

导电高聚物的 EXAFS 研究 (I)

铂氯酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 掺杂的聚乙炔

白春礼 傅亨 唐有祺

(中国科学院化学所晶体结构实验室)

曹镛 钱元

(中国科学院化学所有机固体研究室)

陆坤权 赵雅琴 常龙存

(中国科学院物理所)

在实验室 EXAFS 装置上测量了一种导电高聚物—— $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂聚乙炔和模型化合物 (K_2PtCl_6) 的 PtL_{III} 吸收谱。用高功率的旋转阳极靶 X 射线发生器 (Rigaku RU-1000) 作为 X 射线源。观测到的 EXAFS 数据分析表明, Pt 原子在试样中有两种配位状态。一种是 PtCl_6^{2-} 离子, Pt—Cl 键长为 2.33 Å, 另一种是 Pt 在 2.28 Å 附近有两个最近邻的 Cl 原子。实验结果提供了支持下述观点的直接结构信息: 随着电子从 $(\text{CH})_x$ 链向铂盐的转移, 发生下列反应:



聚乙炔经电子给体 (如 Na, K) 或电子受体 (如 Br_2 , I_2 和 AsF_5 等) 掺杂后^[1], 其室温电导可升高约 12 个数量级。最近, Rubner^[2] 和曹镛^[3] 等人报道, 某些过渡金属盐类, 如 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 也可掺杂到聚乙炔中, 产生较高的金属电导性。为了阐明掺杂聚乙炔的电导机制, 必须了解掺杂后掺杂剂的化学结构和聚乙炔链与掺杂剂之间的相互作用。

关于掺杂后掺杂剂的化学结构已有若干文献报道, 但至今仍有很大争议。Sichel 等人^[4] 推测 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂聚乙炔的掺杂机制为质子酸型, 即阴离子以 $(\text{H}_3\text{O})_2^+(\text{IrCl}_6)^{2-} \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ 的形式存在。但他们对此并未提出任何实验证据。曹镛等人用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 PtCl_4 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂的聚乙炔, 认为对阴离子都是 PtCl_6^{2-} ^[3]。Pron 等人^[5] 认为在 FeCl_3 掺杂聚乙炔中, 对阴离子是 FeCl_4^- 。而 Shirakawa 等人^[6] 用 Mössbauer 谱^[7] 和 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 等方法^[8] 研究认为阴离子是以 FeCl_4^- 的形式存在。为了得到掺杂剂存在形式的直接实验证据, 我们对 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂的聚乙炔进行了 PtL_{III} 吸收边的 EXAFS 研究, 测定了 Pt 原子的近邻结构。

实 验

扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)谱是指X射线吸收系数 μ 在吸收边高能一侧随光电子能量 E 的振荡现象。对于孤立原子的吸收, μ 随 E 单调变化。若吸收原子周围有近邻原子,则吸收原子产生的出射光电波与近邻原子的背散射波会在吸收原子处相干涉,使吸收原子的吸收系数 μ 在吸收边高能一侧产生精细结构(EXAFS)。每个EXAFS波的频率取决于吸收原子和近邻原子之间的距离,而振幅则取决于近邻原子的数目、成键情况、背散射能量和它们与吸收体之间的距离等等。因而,通过对EXAFS的分析可得到有关吸收原子的配位状态,即配位原子的种类、数量、距离和热扰动等结构信息。

X射线吸收谱的测量用高功率的旋转阳极靶X射线发生器(RU-1000)和略作改装的衍射仪进行。由于在 PtL_{III} 吸收边高能侧11.6080keV,11.6743keV处和低能侧11.5387keV处有W的 $L_{II}N_{II}$, $L_{III}N_{III}$ 和 $L_{III}O_{III}$ 等特征线,为消除其干扰,我们采用正比管和闪烁管双探测器系统。

使用Ag靶,管流和管压分别为400mA,50KV,发散、散射和接收狭缝分别为 $(\frac{1}{6})^\circ$,0.04mm和0.15mm。单色器采用LiF(200)平晶, $d=1.42376\text{\AA}$ 。

在 $2\theta=44.5\sim 42.5^\circ$ 范围内,扫描速度为 0.6°min^{-1} ;在 $42.5\sim 40.5^\circ$ 范围内,扫描速度为 3°min^{-1} 。

聚乙炔膜的合成和掺杂参照文献[3]。掺杂剂对聚乙炔单元(CH)的摩尔比为0.7%。Pt的重量百分含量为8.0%。电导率为 $2.1(\Omega\text{cm})^{-1}$ 。

