

聚噻吩取代效应的理论研究^{*}

周传华 李奇 黄元河 刘若庄

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 用自洽场晶体轨道法 (SCF CNDO/2-CO) 对聚噻吩的一些一取代物和二取代物的电子结构进行了研究, 计算的取代基包括 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{CN}$. 计算结果表明, 这些取代基基本没有影响聚噻吩主链的平面结构, 除聚-3, 4-二甲基噻吩的主链发生了 40° 的扭转外, 其它衍生物的主链仍处于同一平面. 根据各取代高分子的电子特性我们得到结论: 给电子基团和吸电子基团的取代都将使能隙 (E_g) 减小, 价带宽和导带宽都较聚噻吩有所减小. 给电子基团的取代将使高聚物的电离能和电子亲合势减小, 更有利于 p -型氧化掺杂. 吸电子基团的取代将使电离能和电子亲合势都增大, 更有利于 n -型掺杂. 文章对各种取代高聚物的晶体轨道进行了深入的分析 and 讨论.

关键词: 聚噻吩衍生物, 取代基效应, 自洽场晶体轨道法, 电子结构

自从 1977 年聚乙炔 (PA) 被掺杂后具有类似金属导电性的发现以来, 有机导电高分子已得到广泛的研究. 各种有机导电高分子不断地被设计和合成出来, 如聚苯撑类高分子、聚吡咯类高分子、聚噻吩类高分子等. 但在实际应用中多数物质对氧气或潮湿空气不稳定. 由于聚噻吩类高分子具有易于制备、良好的稳定性以及掺杂后具有很高的导电性等特性, 显示出极大的优势, 引起了人们的巨大兴趣. 近年来, 无论是基础研究还是应用研究领域都在对它进行深入的研究. 为探讨不同电子性质的取代基对聚噻吩电子结构的影响, 为寻找性能良好的导电材料进行理论探索, 我们对聚噻吩的多种衍生物进行了量子化学计算. 计算的取代基包括 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{CN}$.

1 计算方法

对聚合物的能带结构和能量的计算, 使用的是基于全略微分重叠近似的自洽场晶体轨道法 (CNDO/2-SCF-CO)^[1]. 在 Bloch 基函数中的原子轨道采用 Slater 轨道. 典型的波矢数在第一布里渊区等间隔取 17 个点. 全部计算在北京师范大学计算中心富士通 M-340S 机上完成. 高分子的计算单元如图 1 所示, 其中 PMORT (II) 构型中 $-\text{OCH}_3$ 的 C 原子在噻吩环平面的上面或下面.

由于聚噻吩及其衍生物的结构参数尚未确定, 故高分子单元上噻吩环的结构参数取相应的噻吩的结构参数, 其它的结构参数都采用标准键长、键角^[2]. 噻吩环之间的距离取

1993-09-14 收到初稿, 1994-03-17 收到修改稿. 联系人: 刘若庄. * 国家教委优秀青年教师基金资助项目

144pm (参照 MNDO 优化结果). 由于这些高聚物具有螺旋对称性, 只取二分之一晶胞 (即 $a/2$) 作为计算单元.

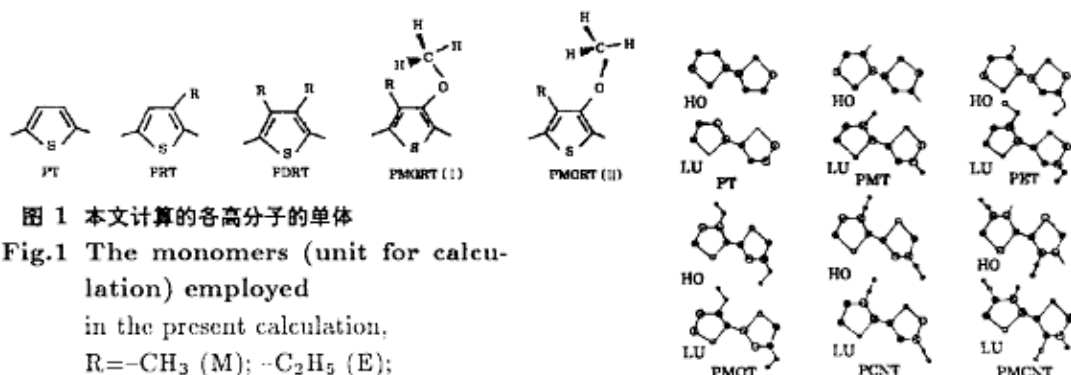


图 1 本文计算的高分子的单体

Fig.1 The monomers (unit for calculation) employed

in the present calculation,
 $R = -CH_3$ (M); $-C_2H_5$ (E);
 $-CN$ (CN); $-OCH_3$ (MO)

