

科学 专著丛书

有机固体

ORGANIC SOLIDS

朱道本 王佛松 主编

上海科学技术出版社

上海

81

6

版社



044
110

科学专著丛书

有机固体

朱道本 王佛松 主编



上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是一本系统阐述有机固体的专著,内容涉及有机固体的基本理论、研究现状和应用前景。全书共分 8 章,分别介绍了有机光导体、有机导体与超导体、导电高聚物、有机铁磁体、有机固体的非线性光学特性、富勒烯、导电高分子的应用、分子器件等。

本书可供材料科学、有机化学、有机固体等专业的本科生以及研究生使用,也可作相关专业研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机固体/朱道本,王佛松主编. —上海:上海科学技术出版社,1999.12
(科学专著丛书)
ISBN 7-5323-4992-6

I. 有... II. ①朱...②王... III. 有机固体-研究生-教学参考资料 IV. 0481

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 53942 号

责任编辑 计 斌

上海科学技术出版社出版发行
(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

望亭发电厂印刷厂印刷 新华书店上海发行所经销

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 21.75 插页 4 字数 322 000

印数 1-1 500 定价:46.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向本社出版科联系调换

本书编撰人员

第 1 章	周淑琴	白凤莲		
第 2 章	朱道本	张 斌	秦 伟	
第 3 章	万梅香	李永舫		
第 4 章	张德清	朱道本		
第 5 章	叶 成			
第 6 章	李玉良	郭志新		
第 7 章	王献红	王佛松	朱道本	
第 8 章	刘云圻	朱道本	王佛松	

《科学专著丛书》序

如果说科学研究论文是创造性科学工作的发表性记录,那么科学技术学术专著则是创造性科学工作的总结性记录。前者注重的是优先权,后者注重的是系统化。

在大量科学研究的基础上,对一个专题或一个领域的研究成果,作系统的整理总结,著书立说,乃是科学研究工作不可少的一个组成部分。著书立说,既是丰富人类知识宝库的需要,也是探索未知领域、开拓人类知识新疆界的需要。特别是在科学各门类的那些基本问题上,一部优秀的学术专著常常成为本学科或相关学科取得突破性进展的基石。所以,科学技术学术专著的著述和出版是一项十分重要的工作。

近20年来,中国的科学事业有了迅速的发展,涌现了许多优秀的科学研究成果,为出版学术专著提供了坚实的基础。值此20世纪90年代,在出版学术专著方面,中国的科学界和出版界都在抓紧为本世纪再加些积累,为迎接新世纪多作些开拓。我高兴地看到,作为这种努力的一个部分,《科学》杂志的出版者——上海科学技术出版社推出了这套《科学专著丛书》。

上海科学技术出版社是科学技术界熟悉和信赖的一家出版社,历来注重科学技术学术专著的出版。《科学》杂志的编者组织编辑学术系列丛书,也不是第一次。在本世纪三四十年代,就曾推出过《科学丛书》,其中不乏佳作,对当时的学术研究起了很好的作用。

《科学》在中国是一份历史最长的综合性科学刊物,80年来与科学技

术界建立了广泛的密切联系。现在推出的这套《**科学**专著丛书》正是这种联系的产物。我相信,加强这种联系,著者与编者、出版者,科技界与出版界共同努力,精心选题,精心编辑,精心出版,一定能使这套专著丛书反映出中国科学技术研究的最新水平,为本世纪多留下几本中国学者的优秀专著,为迈向新世纪多铺下几块引路的基石!

周光召

(《科学》杂志编委会主编)

1994年8月

本书序

有机固体是一门新兴的学科,它在 20 世纪 40 年代末才形成,但在近 20 年中快速发展,并取得了辉煌的成就。虽然对许多基本的科学问题的理解还不完善,有些问题甚至还不能理解,在广泛应用的试探中,成功应用在商业上的例子还不多,但这也正好说明这一学科还有很强的生命力,有待于进一步发展。有机固体这门学科主要研究有机固体的电子性质及其应用。固态的有机化合物包括高分子化合物都是分子固体,是分子的凝聚态,分子间以较弱的范德华力凝聚,所以有机固体的电子性质基本上仍保持分子的电子性质。由于分子间的相互作用较弱,使分子的电子离域形成分子间电子的扩展能态,想要增加能带宽度、增加固体中载流子迁移率,不容易做到,所以有机固体过去一直被看作是电的绝缘体。而具有共轭结构的分子,其 π 电子在分子内是离域的, π 电子云的极化率很高, π 电子云间的相互作用就有可能使 π 电子在分子间离域而形成能带,所以,具有共轭结构的分子在有机固体这一领域中扮演着重要的角色。40 年代末才发现有机半导体,到 70 年代就有了有机导体,后来制得了高聚物导体,其电导率接近金属的电导率;有机超导体的出现,实现了电子凝聚态。80 年代又获得了有机铁磁体,实现了自旋的凝聚态。富勒烯的发现,开阔了我们认识碳元素的化学和物理性能的视野。所以说,有机固体这一学科已经取得了一些辉煌成就。有机光导体在静电复印机、激光打印机中的应用,是有机固体应用在商业上的很好例子。光电子通讯技术的发展,需要非线性光学材料,有机固体在这方面也有应用前景。分子电路、分子器件的研究更是引人入胜。人们正期待着电子技术进入一个新天地。

