

酞菁锰与表面吸附的NO₂之间的电荷转移 相互作用研究

韩明勇 刘旺* 王德军 肖良质 李铁津

(吉林大学化学系, 长春 130023)

关键词: 酞菁锰 表面吸附的NO₂ 表面光电性质

由于MnPc具有特殊的电子结构和氧化还原性质,已被作为生物模拟体系进行过深入的研究,并认为它与植物光合作用中的电荷转移及反应有着直接的关系^[1]。人们还发现电子受主型气体对CuPc等体系的表面电导有重要影响^[2-4],原因是它们之间存在着强烈的电荷转移相互作用^[4,5],并成功地制成了基于表面电导测量的NO₂气体传感器^[6]。既然MnPc表现出较好的表面光伏性质,那么可以预料这种性质也有可能对电子受主型气体的表面吸附是敏感的,这方面的研究不仅有可能反映出它们之间的电荷转移相互作用情况,还能为基于表面光电压测量的气体传感研究积累第一手资料。

实 验

实验所用MnPc是由本实验室合成的多晶粉末,并在N₂气氛保护下两次真空升华进行了提纯,最终晶型为α型。经元素分析和光谱测试(参见图1)证明其纯度满足实验的要求。NO₂是可作为标准气体源的液体商品试剂,由国家标准物质研究中心提供。

紫外可见吸收光谱是在UV-365光谱仪上测试的。表面光电压谱仪是自组装设备,其工作原理详见我们以前的报导^[7]。吸附光电压池是一个可以抽空或充气的带有石英窗口的黄铜池,电极使用镀有ITO导电膜的石英玻璃片。测量时,将被测样品夹压在两电极之间,样品厚度约为50μ,电极不加任何偏压,光调制频率为22Hz。真空光脱附实验使用240W卤钨灯,经聚焦后通过表面光电压池的石英窗口照射到被测样品上。光路上还加有盛蒸馏水的光学玻璃滤热池,以保证光脱附在室温下进行。

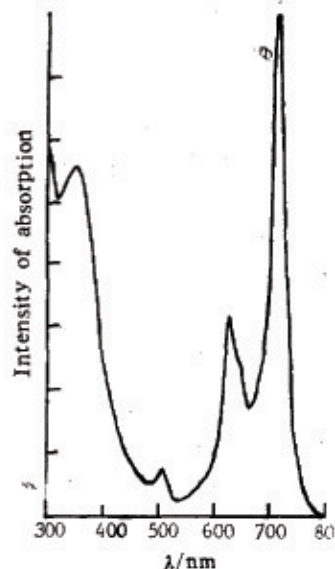


图1 MnPc在DMF中的吸收光谱
Fig.1 Absorption spectrum
of MnPc in DMF

结果与讨论

1. NO_2 的吸附与电荷转移相互作用 为了更好地理解 MnPc 的表面光电电压谱, 我们将其所有表面光伏响应带 [图 3(a)] 和对应的紫外可见吸收带位置及其归属列于表 1。其中 495-nm 的弱吸收带暂时指认为电子从金属的 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ 轨道到配体 $b_{1u}(\pi^*)$ 轨道的电荷转移 (MLCT) 跃迁。这是因为根据 MnPc 的分子轨道对称性 (图 2) 和电子偶极跃迁的选择定则, 可能出现的电子跃迁除产生通常的 B 带和 Q 带的跃迁外, 还可能出现 $e_g(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow b_{1u}(\pi^*)$ 、 $b_{2g}(d_{xy}) \rightarrow b_{1u}(\pi^*)$ 、以及考虑到 $e_g(\pi^*)$ 与 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ 轨道的部分混合而解禁的

表1 MnPc 的吸收带和光伏响应带以及它们的归属

Table 1 The absorption bands and surface photovoltaic response bands of MnPc and their assignment

Absorption bands (nm)	photo voltaic response bands (nm)	assignment(s)
340	395	B带 [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$]
495	516	MLCT带 [$e_g(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow b_{1u}(\pi^*)$]?
636	640	Q带 (双桥二聚体) } [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$]
710	725	Q带 (单体) }

