

А.М. ЗАВІЛОПУЛО, О.Б. ШПЕНИК

Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: gzavil@gmail.com)

**МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛИ РТСДА
ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

УДК 539.186.2

Методом спектроскопії електронного удару в діапазоні енергії бомбардуючих електронів 5–90 еВ досліджено повну та дисоціативну іонізацію молекули 3,4,9,10-діангідриду тетракарбоксільної кислоти перилена $C_{24}H_{18}O_6$ (РТСДА) у газовій фазі. Встановлено, що під дією електронів молекула розпадається на такі фрагментарні іони: периленове ядро $C_{20}H_{14}^+$, його половина $C_{10}H_7^+$, а також іони CO^+ , CO_2^+ та O^+ . Досліджено функції повної (інтегральної) іонізації молекули РТСДА та деяких фрагментарних іонів, а методом найменших квадратів за пороговою ділянкою кривих відносного перерізу іонізації визначені енергії іонізації молекули РТСДА та енергії появи іонів фрагментів. Вивчені температурні залежності формування найбільш інтенсивних іонів фрагментів в інтервалі температур 320–500 К при енергії електронів 80 еВ.

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

1. Вступ

У сучасних наукоємних технологіях широко застосовуються органічні речовини (електроактивні молекули), в тому числі в приладах з використанням молекулярної електроніки [1]. Робота молекулярних електронних пристроїв базується на перенесенні електронів через молекули, при цьому відбуваються елементарні процеси взаємодії молекул з електронами різної енергії [2]. Особливості взаємодії визначаються як величиною енергії електронів, так і структурою самої молекули. Незважаючи на широке застосування органічних молекул у молекулярній електроніці, в радіаційній хімії, біології та медицині, не існує достатньої інформації, яка стосується їх взаємодії з електронами. Це стимулює експериментальне та теоретичне дослідження процесів пружної і непружної взаємодії електронів із складними молекулами, зокрема утворення позитивних і від'ємних іонів та фрагментації молекул під дією електронів. При фрагментації молекул внаслідок взаємодії з електронами утворюю-

ться радикал-іони. Останні можуть призводити до гасіння процесу люмінесценції, що викликає деградацію пристроїв молекулярної електроніки. Синтез нових сполук, в основі яких використовують електроактивні органічні молекули, дозволяє створювати люмінесцентні кристали [3]. Ще однією цікавою галуззю використання цих молекул є синтез олеонуклеїтидів, які ефективно випромінюють в області довжин хвиль 401 та 485 нм. Це дає можливість створювати новітні методи діагностики захворювань на клітинному рівні, шляхом підключення їх до спіралі ДНК [4, 5]. Крім того, завдяки своїм унікальним властивостям електроактивні органічні молекули використовують у штучному фотосинтезі шляхом утворення молекулярних конструкцій, які повторюють ключові функції природних фотосинтезуючих мембран. Іншими словами, вони відіграють роль «антени», забезпечуючи поглинання квантів світла в блакитно-зеленій області спектра [6, 7]. У зв'язку з вище сказаним можна заключити, що вивчення як мас-спектрів електроактивних органічних молекул при різних енергіях іонізуючих електронів, так і визначення ефе-

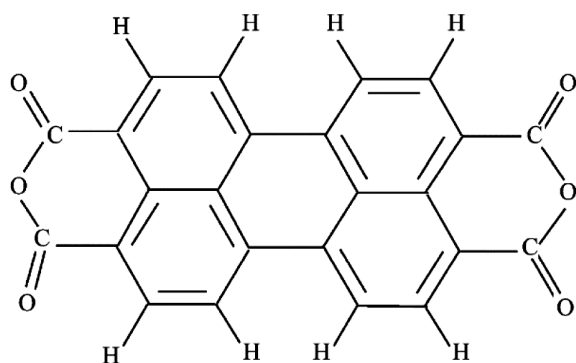


Рис. 1. Структура молекули PTCDA

ктивних перерізів прямої та дисоціативної іонізації є актуальним. Відомості про процеси фрагментації, енергії іонізації та про термодинамічні характеристики для більшості електроактивних молекул відсутні або обмежені. Наприклад, у відомій базі даних NIST [8] приведено спектр молекули PTCDA у діапазоні масових чисел 26–400 Da. Зазначене пов'язано з певними експериментальними труднощами при дослідженні іонізації електроактивних молекул, що підтверджується обмеженим числом публікацій, незважаючи на значний інтерес до них з боку розробників приладів молекулярної електроніки.