将 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂的聚乙炔薄膜数层叠合作为试样收集数据。模型化合物选用铂酞酸钾(K_2PtCl_6)。将研细的 K_2PtCl_6 粉末均匀地涂在透明胶纸上,然后数层叠起。两者吸收边跳变处 $\Delta\mu_x\sim 0.84$,吸收边高能侧 $\mu_x\sim 2$ 。实验在室温进行。数据处理使用科学院物理所编制的程序库。

结 果 和 讨 论

实验测定的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂聚乙炔和模型化合物(K_2PtCl_6)的 PtL_{III} 吸收谱示于图1。

吸收曲线经扣除背底,扣除孤立原子的吸收并用 $\Delta\mu_0x$ 归一化等数据处理后,求出EXAFS函数 $\chi(k)$:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(\pi, k)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda} \cdot \sin[2kr_j + \delta_j(k)] \quad (1)$$

上式是对 j 个配位壳层加和。光电子波矢 $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$, E_0 为吸收边的阈能。 r_j 为吸收原子到第 j 配位层中原子的平均距离, N_j 为第 j 层原子的数目, $|f_j(\pi, k)|$ 为第 j 层原子的背散射振幅, σ_j 为吸收原子和第 j 层原子之相对位移均方根, λ 为非弹性散射电子平

均自由程, δ_j 是来自吸收原子和散射原子势场的总相移, 若将 δ_j 对 k 展开并忽略高次项, (1) 式中正弦项可表示为 $\sin[2k(r_j + a_j) + \beta_j]$, a 和 β 为常数。

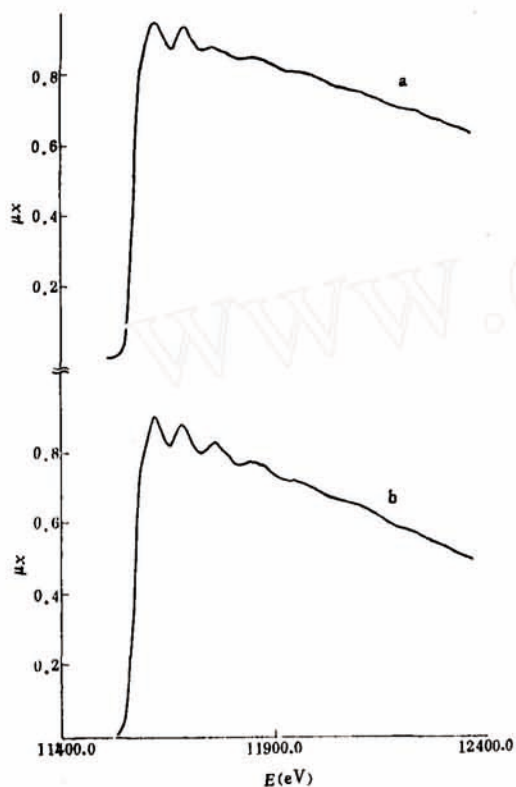


图 1 Pt_{LIII}吸收边的 X 射线吸收谱
a) H₂PtCl₆ · 6H₂O 掺杂的聚乙炔
b) K₂PtCl₆

Fig. 1 X-ray absorption spectra of Pt L_{III} edges a) H₂PtCl₆ · 6H₂O-doped polyacetylene and b) K₂PtCl₆.

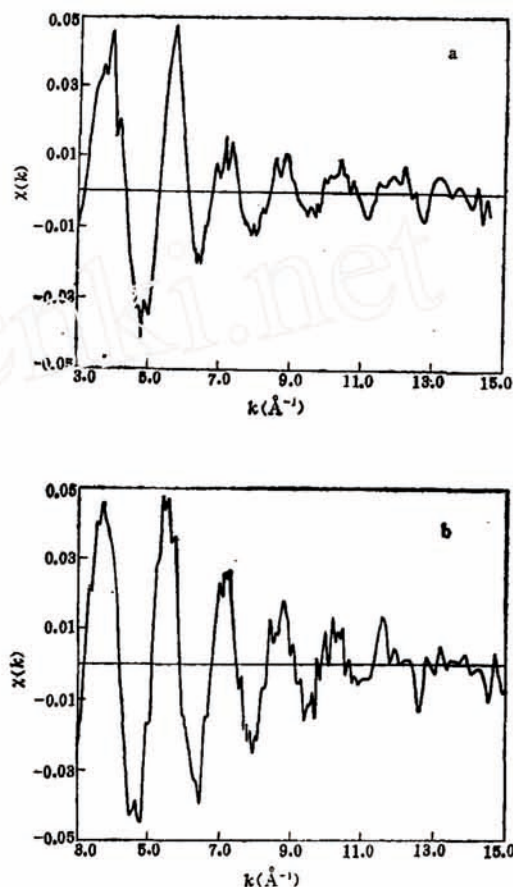


图 2 EXAFS 谱 $\chi(k) \sim k$

a) H₂PtCl₆ · 6H₂O 掺杂的聚乙炔, b) K₂PtCl₆
Fig. 2 EXAFS spectra $\chi(k)$ vs k for a) H₂PtCl₆ · 6H₂O-doped polyacetylene and b) K₂PtCl₆.

