

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПО АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫМ ПАРАМЕТРАМ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

К.Ф. Латыпов, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: latypovkamil@rambler.ru

Гетероциклические полициклические соединения, содержащие атомы кислорода и азота, являются перспективными материалами для молекулярной электроники. Обширная область применения таких соединений требует информацию об электронной структуре, в частности, энергии сродства к электрону, которое, наряду с потенциалами ионизации, определяет процессы транспорта электронов, дно и потолок запрещенной зоны, энергию квазиуровня Ферми и работу выхода. Для гетероциклических молекулярных полупроводников (ГМП), содержащих атомы азота и кислорода, установлена связь между сродством к электрону и интегральными автокорреляционными характеристиками оптического спектра в УФ и видимой области на основе представлений спектров поглощения как совокупности возбужденных электронных состояний в сильно коррелированной электронной системе. Спектры поглощения молекул регистрировались в оптически прозрачных средах на спектрофотометре СФ-2000 с шагом 1 нм. Показано, что в рядах гетероциклических молекулярных сред с ростом интегральной автокорреляционной характеристики спектра сродство к электрону возрастает по квазилинейному закону. Особенностью электронной структуры гетероциклических соединений, содержащих атомы кислорода и азота, являются эффекты сильного обменного и кулоновского корреляционного взаимодействий электронов. Результаты подтверждены данными экспериментов по регистрации спектров оптического поглощения растворов ГМП в диапазоне 200–600 нм, а также квантово-химическими расчетами с применением методов Хартри–Фока. Полученные результаты обоснованы статистической обработкой данных методами наименьших квадратов и математической статистики.

На основе установленных закономерностей разработан метод определения сродства к электрону ГМП. Разработан метод, который позволяет оценить сродство к электрону по спектрам оптического поглощения в УФ и видимой области.

Ключевые слова: сродство к электрону; интегральный параметр автокорреляционной функции; спектры оптического поглощения; молекулярные полупроводники; метод Хартри–Фока.

Информация о потенциале ионизации и сродстве к электрону (СЭ) даёт возможность оценить квазиуровень Ферми, ширину запрещенной зоны и работу выхода [1]. СЭ характеризует энергию, которую необходимо затратить для присоединения электрона к атомам или молекулам. Ранее в исследованиях оптических спектров поглощения гетероциклических соединений установлен эффект, связывающий СЭ с интегральным параметром автокорреляционной функции (ИАКФ) сигнала [2, 3].

Для гетероциклических молекулярных полупроводников (ГМП), содержащих атомы кислорода, подобные исследования не проводились. Целью работы являлось исследование взаимосвязи СЭ и ИАКФ ГМП.

В качестве ИАКФ использовано обобщенное интегральное преобразование в виде произведения основной и запаздывающей логарифмической функции от молярного коэффициента поглощения.

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE, \quad (1)$$

где I_A – ИАКФ, эВ; E – энергия излучения, эВ; E_1, E_n – границы спектра, эВ; $\varepsilon(E)$ – коэффициент молярного поглощения, $10^{-1} \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Физический смысл ИАКФ, очевидно, состоит в том, что этот параметр показывает взаимосвязь резонансных состояний, которые соответствуют электронным переходам, обуславливающим оптический спектр.

В качестве объектов исследования были выбраны 66 ГМП, содержащих атомы азота и кислорода. Спектры оптического поглощения в диапазоне от 200 до 600 нм регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в оптически прозрачных средах в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Отдельные спектры выбирались из базы данных [4]. На рис. 1 представлены соответствующие спектры типичных ГМП: 7-метокси-бензоантрацен и 2-аминопирен. СЭ получали путем расчета метод Хартри–Фока RHF 6-31G** [5], используя теорему Купманса, согласно которой СЭ численно равна энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО), взятых с противоположным знаком.

В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов установлена квадратичная зависимость между СЭ и ИАКФ вида

$$EA = \chi_1 + \chi_2 I_A + \chi_3 I_A^2, \quad (2)$$

где EA – сродство к электрону, эВ; χ_{1-3} – эмпирические коэффициенты, постоянные для близких по электронному строению соединений. Коэффициенты χ_{1-3} имеют размерности [эВ], безразмерную величину и [эВ⁻¹], соответственно.

Зависимость (2) объясняется с позиции теории возмущения. Оценим возмущение энергии НСМО ($E_{\text{НСМО}}$) для данного класса ГМП под влиянием всей резонансной квантовой системы, которая характеризуется интегральными автокорреляционными параметрами $f(E)$.

$$-E_{\text{НСМО}} = a_1 + a_2 f(E) + a_3 f^2(E) \quad (3)$$

Принимая $EA = -E_{\text{НСМО}}$, $I_A = f(E)$, $\chi_1 = a_1$, приходим к выражению (2), полученному ранее. Обработка результатов эксперимента свидетельствует о незначительном вкладе возмущения второго порядка $a_3 < 3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}^{-1}$, которым можно пренебречь, тогда (2) приобретает квазилинейный вид

$$EA = \chi_1 + \chi_2 I_A. \quad (4)$$

В табл. 1 и рис. 2 представлены результаты обработки спектров поглощения. Коэффициенты (4) для ГМП, содержащих атомы кислорода: $\chi_1 = 0,43 \text{ эВ}$; $\chi_2 = 1,98 \cdot 10^{-2}$; для ГМП, содержащих атомы азота: $\chi_1 = -0,02 \text{ эВ}$; $\chi_2 = 3,44 \cdot 10^{-2}$.