У нашій лабораторії раніше були проведені дослідження процесів іонізації, в т. ч. однократної і дисоціативної, молекули 1,4-бі (2,5-фенілоксазол) бензолу (POPOP) та молекули 9,10-бі (фенілетинил) антрацену (ВРЕА) електронним ударом у газовій фазі [9, 10]. У даній роботі вперше представлені мас-спектрометричні дослідження молекули 3,4,9,10-діангідриду перилена-тетракарбонової кислоти $C_{24}H_8O_6$ в інтервалі мас 0–400 Da та виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу однократної іонізації у широкому інтервалі енергій бомбардуючих електронів та температур випаровування молекул. Досліджувався стандартний зразок фірми Sigma-Aldrich (продукт № 77350).

2. Експеримент

Як вже наголошено вище, дослідження складних органічних молекул є дуже цікавими, актуальними і перспективними об'єктами для органічної електроніки, оскільки вони мають унікальні багатообіцяючі оптичні та електронні властивості. Завдяки здатності цих молекул формувати тонкі

шари кристалічної структури на різних поверхнях їх найчастіше використовують в ролі органічних плівок у фотогальванічних перетворювачах енергії та світловипромінювальних пристроях. Слід зауважити, що експерименти в більшості опублікованих робіт, присвячених молекулі PTCDA, виконані методами фотоелектронної, електронної [11–13] і рентгенівської спектроскопії [14]. Були також проведені ретельні дослідження електронних станів від'ємних іонів, які утворюються при взаємодії електронів з молекулами PTCDA [15]. Дослідження іонізації електронами з виходом позитивних іонів значно розширює наші знання про електронну структуру молекули PTCDA, про закономірності і особливості взаємодії електронів малих енергій з цією молекулою. Структура молекули PTCDA, яка дуже складна, показана на рис. 1. Вона складається з перелінового ядра (п'ять бензольних кілець), до якого з кожної сторони прикріплені дві ангідридні групи, що містять по три атома кисню. Молекули PTCDA мають помірну хімічну реактивність і утворюють на самих різних підкладках добре впорядковані плівки, що мають вигляд “цегляної кладки” [12].

Експерименти виконувалися на установці з монополюсним мас-спектрометром MX 7304A [10, 16] з розділенням по масі $\Delta M = 1$ Da. Молекулярний пучок PTCDA, який надходив в іонізаційну камеру мас-спектрометра формувався за допомогою джерела ефузійного типу, концентрація молекул в області взаємодії з електронами була близько 10^{10} – 10^{11} cm^{-3} . Молекули іонізувалися електронами, емітованими вольфрамовим катодом у режимі стабілізації струму в межах 0,05–0,5 mA і енергією від 5 до 90 eV. При цьому розкид електронів по енергії становив не гірше $\Delta E = 250$ meV. Калібрування шкали мас проводилось по ізотопах атомів Ag, Kr і Xe, а шкали енергій електронів – по початковій ділянці функції іонізації молекули N_2 . Експеримент проводився у два етапи: на першому вимірювався мас-спектр у діапазоні мас 0–400 Da, на другому – енергетичні залежності перерізів дисоціативної іонізації фрагментарних іонів. Особлива увага при цьому приділялась вивченню порогових залежностей іонізації. Мас-спектри молекули PTCDA вимірювалися при таких фіксованих енергіях іонізуючих електронів: $E_i = 10, 20, 30, 40, 50, 70, 80, 90$ eV.

3. Результати та їх обговорення

У більшості робіт експериментальні і теоретичні дослідження молекули РТСДА проведено з плівками цієї молекули, адсорбованих на різних поверхнях. Зауважимо, що в мас-спектрах, одержаних під дією фотонів [11], основний пік з $m/z = 392$, що відповідає повній масі молекули РТСДА, не знайдено, що свідчить про переважну роль нетермічного механізму фотофрагментації. При електронній іонізації молекули РТСДА [13] в мас-спектрі, крім основного піка $m/z = 392$, знайдені інтенсивні піки, які відповідають молекулярним катіонам з масами $m/z = 248, 276, 320, 348$, що утворюються внаслідок фрагментації молекули РТСДА і інтенсивність іона досліджуваної молекули є максимальною. У мас-спектрі від'ємних іонів [15] також спостерігався молекулярний іон $[\text{РТСДА}]^-$ ($m/z = 392$) та фрагментарні аніони з масовими числами $m/z = 348, 336$ і 320 . Виникнення цих іонів є наслідком відриву від молекулярного катіона карбонільних груп та діоксиду вуглецю, що призводить до виникнення фрагментів: $[\text{РТСДА}-\text{CO}_2]^-$, $[\text{РТСДА}-2(\text{CO})]^-$ і $[\text{РТСДА}-\text{CO}-\text{CO}_2]^-$ відповідно. Тобто, молекула РТСДА ефективно приєднує до себе повільний електрон ($0-10$ eV), утворюючи від'ємний іон. Відрив електрона від вихідної молекули і перетворення в позитивний іон відбувається при більших енергіях електронів ($E > 10$ eV). При зіткненні електронів з молекулами РТСДА можливі кілька альтернативних шляхів процесу виникнення позитивно заряджених іонів. На рис. 2 наведена ймовірна схема фрагментації молекули РТСДА при взаємодії з електронами. Як бачимо, найбільш імовірно, що фрагментація відбувається шляхом відриву побічних молекул CO , CO_2 , атома кисню і бензольного кільця. Подібна картина спостерігається також у випадку фотоіонізації молекули РТСДА [11].

