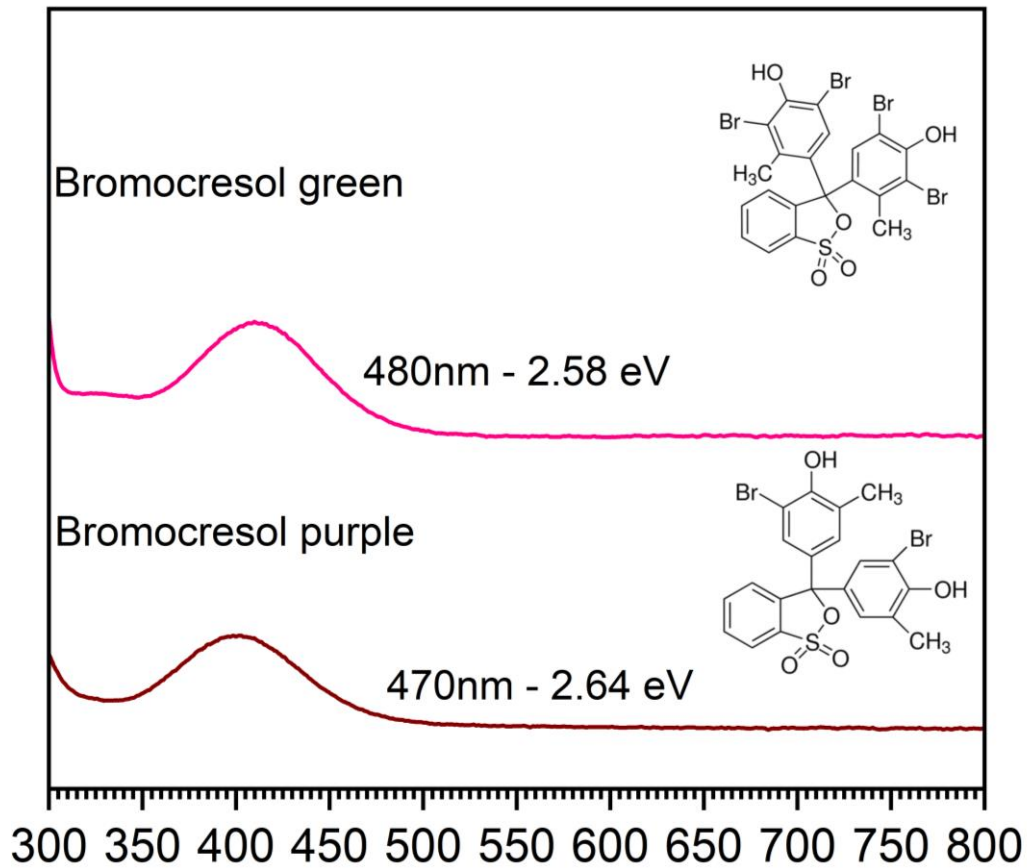


Рис 18. График спектров поглощения

На графике видно, что оба вещества имеют пики приблизительно в равных областях. Но следует учитывать, что измерение проводилось в растворе толуола. В нем цвет раствора и название красителя не совпадали. При повышении щелочности раствора, красители резко меняли свой цвет. Данные свойства хорошо описаны в литературе.

У обоих веществ в растворе толуола ширина запрещенной зоны почти одинакова и равна  $\sim 2.6$  эВ.