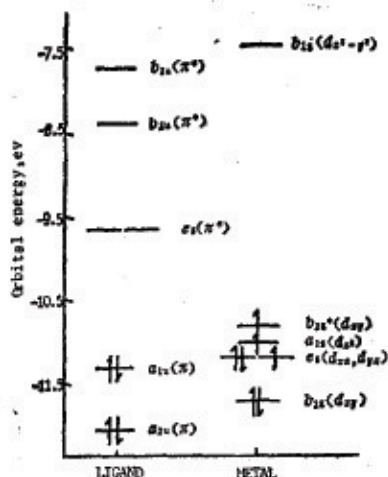


图2 MnPc 的最高被占和最低空轨道能级图 [9]
Fig.2 Energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals of MnPc

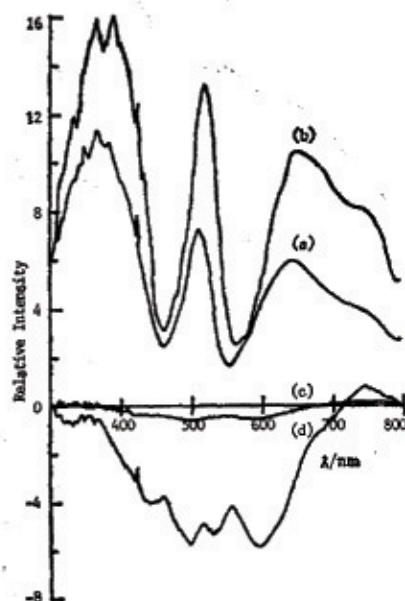


图3 MnPc 的表面光电电压谱
Fig.3 Surface photovoltaic spectra of MnPc. (a) in air, (b) in 2×10^{-4} Torr vacuum, (c) in NO_2 ambience, (d) after NO_2 adsorption evacuation to 2×10^{-4} Torr

$e_g(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 等 MLCT 跃迁。而从 MnPc 的量化计算结果^[9]来看,后两者只能分别出现在紫外区和近红外区,而前者的理论值约为 455nm,与我们实验观察到的 495 nm 最接近。在表面光电压谱中,对应于该吸收带的光伏响应带大大增强,也说明该电子跃迁的类型与 B 带和 Q 带有很大差别。

图 3 是 MnPc 在各种条件下的表面光电压谱。由图可见,固体 MnPc 在空气中的光伏响应带[图3(a)]较图 1 中的吸收带都有所红移和加宽。除了上述 MLCT 带明显增强外, Q 带中的二聚体带也超过了单体带。后者说明固体 MnPc 中不仅同样有二聚体存在,而且占有相当的比例。Vogt 等人^[11]已经证明,固体 MnPc 中的二聚体依然以原子氧桥连接,两个酞菁环彼此平行,各原子呈 49°角交错,并且中心锰离子呈 +3 氧化态, Mn—O 键长 (1.71 Å) 较正常的共价键长还要短一些。由此看来,这种特殊的二聚体是相当稳定的,真空除氧不足以使其受到破坏,所以在真空中 MnPc 的表面光电压谱[图3(b)]仅仅是强度上有所增加,氧桥二聚体的光伏响应带依然存在,而且更加突出,同时 B 带也发生了劈裂。抽空可使 MnPc 的光伏响应增强,显然与物理吸附氧的脱附有关,这与 Musser 等人^[12]在 NiPc 体系中的研究结果一致。

MnPc 经真空光脱附后,在表面光电压池中充入 1 Torr 的 NO₂ 气体,表面光伏信号迅速下降并反转,但反转后的信号强度很弱,以致于难以分辨清楚各光伏响应带的结构[图3(c)]。如果继续抽空至 2×10^{-4} Torr, 反转信号增强,并可以分辨出光伏响应带的结构[图3(d)],但此时的光谱分布与空气中和真空中的相比发生了很大变化,目前对此还无法作出很好的解释。下面的光照附实验将会证明,NO₂ 的引入并没有使 MnPc 发生化学结构上的变化(如氧化分解等),因此表面光电压的反转反映了 MnPc 与 NO₂ 之间的电荷转移相互作用的存在。