3.1. Мас-спектри

На рис. 3 показано один із одержаних нами мас-спектрів молекули РТСДА в діапазоні мас $0-400$ Da, при температурі джерела молекул 490 K і енергії іонізуючих електронів $E = 80$ eV. Як бачимо, в області $m/z = 1-20$ Da спостерігаються мас-піки, що відповідають позитивним іонам водню, кисню і води. Виникнення молекул води можна пояснити тим фактом, що ці молекули знахо-

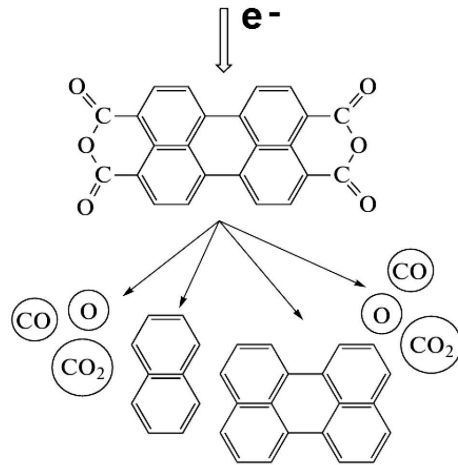


Рис. 2. Схема фрагментації молекули РТСДА при взаємодії з електронами

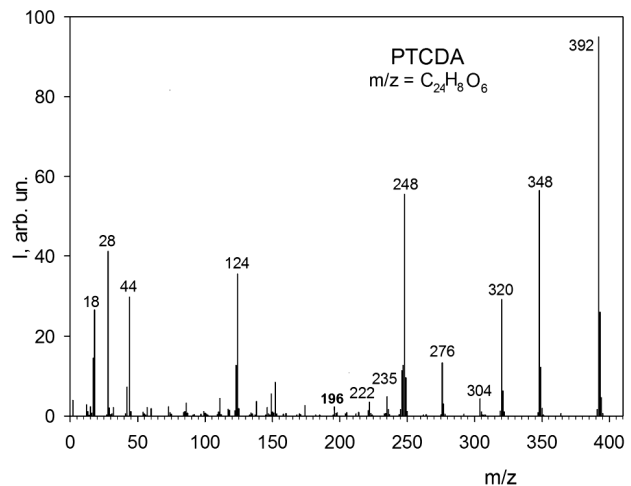
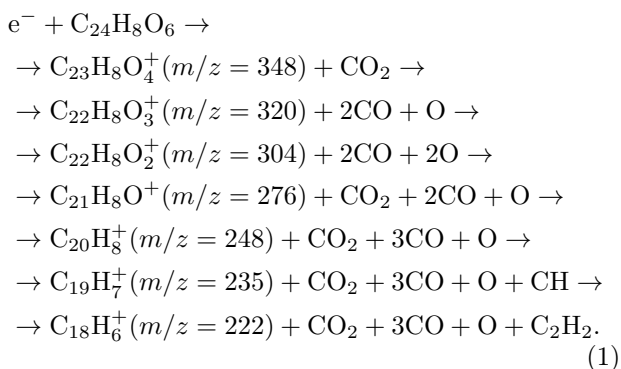


Рис. 3. Мас-спектр молекули РТСДА ($U_i = 80$ eV, $T = 490$ K). Помічено жирним пік, що відповідає двозарядному іону $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_6^{2+}$ ($m/z = 196$)

дяться в полікристалічній матриці РТСДА і вода вивільнюється в процесі випаровування молекул. При цьому сигнал, що відповідає масі води, різко збільшується зі збільшенням температури джерела молекул. Виявлення в мас-спектрі іонів CO^+ і CO_2^+ можна вважати результатом фрагментації молекул нестабільної дікарбосільної групи C_2O_2 при взаємодії з електронами [5,11]. Підтвердженням такого ствердження може бути схожий енергетичний розподіл цих частинок по трансляційних ступенях свободи, який спостерігається в [11].