图 2 部分衍生物在 $K=0$ 处的晶体轨道示意图
 Fig.2 Orbital patterns of the HOCO and LUCO of some derivatives (at $K=0$)

2 结果与讨论

2.1 几何结构 (结构稳定性)

聚噻吩的平面反式结构 (参见图 2) 已被实验和理论所证实^[3], 但当其 3, 4 位 H 原子被其它取代基取代后是否仍保持平面反式结构则需进一步证实. 为此, 我们将各取代高聚物的噻吩环扭转一定角度进行了计算. 结果发现一取代物的平面反式构型是能量最低的构象. 这说明一取代对噻吩链的平面反式结构影响不大, 与 Themans 等^[4]的结果一致. 根据各二取代高聚物的噻吩链扭转一定角度计算得到能量扭转角度变化可知, PDMT 由于 3, 4 位上两个甲基的空间效应太大, 因而主链上反式结构的相邻噻吩环间发生 40° 的扭转时的构象是最稳定型. 这与其电子光谱的实验结果相吻合^[5].

PMORT (I) 与 PMORT (II) 构型相比, 除 PMOCNT 外, 后者的最低能量更低, 表明 PMORT (II) 是最稳定构型, 即甲氧基的碳原子位于噻吩环平面的上面或下面, 它们仍保持噻吩主链的平面反式结构.

2.2 电子结构

2.2.1 能量关系

由计算结果得到各种取代高聚物最稳定构型的电子性质: 能隙 (E_g)、电离能 (I. P.)、电子亲合势 (E. A.)、价带宽 (BW_{HOCO}) 和导带宽 (BW_{LUCO}) 等, 并将其示于表 1 (PT 的性质也列入表内以作比较).

比较表 1 中的 PT 和 PMT、PET 各种电子性质, 可知 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$ 取代了 PT 的 3 位 H 原子后, 能隙减小, 电离能和电子亲合势亦都减小, 只是电子亲合势减小甚微. 价带宽和导带宽也有所减小, 但仍与 PT 接近.

PMOT 与 PT 相比, 能隙减小, 电离能和电子亲合势也都减小, 且与 PMT 和 PET

相比减小程度更大. 价带宽减小的程度也较大, 导带宽却更与 PT 接近.

PCNT 与 PT 相比, 能隙也是减小, 且减小的程度在所有的聚一取代物中最大. 而电离能和电子亲合势都有明显的增大. 价带宽和导带宽都减小, 且导带宽减小程度比其它聚一取代物更大.

根据聚一取代物的电子性质可以推测其掺杂类型: PMT、PET 和 PMOT 这些给电子基团取代产物, 由于电离能和电子亲合势都较 PT 小, 而价带宽又与 PT 相差不大, 故它们与 PT 一样, 易于 *p*-型受主氧化掺杂. 而吸电子基团取代产物 PCNT 由于其电离能和电子亲合势都较 PT 大, 而价带宽也较小, 故与 PT 相比不易于 *p*-型掺杂, 却易于 *n*-型施主掺杂. 实验结果已证实 PMT、PET 和 PMOT 的掺杂类型都为 *p*-型^[6-8].

把一取代物和二取代物进行对比, 可以看出, 除 PDMT 外所有二取代高聚物的能隙都较 PT 及其一取代高聚物的小. 而 PDMT 的特殊性是由于噻吩主链的非平面造成的. 可见主链为平面结构的二取代高聚物的能隙都较 PT 及其一取代高聚物的更小. 故预计在保持噻吩链平面结构的条件下, 二取代较一取代可更有效地降低能隙, 即二取代是得到更好的聚噻吩类本征导电材料的一种途径.

从表 1 可以看出, 当两个取代基都是给电子基团或吸电子基团时, 因二取代引起的 PT 的各种电子性质变化趋势与相应的一取代引起的变化趋势类似, 只是变化程度得到加强. 当一个取代基为给电子基, 另一个为吸电子基团时, 总的取代效应引起的性质变化将是这两个不同基团效应的合成. 在本文中 -CN 是强吸电子基团, 因此包含 -CN 和另一个给电子基团的二取代物电子性质的变化类似于 -CN 的单取代物.

表 1 聚噻吩取代物的电子性质 (单位: eV)

Table 1 Electronic properties of substituted polythiophene (in eV)

Polymer	E_g	I. P.	E. A.	BW _{HOCO}	BW _{LUCO}
PT	8.41	8.29	-0.12	4.16	5.80
PMT	8.22	8.05	-0.18	3.90	5.36
PET	8.23	8.04	-0.19	3.88	5.30
PMOT	8.34	7.97	-0.36	3.85	5.73
PCNT	8.13	8.95	0.83	3.71	4.51
PDMT	9.13	8.28	-0.86	3.24	3.40
PMOMT	7.99	7.82	-0.17	3.82	4.35
PDMOT	7.99	7.89	-0.10	3.90	4.13
PMCNT	7.89	8.65	0.66	3.54	4.38
PMOCNT	7.95	8.48	0.53	3.45	4.46
PDCNT	7.73	9.29	1.55	3.52	4.10

2.2.2 晶体轨道分析

为了进一步解释取代基效应对 PT 的电子性质的影响, 我们对 PT 及其取代物的晶体轨道加以分析. 图 2 是 PT 及部分取代物在 Brillouin 区 $K=0$ 处的晶体轨道示意图. 图中 HOCO 表示最高占据轨道, LUCO 表示最低未占据轨道.

