

有机光电 功能材料与器件



李璐 胡李 荣颖 陈善勇 闫兴武 著

Organic Photoelectric
Functional Materials and Devices



科学出版社

有机光电功能材料与器件

李璐 胡荣 陈善勇 著
李颖 闫兴武

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书围绕当前能源和环境问题,介绍了作者在有机光电材料与器件方面的研究成果。本书共7章。为了增强可读性和逻辑性,第1章和第2章分别介绍了光、电、分子结构的基础理论和光电测试技术。第3~7章从有机电致发光和有机光伏两个领域,介绍了共轭小分子、聚合物的设计、合成及应用,有机光电器件界面材料、结构设计、理论研究与性能优化,以及这些领域发展的趋势。

本书可供高校材料科学、材料工程、光电器件等专业的本科生、研究生学习,也可供从事有机光电领域的教学科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机光电功能材料与器件 / 李璐等著. — 北京: 科学出版社, 2018.10
ISBN 978-7-03-057820-4

I. ①有… II. ①李… III. ①有机材料-光电材料 IV. ①TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 129257 号

责任编辑: 李小锐 / 责任校对: 韩雨舟
责任印制: 罗 科 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制 科学出版社发行 各地新华书店经销

2018年10月第一版 1/16

2018年10月第一次印刷 印张: 20 1/4

字数: 468千字

定价: 186.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

进入 21 世纪以来,传统能源如煤、石油、天然气等的日益枯竭与社会发展需求之间形成了一组不可调和的矛盾,且石化能源的消耗所造成的环境污染已成为当今社会所面临的一个重要问题,这使得开发新的能源与技术成为一项刻不容缓的任务。而有机光电材料与器件在清洁能源、环境可持续发展方面具有重要意义。

基于此,各国政府、企业在有机光电材料与器件的基础与应用研究方面投入巨大的人力和物力,取得了突飞猛进的进展,相关研究成果可实现新的产业升级。例如,发光二极管、光医疗、光泵浦激光器等电致发光材料的应用;太阳能电池、激光打印与复印等光致电荷器件的应用,为国民经济的发展起到推进作用。

目前有机光电技术的应用仍处于起步阶段,因此很有必要对相关研究成果进行归纳与总结,为进一步科学研究与技术创新提供思路与启发。本书包含了作者在新型有机功能小分子、共轭聚合物的设计与合成及在光电器件的应用,有机电致发光/光伏器件的界面结构调控和设计,以及光电转换层的调控与性能方面的研究成果,体现为三个部分,即新材料、新器件结构、器件性能和光电转换机制,突出阐述结构与性能的关系,以团队协作实现对有机光电领域的学术创新知识的融合。

本书的研究成果和特色如下。

(1)在有机电致发光领域,设计了三大类材料,合成了 6 种新型的可用于电致发光器件的功能层,以满足不同的器件性能要求。研究思路和结果可为光电功能领域的材料设计、优化及应用提供参考。

(2)在电致发光器件的界面结构设计方面,对有机柔性可拉伸电致发光器件的研究可结合大面积溶液法制备发光器件,从而实现柔性可穿戴器件、柔性触摸显示等方面良好的应用。在降低生产成本、促进产业升级以及开发新技术等方面有着重要的意义。

(3)在有机光伏材料的设计与合成方面,分别以喹啉受体核为出发点,以氯取代基的引入吩嗪受体核,发展了新型的受体单元,并构建了相应的给体-受体型共轭聚合物。此外,基于经典的双噻吩喹啉受体结构,通过噻吩并喹啉进一步扩展共轭,合成了新型受体单元-双噻吩[3, 2-b]并喹啉,并与呋唑给体单元共聚形成新型给体-受体型共轭聚合物。选用烷氧基苯为致溶侧链,改变了烷氧基在苯环上的取代位置,研究了这种位置的变化对给受体型聚合物给体材料的性能及光伏性能的影响。这些研究成果可为新型高效的聚合物光伏材料的合成与优化,以及材料的应用提供支持。

(4)在经典的聚噻吩光伏电池领域,独特地运用多种光谱技术研究此类材料中的电荷产生与传输机制,为高性能光伏器件活性层形貌与结构的调控提供理论支持。

(5)在有机光伏器件界面调控方面,通过构筑新型阳极界面层、复合阳极界面层等措

施来改善光伏器件中电荷的传输与收集性能,从而提高器件的光电效率,此部分工作的价值在于以多种手段实现器件性能的提高,以新机制阐述有机光伏器件的光电过程,为有机光伏器件的应用提供理论与技术支持。

全书由李璐统筹。第1章介绍基础理论,由胡荣撰写;第2章介绍光电测试技术,由胡荣和李璐共同撰写;第3章主要涉及的领域为有机电致发光领域,包含新型小分子(并咔唑、联咔唑类、噻二唑类化合物等)的设计与合成工作,并将它们应用于发光器件的结构中,研究了其器件性能,由陈善勇撰写;第4章从界面结构调控出发,开展了高性能有机电致发光器件的性能研究,主要涉及基于界面修饰的高效率蓝/白光PLED,并开展了透明柔性基体和高效率白光聚合物磷光电致发光器件的研究,由李璐撰写;第5章开展了新型聚合物光伏材料的设计与合成工作,并将它们应用于器件结构中,研究了器件的光伏性能,由李颖撰写;第6章探讨了聚噻吩类光伏器件活性层形貌对其光学、电学及光生电荷产生与传输影响,由胡荣撰写;第7章主要侧重有机光伏器件的界面结构设计来改善电荷的传输、收集及器件的宏观性能,由闫兴武撰写。