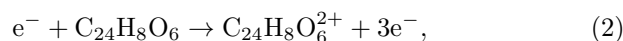
Аналізуючи отриманий мас-спектр (рис. 3), можна також відзначити, що найбільш інтенсивні піки відповідають іонам води (H_2O^+), атомарного кисню (O^+), окису (CO^+) та двоокису вуглецю (CO_2^+). Дещо нижча інтенсивність піків CO_2^+ в порівнянні з CO^+ зумовлена дисоціацією фрагмента CO_2 з утворенням атомарного кисню. Аналогічно можна пояснити утворення в мас-спектрі піків молекул H_2^+ та атомарного кисню O^+ внаслідок дисоціації молекул води і двоокису вуглецю CO_2 . Підтвердженням цього є те, що подібна картина спостерігається також у мас-спектрі від'ємних іонів [15]. Інтенсивність сигналу, який відповідає іону CO^+ , що перевищує сигнал CO_2^+ , ще можна пояснити частковим розпадом молекул CO_2 на CO і кисень у процесі декомпозиції карбонільних терміналів. Це також додатково вказує на те, що взаємодія електронів з молекулами РТСДА призводить до відриву і розкладання карбонільних груп. Таким чином, поява атомарного іона кисню ($m/z = 16$), на наш погляд, зумовлена сумарним процесом дисоціації молекул CO_2 ($\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$) та локалізації заряду на атомі кисню (див. рис. 2) при β -розриві молекулярного іона [17, 18]. В області великих мас виділяються декілька інтенсивних молекулярних іонів-фрагментів, виникнення яких можна пояснити реакціями¹



Поява в мас-спектрі іона $\text{C}_{20}\text{H}_8^+$ ($m/z = 248$) відповідає периленовому ядру молекули C_{20}H_8 , а його половина – іону $\text{C}_{10}\text{H}_4^+$ ($m/z = 124$), який виникає внаслідок дисоціації $\text{C}_{20}\text{H}_8^+$ на дві рівні частини. Наявність в мас-спектрі (рис. 3) піків, що відповідають іонам $\text{C}_{18}\text{H}_6^+$ ($m/z = 222$)

¹ Це один із можливих варіантів з множини процесів виникнення іонів-фрагментів.

і $\text{C}_{19}\text{H}_7^+$ ($m/z = 235$), можна пояснити взаємодією електронів з периленовим ядром. Появу цих іонів слід віднести до фрагментів молекули РТСДА, оскільки їх інтенсивність залежить від температури випаровування. Такий висновок підтверджується даними роботи [13], в якій також в мас-спектрі спостерігалися ці іони. Пояснити цей факт можна тим, що енергія релаксації призводить до руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків як у периленовому ядрі, так і між ним і термінальними карбоксильними групами. В отриманому нами мас-спектрі спостерігається пік, що відповідає двозарядному іону $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_6^{2+}$ ($m/z = 196$), який виникає внаслідок реакції:



природно, що інтенсивність цього іона невелика. Взагалі у випадку зіткнення електронів і фотонів з електроактивними молекулами ймовірність виникнення багатозарядних іонів мала (за виключенням метода електро-спрей іонізації). Однак, утворення двозарядних іонів є явищем, що притаманне молекулам ароматичних сполук [17]. Тобто, поява в отриманому нами мас-спектрі двозарядного іона молекули РТСДА є підтвердженням цього явища. Таким чином, запропонована вище одна із можливих схем фрагментації (1) молекули РТСДА на позитивні іони вказує на сильну її декомпозицію при взаємодії з електронами. Це також підтверджується достатньо високою ступеню фрагментації. Додатково, для аналізу процесу фрагментації можна звернути увагу на теоретичні розрахунки енергій зв'язку [19, 20]. Найменша енергія зв'язку в молекулі РТСДА (3,6 еВ) відповідає одинарному С–С-зв'язку між периленовим ядром і карбоксильною групою. Енергія одинарного С–О-зв'язку має приблизно таке саме значення, а енергія С–С-зв'язку в ароматичному кільці (див. рис. 2) становить 5,3 еВ, подвійний зв'язок С=О має енергію 7,8 еВ [19]. Два нафталінових фрагменти, пов'язані двома С–С-зв'язками з енергією 4,2 еВ, що в порівнянні з відповідною величиною менше, ніж в ароматичному кільці. Зіставлення зазначених енергій внутрішнього молекулярного зв'язку в молекулі РТСДА свідчить про переважну роль нетермічного механізму фрагментації для температур випаровування нижче 500 К.