从 PT 的晶体轨道图可知它的 HOCO 在 $K=0$ 处 (即价带顶) 的主要贡献来自噻吩环中四个碳原子的 $2p_z$ 轨道, S 杂原子的 $3p_z$ 轨道的贡献为零, 这说明 PT 氧化掺杂时电子

受体得到的电子是碳主链的 π 电子而非 S 杂原子的 π 电子. PT 的 ESR^[9] 实验结果已证实了这点. 与 HOCO 不同, PT 的 LUCO 在 $K=0$ 处 (即导带底) 的贡献来自噻吩环上所有原子的 p_z 轨道包括 S 原子的 $3p_z$ 轨道. Bakshi 等^[9] 利用 *ab initio* 法得到的晶体轨道图与我们的一致.

与 PT 相比, PMT 和 PET 的 HOCO 主链碳原子的轨道系数变化不大, 但主链上原来 3, 4 位碳原子的等价性受到破坏. S 原子的轨道系数不再为零, 但是由于系数很小, 仍可以认为它对 HOCO 没有贡献. $-\text{CH}_3$ 参与了 HOCO 的 π 轨道共轭, 但成键系数不大, 其 π 轨道与噻吩主链 β - 碳原子的 π 轨道是反相的, 故将使 HOCO 在 $K=0$ 处的能量升高 (即价带顶升高). 由于 $-\text{CH}_3$ 是给电子基团, 按照 PCO 法^[7] 结果, 也将使价带顶升高, 故总的结果是 $-\text{CH}_3$ 取代后价带顶升高, 即电离能减小. PMT 的 LUCO 示意图表明, $-\text{CH}_3$ 的取代引起的主链 π 轨道系数的变化也不大, 同样主链上 3, 4 位碳原子的等价性也被破坏, $-\text{CH}_3$ 的 π 轨道系数为零, 说明它对 LUCO 没有贡献. 只是由于 $-\text{CH}_3$ 的给电子性的影响才使得导带底有所升高. 而由于价带顶升高的程度大于导带底的升高, $-\text{CH}_3$ 取代的总的结果是能隙减小.

PMOT 的构型中硫原子的 π 轨道系数 (0.15) 比较大, 已不可忽略. 主链上原来 3, 4 位碳原子的等价性被破坏程度也比较大. 而 $-\text{OCH}_3$ 的 π 轨道对 HOCO 的贡献更大 (轨道系数为 0.22), 预计 PMOT 在 *p*- 型氧化掺杂时产物可能比较复杂, 因为掺杂时电子受体得到的电子不仅可能是碳主链的 π 电子, 也可能是 $-\text{OCH}_3$ 中氧原子的 π 电子, 或许还可能是 S 杂原子的 π 电子. 这样, 碳主链的电子迁移会受到破坏, 因而掺杂后导电性能可能不佳. 实验结果发现, 尽管 PMOT 的能隙较 PT 小, 但掺杂后导电率却较 PT 低得多^[8]. 可见, 实验结果与我们的计算结果是一致的. 由于 $-\text{OCH}_3$ 轨道与相连的主链的 π 轨道位相相反, 并且也是给电子基团, 因此 $-\text{OCH}_3$ 取代的结果也是价带顶升高, 即电离能减小. 而由于 $-\text{OCH}_3$ 的 π 轨道成键系数比较大, 电离能减小程度也较 PMT 大. PMOT 的 LUCO 与它的 HOCO 变化类似. $-\text{OCH}_3$ 的取代使得 LUCO 能量升高, 即导带底升高, 电子亲合势减小. 因为 HOCO 中氧原子的轨道系数较 LUCO 中氧原子的大, 故价带顶升高的趋势较导带底升高的趋势大, 因此 $-\text{OCH}_3$ 的取代使得能隙减小.

对比 PCNT 和 PT 的 HOCO 可发现, $-\text{CN}$ 的轨道系数不大, 且相位与相连的主链碳的位相相反, 故 $-\text{CN}$ 的影响使得价带顶升高, 而 $-\text{CN}$ 吸电子性的影响使价带顶降低, 两者作用正好相反. 由于 $-\text{CN}$ 是较强的吸电子基团, 总的结果是价带顶降低, 即电离能增大, $-\text{CN}$ 吸电子性的影响占主导地位. PCNT 的 LUCO 中由于 $-\text{CN}$ 的碳原子的 π 轨道与相连的主链碳原子 π 轨道相位相同, 故导带底降低. 并且 $-\text{CN}$ 吸电子性的影响也使导带底降低, 故总的结果是导带底降低, 即电子亲合势增大. 由于导带底降低的程度更大, 故能隙减小.