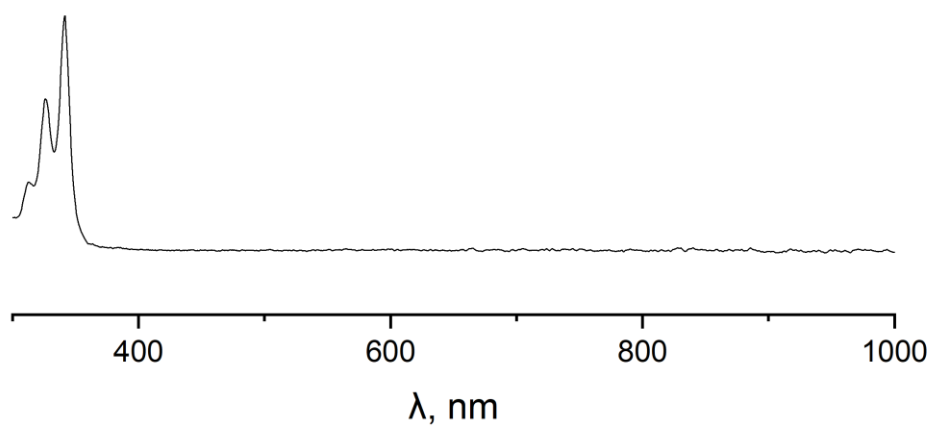


Рис. 19: Спектр поглощения 2,7-Dиброморугене

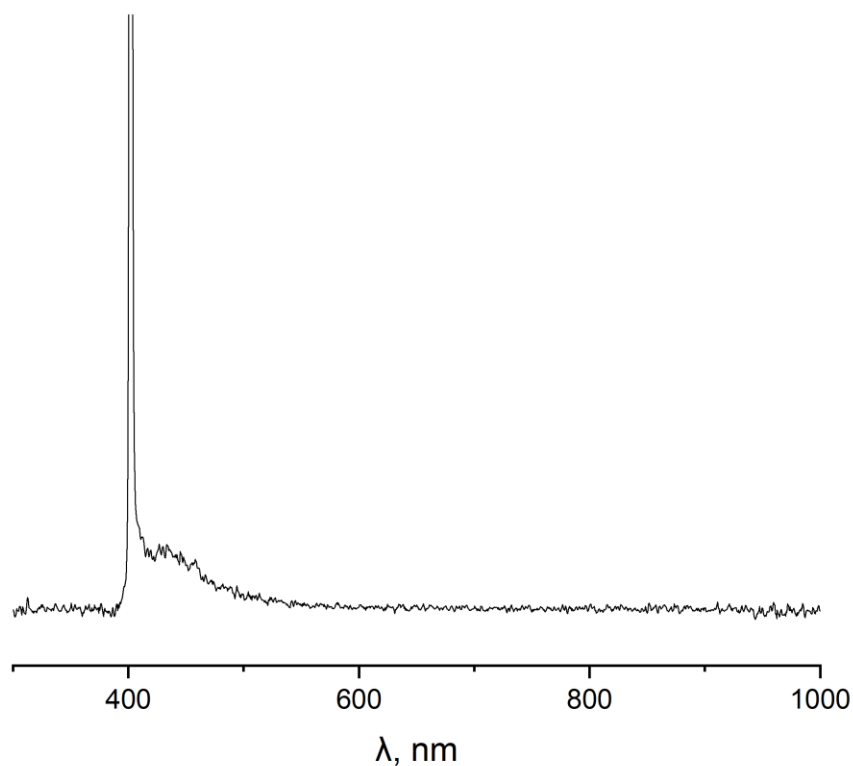


Рис. 20: Спектр флюоресценции 2,7-Dиброморугене

На спектре поглощения (Рис. 19) максимум достигается при 340 нм, а на спектре флюоресценции (Рис. 20) можно отметить только пик близкий к 400 нм, это длина волны лазера.

Для данного соединения  $\lambda_0 = 360$  нм,  $\Delta E_g^{32} = 3.44$  эВ.

