

# 聚噻吩衍生物的结构和在金属表面取向的 NEXAFS 研究

刘香兰,徐法强,李宗木,张文华,闫文胜,王峰

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,安徽合肥 230029)

**摘要:**采用电化学方法将噻吩衍生物[3-(2-甲氧基苯)噻吩和 3-溴代噻吩]聚合沉积到 Pt 片上,利用同步辐射光源采集聚噻吩衍生物中 C 的近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)谱,以特征吸收峰强度对光的入射角度的依赖性为判据,实验证明了聚噻吩衍生物分子在金属表面的分子取向。由于噻吩环上取代基团电负性的差异,分子在衬底表面的取向有所不同:聚 3-(2-甲氧基苯)噻吩无序的堆积在 Pt 表面,聚 3-溴代噻吩倾斜于金属 Pt 表面。

**关键词:**近边 X 射线吸收精细结构;电化学聚合;分子取向;同步辐射

**中图分类号:**O626.12;O631;O433 **文献标识码:**A

## NEXAFS study on the structure and orientation of polythiophene derivatives on metal surface

LIU Xiang-lan, XU Fa-qiang, LI Zong-mu, ZHANG Wen-hua, YAN Wen-sheng, WANG Feng

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

**Abstract:** The carbon *K* near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra of polythiophene derivatives electrochemically polymerized on a flat Pt electrode were recorded using linearly polarized soft X-ray synchrotron radiation. The angle dependent NEXAFS evidenced the preferential orientation of the polymer chain on the metal surface. Different electronic properties of lateral chains on the thiophene rings induced different preferential orientations of the molecule on the substrate surface; the orientation of poly [3-(2-methoxyphenyl) thiophene] molecules at the surface is nearly random, while the poly (3-bromothiophene) chains tilt away from the Pt surface.

**Key words:** NEXAFS; electrochemical polymerization; molecular orientation; synchrotron radiation

## 0 引言

自 1990 年聚合物电致发光器件<sup>[1]</sup>的首次报道以来,聚合物光电材料及器件的研究已发展成为多学科交叉的前沿课题。取代聚噻吩是光电材料领域中较早发现的具有环境稳定性和可加工性能的五元

杂环聚合物材料之一,已在导电<sup>[2]</sup>、发光<sup>[3]</sup>、光电化学电池<sup>[4]</sup>、传感器<sup>[5]</sup>、非线性光学<sup>[6]</sup>、晶体管等现代光电子、微电子领域中得到了广泛的研究和应用。随着对聚合物光电器件研究的深入,人们发现,光电材料薄膜与金属导体或半导体间的界面特性是影响器件性能的一个重要因素,是研究界面间电荷传递机

收稿日期:2007-03-19;修回日期:2007-05-29

基金项目:国家自然科学基金(10505019)资助。

作者简介:刘香兰,女,1977年生,博士生。研究方向:聚噻吩衍生物的发光及同步辐射研究。E-mail: xliu@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:徐法强,博士/研究员。E-mail: fqxu@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3602127

理的一个切入点,因此有机分子在金属或者半导体表面的取向是表面和界面研究的一个热门课题。

随着同步辐射技术的不断发展和应用,X射线吸收光谱学作为一种新的研究结构的方法而得到迅速发展,而软X射线近边吸收谱是同步辐射在表面研究领域的重要应用,基于同步辐射偏振特性的角分辨 NEXAFS 是一种非常有效的研究分子取向的探测技术,已发展成为了一种常规的表面分析技术. Stöhr<sup>[7]</sup>和 Watts 等<sup>[8]</sup>已经对 NEXAFS 实验技术及原理进行了全面详细的描述. 目前为止关于利用 NEXAFS 方法研究有机小分子和大分子体系的报道也有很多,主要集中在有机分子空间位阻效应<sup>[9]</sup>、衬底表面修饰<sup>[10]</sup>及刻蚀<sup>[11]</sup>等对分子取向的影响,本文重点利用角分辨 NEXAFS 分析侧链带有不同电负性基团的聚噻吩衍生物分子在金属表面排列方式的差异,为下一步的工作打下研究基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

3-溴代噻吩(97%, Acros Organic), 2-溴代苯甲醚(97%, Acros Organic)和光谱纯乙腈这3种试剂都直接使用;三氟化硼乙醚(BFEE, 上海国药集团化学试剂有限公司)使用前蒸馏提纯;四氢呋喃(上海国药集团化学试剂有限公司),使用前做除水处理. 电化学分析仪(LK98B II, 天津兰力科化学电子高技术有限公司),软X射线磁性圆二色(XMCD)实验站(国家同步辐射实验室)。