将图 2 中 PMCNT 的晶体轨道与 PMT 和 PCNT 的晶体轨道图相比, 发现 PMCNT 的 HOCO 和 LUCO 中噻吩环各原子的轨道成键系数和相位与 PMT 接近, 而其甲基 π 轨道的成键系数和相位与 PMT 中甲基的完全相同. 按照一取代高聚物的分析结果, 甲基的取代使得电离能和电子亲合势都减小, 氟基的取代使电离能和电子亲合势都增大, 两者作用正好相反. 由于氟基是强吸电子基团, 所以 PMCNT 表现出总的取代效应影响结果与

PCNT 类似.

类似地, 其它二取代聚合物中取代基的影响也需对二个取代基进行综合考虑.

3 结论

(1) 不论是给电子基团还是吸电子基团取代了 PT 的 3 位上 H 原子, 能隙都减小.

(2) 给电子基团取代后电离能和电子亲合势都将减小, 且给电子基团的给电子性越强, 减小的程度越大. 吸电子基团取代后的电离能和电子亲合势都将增大. 可见两类取代基团的影响正好相反.

(3) 给电子基团和吸电子基团的取代都会使价带宽和导带宽有所减小.

(4) 给电子基团的取代有利于 *p*-型掺杂, 而吸电子基团的取代将有利于 *n*-型掺杂.

参 考 文 献

- 1 Imamura A, Fujita H. *J. Chem. Phys.*, 1974, 61 (1): 115
- 2 Sutton L E. *Table of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, 1958
- 3 Street G B, Skotheim T J. *Handbook on Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1985
- 4 Themans B, Andre J M, Bredas J, et al. *Synth. Met.*, 1987, 21: 149
- 5 Yoshino K, Manda Y, Sawada K, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1989, 58: 1320
- 6 Hasegawa S, Kamiya, Tanaka J. *Synth. Met.*, 1987, 18: 225
- 7 Kaeriyama K, Sato M, Tanaka S. *Synth. Met.*, 1987 18: 233
- 8 Feldhues M, Kämpf G, Litterer H, et al. *Synth. Met.*, 1989, 28: C487
- 9 Bakhshi A K, Ladik J, Seel M. *Phys. Rev.*, 1987, 35 (2): 704
- 10 Huang Y H (黄元河), Liu R Z (刘若庄). *Int. J. Quant. Chem.*, 1991, 40: 611

A Theoretical Study on the Substituent Effect of Polythiophene

Zhou Chuanhua Li Qi Huang Yuanhe Liu Ruozhuang

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract We present a theoretical investigation of the electronic structure of some derivatives of poly-thiophene (PT), mainly poly (3-methylthiophene) (PMT), poly (3-ethylthiophene) (PET), poly(3-methoxythiophene) (PMOT), poly(3-cyanothiophene) (PCNT), poly (3,4-dimethyl thiophene) (PDMT), poly (3,4-dimethoxy thiophene) (PDMOT), poly (3,4-dicyanothiophene) (PDCNT), poly (3-methoxy-4-methylthiophene) (PMOMT), poly (3-methyl-4-cyanothiophene) (PMCNT) and poly (3-methoxy-4-cyanothiophene) (PMOCNT), by using SCF-CNDO/2-CO method. The goal is to discuss the influence of these substituents on the band structure of PT.

The calculated results showed that all of the 3-substituted PTs have coplanar configurations while the 3,4-disubstituted PTs will be nonplanar if the two substituents have

a large steric hindrance (such as PDMT). From the band structures of these substituted PTs, we got the conclusions as follows:

1. The substitution of H atom by electron-donating or electron-withdrawing groups will make E_g narrower and the E_g s of 3,4-disubstituted PTs are even narrower than those of 3-substituted PTs.

2. When the two substituents of the 3,4-disubstituted PTs have a large steric interaction with the S atoms of the neighbouring rings, such as poly (3,4-dimethylthiophene), its energy gap (E_g) will be much wider.

3. As the H atoms of 3 or 3, 4-position of PT are substituted by electron-donating groups, both of the I.P. and E.A. become lower, whereas by electron-withdrawing group, both of them become higher. So it is expected that the electron-donating group substituted PTs are favourable to *p*-type doping while the electron-withdrawing group substituted PTs to *n*-type doping.

Keywords: Poly-substituted thiophene, Effect of substituents, Self consistent field crystal orbital, Electronic structure