最后,感谢国家自然科学基金(51503022, 21603020)对项目的支持,感谢重庆文理学院学术专著出版项目对本书出版的资助,感谢所有对本书顺利出版提供帮助的人,向科学出版社编辑李小锐表示谢意。此外,由于作者水平所限,与期望尚有不少差距,书中不足之处在所难免,希望读者包涵、批评和指正。

李璐

2018年3月于重庆文理学院

目 录

第1章 理论基础	1
1.1 电磁辐射与电磁波	1
1.2 分子的基态电子结构	2
1.3 分子的能级	4
1.4 分子的激发态	4
1.5 分子的激发态物种	6
1.6 能量传递和电子转移理论	9
第2章 光电测试技术	11
2.1 稳态光谱技术	11
2.1.1 紫外可见近红外吸收光谱	11
2.1.2 荧光光谱	13
2.1.3 红外吸收光谱	18
2.1.4 拉曼光谱	18
2.2 瞬态光谱技术	19
2.2.1 飞秒时间分辨吸收光谱技术	20
2.2.2 时间分辨荧光光谱技术	21
2.2.3 纳秒时间分辨吸收光谱技术	22
2.2.4 时间分辨拉曼光谱技术	22
2.2.5 瞬态光电压测试技术	22
2.3 光谱电化学技术	23
2.3.1 紫外可见近红外吸收电化学光谱技术	23
2.3.2 电化学拉曼光谱技术	24
2.4 光色测试技术	25
2.4.1 基本原理	25
2.4.2 积分球及其测光原理	26
2.4.3 光色测试系统的结构	27
2.5 电流-电压测试技术	27
2.6 电荷迁移率测试技术	31
第3章 咪唑和噻唑有机材料的合成及其在电致发光器件中的应用	33
3.1 引言	33
3.1.1 OLED 器件结构与工艺	33
3.1.2 OLED 各层材料	34

3.1.3	多功能材料	43
3.1.4	咔唑类材料	44
3.1.5	噻二唑类材料	46
3.1.6	新材料的设计思路	47
3.2	DPDT-ICZ 和 DNDT-ICZ 材料合成与晶体结构	49
3.2.1	DPDT-ICZ 和 DNDT-ICZ 的合成	49
3.2.2	晶体结构	54
3.3	DPDT-ICZ 和 DNDT-ICZ 的性质表征	57
3.3.1	合成材料的物理性质	58
3.3.2	咔唑类化合物的理论计算	66
3.4	吡啶并咔唑类化合物的器件研究	67
3.4.1	吡啶并咔唑类化合物的电荷传输性质	68
3.4.2	吡啶并咔唑类化合物的非掺杂发光器件	70
3.4.3	吡啶并咔唑类化合物的空穴传输性能	72
3.4.4	吡啶并咔唑类化合物的主体功能	75
3.4.5	吡啶并咔唑类化合物的多功能材料应用	79
3.5	联咪唑类化合物的器件研究	82
3.5.1	DPA-PCTP-CA 的空穴单载流子器件的性能	83
3.5.2	DPA-PCTP-CA 在荧光器件中的空穴传输性能	83
3.5.3	DPA-PCTP-CA 在磷光器件中的空穴传输性能	86
3.5.4	DPA-PCTP-CA 的多功能材料性能	88
3.6	噻二唑类化合物的器件研究	91
3.6.1	化合物作为空穴注入材料在单载流子器件中的性能	92
3.6.2	化合物作为空穴注入材料在荧光器件中的应用	94
3.6.3	化合物作为空穴注入材料对多功能材料器件的改进	97
第 4 章	基于界面调控的有机电致发光器件	109
4.1	引言	109
4.1.1	基本历程	109
4.1.2	OLED/PLED 的原理和技术特点	111
4.1.3	国内外发展	114
4.2	基于界面修饰的高效率蓝光 PLED	119
4.2.1	蓝光 PLED 的发光特性分析	120
4.2.2	高效率蓝光 PLED 的理论分析	121
4.2.3	高效率蓝光 PLED 的实验验证	123
4.2.4	高效率蓝光 PLED 的表面形貌分析	124
4.3	基于界面修饰材料的高效率白光 PLED	125
4.3.1	白光 PLED 的研究背景	125
4.3.2	白光 PLED 的发光特性分析	126
4.3.3	高效率白光 PLED 的理论分析	129