### 1.2 噻吩衍生物薄膜的制备

参照文献<sup>[12]</sup>, 3-(2-甲氧基苯)噻吩通过 2-溴

化镁甲氧基苯与 3-溴代噻吩在经过无水处理后的四氢呋喃中镍催化耦合反应而得到. 噻吩衍生物[3-(2-甲氧基苯)噻吩(MP-Th)和 3-溴代噻吩](Br-Th)的电化学聚合用 LK98B II 微机电化学分析仪以循环伏安法进行;实验装置为三电极单室电解池,小面积长方形箔片为工作电极,大面积方形箔片为对电极,参比电极为银-氯化银电极(0.1 mol/L KCl),电极在使用前依次用去离子水、丙酮超声清洗干净,工作电极再用 50% (质量比)的沸硫酸液浸泡 15 min,然后用去离子水冲洗,氮气吹干. 电化学聚合在含有 15 mmol/L 的单体(MP-Th/Br-Th)BFEE、乙腈混合溶液中进行,电解质溶液聚合前 N<sub>2</sub> 鼓泡 5 min 除氧后,分别在 0~1.25 V 和 0~1.6 V,以 0.05 V/s 进行循环伏安扫描,工作曲线分别见图 1 中的(a)和(b),整个实验过程都是在室温及氮气气氛下进行. 图 1(a)为 MP-Th 电聚合的前 6 个循环的扫描曲线,从第一圈扫描曲线可以看出,单体约在 0.9 V 处开始氧化聚合,随着电极扫描圈数的增多,对应的氧化还原电流不断增加,说明电极上聚合物的量在不断增多,随着沉积电量的增大,Pt 电极附近溶液的颜色从最初的淡淡的黄色变为墨绿色,这是由于单体氧化生成的自由基阳离子或者自由基阳离子进一步耦合形成低聚物溶解或者扩散在溶液中造成的,图 1(a)中的插图为空白电解质(相同比例的 BFEE、乙腈的混合溶液)的循环伏安曲线,从图中可见电解质和 Pt 均呈电化学惰性;图 1(b)是 Br-Th 电聚合的前 4 圈的循环扫描曲线,由于溴原子的电负性使得溴代噻吩的聚合电位增加,大约为 1.2 V,但是随着聚合反应的进行,Pt 电极附近溶液看不到颜色变化,由此可见溴代噻吩在 Pt 片上的粘附性比

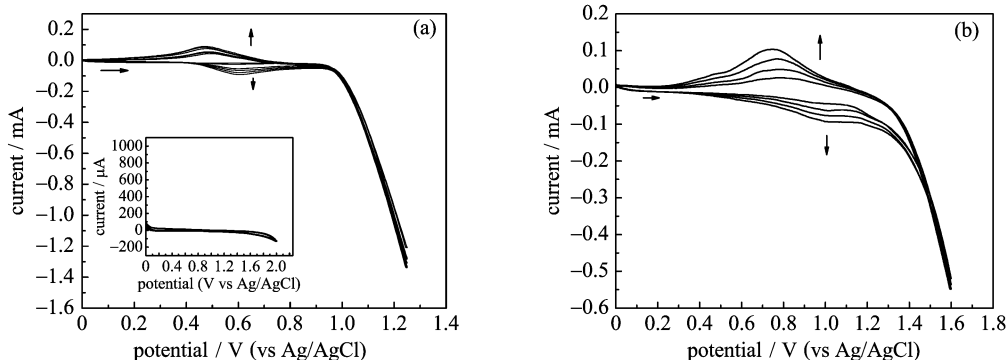


图 1 15 mmol/L 的 MP-Th(a)和 Br-Th(b)在 Pt 上聚合的循环伏安曲线,插图为相同比例的空白溶液的循环伏安曲线,扫描速率为 0.05 V/s

Fig. 1 Cyclic voltammograms of BFEE and acetonitrile solution containing 15 mmol/L MP-Th (a) or Br-Th (b) and pure BFEE and acetonitrile solution without monomer (insert) on Pt at a potential scan rate of 0.05 V/s

较强,这一现象为后面结果讨论提供了佐证.这两种单体的电化学聚合特性与 Shi 等<sup>[13]</sup>和 Alkan 等<sup>[14]</sup>的报道符合.根据电量与厚度的经验公式<sup>[15]</sup>  $10 \text{ \AA}/\text{mC} \cdot \text{cm}^2$ 可知所获得的聚合物薄膜的厚度为 20~100 nm.聚合物薄膜经丙酮冲洗后,氮气吹干,送入测量 NEXAFS 的超高真空样品室.