3.2. Енергетичні залежності

Налаштування мас-спектрометра на виділення певної маси, дозволило вимірювати відносні перерізи формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів, що виникають в процесі дисоціативної іонізації молекули РТСДА від порога процесу до 90 еВ. Повний відносний переріз іонізації було отримано шляхом вимірювання повного струму утворюваних іонів на колектор [22].

На рис. 4 наведено одержану нами енергетичну залежність повного відносного перерізу іонізації (функцію іонізації) молекули РТСДА. За пороговою ділянкою цієї кривої (вставка на рис. 4) визначено енергію іонізації молекули. Аналізуючи функцію іонізації молекули РТСДА видно, що на початковій ділянці від порога до 40 еВ крива повільно наростає, потім відбувається різке зростання до енергії 70 еВ та наступний плавний спад. На пороговій ділянці спостерігається декілька особливостей у вигляді невеликих максимумів, енергетичне положення яких збігається з енергіями появи іонів-фрагментів O^+ , CO^+ та CO_2^+ [22].

На рис. 5 проілюстровано порогові ділянки енергетичних залежностей утворення фрагментів іонів атома кисню O^+ та молекулярних CO^+ , CO_2^+ , і H_2O^+ . Як видно, загальною характеристикою представлених кривих є повільне наростання від порога процесу, а потім достатньо стрімкий ріст. При певних енергіях бомбардуючих електронів на пороговій ділянці функцій іонізації з'являються особливості у вигляді зломів. Особливості на енергетичних залежностях утворення фрагментарних іонів можна пояснити включенням нових каналів реакцій при збільшенні енергії електронів. Наприклад, в [15] показано, що при взаємодії з повільними електронами молекули РТСДА в газовій фазі від'ємні молекулярні і фрагментарні іони виникають у відповідності з резонансним механізмом. Крім того, не можна виключити зв'язок особливостей, на цих енергетичних залежностях, з типом та енергіями молекулярних орбіталей. Так, при енергіях налітаючих електронів 8,1, 10,6 і 14,4 еВ, можливе виникнення групи широкіх максимумів, які співвідносяться з вакантними σ -орбіталями. Звичайно, щоб більш досконало обґрунтувати природу появи цих особливостей, потрібно провести детальний теоретичний розгляд з урахуванням енергій зв'язку в молекулі РТСДА. При цьому треба враховувати, що найменша енер-

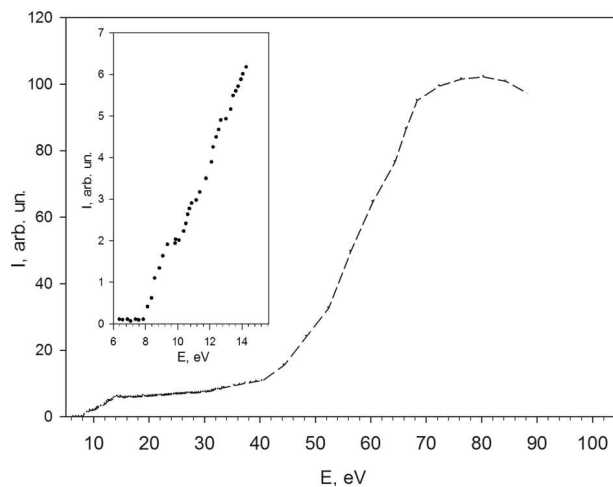


Рис. 4. Повний відносний переріз іонізації молекули РТСДА. Вставка порогова ділянка функції іонізації

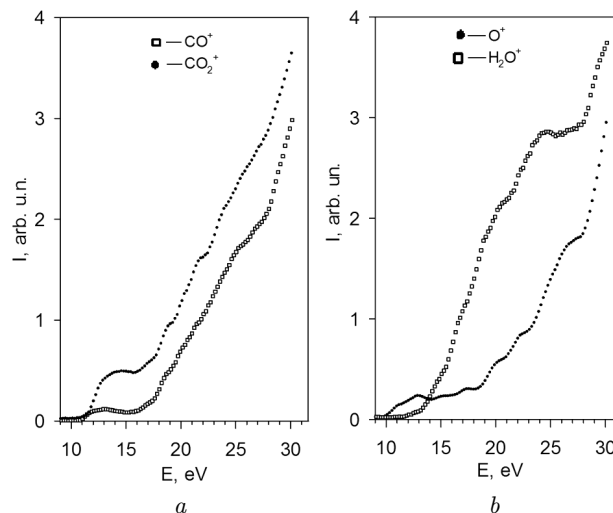


Рис. 5. Порогові ділянки енергетичних залежностей утворення іонів фрагментів окису та двоокису вуглецю (а) і кисню та води (б)