我们知道,表面光电压的产生来源于材料表面和本体之间的光致电荷转移,其值的大小取决于表面上净电荷的数目,而光电压的极性则反映了表面所带电荷的正负和电荷转移的方向,因此表面光电压谱可用于界面电荷转移的直接观察。Day 等人^[13]报导, O₂ 的吸附能够抑制 MnPc 的表面光电导,原因是 MnPc 很容易被氧化并形成电荷转移络合物,后者可以作为载流子的受主型捕获态(在表面上就是表面态)。对于 NO₂, 它的接受电子能力较 O₂ 还要强,因此可以预料表面吸附的 NO₂ 也是以电荷转移络合物 $\text{MnPc}^{\delta+}-\text{NO}_2^{\delta-}$ 的形式存在,而且这种电荷转移相互作用完全有可能使 MnPc 表面由原来的耗尽层结构转变成累积层结构,这应该是 MnPc 吸附 NO₂ 后出现反向光电压的首要原因。其次,在光的作用下 MnPc 的施主性会加强(一般来说,激发态分子较基态分子更容易给出电子或接受电子), $\text{MnPc}^{\delta+}-\text{NO}_2^{\delta-}$ 会进一步形成 $\text{MnPc}^+-\text{NO}_2^-$, 结果表现在光的作用使 MnPc 表面带有更多的负电荷。这种光致电荷转移同样对 MnPc 的表面光电压反转起一定的作用。至于过量的 NO₂ 吸附反而使 MnPc 的反向表面光电压降低,可能与物理吸附的 NO₂ 对表面电荷的猝灭有关。

2. NO₂ 的光脱附与电荷转移作用机制 实验发现,在室温和真空条件下,吸附在 MnPc 表面上的 NO₂ 会表现出明显的光脱附现象。如图 4 所示,吸附 NO₂ 的 MnPc 在真空光脱附之前除单体 Q 带有少许的正光电压外,其余都是反向的光伏响应[图4(a)];真空光脱附 5 分钟后, Q 带和 B 带都部分地表现出正的光电压, MLCT 带也开始回升[图4(b)];真空光脱附 10 分钟后, Q 带、B 带和 MLCT 带都已大部分表现出正的光电压[图4(c)];真空光脱附 20 分钟后,所有的光伏响应都表现出正的光电压值[图4(d)],但是恢复不到未吸附 NO₂ 时真空中 MnPc 的表面光电压强度[图4(e)],而且二聚体 Q 带红移,在强度上也低于单体带。

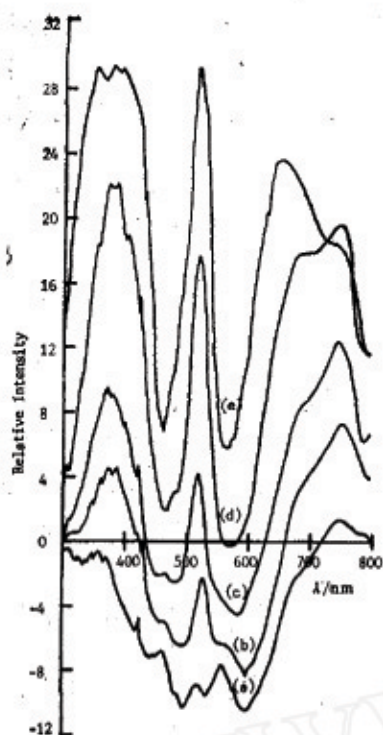


图4 MnPc的表面光电电压谱
Fig.4 Surface photovoltage spectra of MnPc. (a) adsorb NO_2 first, then evacuate to 2×10^{-4} Torr, (b), (c) and (d) photodesorb in vacuum for 5, 10 and 20 minutes, respectively, (e) in 2×10^{-4} Torr vacuum adsorbing NO_2 .