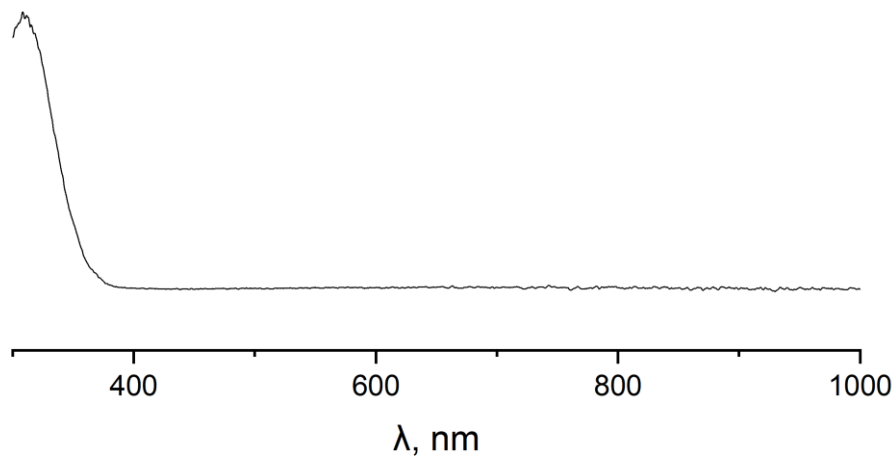


Рис. 21: Спектр поглощения Fluorescamine

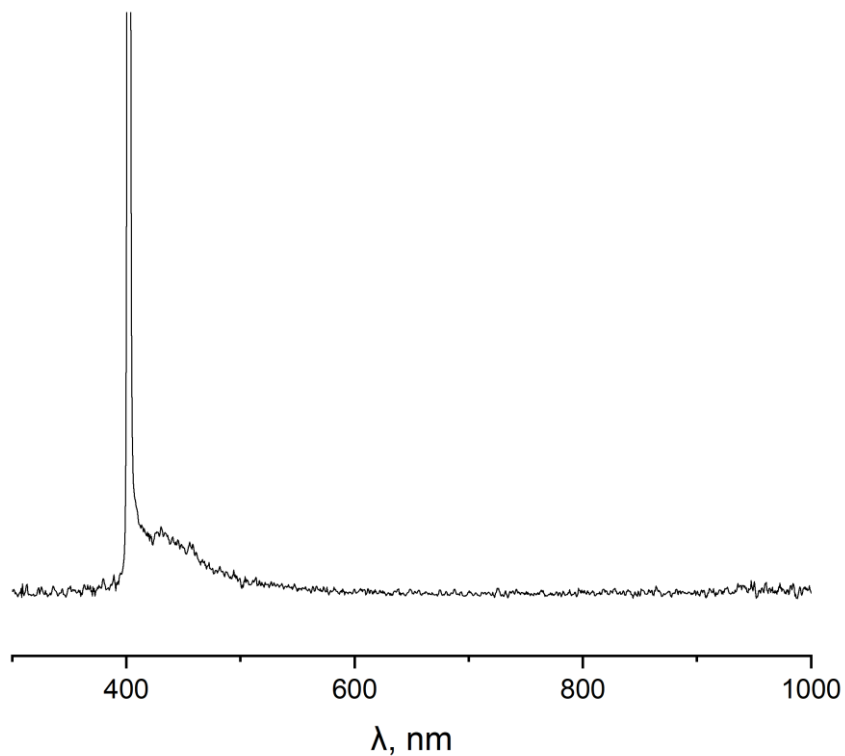


Рис. 22: Спектр флюоресценции Fluorescamine

На спектре поглощения (Рис. 21) максимум достигается при 310 нм, а на спектре флюоресценции (Рис. 22) можно отметить только пик близкий к 400 нм, это длина волны лазера, также наблюдается растянутый шлейф в районе 450 нм.



Для данного соединения  $\lambda_0 = 370$  нм,  $\Delta E_g = 3.35$  эВ.