Сравнение рассчитанных по ИАКФ спектра и методом Хартри–Фока СЭ подтверждает адекватность зависимости (4). Статистическая обработка данных подтвердила корректность подхода. Так, для ГМП содержащих атомы кислорода, среднеквадратичное отклонение измерений $\sigma = 0,17 \text{ эВ}$, коэффициент детерминации $R^2 = 0,93$. Соответствующие данные для ГМП, содержащих атомы азота: $\sigma = 0,29 \text{ эВ}$, $R^2 = 0,91$. Отдельные результаты расчетов СЭ по ИАКФ представлены в табл. 2.

Таблица 1

Эмпирические коэффициенты зависимости СЭ и ИАКФ для ГМП

№	Молекулярные полупроводники	$\chi_1, \text{ эВ}$	$\chi_2 \cdot 10^{-2}, \text{ безр.}$	коэфф. детерминации, R^2	Оценка погрешностей		
					ср. ошибка $\delta, \%$	ср. кв. отклонение $\sigma, \text{ эВ}$	коэфф. вариации $V, \text{ безр.}$
1	содержащие атомы кислорода	0,43	1,98	0,93	4,36	0,17	0,18
2	содержащие атомы азота	-0,02	3,44	0,91	11,27	0,29	0,34

Таблица 2

Сопоставления адекватности расчетных и полученных по зависимости (4) СЭ для отдельных ГМП

Молекулярный полупроводник	ИАКФ, эВ	СЭ (расчет), эВ	СЭ по зависимости (4), эВ	абс. погрешн. СЭ по (4), эВ	отн. погрешн. СЭ по (4), %
3-оксипирен	40,35	1,28	1,23	0,05	3,91
4-метоксибирен	40,11	1,23	1,22	0,01	0,81
2-аминоантрацен	32,79	1,28	1,11	0,17	13,28
2-фенилиндо́л	39,15	1,13	1,33	0,2	15,38

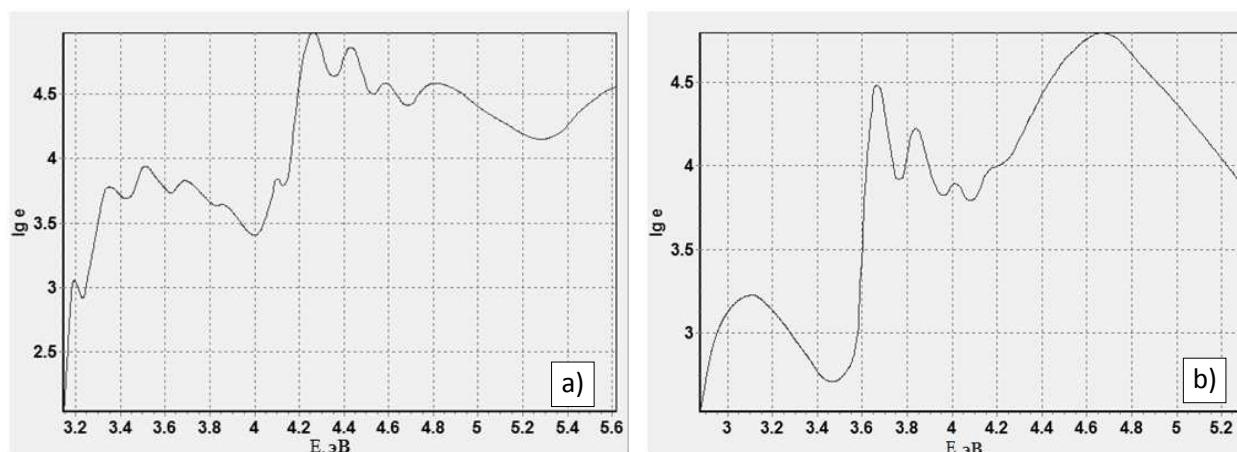


Рис. 1. Оптические спектры поглощения: а) 7-метокси-бензоантрацен; б) 2-аминопирен

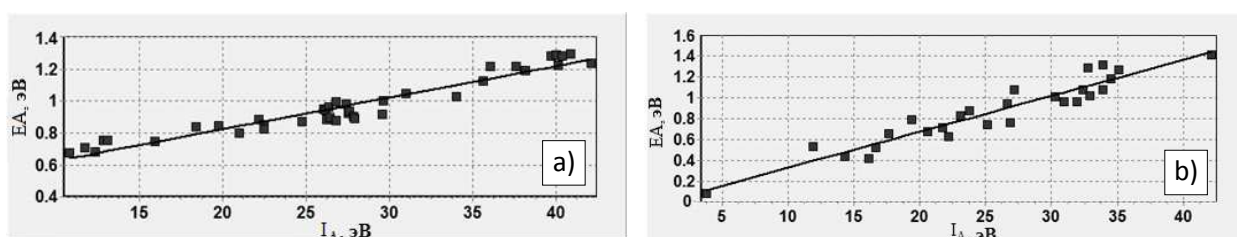


Рис. 2. Взаимосвязь СЭ и ИАКФ для ГМП содержащих атомы: а) кислорода; б) азота

Выводы

Для гетероциклических молекулярных полупроводников установлена связь между сродством к электрону и интегральными параметрами автокорреляционной функции оптических спектров поглощения в видимой и УФ-области.