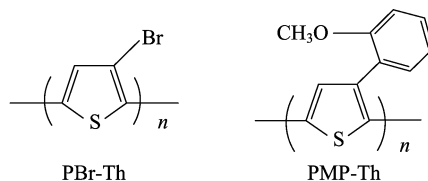
### 1.3 NEXAFS

NEXAFS 在国家同步辐射实验室 U18 光束线软 X 射线磁性圆二色实验站上完成,该实验站的光束线可提供 100~1 000 eV 的单体化 X 射线,其能量的分辨率在 1 000 eV 处可达到 1 000,光子通量不低于  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ,光束线的焦点尺寸  $1 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ,单色化后的 X 射线的线偏振度为 90%.C 的 K 边吸收谱的记录范围是 280~315 eV,实验时入缝和出缝分别为 0.2 mm, 0.075 mm,能量分辨率约为 1 000,扫描步长取 0.2 eV,满足能量分辨率的要求.吸收谱的测量采用样品电流法收集信号,收集模式为全电子产额(total electron yield).样品台可在水平方向旋转,但由于磁铁的限制,入射角只能在  $40^\circ \sim 90^\circ$  之间改变.

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代基对电子结构的影响

五元杂环化合物如噻吩及其衍生物可以认为是苯的派生物<sup>[9]</sup>,—S—键取代苯环中的一CH=CH—,硫原子提供两个  $2\pi$  电子,与其他 4 个碳原子提供的 4 个  $2\pi$  电子构成一个芳香体系.从分子结构特征来看,噻吩环上 S 和 C 的 5 个  $P_z$  原子轨道线性组合后形成 5 个分子轨道,其中 3 个 ( $1b_1\pi$ ,  $2b_1\pi$  和  $1a_2\pi$ ) 为占据态分子轨道,2 个 ( $3b_1\pi^*$  和  $2a_2\pi^*$ ) 为未占据空轨道,最高占据态 ( $1a_2\pi$ ) 和最低空态 ( $3b_1\pi^*$ ) 都是碳元素的特征态.聚合以后,  $1a_2\pi$  和  $3b_1\pi^*$  形成  $2\pi$  成键轨道和  $2\pi^*$  反键轨道,成键轨道在费米能级以下 1 eV 左右.通过在噻吩环上的不同位置增加不同的取代基团可以调变分子中各原子上的电荷密度分布,改变电子跃迁的路径,从而调变材料的光吸收波长,因此聚噻吩衍生物是一类广泛应用的有机半导体发光材料.同时侧链取代基的加入会对分子的取向产生重要影响,从而影响器件中电子的输运,因此研究取代基对聚噻吩衍生物的表面分子排列对研发相关的有机光电器件有重要意义.我们在噻吩环上加入两种电负性不同的取代基,其结构式分别为



聚噻吩衍生物的发光可实现在整个可见光区域内的调变,为了验证取代基的电子和空间效应,我们测定了聚(3-溴代噻吩)(PBr-Th)和聚[3-(2-甲氧基苯)噻吩](PMP-Th)的 NEXAFS 谱图,如图 2 所示;谱图中的峰值及对应的跃迁列于表 1 中.

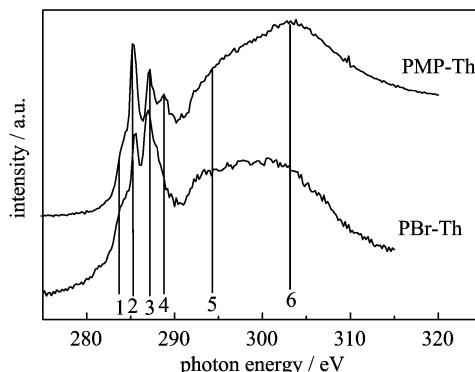


图 2 电聚合到 Pt 上的 PMP-Th 和 PBr-Th 薄膜的 C 的 K 边 NEXAFS 谱

Fig. 2 Carbon K edge NEXAFS spectra of PMP-Th and PBr-Th. The film was electrochemically deposited on a platinum substrate