图 2 示出 H₂PtCl₆ · 6H₂O 掺杂聚乙炔样品和模型化合物(K₂PtCl₆)的 $\chi(k)$ 。

由 (1) 式可见, $\chi(k)$ 为各配位层贡献的正弦波迭加, 可表示为

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin[2k(r_j + a_j) + \beta_j] \quad (2)$$

每个正弦波的振幅 $A_j(k)$ 是随 k 缓变的函数。将 $\chi(k) \cdot k^n$ 作 Fourier 变换, 则会在 $r_j + a_j$ 处形成相应于第 j 层原子的峰。即可得径向结构函数

$$\phi(r) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) \exp(2ikr) dk \quad (3)$$

k^n 是为了强调高 k 部分而加的权重因子。本实验 n 取为 3。

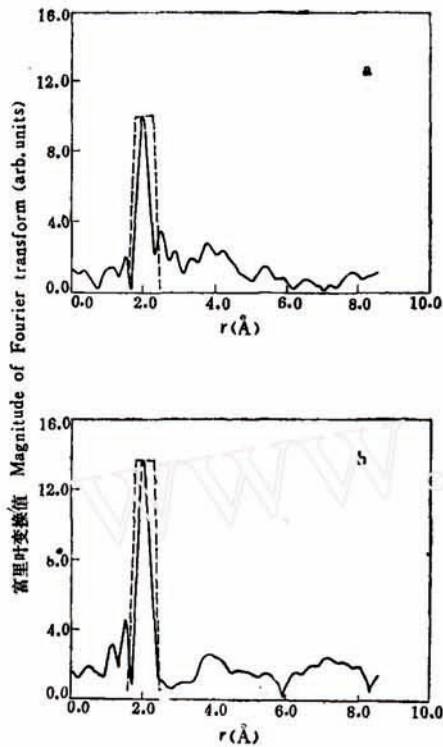


图3 $k^3\chi(k)$ 的 Fourier 变换 (实线) 和窗函数 (虚线)

- a) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂的聚乙炔样品
b) K_2PtCl_6

Fig.3 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ (solid curves) and window functions (dashed curves) for a) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -doped polyacetylene and b) K_2PtCl_6

为了得到每个配位层的准确信息, 可将 $\Phi(r)$ 中各个峰进行 Fourier 滤波 (反变换)。图 3 示出两种样品的径向结构函数和对第一配位层进行 Fourier 滤波所选用的 Hanning 窗函数。图中突出的主峰应归于 Pt 周围最近邻的 Cl 原子。

为了确定原子间距和配位数, 我们采用两种不同的分析方法: 1) 用已知结构的模型化合物 EXAFS 数据分析得到的参数对比法; 2) 用吸收原子 Pt 的相移和背散射原子 Cl 的相移及背散射理论数据^[9]进行单壳层和双壳层理论拟合法。

首先, 将未知样品 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂的聚乙炔) 和模型化合物 (K_2PtCl_6) 的 EXAFS 数据用同样的方法和条件进行处理, 得到相位 $\varphi_{1未}(k)$, $\varphi_{1模}(k)$ ($\varphi_1 = 2k(r_1 + a_1) + \beta_1$) 和振幅 $A_{1未}(k)$, $A_{1模}(k)$ 。通过调节能量零点 E_0 使 $\varphi_{1未} - \varphi_{1模}$ 为通过 0 点的直线, 其斜率为 $2(r_{1未} - r_{1模})$ 。 $r_{1模}$ 已知, 从而求得 $r_{1未}$ 。再将未知样品和模型化合物滤波后的振幅对应相除, 取对数并做一些近似得 (省略下标 1):

$$\ln \frac{A_{1未}}{A_{1模}} = -2k^2(\sigma_{未}^2 - \sigma_{模}^2) +$$

$$\ln \frac{N_{未} r_{未}^2}{N_{模} r_{模}^2} - 2(r_{未} - r_{模})/\lambda \quad (4)$$

选模型化合物时, 一般考虑 $r_{未} \approx r_{模}$, 而

$r_{未} - r_{模} \ll \lambda$, 因而 (4) 式后一项可以忽略。用直线拟合 $\ln \frac{A_{1未}}{A_{1模}} \sim k^2$, 则由直线的截距可求得未知样品的配位数 $N_{未}$ 。