中国科学院化学研究所从 70 年代起就开始了有机固体的研究,随着国际上这一学科的发展,我们的研究队伍和研究领域也扩展了;后来,中国科学院长春应用化学研究所的同志也开展了导电高聚物的研究。在这

本书中简要介绍了我国的研究成果。正是由于有机固体是一门新的学科,分支领域很多,为了让初学者有一个全面的了解,也使从事某个分支领域研究的同志可以对其他分支领域有所了解,朱道本、王佛松两位院士组织编写了这本书。我想它一定能成为一本便于使用的很好的参考书,也会促进这一学科的研究有更好的发展;同时,使从事这一学科研究的同志凝聚起来,发挥出更大的作用。

钱人元

1999年5月28日

目 录

《科学专著丛书》序

本书序

第 1 章	有机光导体	1
§ 1.1	光电导的基本概念	2
§ 1.2	有机固体的光电导	3
1.2.1	分子晶体的光电导	3
1.2.2	聚合物的光电导	4
§ 1.3	光电导的导电机制	5
1.3.1	光生载流子的产生	5
1.3.2	光生载流子的传输	6
§ 1.4	光电导的实验技术	6
1.4.1	伏安特性的表征	6
1.4.2	载流子迁移率的测量技术	9
§ 1.5	载流子陷阱能级及其表征	18
1.5.1	等温衰减电流法	21
1.5.2	等温衰减电流法实验技术	22
1.5.3	等温衰减电流法的应用	23
§ 1.6	分子的电子能级和跃迁	27
1.6.1	分子的电子态	27
1.6.2	激发态能量转移	32
1.6.3	激基缔合物与激基复合物	36
§ 1.7	有机光导体在静电照相中的应用	39
1.7.1	有机光受体材料	40
1.7.2	影响光导性能的因素	41
1.7.3	聚合物光导材料	42

第2章 有机导体与超导体	48
§ 2.1 形成高电导电荷转移复合物的基本条件	49
2.1.1 结构条件	50
2.1.2 能量条件	52
§ 2.2 有机电荷转移复合物的合成	54
2.2.1 电子给体的合成	54
2.2.2 电子受体的合成	57
2.2.3 有机电荷转移复合物的单晶培养	59
§ 2.3 有机晶体的结构和谱学研究	62
2.3.1 有机电荷转移复合物的晶体结构	62
2.3.2 有机电荷转移复合物单晶的能带结构	65
2.3.3 有机电荷转移复合物的谱学研究	67
§ 2.4 有机晶体的电导	72
§ 2.5 有机晶体的超导	76
2.5.1 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$	77
2.5.2 $(\text{ET})_2\text{X}$	82
第3章 导电高聚物	89
§ 3.1 导电聚苯胺	90
3.1.1 合成和掺杂新方法	92
3.1.2 可溶性聚苯胺	95
3.1.3 分子链结构	97
3.1.4 掺杂机理	99
3.1.5 光、电、磁物理性能	100
3.1.6 兼具电、磁特性的聚苯胺复合物	105
3.1.7 聚苯胺在光电子器件上的研究	106
§ 3.2 电压端短路法	107
§ 3.3 低能隙高聚物导体	110
§ 3.4 导电聚吡咯	115
3.4.1 吡咯单体的结构和性质	116
3.4.2 吡咯的电化学氧化聚合	117
3.4.3 化学氧化聚合和可溶性导电聚吡咯的制备	123