表 1 图 1 中 PMP-Th 和 PBr-Th 的 C 的 K 边吸收谱中各个峰值的归属

Tab. 1 Assignments of the peaks in the NEXAFS spectra of the PMP-Th and PBr-Th at the C K edge shown in Fig. 1

peak	energy/eV	assignment	
1	284.0	new empty state	—
2	285.2	$1\pi^*$ (ring)	polymer
3	287.2	$\sigma^*$ (C—S)	polymer
		$\sigma^*$ (C—H)	alkyl
4	288.4	$2\pi^*$ (ring)	polymer
5	296.0	$\sigma^*$ (C—C)	polymer ring
6	302.6	$\sigma^*$ (C=C)	polymer

在谱图中主要表现了 2 类分子内吸收:  $1s$  芯能级电子到  $2\pi^*$  能级的跃迁吸收和  $\sigma$  对称的 C—S, C—H 和 C—C 共振.参照聚(3-甲基噻吩)的 NEXAFS 谱图<sup>[15]</sup>,我们将各个峰的位置及归属列于表 1, 285.2 eV 和 288.4 eV 分别对应 C  $1s \rightarrow 1\pi^*$ , C  $1s \rightarrow 2\pi^*$  的跃迁吸收, 287.2 eV 峰对应 C  $1s \rightarrow \sigma^*$  (C—S) 跃迁吸收和甲基  $1s \rightarrow \sigma^*$  (C—H) 跃迁吸收,这两类吸收重叠, 290 eV 以后的连续吸收

部分是  $\sigma^*$  (C—C, C=C) 的吸收表现; 与聚噻吩相比, 电聚合的噻吩衍生物的谱图中有 2 个显著的不同之处: ①在 284 eV 处出现了一个新峰, 这是由电聚合造成的缺陷和聚合物与金属 Pt 的相互作用<sup>[16]</sup>引起的一个新的空态; ②对于 PMP-Th 由于甲氧基苯的大  $\pi$  体系富电的影响, 终态密度增加,  $\pi^*$  吸收峰明显增强, 这与 Tourillon 等<sup>[9]</sup>报道的烷基取代使  $\pi^*$  吸收峰的强度变弱是不同的; 而 PBr-Th 由于溴原子的吸电子效应, 使终态电子密度降低, 表现为  $\pi^*$  峰强较弱. 由于 PMP-Th 中 C 1s  $\rightarrow \sigma^*$  的含量较 PBr-Th 中的多, 所以 PMP-Th 的 C 的 K 边吸收谱中  $\sigma^*$  吸收峰较 PBr-Th 中相应的峰强<sup>[17]</sup>.

## 2.2 分子取向

角分辨 NEXAFS 可以给出分子在衬底表面的取向信息. 在偶极近似下, 光吸收截面的矩阵元可表示为<sup>[13]</sup>  $\langle \Psi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \Psi_i \rangle$ . 其中,  $\mathbf{A}$  为电场矢量,  $\mathbf{P}$  为动量算符,  $\Psi_f$  和  $\Psi_i$  分别为终态和始态波函数. 因此散射截面的变化是分子取向的函数. 依照吸收截面与  $\cos \alpha$  的函数关系  $I = A \cos^2 \alpha$  ( $\alpha$  为电场矢量与分子轨道的夹角), 变化电场矢量  $\mathbf{A}$  相对于衬底表面的方向, 改变了取向分子轨道的电子发射几率, 依据偶极选择定则, 当电场矢量与分子轨道平行时, 相应的吸收峰最强, 垂直时峰强最弱, 据此, 我们可以很容易的来判定分子取向. 具有平面大环  $\pi$  共轭体系的芳香族杂环化合物在电极上的排列方式通常有 2 种典型的方式, 即“平卧”式和“侧立”式<sup>[10]</sup>. 当有取代基时, 由于取代基的电子效应和空间位阻效应, 分子的取向会受到影响, 形成不完全的“平卧”或“侧立”式构型, 即分子链取向与衬底表面的夹角介于  $0^\circ$  与  $90^\circ$  之间, 此时利用角度相关的 NEXAFS, 通过测定大环  $\pi$  键的取向可以推断分子在表面的取向.