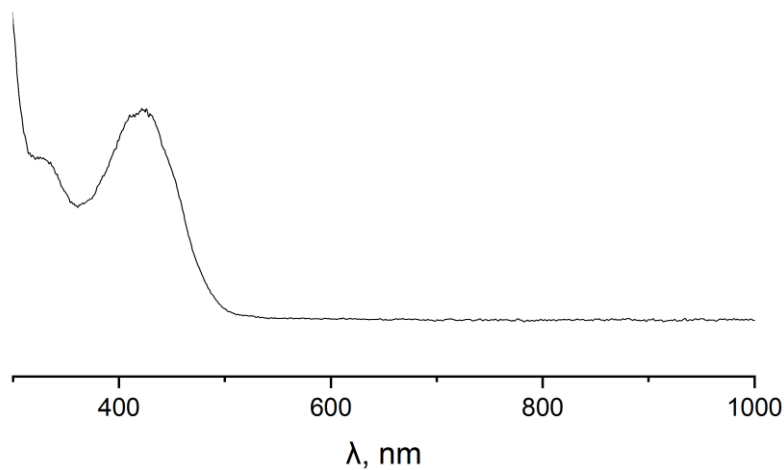


Рис. 23: Спектр поглощения Alizarin

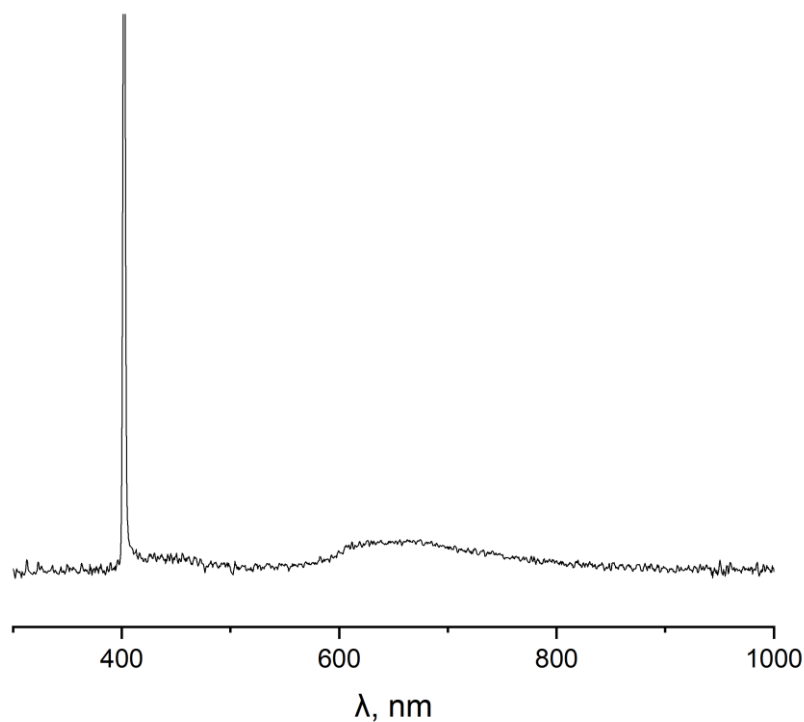


Рис. 24: Спектр флюоресценции Alizarin

На спектре поглощения (Рис. 23) максимум достигается при 420 нм, а на спектре флюоресценции (Рис. 24) можно отметить пик близкий к 400 нм, а также в районе 650нм.

Для данного соединения  $\lambda_0 = 500$  нм,  $\Delta E_g = 2.48$  эВ.

## КОРРЕЛЯЦИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ РАСЧЕТНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАНЫМИ

	nm	UV gap	DFT Scaled gap	DFT gap	TD DFT gap
Pyromellitic diimide	340	3,65	3,56	4,42	4,32
Pentachlorophenol	330	3,76	4,33	5,37	5,94
Bromocresol green	480	2,58	4,00	4,96	4,51
Bromocresol purple	470	2,64	4,03	4,99	4,57
Biphenyltetracarboxylic dianhydride	350	3,54	3,64	4,52	4,11
1,8-Dihydroxyanthraquinone	490	2,53	2,78	3,45	2,98
2,7-Dibromopyrene	360	3,44	3,11	3,85	3,70
Fluorescamine	370	3,35	3,46	4,29	3,87
Alizarin	500	2,48	2,64	3,27	2,86