гія 3,6 еВ, відповідає одинарному C–C-зв'язку між периленовим ядром і термінальною карбоксильною групою. Найбільш перспективними в цьому плані, на наш погляд, є розрахунки електронної структури молекули РТСДА. Зважаючи на складність цієї структури для розрахунків використовують різні теоретичні підходи на основі теорії функціонала густини (DFT) з кореляційними функціоналами LDA, GGA та B3LYP, а також метод Гаусса (GW) для розрахунку валентної електронної структури РТСДА. Результати розрахунків по-

Енергії іонізації E_{ip} та енергії появи E_{ap} іонів фрагментів молекули РТСДА

Іон	m/z	E_{ip} , eV					E_{ap} , eV
		Експеримент		Розрахунок			Експеримент (наші дані)
		Наші дані	[21]	[19]	[20]	[18]	
$C_{24}O_6H_8^+$	392	$8,11 \pm 0,25$	8,2	8,00	8,14	7,68	–
O^+	16	–	–	–	–	–	$10,61 \pm 0,25$
H_2O^+	18	–	–	–	–	–	$12,72 \pm 0,25$
CO^+	28	–	–	–	–	–	$11,54 \pm 0,25$
CO_2^+	44	–	–	–	–	–	$12,11 \pm 0,25$
$C_{20}H_8^+$	248	–	–	–	–	–	$17,40 \pm 0,25$
$C_{10}H_4^+$	124	–	–	–	–	–	$21,50 \pm 0,25$

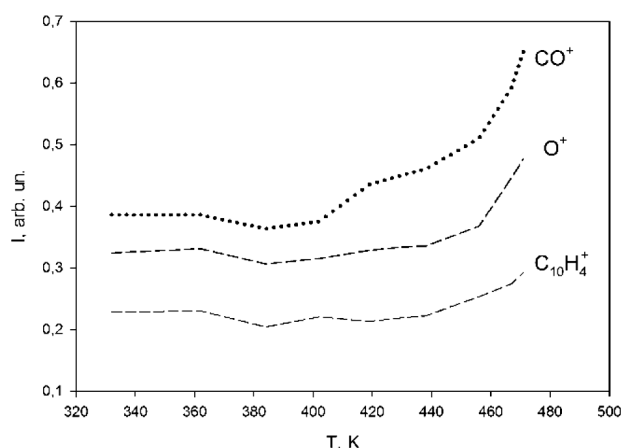


Рис. 6. Температурні залежності утворення фрагментарних іонів O^+ , CO^+ , $C_{10}H_4^+$ молекули РТСДА ($U_i = 80$ eV)

рівнюють з експериментальними даними [20]. Так, в роботі [20] показано, що різниця енергій LUMO–НОМО станів для молекули РТСДА, яку розраховано за різницею енергій електронного споріднення та іонізації, добре збігається з експериментальними даними [23].

Як наголошено вище, на основі експериментальних даних у порогових ділянках енергетичних залежностей утворення іонів фрагментів і повного відносного перерізу іонізації молекули РТСДА методом найменших квадратів [9, 10] визначені енергії появи іонів фрагментів і енергія іонізації молекули РТСДА. Результати для деяких інтенсивних іонів-фрагментів (рис. 3) наведені в таблиці. В літературі [8, 21] відсутні експериментальні і теоретичні [18–20] результати про енергії появи E_{ap}

іонів фрагментів молекули РТСДА. Порівняння в таблиці для енергії іонізації E_{ip} , свідчить про задовільне збігання наших результатів з експериментом [21] і теоретичними розрахунками [18–20].

3.3. Температурні залежності

Відомо [11, 14], що для електроактивних молекул, до яких відносяться молекули РТСДА, температура переходу речовини в газову фазу суттєво визначає динаміку процесу випаровування і зміну структури молекули [24]. Це призводить до зменшення енергій зв'язку та, відповідно, до зміни ефективності її розвалу. Таким чином, співвідношення інтенсивностей виходу (або утворення) фрагментів при взаємодії молекули з електронами малих енергій може змінюватись з температурою.