4.3.4	高效率白光 PLED 的光谱特性分析	130
4.3.5	高效率 PLED 的表面形貌分析	134
4.4	基于银纳米线-聚合物复合电极的高效率柔性磷光聚合物电致发光器件	134
4.4.1	柔性聚合物电致发光器件及其电极的研究背景和进展	134
4.4.2	复合电极基板的光学特性分析	136
4.4.3	基于复合电极基板的蓝光器件的发光特性分析	137
4.4.4	基于复合电极基板的高效率蓝光器件的理论分析	138
4.4.5	基于复合电极基板的绿光和红光器件的发光特性分析	139
4.4.6	基于复合电极基板的高效率器件的光谱特性分析	141
4.4.7	基于复合电极基板的高效率器件的弯折特性分析	143
4.5	增强光提取的高效率白光聚合物磷光电致发光器件	143
4.5.1	有机电致发光器件中光提取的研究背景和进展	143
4.5.2	基于复合电极基板器件的基本结构	145
4.5.3	复合电极基板的表面结构分析	146
4.5.4	基于复合电极基板白光器件的发光特性分析	147
4.5.5	基于复合电极基板白光器件的光谱特性分析	150
4.5.6	基于复合电极基板白光器件的光提取特性分析	152
4.5.7	基于复合电极基板白光器件的弯折特性分析	155
第 5 章	共轭聚合物材料的设计、合成与光伏器件	165
5.1	有机聚合物太阳能电池概述	165
5.1.1	有机太阳能电池的基本原理	165
5.1.2	有机太阳能电池的输出特性	166
5.1.3	有机太阳能电池的几种基本结构	167
5.1.4	聚合物给体材料的发展	169
5.1.5	展望和挑战	185
5.1.6	本节研究内容和研究思路	187
5.2	基于含不同侧链吩嗪受体核的给受体聚合物的合成与表征	188
5.2.1	基于不同侧链长度取代吩嗪的给受体聚合物的合成与光伏器件表征	189
5.2.2	聚合物的表征	192
5.2.3	基于不同侧链取代位置吩嗪的给受体聚合物的合成与光伏器件表征	199
5.2.4	聚合物的合成与表征	201
5.3	基于氯代吩嗪受体核的给受体聚合物的合成与表征	208
5.3.1	目标分子	209
5.3.2	合成过程	210
5.3.3	聚合物的合成与表征	212
5.4	基于噻吩[3, 2-b]并喹喔啉受体核的给受体聚合物的合成与表征	220
5.4.1	目标分子	220
5.4.2	合成过程	221
5.4.3	合成与表征	224

第 6 章 聚噻吩类太阳能电池的形貌与光电性能	245
6.1 引言	245
6.1.1 有机半导体材料与器件的发展历程	245
6.1.2 聚合物太阳能电池的光致电荷过程	249
6.2 P3HT 在体相异质结共混膜中的相结构特征	250
6.2.1 P3HT 类活性层的形貌	251
6.2.2 P3HT 类活性层的光学吸收性能	253
6.2.3 P3HT 孤立相的指认	253
6.2.4 P3HT 结晶相和无序相的特征吸收光谱	255
6.2.5 P3HT 相含量的估算与垂直分布特征	257
6.2.6 P3HT 相结构的垂直分布特征	258
6.2.7 制膜工艺对 P3HT 吸收光谱的影响	260
6.2.8 体相异质薄膜中电荷的生成与传输特征	261
6.3 形貌和相界面对 P3HT/PCBM 体系中电荷传输的影响	262
6.3.1 薄膜形貌与晶体结构的表征	263
6.3.2 形貌和给受体界面对 P3HT 正负极化子吸收光谱的影响	265
6.3.3 相界面效应对电荷传输过程的影响	268
第 7 章 基于界面与结构设计的光伏器件	277
7.1 有机光伏器件的界面结构与材料	277
7.2 基于不同受体的平面异质结 OPV 电池的研究	282
7.2.1 引言	282
7.2.2 基于富勒烯受体的平面异质结 OPV 电池的研究	284
7.2.3 基于 SubPc/C ₆₀ 和 Rubrene/C ₆₀ 的 OPV 电池的研究	285
7.2.4 基于空穴传输材料 (HTM)/C ₆₀ 的 OPV 器件的研究	286
7.2.5 基于 SubPc 受体的平面异质结 OPV 电池的研究	287
7.3 基于阳极复合有机界面层修饰的 OPV 电池的研究	291
7.3.1 引言	291
7.3.2 复合型阳极界面修饰层的设计	295
7.3.3 本节研究设计	296
7.3.4 HTL 对器件性能的影响	298
7.3.5 ETL 对器件性能的影响	300
7.3.6 复合阳极界面层的工作机理	300
7.4 带有阳极界面层的体异质结 OPV 电池的研究	303
7.4.1 引言	303
7.4.2 研究工作的设计	306
7.4.3 基于 SubPc 阳极界面层修饰的低浓度给体掺杂 OPV 电池研究	306
7.4.4 基于其他阳极界面层修饰的低浓度给体掺杂 OPV 电池研究	309
7.4.5 使用非 TAPC 给体掺杂的体异质结 OPV 电池研究	311
7.4.6 带有 SubPc 阳极界面层的体异质结 OPV 电池的工作机制	312

第1章 理论基础

光物理是近代物理学发展最活跃的领域之一。特别是激光的问世，光学研究发生了深刻的变化，光物理的研究内容也从传统的光学、光谱学迅速扩展到光物理及其他分支学科。诸如激光物理、非线性光学、高分辨率光谱学、强光学和量子光学正不断趋于完善与成熟。有的则正在积累形成新的分支学科，如光子学、超快光谱学和原子光学等。光物理与化学、生物学、医学及生命科学的交叉也越来越广泛和深入。光物理学中的新理论、新概念和新方法已成为激光、光纤通信等高技术产业发展的重要依托。由此可以预见，21世纪光物理的研究将会有若干突破性的进展，对生命科学、化学、材料等领域将有重要突破，并将对光电子、光计算等高技术产业革命起到关键性的先导和推动作用。这里，光物理过程是指物质吸收光子后所发生的一系列能量转换、电荷转移、能量发射等复杂过程，它在有机半导体材料中的体现尤为突出。因此，在有机光电材料与器件领域，光物理过程始终是研究光电功能器件的重点。