Рис. 25: Сводная таблица результатов

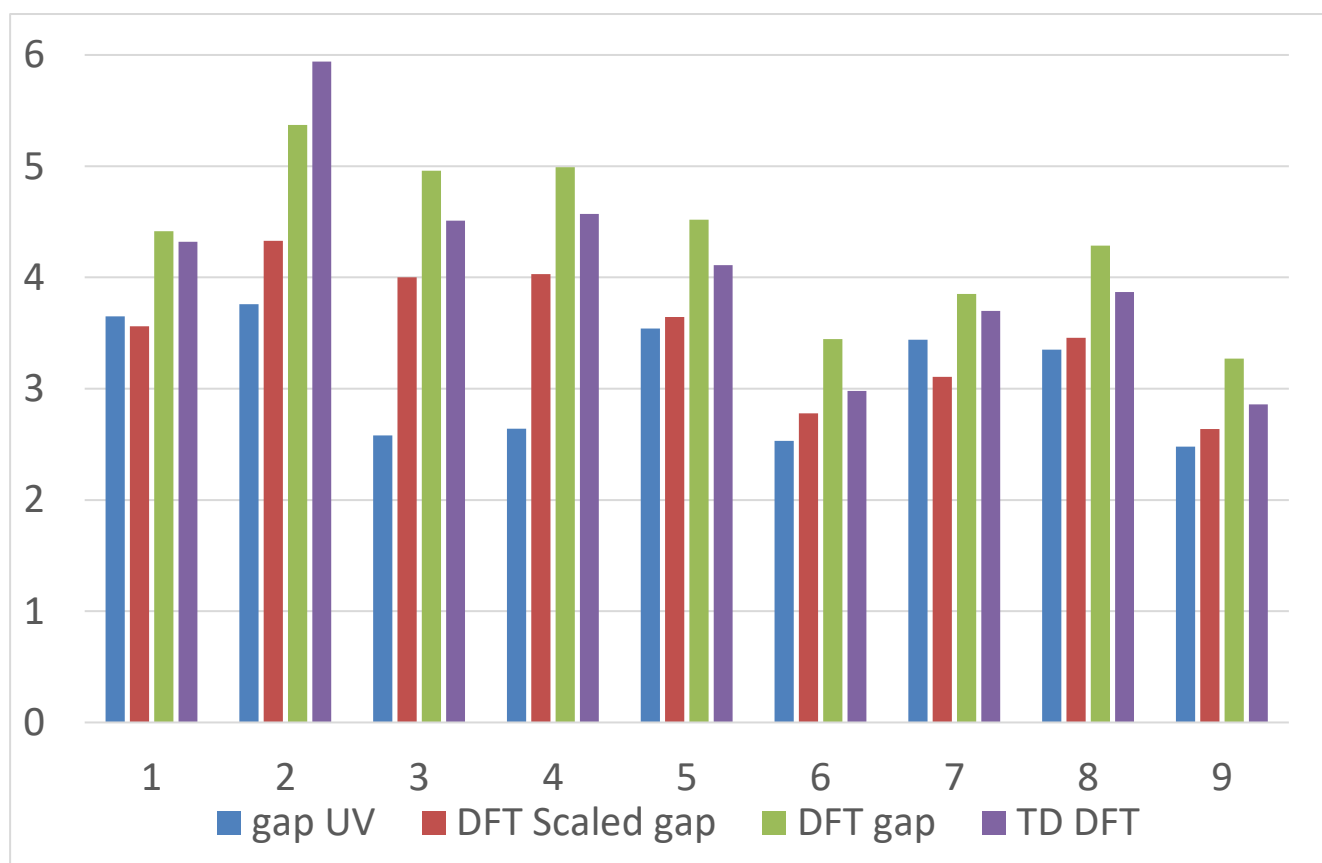


Рис. 26: Результаты в виде диаграммы

где 1 - Pyromellitic diimide, 2 - Pentachlorophenol, 3 - Bromocresol green, 4 - Bromocresol purple, 5 - Biphenyltetracarboxylic dianhydride, 6 - 1,8-Dihydroxyanthraquinone, 7 - 2,7-Dibromopyrene, 8 – Fluorescamine, 9 - Alizarin

Как видно из графиков выше, ближе всего к экспериментальному значению находится посчитанное с помощью DFT с использованием масштабирующего коэффициента. TD DFT находится немного ближе к экспериментальному, чем обычное DFT без масштабирования.

Стоит отметить необычное расхождение результатов для Bromocresol green и Bromocresol purple. Возможно влияние оказывает другой растворитель, в котором находилось это вещество, либо сложность и масса молекулы.

В целом, наблюдается корреляция между экспериментом и рассчитанными значениями.