Для з'ясування впливу температури на процеси дисоціації молекули РТСДА нами виміряні температурні залежності формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів O^+ , CO^+ , $C_{10}H_4^+$ в інтервалі температур 320–500 K при енергії електронів 80 eV. Ці залежності показані на рис. 6. Як видно з рисунка, в цьому температурному діапазоні залежності утворення іонів фрагментів у цілому мають подібну поведінку. Виходи відрізняються тільки різною швидкістю зростання для легких O^+ і CO^+ та важкого $C_{10}H_4^+$ іонів зі збільшенням температури. Так, вихід іонів O^+ і CO^+ з ростом температури, починаючи з 460 K, різко зростає, а для іона $C_{10}H_4^+$ зростання, після $T = 440$ K, значно повільніше. Оскільки сублімація молекул РТСДА починається при температурі вище, ніж 630 K [11], то термічне руйнування вну-

трішньомолекулярних зв'язків у наших умовах є помітним, тому температура зразка впливає на інтенсивність утворення окремих компонент [14].

4. Висновки

У ході виконання даної роботи показано, що метод мас-спектрометрії електронного удару стимулює експериментальне та теоретичне дослідження процесів пружної і непружної взаємодії електронів із складними молекулами. Він дає можливість отримати відомості про процеси фрагментації, дисоціації, іонізації та знайти енергетичні і термодинамічні характеристики цих молекул. Експериментально досліджено мас-спектри та енергетичні залежності утворення позитивних іонів молекули 3,4,9,10-діангідриду тетракарбоксильної кислоти перилена $C_{24}H_8O_6$ у газовій фазі повільними електронами. На підставі аналізу отриманих мас-спектрів встановлено, що основними каналами розпаду молекули PTCDA електронним ударом є процеси утворення фрагментарних іонів: легких CO^+ , CO_2^+ та O^+ та важких $C_{10}H_4^+$, $C_{24}H_8^+$, $C_{18}H_7^+$, $C_{20}H_8^+$, $C_{22}H_8O_2^+$, $C_{22}H_8O_3^+$, $C_{23}H_8O_4^+$ однозарядних іонів та двозарядного іона $C_{24}H_8O_6^{2+}$. Проведено дослідження повної (інтегральної) іонізації молекули PTCDA та найбільш інтенсивних фрагментарних іонів в інтервалі енергій 6–90 еВ. Методом найменших квадратів за пороговою ділянкою кривої повного відносного перерізу іонізації визначена енергія іонізації молекули PTCDA, яка добре збігається з теоретичними розрахунками. Вперше для інтенсивних іонів-фрагментів визначені їх енергії появи. Проведено виміри температурних залежностей формування найбільш інтенсивних іонів фрагментів в інтервалі температур 320–500 К при енергії електронів 80 еВ. Встановлено, що для іонів легких мас (O^+ і CO^+) різке збільшення інтенсивності утворення іонів починається після 460 К, а для важких іонів $C_{10}H_4^+$ спостерігається дуже повільний ріст тільки після $T = 440$ К.

Автори висловлюють подяку Є.Ю. Реметі та Р.С. Гедеону за допомогу і цінні зауваження при написанні цієї роботи.

1. M. Di Ventra, S. Evoy, R. Heflin. *Introduction to Nanoscale Science and Technology* (Kluwer Academic Publishers, 2004).