3.4.4	聚吡咯的结构和光谱特性	124
3.4.5	聚吡咯的电化学性质	126
第4章	有机铁磁体	137
§ 4.1	铁磁体的主要特征	138
4.1.1	自旋与自旋密度	138
4.1.2	磁性的微观分类	139
4.1.3	铁磁体的主要宏观特征	140
§ 4.2	有机铁磁体的理论模型	143
4.2.1	洪德规则	144
4.2.2	构型作用模型	145
4.2.3	通过空间的磁偶极之间的相互作用	151
§ 4.3	典型的有机铁磁体	151
4.3.1	稳定氮氧自由基类有机铁磁体	152
4.3.2	电荷转移复合物类有机铁磁体	161
第5章	有机固体的非线性光学特性	170
§ 5.1	非线性光学的一些基本概念	173
5.1.1	非线性光学及其现象	173
5.1.2	表征非线性光学特性的一些参数	175
§ 5.2	有机二阶非线性光学材料的分子设计	176
5.2.1	从等价内电场模型到双能级模型	177
5.2.2	从偶极体系到多极体系	178
5.2.3	键长交替原理	180
5.2.4	二维电荷转移分子概念	190
5.2.5	辅助电子给体-受体效应	193
§ 5.3	非线性光学系数的测定	196
5.3.1	分子一阶超极化率 β 的测定	198
5.3.2	材料宏观二阶非线性电极化率 $\chi^{(2)}$ 的测定	206
§ 5.4	非线性光学有机固体材料实用化研究的一些基本问题	215
5.4.1	生色团的分子设计与合成	217
5.4.2	极化高聚物极化取向的优化	219
5.4.3	波导和器件的设计与工艺以及集成化	221

5.4.4	材料综合性能的优化是极化高聚物实用化的根本	222
§ 5.5	三阶非线性光学	223
5.5.1	三阶非线性效应对材料的结构要求	224
5.5.2	三阶非线性的基本测试方法	224
5.5.3	三阶分子材料的潜在应用	229
第6章	富勒烯	236
§ 6.1	富勒烯的结构和对称性	237
6.1.1	C_{60} 的结构	237
6.1.2	C_{70} 及其他高碳富勒烯的结构	239
§ 6.2	富勒烯的制备、分离和纯化	241
6.2.1	富勒烯的制备	241
6.2.2	富勒烯的提取、分离和纯化	242
6.2.3	富勒烯的溶解性及波谱学性质	244
§ 6.3	富勒烯的晶体结构	248
6.3.1	C_{60} 的晶体结构	248
6.3.2	C_{70} 及其他高碳富勒烯的结构	251
§ 6.4	掺杂富勒烯的结构和性质	252
6.4.1	掺杂富勒烯的类型	252
6.4.2	富勒烯包合物	253
6.4.3	C_{60} 金属外掺杂物	255
§ 6.5	富勒烯的化学性质	257
6.5.1	亲核加成反应	258
6.5.2	自由基加成	259
6.5.3	环加成反应	259
6.5.4	氢化反应	263
6.5.5	费氏反应	263
6.5.6	氧化反应和亲电加成反应	263
§ 6.6	纳米碳管简介	264
§ 6.7	富勒烯的应用简介	266
第7章	导电高分子的应用	274
§ 7.1	导电高分子的氧化还原性能与应用	276

7.1.1	二次电池	277
7.1.2	电化学和催化活性材料	277
7.1.3	贵金属的回收	280
7.1.4	金属防腐蚀	281
7.1.5	船舶防污涂料	284
7.1.6	电致变色器件	285
§ 7.2	导电高分子的电化学性能及应用	286
7.2.1	透明电极和发光二极管	286
7.2.2	印刷电路板	287
7.2.3	电磁屏蔽和微波焊接	287
7.2.4	抗静电	289
§ 7.3	导电高分子的掺杂-脱掺杂性能及应用	290
7.3.1	气体分离膜	290
7.3.2	导电高分子传感器	291
7.3.3	催化剂载体	291
第 8 章	分子器件	297
§ 8.1	分子器件的定义与研究目标	299
§ 8.2	分子导线	300
8.2.1	电子和空穴	300
8.2.2	反式聚乙炔中的孤子	302
8.2.3	聚二乙炔中的自由基电子	303
8.2.4	聚二乙炔中的极化子态	305
8.2.5	纳米尺寸的刚性线性分子导线	307
8.2.6	卟啉衍生物分子导线	307
8.2.7	分子光子导线	308
§ 8.3	分子开关	310
8.3.1	电子通道开关模型	310
8.3.2	电子给体-受体-给体分子的双光子激光皮秒光开关	310
8.3.3	化学和电化学可开关的分子来回运动装置	312
§ 8.4	分子整流器	314
8.4.1	分子整流器的原理和结构	314