## ВЫВОДЫ

- Исследование резонансного захвата электронов для перспективных органических соединений позволяет глубже понять их физические и химические свойства, что может способствовать разработке более эффективных материалов для органической электроники.
- Проведение анализа энергетических характеристик вакантных молекулярных орбиталей (МО) и процессов диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) дает возможность выявить молекулярные свойства соединений, что имеет критическое значение для оптимизации их применения в электронике.
- Получение спектров методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) для соединений с выраженными акцепторными свойствами позволяет лучше понять процессы, происходящие при захвате электронов.
- Регистрация спектров для акцепторных веществ методом оптической спектроскопии предоставляет дополнительные экспериментальные данные, которые могут быть сопоставлены с теоретическими расчетами, улучшая понимание процессов поглощения и передачи энергии.
- Анализ корреляции ширины запрещенной зоны между расчетными значениями и экспериментальными данными, полученными методом оптической спектроскопии, позволяет проверить точность теоретических моделей и их применимость к реальным условиям.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L., Rakhmeyev R.G., **Safronov A.M.**, Tayupov M.M. and Komolov A.S, Microsecond dynamics of molecular negative ions formed by low-energy electron attachment to fluorinated tetracyanoquinodimethane, *The Journal of chemical physics* ,155, 184301 (2021)
2. Asfandiarov N. L., Muftakhov M. V., Pshenichnyuk S. A., Rakhmееv R. G., **Safronov A. M.**, Markova A. V., Vorob'ev A. S., Luxford T. F. M., Kočišek J., Fedor J., Non-Covalent Anion Structures in Dissociative Electron Attachment to Some Brominated Biphenyls." *The Journal of Chemical Physics* (2021) 155, 184301 (2021)
3. Asfandiarov, N. L., Muftakhov, M. V., Rakhmееv, R. G., **Safronov, A. M.**, Markova, A. V., & Pshenichnyuk, S. A. (2022). Non covalent bonds in some bromo-substituted aromatic anions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 256, 147178.
4. Asfandiarov, N. L., Muftakhov, M. V., **Safronov, A. M.**, Galeev, R. V., & Pshenichnyuk, S. A. (2022). Non-Covalent Structures of Negative Ions Formed upon Dissociative Electron Attachment to Molecules. *Technical Physics*, 67(7), 563-569.
5. Pshenichnyuk, S. A., Asfandiarov, N. L., Rakhmeyev, R. G., **Safronov, A. M.**, & Komolov, A. S. (2023). On delicate balance between formation and decay of tetracyanoethylene molecular anion triggered by resonance electron attachment. *The Journal of Chemical Physics*, 158(16).
6. **Сафронов А.М.**, Таюпов М.М., Маркова А.В, Рахмеев Р.Г., Исследование вакантных электронных состояний активаторов хемилюминесценции на примере молекул 2-кумаранона, *Математическая физика и компьютерное моделирование*, Том 24, № 4, 2021, с. 67-78
7. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Маркова А.В., **Сафронов А.М.**, Методы спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала плотности для моделирования биологической активности производных хиноксалина, *Математическая физика и компьютерное моделирование*, Том 24, № 2, 2021, с. 54-67

8. Поглазов К.Ю., **Сафронов** <sup>38</sup> **А.М.**, Теоретическая оценка энергии сродства к электрону методами теории функционала плотности для молекул кумарина и производных хиноксалина // Вестник БГПУ им. М. Акмуллы, № 1(62), Специальный выпуск Том 1, 2022, С.153-157.
9. М.М. Таюпов, А.В. Маркова, **А.М. Сафронов**, Р.Г. Рахмеев ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ДИГИДРОКУМАРИНА И 5, 6-МЕТИЛЕНДИОКСИ-1-ИНДАНОНА //ИЗВЕСТИЯ. – 2022. – №. 4. – С. 12-17.
10. Таюпов, М. М., Маркова, А. В., **Сафронов, А. М.**, & Галеев, Р. В. (2022). Определение примесных мод в спектрах диссоциативного захвата электронов молекулами бензофуран-3 (2Н)-она и бензофуран-2 (3Н)-она. Математическая физика и компьютерное моделирование, 25(2), 49-59.
11. **Сафронов А.М.**, Рахмеев Р.Г., Анализ спектров диссоциативного захвата электронов молекулами бензофуран-3(2Н)-она //Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2021»: тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Уфа, 6 – 9 октября 2021 г., -Уфа-2021- С.129-130
12. **Сафронов А.М.**, Рахмеев Р.Г., Механизм образования отрицательного молекулярного иона 4,7-дигидроксикумарина //Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2021»: тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Уфа, 6 – 9 октября 2021 г., - Уфа-2021- С.140-141.
13. **Сафронов А.М.**, Пшеничнюк С.А., Резонансный захват электронов молекулами кумарин-3-карбоновой кислоты //Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2021»: тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых, г. Уфа, 6 – 9 октября 2021 г., -Уфа-2021- С.144-145.