2. А.В. Кухто. Электрорлюминесценция тонких пленок органических соединений (Обзор). *ЖИПС* **70**, 151 (2003).
3. R. Gimenez, M. Pinol, J.L. Serrano. Luminescent liquid crystals derived from 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene. *Chem. Mater.* **16**, 1377 (2004).
4. N.N. Dioubankova, A.D. Malakhov, Z.O. Shenkarev, V.A. Korshun. Oligonucleotides containing new fluorescent 1-phenylethynylpyrene and 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene uridine-2'-carbamates: Synthesis and properties. *Tetrahedron* **60**, 4617 (2004).
5. A.D. Malakhov, M.V. Skorobogatyi, I.A. Prokhorenko, S.V. Gontarev, D.T. Kozhich, D.A. Stetsenko, I.A. Stepanova, Z.O. Shenkarev, Y.A. Berlin, V.A. Korshun. 1-(phenylethynyl)pyrene and 9,10 bis(phenylethynyl)anthracene, useful fluorescent dyes for DNA labeling: Excimer formation and energy transfer. *Eur. J. Org. Chem.* **6**, 1298 (2004).
6. A.L. Moore, D. Gust, T.A. Moore. Bio-inspired constructs for sustainable energy production and use. *Actual. Chimique* No. 308039, 50 (2007).
7. K. Kilså, A.N. Macpherson, T. Gillbro, J. Mårtensson, Bo Albinsson. Control of electron transfer in supramolecular systems. *Spectrochim. Acta A* **571**, 2213 (2001).
8. G. Mallard, P.J. Linstrom. *NIST Standard Reference Database, Vol. 69* (2000) [http://www.webbook.nist.gov].
9. L. Romanova, A. Zavilopulo, A. Kukhta, I. Kukhta. Dissociative ionization of 1,4-bis(2,5-phenyloxazolyl) benzene. *Int. J. Mass Spectrom.* **279**, 10 (2009).
10. A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, A.N. Zavilopulo, A.S. Agafonova, O.B. Shpenik. Ionization of 4,4'-bis(phenylethynyl)anthracene by electron impact. *Eur. J. Mass Spectrom.* **15**, 563 (2009).
11. A.G. Ramonova, I.V. Tvauri, S.A. Khubezhov. Photoinduced decomposition of PTCDA molecules and desorption of their fragments from the films formed on the GaAs(110) surface. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 1944 (2015).
12. N. Dori, M. Menon, L. Kilian. Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory. *Phys. Rev. B* **73**, 195208 (2006).
13. J. Wüsten, Th. Ertl, S. Lach, Ch. Ziegler. Post deposition purification of PTCDA thin films. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 104 (2005).
14. S.W. Cho, D. Newby, Jr., A. DeMasi, K.E. Smith, L.F.J. Piper, T.S. Jones. Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). *J. Chem. Phys.* **139**, 184711 (2013).
15. С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. Спектроскопические состояния отрицательных ионов PTCDA и их связь с максимумами плотности вакантных состояний зоны проводимости. *Журнал технической физики* **81**, № 6, 8 (2011).
16. A.N. Zavilopulo, E.A. Mironets, A.S. Agafonova. An upgraded ion source for a mass spectrometer. *Instrum. Experim. Techn.* **55**, 65 (2012).

17. А.Т. Лебедев. *Масс-спектрометрия в органической химии* (БИНОМ, 2003).
18. Е.В. Тихонов, Ю. А. Успенский, Д.Р. Хохлов. Особенности электронной структуры и фотоэмиссионных спектров органических молекулярных полупроводников: молекулы металл-фталоцианинов и PTCDA. *Письма в ЖЭТФ* **98**, 17 (2013).
19. S. Sharifzadeh, A. Biller, L. Kronik, J.B. Neaton. Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B* **85**, 125307 (2012).
20. X. Blase, C. Attaccalite, V. Olevano. First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phthalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Phys. Rev. B* **83**, 115103 (2011).
21. N. Marom, X. Ren, J.E. Moussa, J.R. Chelikowsky, L. Kronik. Electronic structure of copper phthalocyanine from G_0W_0 calculations. *Phys. Rev. B* **84**, 195143 (2011).
22. О.Б. Шпенник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завілопуло. Фрагментация молекулы PTCDA электронным ударом. *Допов. Нас. акад. наук Укр.* №2, 43 (2018).
23. M. Wewer, F. Stienkemeier. Molecular versus excitonic transitions in PTCDA dimers and oligomers studied by helium nanodroplet isolation spectroscopy. *Phys. Rev. B* **67**, 125201 (2003).
24. Э.Ф. Лазнева, А.М. Туриев, С.А. Комолов. Лазерная стимулированная фрагментация и десорбция с поверхности органических пленок: 1-производные перильна. *Письма в ЖТФ* **35**, 88 (2009).

Одержано 10.05.18

A. Zaviolopulo, O. Shpennik

ELECTRON-IMPACT MASS
SPECTROMETRY OF PTCDA
MOLECULES IN THE GAS PHASE

S u m m a r y

The complete and dissociative ionizations of a 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride ($C_{24}H_8O_6$, PTCDA) molecule in the gas phase have been studied, by using electron-impact mass spectrometry in an energy interval of 5–90 eV. The molecule is found to decay into the following fragment ions: the perylene core $C_{20}H_8^+$ and its half $C_{10}H_4^+$, as well as CO^+ , CO_2^+ , and O^+ ions. The energy dependences of the cross-sections of the complete ionization of a PTCDA molecule and its fragment ions are analyzed. The energy of the complete ionization of a PTCDA molecule and the energies, at which its fragments appear, are determined. The temperature dependences of the formation of the most intensive fragment ions are measured, by using 80-eV electrons in a temperature interval of 320–500 K.