用上述方法求得 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂聚乙炔样品中 Pt 原子第一配位层的 Pt-Cl 原子平均距离为 2.30 \AA , 平均配位数为 3.6。

当我们用吸收原子 Pt 和一种配位 Cl 原子的理论数据拟合第一配位壳层时, 偏离因子 R 较高 (>0.2)。改用两种配位 Cl 原子拟合第一配位壳层时, R 因子下降到 0.064。得到的实验曲线和理论曲线的比较示于图 4。

偏离因子 R 定义如下:

$$R = \frac{\Delta S}{S}$$

ΔS 为拟合曲线和实验曲线包络面积差的绝对值, S 为实验曲线包络面积的绝对值。

$$S = \sum_k |\chi_e(k)| \Delta k$$

$$\Delta S = \sum_k |\chi_e(k) - \chi_c(k)| \Delta k$$

$\chi_e(k)$ 、 $\chi_c(k)$ 分别代表实验曲线和理论曲线。

理论拟合的结果表明, Pt 原子第一配位层存在两种配位 Cl 原子[分别标记为 Cl(1) 和 Cl(2)], 原子间距 Pt-Cl(1) = 2.329 Å, Pt-Cl(2) = 2.277 Å。二者相差如此之小, 以致于在径向结构函数(图 3)中重叠为一个强峰, 平均值 2.303 Å。这与由模型化合物对比法得到的第一配位层 Pt-Cl 平均间距 2.30 Å 非常一致。由理论拟合方法还得到在第一配位壳层中, 两种配位 Cl 原子的配位数之比为

$N_{Cl(1)}:N_{Cl(2)} = 3:1$ 。已知 Pt 六配位的模型化合物 K_2PtCl_6 中, Pt-Cl 键长为 2.323 Å,^[10] 这与 Pt-Cl(1) 间距非常一致。由于 XPS 研究也证实样品中含有 Pt^{4+} 和 Pt^{2+} , 因此, 第一种配位 Cl 原子可指征为 $PtCl_6^{2-}$ 基团中的 Cl 原子。根据配位数之比, 第一配位壳层中第二种配位 Cl 原子的个数应为 2。但我们注意到, 迄今还没有发现以非多聚体形式存在的 $PtCl_2$ 。

如果在掺杂聚乙炔中存在非多聚体形式的 $PtCl_2$, 那么根据我们对第一配位壳层的分析, 就可以完满地解释 EXAFS 的结果, 即掺杂后掺杂剂是以 $PtCl_6^{2-}$ 离子和 $PtCl_2$ 分子的形式存在于高聚物中。Pt-Cl 间距分别为 2.329 Å 和 2.277 Å (理论拟合结果), 平均配位距离 2.30 Å, 平均配位数为 3.6 (模型化合物对比结果)。若在掺杂聚乙炔中不存在单个的 $PtCl_2$ 分子, 则 $PtCl_2$ 有可能与聚乙炔链或更远一些的 Cl 原子有较弱的相互作用。

为了考察这种相互作用, 我们比较 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂聚乙炔样品和模型化合物 (K_2PtCl_6) 的径向结构函数(图 3), 发现前者在靠近主峰的位置还有一个小峰(第二配位壳层)。我们将两个配位层一起进行 Fourier 滤波后(窗函数示于图 5), 分别用 C 和 Cl 原子作为第二配位层的配位原子进行双壳层理论拟合。得到中心原子 Pt 到第二配位壳层的平均距离均为 2.79 Å, 偏离因子在 0.16 左右。但用 C 原子拟合第二配位壳层得到的吸收原子与散射原子之相对位移 σ^2 比用 Cl 原子拟合稍为合理。

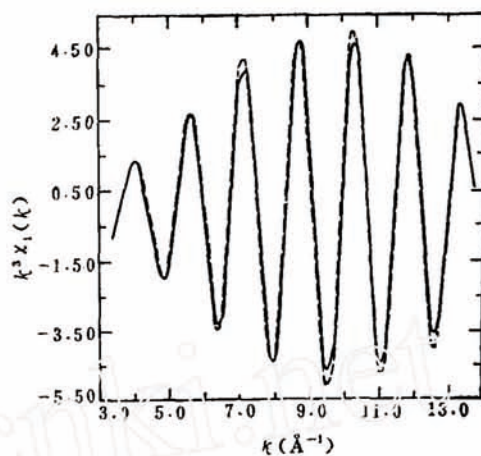


图 4 第一配位壳层 Fourier 滤波后的 EXAFS 谱 (实线) 和理论拟合曲线 (虚线)
Fig. 4 Fourier filtered EXAFS spectrum (solid curve) and the theoretical fit (dashed curve) for the first shell