1.1 电磁辐射与电磁波

电磁辐射是能量以电磁波的形式向空间传播的现象，是能量释放的一种方式。电磁波包含各类光波、电磁振荡形成的电波。电磁波的传播不需要介质，但在频率较低时，需有形的导体才能传递，其原因是在低频电磁振荡中，电磁之间的相互转换比较缓慢，能量几乎全部通过原电路返回而没有多余能量辐射。而在电磁波频率较高时，既可在空间内自由传递，也可束缚在有形的导体内传递。在自由空间内传递的原因是在高频率的电振荡中，磁电互变很快，能量不可能全部返回原振荡电路，于是电能、磁能在电场与磁场的周期变化过程中以电磁波的形式向空间传播出去，此时，不需要任何介质也能向外传递能量。电磁波在真空中速率固定，达 3×10^8 m/s。不同频率的电磁波组成电磁波谱，大致包括比紫外线波长更短的 X 射线、宇宙射线等；比紫外线更长的电磁波，如可见光、红外线、雷达波、无线电波及交流电波等^[1]。电磁波分类及波谱特征如图 1-1 所示。

太阳能作为一种清洁、高效、取之不尽的能源，成为各国科学家不断研究与开发的新方向。太阳能源于太阳内部的核聚变反应，据估计每秒约有 6×10^{11} kg 的氢转变为氦，损失约 4×10^3 kg 的质量，同时放出 4×10^{20} J 的能量。这一个巨大的电磁辐射源，时刻向周围空间以光子的形式发射能量，范围覆盖紫外、可见、红外及无线电频谱区。光子能量与其频率的关系为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-1)$$

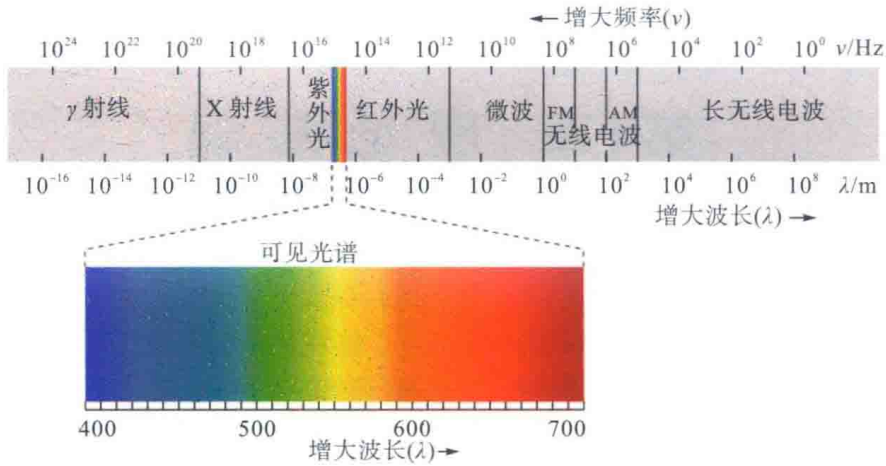


图 1-1 电磁波的分类及波谱特征

式中, ε , h , ν 分别为光子的能量、普朗克常量和频率。由于光速 c 和 ν 存在 $c=\lambda\nu$, 故

$$\varepsilon=hc/\lambda \quad (1-2)$$

1.2 分子的基态电子结构

分子中相邻原子间的强烈相互作用称为化学键。化学键的类型有共价键、离子键和金属键。不同的分子具有不同的化学组成, 化学键的类型不同, 因而具有不同的结构和特性。其中, 对于有机半导体材料而言, 共价键理论显得尤为重要^[2-4]。

1. 价键理论

价键理论(简称V理论)的基本要点是: ①如果原子 A 和 B 各有一个未成对电子且自旋相反, 则可相互配对形成单键; 如果 A 和 B 各有两个或三个未成对电子, 则可两两配对形成双键或叁键; ②如果 A 有两个未成对电子, B 有一个未成对电子, 则一个 A 原子可和两个 B 原子化合形成 AB_2 分子; ③形成共价键的原子轨道要进行最大重叠, 成键原子间电子出现的概率密度越大(即轨道重叠越多), 形成的共价键越牢固。根据前述基本要点可知, 共价键具有饱和性和方向性。按原子轨道重叠的方式不同, 可将共价键分为 σ 键和 π 键, 前者按照头碰头的方式成键, 后者按肩并肩的方式成键。

2. 杂化轨道理论

价键理论虽然简明扼要地阐明了共价键的本质和特征, 但在解释多原子分子的几何构型时碰到了困难。为此, 人们又提出了杂化轨道模型的概念, 并建立了杂化轨道理论。杂化轨道理论基本要点是: ①各原子在成键时, 其价层中能级相近的原子轨道有可能混合起来, 重新组合成新的原子轨道, 即杂化轨道; ②形成杂化轨道的数目等于参加成键的原子轨道数; ③杂化轨道的形状和电子云的分布状况发生变化, 电子云更集中地分布在某个方向上, 从而提高成键能力; ④不同的杂化方式导致杂化轨道的空间角度分布不同, 由此决