第 1 章

有机光导体

化学的主要问题之一,是如何得到一系列有价值的功能材料。具有共轭键或形成电荷转移复合物的有机化合物的合成和研究,为得到这些具有特殊物理、化学性能的材料开辟了广阔的前景。其中,某些材料可以通过吸收一定波长的光以后产生载流子,从而使材料的电导增加,这些材料称为有机光导体。有机光导体包括小分子量化合物和具有大量共轭键的聚合物两种,大量的有机光导体材料都可以通过合成得到。

有机光导体是有机固体的一个重要分支,也是研究最早和应用较早的材料之一。早在 1906 年就发现了共轭多环芳香族化合物蒽的光电导现象,1919 年又发现了有机染料的光电导现象,但一直到 60 年代初,才在化学和物理学领域对有机光导体开展大量的系统研究,并取得了一些初步的成就^[1, 2]。早期的光电导概念是基于无机光导体而形成的,最早提出固体光电导基本理论的是 Rose^[3]、Bube^[4]和 Heijue^[5],他们的理论主要用于描述有序材料,用扩展态的能带理论分析固体光电导的某些基本问题。到了 70 年代,Mott^[6]提出了无序材料的光电导概念,在经典的能带理论基础上加入了局域态能级的新概念。在此基础上,许多学者借助于稳态和瞬态等实验技术^[6~10],对非晶态材料的光电导性能进行了分析^[7~15]。为了解释非晶态材料中载流子传输过程中的分散效应,Scher 和 Montroll^[16]提出了连续时间随机分布(CTRW)概念,用跳跃时间分布函数 $\Psi(t) \approx t^{-(1+\alpha)}$ 成功地解释了许多无序材料在瞬态实验中出现的传输分散现象,认为这种传输的分散现象主要是载流子跳跃过程引起的,跳跃间距的无序是造成传输分散的主要原因。然而这种解释不能说明迁移率和温度的依赖关系。多重陷阱(MT)概念^[17]对此作了补充说明,认为局域态

能级的连续分布也能导致分散现象。至此,对非晶态材料的光电导性研究的重点,由扩展态转向局域态。随着实验技术的提高和非晶态理论的不完善,进入 30 年代后,人们已不满足于对局域态能级的定性描述,提出了局域态的理论计算模式^[18~27],这些计算模式大多数是基于 MT 模式的。

现在,大量的有机光导体,包括小分子量的化合物和聚合物,都已经能通过合成的方法得到。在有机小分子中,最好的材料是芳香族化合物、染料和酞菁化合物。在高分子材料中,最早受人们关注的、也是研究最为广泛和深入的有机光导体是聚乙烯咔唑(PVCz)^[28~40],对这些材料导电现象的研究也只限于引用带隙中含有大量局域态能级的能带理论来加以解释。30 多年来,尽管科学家对有机光导体进行了一系列的研究和探索,但到目前为止,在该领域还没有一套完整的理论能够很好地解释有机光导体中载流子的传输机制。我国有机光导体的奠基人钱人元先生对该领域在国内的发展情况作过较详细的报道^[41]。

§ 1.1 光电导的基本概念

简单地讲,光电导就是材料通过吸收光子引起载流子运动而产生的电导。这种电导是由于在光的作用下载流子浓度的增加或载流子迁移率的增加所引起的,它可以用下面的简单公式描述。

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{pl}} &= \Delta\sigma = \sigma_{\text{ill}} - \sigma_{\text{dark}} \\ &= e(n_{\text{F}} + \Delta n_{\text{F}})(\mu_{\text{n}} + \Delta\mu_{\text{n}}) + e(p_{\text{F}} + \Delta p_{\text{F}})(\mu_{\text{p}} + \Delta\mu_{\text{p}}) - \sigma_{\text{dark}} \\ &= e(n_{\text{F}}\Delta\mu_{\text{n}} + \Delta n_{\text{F}}\mu_{\text{n}} + \Delta n_{\text{F}}\Delta\mu_{\text{n}}) + e(p_{\text{F}}\Delta\mu_{\text{p}} + \Delta p_{\text{F}}\mu_{\text{p}} + \Delta p_{\text{F}}\Delta\mu_{\text{p}})\end{aligned}\quad (1-1)$$