图 3 给出了 PMP-Th 在不同入射角的 NEXAFS 谱, 对于 C 的 K 边吸收谱, 只有 288.4 eV 处的峰在  $40^\circ$  入射时的强度比在垂直入射时有所增强, 而其他的  $\pi^*$  和  $\sigma^*$  峰都没有明显的角度依赖性, 说明分子在箔片表面的排列是无序的. 由于 PMP-Th 的侧基位阻较大, 使得分子内、分子间的二面角较大, 在考虑分子在衬底的表面取向作用力时, 既有苯环的刚性位阻效应, 又有苯环与主链和衬底间的电子效应, 作用力的矢量难以一致, 使得分子非单一取向, 整个薄膜分子表现为无序.

图 4 表示的是 PBr-Th 在不同角度入射时的 NEXAFS 谱, PBr-Th 与聚噻吩的分子结构很相似,

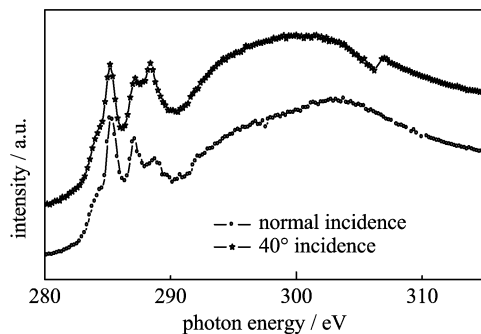


图 3 电聚合到 Pt 上的 PMP-Th 薄膜的角分辨 C 的近边吸收谱

Fig. 3 Angle-dependent NEXAFS spectra of PMP-Th film electrochemically deposited on Pt

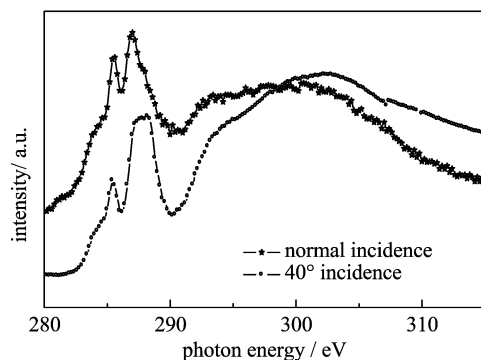


图 4 电聚合到 Pt 上的 PBr-Th 薄膜的角分辨 C 近边吸收谱

Fig. 4 Angle-dependent NEXAFS spectra of PBr-Th film electrochemically deposited on Pt

但是它的角分辨 NEXAFS 谱图却有很大差别<sup>[9]</sup>. 当偏振光以  $40^\circ$  入射时,  $2\pi^*$  峰与  $\sigma^*$  (C—S) 峰重叠变宽, 垂直入射时由于这个 2 个峰的偏振依赖性的差异而分开为 2 个可辨的峰<sup>[18]</sup>. 对应于  $\sigma$  共振的峰强  $40^\circ$  入射时比垂直入射时明显增强, 但 285 eV 对应于  $\pi^*$  吸收峰在  $40^\circ$  入射时并没有消失, 只是轻微地减弱, 根据偶极选择定则, 我们判定, PBr-Th 分子以一定的角度倾斜于 Pt 表面. 一般来说分子取向都存在一个推动作用力, 比如液晶分子取向中的摩擦趋向力<sup>[19]</sup>, LB 膜中的正负离子的静电相互作用<sup>[20]</sup> 和衬底上的化学修饰基团与取向分子间的电子效应和位阻作用<sup>[10, 21]</sup> 等都是分子发生取向的一个重要条件. 对于我们的研究对象, 溴原子有较大的电负性, 因而有较强的吸电子能力, 正是由于溴原子诱导效应, 使噻吩环上的电子云向溴原子偏移, 导致噻吩环与 Pt 的相互作用变弱而不再足以使噻吩环平躺在 Pt 表面. 同时因为聚噻吩环上的电负性溴原子与活泼金属 Pt 之间有较强的相互作用<sup>[14]</sup>, 使溴原子倾向于与衬底表面接触, 但由于取代基的位阻较小又

不足以使聚噻吩环完全垂直于金属表面. 具体的倾斜角度还需要进一步详细的实验证明.