定了分子的空间几何构型的差异。此外,根据各杂化轨道中所含各原子轨道成分是否相同,又分为等性杂化和不等性杂化。例如,CH₄分子中碳原子采取 sp³ 杂化,形成四个 sp³ 杂化轨道是等同的,每个 sp³ 杂化轨道均含有 1/4 s 和 3/4 p 轨道的成分。而 NH₃ 分子中氮原子采取 sp³ 不等性轨道杂化,在四个 sp³ 杂化轨道中,孤对电子所在的杂化轨道含有的 s 轨道成分多一些。孤对电子不参与成键,且对成键电子有较大的排斥作用,使得 NH₃ 的键角从 109°28' 排斥至 107°18',故 NH₃ 分子的几何构型为三角锥形。

3.价层电子对互斥理论

1940年,Sidgwick等总结归纳了许多已知的分子构型后提出了价层电子对互斥理论(valence shell electron pair repulsion, VSEPR),其基本要点是:①分子或离子的空间构型决定了中心原子周围的价层电子对数;②价层电子对间尽可能彼此远离以使斥力最小,通常来说分子采取对称的结构。中心离子的价层电子对数计算方法:

价层电子对数=中心原子的价电子数+配位原子提供的价电子数±离子电荷数/2

需要注意的是,如果配位原子为VIA元素的原子,其提供的价电子数为零。根据价层电子对数可确定电子对的空间排布,再根据中心原子的孤电子对数推出分子的空间构型。该理论可用来预言中心原子价电子层不含d电子或仅含球对称分布的d₅或d₁₀电子的AB_n型分子的空间构型,但它不能说明原子结合时的成键原理及键的强度等。

4.分子轨道理论

分子轨道理论(molecular orbital theory, MOT)把分子作为一个整体来考虑,认为分子中的每个电子都在整个分子范围内运动,分子中的电子也有不同的空间运动状态,称为分子轨道。分子轨道由原子轨道线性组合而成,分子轨道的数目等于组成分子轨道的原子轨道的数目。原子轨道线性组合成分子轨道应符合能量相近原则、最大重叠原则和对称性匹配原则。原子轨道线性相加得到成键分子轨道,其能量较原子轨道能量低,原子轨道线性相减得到反键分子轨道,其能量较原子轨道能量高。分子中的所有电子在分子轨道中的排布遵从原子轨道上电子排布的原则,即能量最低原理、Pauli不相容原理和Hund定则。由于各元素原子的原子轨道能量不同,对第一、第二周期各元素的同核双原子分子,它们的分子轨道能级顺序图有N₂型和O₂型两种类型。前者适用于氮及氮以前元素原子组成的同核双原子分子,后者适用于氧及氧以后元素原子组成的同核双原子分子。对于异核双原子分子,由于成键的两个原子的原子轨道能级不同,故其分子轨道能级图和分子轨道电子排布式不同于同核双原子分子,原子轨道组合成分子轨道应遵循三条原则。

5.分子间作用力和氢键

若离子键、共价键和金属键这三种化学键属于“分子”内作用力,那么除化学键以外的基团间、分子间相互作用的总称则是分子间作用力,又称范德瓦耳斯力。分子间力的作用范围一般为0.3~0.5 nm,能量为0.1~40 kJ/mol,比一般共价单键键能小得多。分子间力可分为取向力、诱导力和色散力。取向力发生在极性分子之间,诱导力存在于极性分子和非极性分子之间以及极性分子与极性分子之间,而色散力则存在于任何分子之间。与化

学键一样，分子间力也影响共价型物质的性质，但前者主要影响其化学性质，后者主要影响物理性质。根据分子间力，可以比较某些物质的熔点、沸点。如 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的熔点、沸点依次升高，因为它们的相对分子质量依次增加，色散力依次增强。 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 四者相比，后三者熔、沸点依次升高，但 HF 熔、沸点反常的高，这是因为 HF 分子间有氢键作用。氢键存在于与电负性大且半径较小的元素的原子相结合的氢原子和另一电负性大且半径较小的元素的原子之间，可表示为 $X-H\cdots Y$ ， X 、 Y 为 F 、 O 、 N 等原子。与氢原子相连的两个原子可以相同也可以不同，氢键具有方向性和饱和性。由于氢键的能量与分子间力相当，所以，通常把氢键与分子间力一并讨论。氢键广泛地存在于水、无机酸和醇、胺、羧酸等有机物中。氢键可分为分子间氢键和分子内氢键。氢键的存在影响物质的物理和化学性质，如沸点、熔点、密度、黏度、溶解性和表面张力等。分子间氢键的形成常常使物质的沸点和熔点升高，使溶液的密度和黏度增大，而分子内氢键的形成使沸点和熔点降低，不会使溶液的密度和黏度增大。

1.3 分子的能级

已占有电子能级的最高轨道称为最高已占分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)，未占有电子能级的最低轨道称为最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。HOMO、LUMO 统称为前线轨道，处在前线轨道上的电子称为前线电子。前线轨道理论认为，分子中有类似于单个原子的“价电子”的电子存在，分子的价电子就是前线电子。因此，在分子之间的化学反应过程中，最先作用的分子轨道是前线轨道，起关键作用的电子是前线电子。这是因为分子的 HOMO 对其电子的束缚较为松弛，具有电子给予体的性质，而 LUMO 则对电子的亲和力较强，具有电子接受体的性质，这两种轨道最易互相作用，在化学反应过程中起着极其重要的作用。