На основе полученных закономерностей разработан новый метод определения сродства к электрону для гетероциклических молекулярных полупроводников. Результаты подтверждаются статистической обработкой данных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-42-020616-p_a.

Литература

1. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Берёзкин. – М.: Физматлит, 2008. – 454 с.
2. Доломатов, М.Ю. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области / М.Ю. Доломатов, К.Ф. Латыпов // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2017. – Т. 22, № 2. – С. 54–60.
3. Dolomatov, M.Yu. New methods of defining molecular electronic states in nanophotonics and optoelectronics / M.Yu. Dolomatov, K.F. Latypov, M.M. Dolomatova, N.Kh. Paymurzina, E.A. Kovaleva // International Conference «Nanophotonics and micro/nano optics», 07.12.2016–09.12.2016, Paris, France.
4. Большаков, Г.Ф. Ультра-фиолетовые спектры гетероорганических соединений / Г.Ф. Большаков, В.С. Ватаго, Ф.Б. Агрест. – Л.: Химия, 1969. – 504 с.
5. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry / F. Jensen. – England, Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley&Sons, Ltd, 2007. – 620 p.

Поступила в редакцию 6 мая 2017 г.

DEFINING OF ELECTRON AFFINITY OF HETEROCYCLIC MOLECULAR SEMICONDUCTORS AS PER AUTOCORRELATION PARAMETERS OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA

K.F. Latypov, M.Yu. Dolomatov, R.Z. Bakhtizin
Bashkir State University, Ufa, Russian Federation
E-mail: latypovkamil@rambler.ru

Heterocyclic polycyclic compounds containing atoms of oxygen and nitrogen are promising materials for molecular electronics. A wide field of application of such compounds requires information on electronic structure, in particular, energy of electron affinity which along with ionizing potentials defines the processes of transport of electrons, bottom and upper boundary of band gap, energy of Fermi quasi-level, and output work. For heterocyclic molecular semiconductors containing atoms of oxygen and nitrogen a connection was found between electron affinity and integral autocorrelation characteristics of the optic spectrum in ultraviolet and visible spectrum based on the concept of absorption spectra as a complex of excited electron states in a strongly correlated electron system. The absorption spectra of molecules were registered in optically-transparent mediums using a spectrophotometer СФ-2000 with interval of 1 nm. We demonstrated that in the series of heterocyclic molecular mediums with growing integral autocorrelation characteristics of the spectrum the electron affinity increases as per quasi-linear law.

The peculiarity of the electronic structure of heterocyclic compounds containing atoms of oxygen and nitrogen are the effects of strong exchange and Coulomb correlation interaction of electrons. These results are proved by data of experiments on registering the optical absorption spectra of heterocyclic molecular semiconductors in the range of 200–600 nm, as well as by quantum-chemical calculations using Hartree–Fock’s methods. The obtained results are substantiated by statistical processing of data using the methods of least-squares and mathematical statistics.

Based on the discovered patterns a method was developed on defining the electron affinity of heterocyclic molecular semiconductors. A method was developed which allows to assess electron affinity as per optical absorption spectra in ultraviolet and visible spectra.

Keywords: electron affinity; integral parameter of autocorrelation function; optical absorption spectra; molecular semiconductors; Hartree–Fock’s method.

References

1. Rambidi N.G., Beryezkin A.V. *Fizicheskie i khimicheskie osnovy nanotekhnologii* (Physical and chemical basis of nanotechnology). Moscow, Fizmatlit Publ, 2008, 454 p. (in Russ.).
2. Dolomatov M.Yu., Latypov K.F. *Elektromagnitnye volny i elektronnye sistemy*, 2017, Vol. 22, no. 2, pp. 54–60. (in Russ.).
3. Dolomatov M.Yu., Latypov K.F., Dolomatova M.M., Paymurzina N.Kh., Kovaleva E.A. New methods of defining molecular electronic states in nanophotonics and optoelectronics. *International Conference «Nanophotonics and micro/nano optics»*, 07.12.2016–09.12.2016, Paris, France
4. Bol'shakov G.F., Vatago V.S., Agrest F.B. *Ul'tra-fioletovye spektry geteroorganicheskikh soedineniy* (Ultra-violet spectra of heteroorganic compounds). Leningrad, Khimiya Publ., 1969, 504 p. (in Russ.).
5. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. England, Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley&Sons, Ltd, 2007, 620 p.

Received May 6, 2017