### 3 结论

利用同步辐射光源分别采集了聚(3-(2-甲氧基苯)噻吩(PMP-Th)和聚(3-溴代噻吩)(PBr-Th)的角分辨 NEXAFS 谱,分析结果显示:MPM-Th 由于侧链甲氧基苯的供电性,使得终态  $\pi^*$  的电子密度增加,相应有  $\pi^*$  的吸收峰增强;对于 PBr-Th,由于溴原子的负电性, $\pi^*$  的吸收峰相对变弱.同时因为电负性的溴原子与金属的相互作用使得 PBr-Th 分子链“倾斜”于金属表面,而 PMP-Th 由于甲氧基苯的位阻和电子效应的双重影响表现为无序.由此可见,有机化合物的化学结构特性和衬底与分子之间的相互作用是影响分子取向的重要因素.通过化学物理修饰改变有机分子在半导体衬底的取向对提高器件的光电转换性能有着重要的意义.

#### 参考文献(References)

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347:539-541.
- [2] Pei Q, Järvinen H, Laakso J, et al. Poly [3-(4-octylphenyl)thiophene], a new processible conducting polymer [J]. *Macromolecules*, 1992, 25:4 297-4 301.
- [3] Andersson M R, Berggren M, Inganäs O, et al. Electroluminescence from substituted poly (thiophenes): From blue to near-infrared[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 7 525-7 529.
- [4] Kim Y G, Walker J, Samuelson L A, et al. Efficient light harvesting polymers for nanocrystal-line TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells [J]. *Nanoletters*, 2003, 3:523-525.
- [5] Xu Y F, Berger P R. High electric-field effects on short-channel polythiophene polymer field-effect transistors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95:1 497-1 501.
- [6] Robitaille L, Leclerc M, Callender C L. Poly [3-(alkoxyphenyl) thiophenes]: Synthesis and linear and nonlinear optical properties [J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5: 1 755-1 761.
- [7] Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy[M]. 2<sup>nd</sup> ed. Berlin: Springer, 2003.
- [8] Watts B, Thomsen L, Dastoor P C. Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2006, 151:105-120.
- [9] Tourillon G, Mahatsekake C, Andrien C, et al. Electronic structure and orientation studies of undoped poly-3-alkylthiophenes electrochemically deposited on Pt as studied by NEXAFS [J]. *Surface Science*, 1988, 201:171-184.
- [10] Kim D H, Jang Y, Park Y D, et al. Surface-induced conformational changes in poly (3-hexylthiophene) monolayer films [J]. *Langmuir*, 2005, 21:3 203-3 206.
- [11] Stöhr J, Samant M G, Callegari A C, et al. Liquid crystal alignment on carbonaceous surfaces with orientational order [J]. *Science*, 2001, 292:2 299-2 302.
- [12] Järvinen H, Laakso J, Taka T, et al. Synthesis of new processible 3-substituted polythiophenes [J]. *Synthetic Metals*, 1993, 55: 1 260-1 265.
- [13] Shi G Q, Jin S, Gi X, et al. A conducting polymer film stronger than aluminum [J]. *Science*, 1995, 267: 994-996.
- [14] Alkan S, Culter C A, Reynolds J R. High quality electrochromic polythiophenes via BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O electropolymerization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13: 331-336.
- [15] Tourillon G, Guay D, Fontaine A, et al. Characterization of metal/organic molecule and metal/polymer interfaces by NEXAFS spectroscopy [J]. *Faraday Discussion Chemical Society*, 1990, 89: 275-290.
- [16] Hitchcock A P, Horsley J A, Stöhr J. Inner shell excitation of thiophene and thialane: Gas, solid, and monolayer states [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1986, 85:4 835-4 847.
- [17] Hitchcock A P, Tourillon G, Gatrret R, et al. Inner-shell excitation of gas-phase and polymer thin-film 3-alkylthiophenes by electron energy loss and X-ray photoabsorption spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94: 2 327-2 333.
- [18] Väterlein P, Schmelzer M, Taborski J, et al. Orientation and bonding of thiophene and 2, 2'-bithiophene on Ag(111): A combined near edge extended X-ray absorption fine structure and X<sub>o</sub> scattered-wave study [J]. *Surface Science*, 2000, 452: 20-32.
- [19] Sakai T, Ishikawa K, Takezoe H. Surface orientation of main and side chains of polyimide alignment layer studied by near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 9 191-9 195.
- [20] Zhang X, Gao M, Kong X, et al. Build-up of a new type of ultrathin film of porphyrin and phthalocyanine based on cationic and anionic electrostatic attraction [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, 9: 1 055-1 056.
- [21] Hähner G, Wöll C, Buck M, et al. Investigation of intermediate steps in the self-assembly of n-alkanethiols on gold surfaces by soft X-ray spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1993, 9:1 955-1 958.