式中: σ_{ill} 和 σ_{dark} 分别为光照下的光电导和暗导; e 为电子电荷; n_{F} 和 p_{F} 分别为暗导时的电子浓度和空穴浓度; Δn_{F} 和 Δp_{F} 分别为光照时电子和空穴增加的浓度; μ_{n} 和 μ_{p} 分别为电子和空穴在暗导时的迁移率; $\Delta\mu_{\text{n}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{p}}$ 分别为电子和空穴在光照时迁移率的变化。如果只考虑一种载流子并忽略光照时迁移率的变化,这时式(1-1)可以简化为式(1-2)。

$$\sigma_{ph} = e\Delta n_F \mu_n \quad (1-2)$$

光电导的形成包括光激发、载流子的生成和载流子的迁移三个过程。电子-空穴对的生成是载流子形成的前兆,它是光物理中的一个过程。一般认为,在没有本征吸收的可见光到红外光区域内产生光电导的机制,就是被局域态捕获的载流子的再激发。每种类型的光电导材料可以根据它的波长灵敏度和响应时间来描述。光电导的过程就是光电子吸收光子后激发到导带的结果,从局域态能级激发到导带的光诱导传输或从基态到局域态能级跃迁,都能使光电导增加。光电导效应主要取决于量子产率。如前所述,一些被吸收的光子产生载流子,而其他的则以热的形式给出能量。光生载流子与吸收光子数之比,就是人们常说的光注入效率或量子产率。有机光电导体的量子产率远小于1,直接激发态的寿命是 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ s,非直接激发态的寿命可以是秒的几个数量级。如果通过非辐射过程使产生的激子(电子-空穴对)失活,将使量子产率降低,因为激子是以电子-空穴对的形式在晶格中移动,它们只有经过分离或吸收光量子激发到导带以后,才能对光电导有贡献。因此,通过激子产生载流子过程的量子产率远小于1。

一种好的光电导材料,当它在暗处时,应该有一定的绝缘性能;当暴露在光的环境中或者用光照射时,至少有一种导电电荷通过,这时材料的绝缘性能明显下降。光电导现象是指光激发时,导电的载流子数目比热平衡状态时所观察到的多的现象。而在暗中和热平衡条件下,根据费米统计规律,热生载流子分布在导带能级间,这些占有导电态的电子和空穴决定了材料的暗导。在恒定光照射的条件下,光电流达到稳态,在这个过程中,通过各种复合过程使光生速率达到平衡。因此,光电导现象的研究包含了光吸收、光生载流子、激子、载流子复合、电极注入和载流子传输等一系列密切相关的过程。

§ 1.2 有机固体的光电导

1.2.1 分子晶体的光电导

分子晶体的显著特征是分子间的相互作用力为范德华力,这意味着

分子晶体的电性质与分子的电性质相似。有机分子晶体的光电导性能取决于分子间 π 电子云间的交叠和激发程度。在理想的单晶中,光电导几乎总是导致光生自由载流子密度的增加,这可能是由于在单晶中散射和光激发下迁移率的变化较小的缘故。然而,在多晶中,光激发的主要作用可能是克服晶粒间的位垒,使迁移率增加,而如果最初暗导较高,那么载流子密度没有多大的变化。有关有机分子晶体中的电子过程请参阅参考文献[42]和[43]。

1.2.2 聚合物的光电导

现已发现,一向以绝缘性好而著称的有机聚合物材料具有半导体性,特别是具有共轭双键的掺杂聚合物,其电导类似于金属的电导^[44~46],这更激起了材料科学家对此类材料的广泛研究兴趣。由于分子 π 轨道和半导体中的电子能带之间的类似关系,从而为有序的有机晶体的导电机制的研究提供了一定的理论基础。但有机光导体必定不同于强共价键的无机半导体,在大多数非晶态材料中,载流子传输过程中的分散现象无法用经典的能带理论来解释,因此,在经典的能带理论上引入了局域态能级的新概念。

聚合物的结构比较复杂^[47, 48],它的光电性能主要取决于该聚合物的化学组成和电子结构。在聚合物材料中,最早受人们关注的,也是研究最为广泛和深入的有机光导体是聚乙烯吡唑(PVCz)^[48, 49]。对这些材料导电现象进行研究时,引用了带隙中含有大量局域态能级的能带理论加以解释,并提出了跳跃导电的传输机制。

严格地说,所有聚合物绝缘体,如果在很短波长的光辐射下,都将变为有机光导体。因为高能量的辐射,如 X 射线、 γ 射线被吸收后都可产生光生载流子,这时如果有电场存在,就会有光电流产生。当然,对于不同的材料需要不同波长的光辐射,这取决于材料的结构和它的绝缘性能。对于光导材料,通常应选择对它敏感的可见光波长。当光子被吸收时,某些光转换成能量,产生电子-空穴对;其余的转变成热能。光子能量 E 与波长 λ 的关系见式(1-3)。

$$E = hc/\lambda = h\nu \quad (1-3)$$