1.4 分子的激发态

分子受到能量激发后处于激发态，下面分析受激物随时间演变为其他实体的过程，这些实体可以是同一物质不同的态(光物理过程)，或者是其他分子的其他态(光化学过程)。某一实体的光物理过程和光化学过程不是绝对分开的，这里只是为了便于讨论而区分。高度富能的激发态是短寿命的，为了力求降低自身的能量，它可以在短时间内失去电子能。受激物多余能量耗散的光物理过程如图 1-2 所示。而激发态去活的各种途径之间是相互竞争的，某个特定过程贡献的大小是由其速率常数的相对大小决定的。

振动弛豫是指在同一电子能级中，由较高的振动能级通过将振动能量转变为平动能或其他形式的能量而回到较低振动能级的过程。荧光、磷光跃迁是指激发态分子通过发射光子而退化活至基态的过程。对于单独的一个分子，发射和吸收的频率是相同的，即 $\nu = \nu'$ ，称共振辐射。但实际上，对于凝聚相中分子，高激发态的弛豫过程速率极快，故能观察到

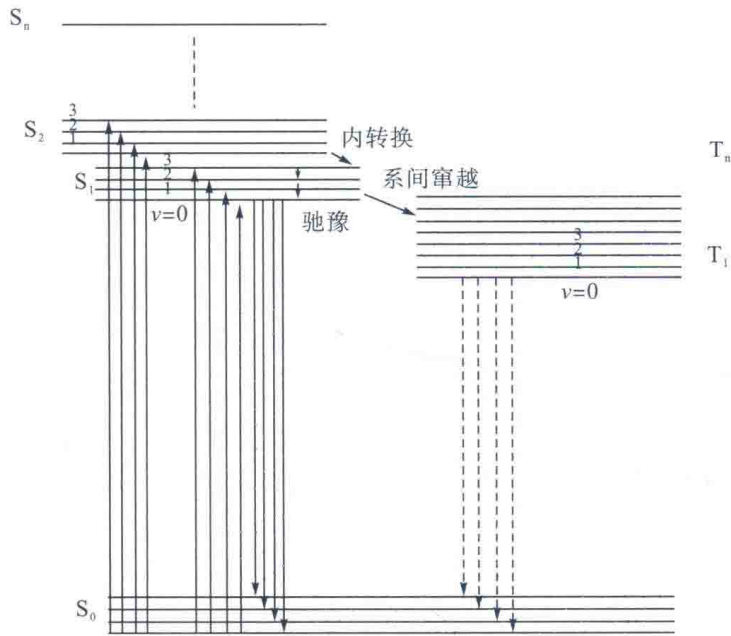


图 1-2 激发态耗散的光物理过程示意图

从最低的激发态(S_1 或 T_1 态) $\nu' = 0$ 的零振动能向基态的发射。因此, $\nu' < \nu$, 而所发射出的辐射强度和寿命可以通过实验测定。当光源隔开即行消失的发光现象称为荧光, 而仍在持续的称为磷光。荧光是没有重度改变的一种辐射跃迁, 其典型跃迁为 $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$, 而磷光则为有重度改变的不同重态间的一种辐射跃迁, 其跃迁特征为 $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$ 。由于 T_1 能态的能量较 S_1 能态的能量低, 所以荧光的发射波长比磷光的要短。另外, 重度不同的原子态之间的跃迁是自旋禁阻的, 于是从 T_1 跃迁到 S_0 时, 能量的消失需要更长的时间, 所以磷光的强度远比荧光的弱, 辐射跃迁一般用直线箭头表示。无辐射跃迁是指发生在不同电子态的等能(或简并)的振动、转动能级之间的不发射光子的一种能量衰变过程。如果参与无辐射跃迁的电子态是同一分子的不同电子态, 那么这种过程是光物理过程。但是发生在一个分子的激发态和另一分子的某个态(通常是基态)间的无辐射跃迁则是光化学过程。考虑到这个层面, 那么光化学不过是无辐射跃迁研究范畴中的一个侧面, 一般无辐射跃迁用波纹箭头表示, 与辐射跃迁相区别。内转换是重度不改变的电子态之间的一种无辐射跃迁, 在较高能态间(如 $S_m \rightarrow S_n$ 或 $T_m \rightarrow T_n$)的这种跃迁非常迅速, 说明来自较高能态的发射是可忽略的, 而来自第一激发单重态的内部转换($S_1 \rightarrow S_0$)是很慢的, 可与荧光过程相比拟。

系间窜越是指不同重度的电子态之间的一种无辐射过程, 对材料的发光具有重要影响。如系间窜越 $S_1 \rightarrow T_1$ 或 $S_1 \rightarrow T_n$ 可使三重态有一定的集居数, 有助于磷光发射的产生, 从而使荧光量子产率降低。而 $T_1 \rightarrow S_1$ 的跃迁需要将 T_1 热激发到与 S_1 等能的某一振动能级上去, 这是导致延迟荧光的一种机理。内部转换和系间窜越过程的速率决定于所涉及的两个电子态的最低振动能级间距, 能级间距越大, 则速率越慢。如果分子能够发射荧光或磷光, 则这种内部转换和系间窜越就有可能同时发生。上述类型的过程称为光物理型的, 以表示分子本身是保持完整的。它们都是分子内的单分子退活化过程, 其速率与第一激发态(S_1 或 T_1) 的浓度成正比, 可用杰布朗斯基(Jablonski)图^[5, 6]描述各种光物理过程。