对于这些实验现象的详细分析,能够进一步了解 NO_2 在 MnPc 表面上的吸附情况及电荷转移相互作用机制。首先,在一定的条件下 MnPc 的几个电子跃迁带能够表现出正、负双重极性的表面光电电压响应 [图4(a)、(b)和(c)],说明 NO_2 在 MnPc 上的吸附是有选择性的,而实测的表面光电电压谱是吸附与未吸附 NO_2 的 MnPc 的光伏响应的叠加。那么,哪些 MnPc 更容易与 NO_2 发生相互作用呢?按照常识应该是氧桥二聚体 MnPc,因为中心锰离子第五配位氧桥的存在活化第六配位,使该位置更容易吸附 NO_2 并与其发生电荷转移相互作用。真空光脱附后单体 Q 带更容易恢复,而且在强度上超过了二聚体 Q 带,还有二聚体 Q 带的红移,所有这些事实都证实了上述分析的正确性。至于充分真空光脱附后 MnPc 的表面光电电压谱恢复不到吸附前真空中的表面光电电压谱,原因有两种可能性:一是吸附在 MnPc 氧桥二聚体上的 NO_2 未彻底脱附,二者的电荷转移相互作用依然存在,尽管此时不再占主导地位;二是经过 NO_2 吸附过程和光脱附过程,部分氧桥二聚体解聚,使单体的比例增加。考虑到 MnPc 是优秀的放氧催化剂^[1],这种二聚体解聚是很可能的。其次,从图4所示 MnPc 的几个光伏响应带随 NO_2 的光脱附的变化趋势来看, NO_2 对各个电子跃迁的作用也是有选择性的,表现在 MLCT 带与 B 带和 Q 带有明显的区别,前者峰位基本上没有发生变化,而且即使在 MnPc 的反向光电压区也基本

上保持着正向光伏响应的特征。这就启发我们,吸附 NO_2 后该带根本没有发生反转,而是由于 B 带和二聚体 Q 带的反转掩盖了它的正向光伏响应,并使残余部分负移。而在电子跃迁的归属上,恰恰是该带与 B 带和 Q 带有着本质上的差别。至于 NO_2 如何通过中心金属锰离子的相互作用间接地影响到 B 带和 Q 带的消失和反转,还有待于进一步研究。本工作还在继续进行之中。

参 考 文 献

- [1] Boucher, L.J., *Coord. Chem. Rev.*, 1972, 7, 289, 及其参考文献
[2] Van Oirschot, Th. G. J., Van Leeuwen, D., Medema, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 37, 373
[3] Collins, R.A., Mohammed, K.A., *Thin Solid Films*, 1986, 145, 133
[4] Honeybourne, C.L., Ewen, R.J., *J. Phys. Chem. Solid*, 1983, 44, 833; 1983, 44, 215
[5] Honeybourne, C.L., Ewen, R.J., Hill, C.A.S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 1984, 80, 851
[6] Jones, T.A., Bott, B., *Sensors and Actuators*, 1984, 5, 43
[7] 王德军、刘旺、肖良质、李铁津, 化学通报, 1989, 10, 32
[8] Engelsma, G., Yamamoto, A., Markham, E., Calvin, M., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 2517
[9] Schaffer, A. M., Gouterman, M., Davidson, E.R., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 1973, 30, 9
[10] Fenkart, K., Brubaker, C.H., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 40, 3245
[11] Vogl, L. H., Zalkin, A., Templeton, D.H., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1725
[12] Dahlberg, S.C., Musser, M. E., *J. Chem. Phys.*, 1963, 72, 6706
[13] Day, P., Scrogg, G., Williams, R. J. P., *Nature*, 1963, 197, 589

A STUDY OF CHARGE TRANSFER INTERACTION BETWEEN MnPc AND SURFACE-ADSORBED NO₂

Han Mingyong Liu Wang* Wang Dejun Xiao Liangzhi Li Tiejun
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

ABSTRACT

The influence of surface-adsorbed NO₂ on the surface photovoltaic properties of MnPc and the related charge transfer interaction were studied by surface photovoltage spectroscopy. In comparison with other metal-phthalocyanines, the photovoltaic response of MnPc is very particular. A strong photovoltaic response band near 510 nm was observed besides B band (365nm) and Q bands (640,725nm), which was assigned as the MLCT transition from the $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ orbital of central manganese ion to the $b_{1u}(\pi^*)$ orbital of Pc ring. Under given conditions, the MnPc exhibited reverse photovoltaic response after adsorbing NO₂ and, consequently, the spectral distribution changed remarkably, which suggests that there is a strong charge transfer interaction between them. The photodesorption experiments indicated that NO₂ was adsorbed by the atomic oxygen bridged dimer of MnPc prior to the MnPc monomer and made the dimer partly decomposed. Besides, there is a selective interaction between NO₂ and MnPc with respect to the various electron transitions of MnPc.

Keywords: MnPc, Surface-adsorbed NO₂, Surface photovoltaic properties