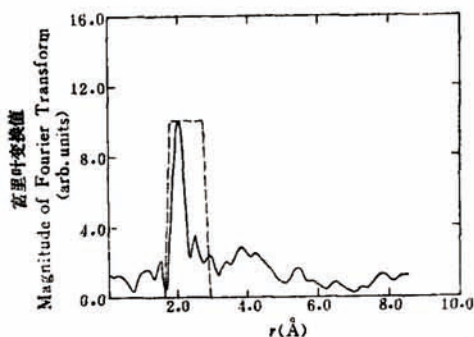


图 5 $k^3\chi(k)$ 的 Fourier 变换 (实线) 和双配位层滤波窗函数 (虚线)
Fig. 5 Fourier transform of $k^3\chi(k)$ (solid curve) and window function (dashed curve) for two-shell system

囿于实验条件,原始数据的精度有限,对第二配位层理论拟合的R因子偏高,所以关于 $PtCl_2$ 在试样中的存在形式还有待于进一步确证。

到目前为止,已发现了几十种具有金属导电的有机化合物,按其特点可分为两类。一类是通过分子间 π 电子云交叠形成导带,如TCNQ电荷转移复合物;另一类是如聚乙炔这样的具有共轭结构的高分子。我们相信导电的机制与电荷的转移有关。根据我们对 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 掺杂聚乙炔的EXAFS研究,可以确信Pt在试样中有两种配位状态。一种是 $PtCl_6^{2-}$, Pt—Cl键长为2.33 Å,它是掺杂后形成的阴离子。另一种Pt在2.28 Å附近有两个最近邻的Cl原子。实验结果提供了支持下述观点^[3]的直接结构信息:随着电子从(CH)_x链向掺杂剂的转移,发生下列化学反应:



参 考 文 献

- [1] Chiang, C. K. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1995 (1977)
 [2] Rubner, M. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 507 (1982)
 [3] Cao, Y. et al., *Polymer Commun.*, **24**, 300 (1983)
 [4] Sichel, E. K., Rubner, M. F. and Tripathy, S. K., *Phys. Rev.*, **B26**, 6719 (1982)
 [5] Pron, A. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 783 (1981)
 [6] Shirakawa, H. and Kobayashi, T., Proceedings of International Conference on the Physics and Chemistry of Conducting Polymers, Les Arcs, France, December, 11, 1982.
 [7] Sakai, H., Maeda, Y., Kobayashi, T. and Shirakawa, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1616 (1983)
 [8] Kuroda, H., Ikemoto, I., Asakura, K., Ishii, H., Shirakawa, H., Kobayashi, T., Oyanagi, H. and Matsushita, T., *Solid State Commun.*, **46**, 235 (1983)
 [9] Teo, B. K. and Lee, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2815 (1979)
 [10] Williams, R. J., Dillin, D. R. and Milligan, W. O., *Acta Cryst.*, **B29**, 1369 (1973)

EXAFS STUDY ON ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERS (I)

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -DOPED POLYACETYLENE

Bai Chunli Fu Heng Tang Youqi

(Laboratory of Crystal Structure, Institute of Chemistry,
Academia Sinica)

Cao Yong Qian Renyuan

(Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry,
Academia Sinica)

Lu Kunquan Zhao Yaqin Chang Longchun

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

PtL_m absorption spectra of an electrically conductive polymer— $H_2PtCl_6 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ -doped polyacetylene and the model compound K_2PtCl_6 were measured with a laboratory EXAFS system, which utilizes a high power rotating-anode X-ray generator (Rigaku model RU-1000) as an X-ray source. The Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS oscillations of sample and the model compound are shown in Fig.3. The prominent peak in the Fourier transform for $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -doped polyacetylene can be attributed to the Cl atoms surrounding Pt atom. The curve-fitting analysis for the first shell shows two types of neighboring Cl atoms with Pt-Cl distances of 2.329 \AA and 2.277 \AA , respectively.

According to the results from use of the theoretical and empirical methods, it is concluded that the dopant anion in polyacetylene film is PtCl_6^{2-} . The result provides a direct structural information that supports the proposition; the following reaction accompanied by electron transfer from $(\text{CH})_x$ chains to platinum salt,