1.5 分子的激发态物种

1. 单重态激子

分子吸收辐射使电子能级从基态跃迁到激发态能级,同时伴随着振动能级和转动能级的跃迁。在分子能级跃迁的过程中,电子的自旋状态也可能发生改变。应用于分析化学中的荧光和磷光物质几乎都含有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收过程,它们不含有偶数电子。根据 Pauli 不相容原理,在同一轨道上的两个电子的自旋方向要彼此相反,即基态分子的电子是自旋成对的,净自旋为零,这种电子都配对的分子电子能态称为单重态 (singlet state),具有抗磁性^[7]。

2. 三重态激子

分子处于激发的三重态,即分子中含有两个自旋不配对的电子。电子激发态的多重度用 $M=2s+1$ 表示, s 为电子自旋量子数的代数和,其数值为 0 或 1。根据 Pauli 不相容原理,分子中同一轨道所占据的两个电子必须具有相反的自旋方向,即自旋配对。假如分子中全部轨道里的电子都是自旋配对的,即 $s=0$,分子的多重度 $M=1$,该分子体系便处于单重态,用符号 S 表示。大多数有机物分子的基态是处于单重态的。电子的跃迁过程中如果还同时伴随了自旋方向的改变,这时分子便具有了两个自旋不配对的电子,即 $s=1$,分子的多重度 $M=3$,分子处于激发的三重态,用符号 T 表示。处于分立轨道上的非成对电子,平行自旋要比成对自旋更稳定些 (Hund 定则),因此三重态能级总是比相应的单重态略低。

3. 电荷转移态激子

分别位于不同分子(或同一分子的不同基团)上的电子-空穴对形成的激发态,称为电荷转移态 (charge-transfer states, CTs)。电荷转移态激子是介于两个极端的中间态,即激子既不过于延伸,也不过于紧密地限制在单个分子上。由于 CTs 概念是源于给体-受体配合物晶体中的最低激发态,CT 配合物(包括基态和激发态)通常被认为是未松弛的极化对,是带有正极化子和负极化子电荷对的一系列离散的、可分辨的、相邻的分子。CT 可分为分子内和分子间两种,当分子内电荷转移达到电荷分离状态时,就能够产生电子转移。

4. 极化子

极化子是电荷,即电子或空穴连同它们引起的环境畸变。在无机晶体中由于晶格的刚性,某位点的电荷不会诱发环境畸变,但是在有机材料中则不然,分子某处的电荷可导致整个分子的形变。电荷从一个分子传到另一个分子必须先提供形变所需能量,即克服极化子结合能或重组能。极化子的形成会降低存储电荷的能量,从而将局域极化子的两个带推入带隙中,如图 1-3(a)所示。局域极化子有三种跃迁形式,即 P_1 、 P_2 和 P_3 ,但由于能级的宇称交替变化,同种宇称跃迁禁戒, P_3 是跃迁禁戒的。如在聚合物薄膜中,处于不同链

上的极化子之间存在强烈耦合，使极化子能级发生劈裂，产生处于不同聚合物链上的离域极化子，如图 1-3 (b) 所示。离域极化子有两种跃迁形式，即 DP_1 和 DP_2 ，局域极化子和离域极化子跃迁形式满足如下能量关系： $P_1 + P_2 = DP_1 + DP_2$ 。Vardeny 等采用光致吸收的方法研究了 I_2 掺杂 RR-P3HT 薄膜(制备单链状态的 RR-P3HT)和未掺杂状态下 RR-P3HT 薄膜的极化子吸收光谱，他们发现 P_1 跃迁的特征吸收在 0.4 eV 左右， P_2 跃迁的特征吸收在 1.35 eV， DP_1 跃迁的特征吸收在 0.06 eV， DP_2 跃迁的特征吸收在 1.7 eV^[7]。

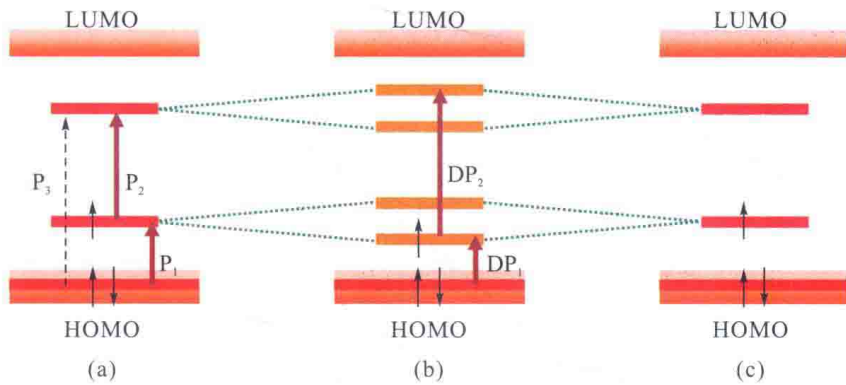
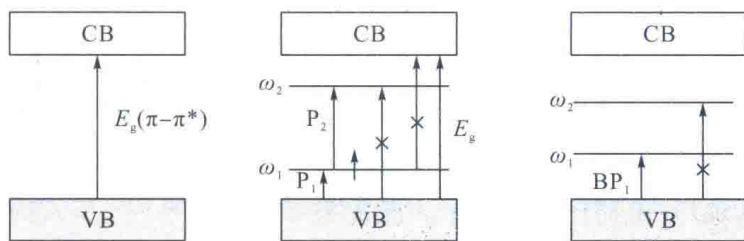