14. Таюпов М. М., Маркова А. В., **Сафронов А. М.**, Оценка величины сродства к электрону по данным о временах жизни молекулярных отрицательных ионов кумарина //Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения: Сборник тезисов Международной научной конференции, оз. Банное, 15–19 марта 2021 года. – Уфа, 2021. – С. 68

15. Таюпов М.М., **Сафронов А.М.**, Маркова А.В., Рахмеев Р.Г., Резонансный захват электронов молекулами бензофурана и его структурными аналогами //Современная химическая физика XXXIII Симпозиум: Сборник тезисов, г. Туапсе, 24 сентября- 4 октября 2021 г.- Москва, 2021.- С. 154.

16. Маркова А.В., Рахмеев Р.Г., **Сафронов А.М.**, Таюпов М.М., Резонансный захват электронов структурными аналогами хиноксалина //Сборник тезисов Всероссийского симпозиума с международным участием "Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии", посвящённого 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова. 26-28 апреля 2021 года. – СПб., 2021. –С. 144-145.

17. Маркова А.В., Асфандиаров Н.Л., **Сафронов А.М.** Оценка времен автоотщепления электрона от молекулярных отрицательных ионов кумарина// Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика. — Москва : МФТИ, 2021.

18. М.М. Таюпов, А.В. Маркова, **А.М. Сафронов**, К.Ю. Поглазов, Метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов, как инструмент для исследования электроактивных органических молекул// VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Басова Николая Геннадиевича: Сборник научных трудов, Москва, 2022 г., стр. 273.

19. Таюпов М.М., Маркова А.В., **Сафронов А.М.**, Образование потенциально опасных для жизнедеятельности пчел фрагментов при диссоциативном захвате электронов пестицидами //Комплексный анализ,

математическая физика и нелинейные уравнения: Сборник тезисов Международной научной конференции, оз. Банное, 14–18 марта 2022 года. – Уфа, 2022. – С. 65-66

20. **А.М. Сафронов**, М.М. Таюпов, А.В.Кухто, Резонансный захват электронов молекулами 2-хлор-9,10-бис(фенилэтинил)антрацена //Комплексный анализ, математическая физика и нелинейные уравнения: Сборник тезисов Международной научной конференции, оз. Банное, 14–18 марта 2022 года. – Уфа, 2022. – С. 61-62

21. Таюпов М.М., Маркова А.В., **Сафронов А.М.**, Процесс диссоциации при взаимодействии с низкоэнергетическими электронами в приложении к механизмам токсичности в живых клетках, Сборник тезисов I Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании», посвященной 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова, 2022 г., г. Уфа, с.82-83

22. Поглазов К.Ю., **Сафронов А.М.**, Таюпов М.М, Электронная структура вакантных молекулярных орбиталей ванилина и изованилина, Сборник тезисов I Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании», посвященной 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова, 2022 г., г. Уфа, с.67-68.

23. Таюпов, М. М., **Сафронов А. М.**, Маркова, А. В., & Поглазов, К. Ю. ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ КАК ИНСТРУМЕНТ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ТОКСИЧНОСТИ ПЕНТАХЛОРОФЕНОЛА. ФИЗИКА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: Материалы XV Международной Школы молодых ученых «Физика окружающей среды» им. АГ Колесника, 5–9 июля 2022 г., г. Томск, 52.