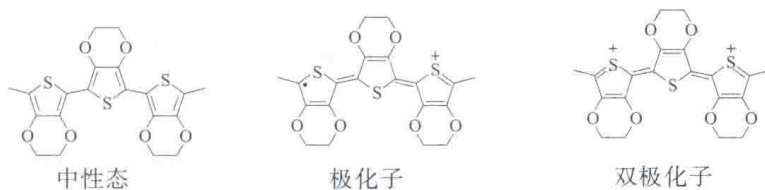
图 1-3 极化子的能级和光跃迁形式

5. 双极化子

简单地说，双极化子是两个带同种电荷孤子的束缚状态，如图 1-4 所示。由于每个带电极化子都带有一个电荷而没有自旋，双极化子是一个无自旋的双阴离子(或阳离子)。当导电聚合物处于高掺杂状态时对应双极化子状态，此时由于全醌式结构的形成，聚合物键长表现出更大的几何变形。



(a) 本征态(左)、正极化子(中)和正双极化子(右)的能级图



(b) PEDOT结构的本征态(左)、轻度掺杂(中)和深度掺杂(右)

图 1-4 非简并基态聚合物中的极化子和双极化子

6. 极化子对

在不同有机分子上形成的正、负极化子，因库仑作用束缚在一起，将这样一对极化子称为极化子对。由于正、负极化子波函数的交叠，正、负极化子能级会产生劈裂。从图 1-5 可以看出，极化子对有四种跃迁形式。由于能级的宇称在 g 和 u 间交替变化，相同宇称间跃迁是跃迁禁戒，因此， PP_4 是跃迁禁阻的。 PP_3 与产生聚合物极化子对的跃迁形式接近，很难被观察到。Mizes 和 Conwell 等研究发现，极化子对正、负极化子间的库仑吸引作用会改变极化子的能级，导致负极化子能级向上移动，正极化子能级向下移动。因此，与自由极化子的 P_2 跃迁光谱相比，极化子对的 PP_2 跃迁光谱要发生蓝移。Vardeny 等采用光致吸收 (PA) 和光致吸收探测磁共振 (PADMR) 相结合的方法，指认了纯 DOO-PPV 和 DBO-PPE 聚合物薄膜以及 DOO-PPV/ C_{60} 和 DBO-PPE/ C_{60} 薄膜中 PP_1 和 PP_2 的跃迁光谱。

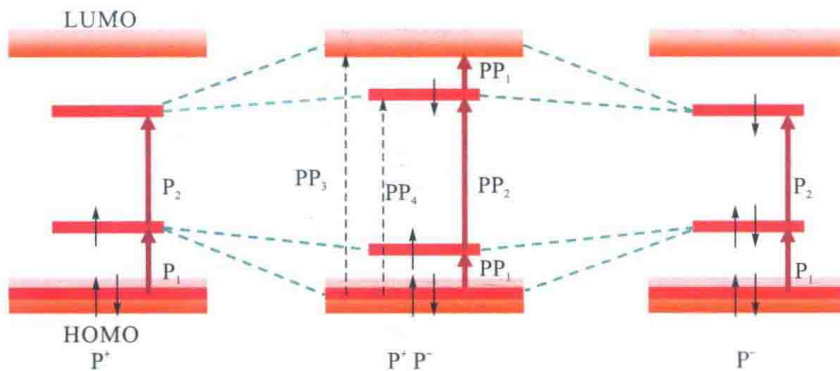


图 1-5 极化子对的能级和光跃迁形式

极化子对的名字是多样化的，人们将不同的名字用于特定情形。Friend、Vardeny 和 Deibel 等将纯膜与共混薄膜中存在库仑作用的一对正、负极化子命名为极化子对。但在很多文献中，研究者更侧重极化子对的这种电荷转移属性，极化子对也称为界面电荷转移态。此外，在一些文献中，极化子对也称为分子间自由基对 (自由基正离子位于聚合物，自由基阴离子位于富勒烯)、电荷转移型激子、激发态缔合物等^[8, 9]。

7. 激基缔合物

激基缔合物是指处在激发态的分子与基态下的同种分子相互作用，形成的一种激发态缔合物。由于分子间的相互缔合作用，降低了激发态的能量，改变了原来本征分子的性质。因此，激基缔合物的荧光光谱与原来形成它的分子的荧光光谱完全不同。一般说来，单分子荧光谱带是有结构的，谱带较窄；而激基缔合物荧光光谱相对于单分子荧光谱带要红移 $3000 \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ ，而且是无精细结构的宽谱带，近似高斯分布。另外，激基缔合物的荧光寿命、猝灭规律、温度效应和压力效应等也都与单分子谱带不同。激基缔合物的形成如图 1-6 所示^[5]。