

分子材料

——光电功能化合物

Molecular-based Materials

——Opto-electronic Functional Compounds

游效曾 著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是一本通过光电功能化合物介绍受到国内外广泛关注的分子材料的基础研究进展的著作。书中着重从合成化学、凝聚态物理和材料科学相互渗透的观点,结合科研和教学实践,深入浅出地对当前高新技术领域广泛使用的、具有特殊的光、电、磁、热等性质的分子材料分章进行介绍,其中包括分子材料研究的物理方法、光电材料前体物、分子导体、分子磁性、非线性光学、热致变色、光致变色、电致变色、电致发光、机械发光和分子电子器件等内容。

本书可作为高等学校化学、物理学和材料科学等相关专业高年级学生和研究生教材或教学参考书,也可作为相关学科科研人员以及科研管理人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

分子材料:光电功能化合物/游效曾著.-上海:上海科学技术出版社,2001.10

(科学前沿丛书)

ISBN 7-5323-5897-6

I.分... II.游... III.分子化合物,光电功能-研究 IV.0611.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 15894 号

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)

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所经销

2001 年 10 月第 1 版 2001 年 10 月第 1 次印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 25 插页 4 字数 373 千

印数 1—1500 定价:52.00 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

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪，科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略，上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”，资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

推动科技出版事业
提高学术水平

为「上海科技著作出版资金」题

徐匡迪

二〇〇〇年十月十日

序 言

随着科学技术的高速发展,化学学科的一个重要趋势是在与材料科学及生命科学相互促进和结合的过程中日益发展。各种高新技术的要求为新材料的开拓带来了生命力。除了常用的结构材料外,目前有实际应用的超导材料、磁性材料、非线性光学材料、激光材料、传感器等新型功能材料大都是由原子(或离子)组成的、并在主体结构上发挥其功能的金属材料 and 无机非金属材料。早在 20 世纪 70 年代就提出来的一类以分子为基础的所谓分子材料(molecular-based materials),目前已受到各国学者的广泛重视。比起上述以原子为基础的传统材料来,分子材料的优点是易于通过分子剪裁实现分子设计和超分子器件的分子组装。这些材料全新的特异光电功能,有望成为 21 世纪材料科学的主攻领域。

分子材料和分子化合物紧密相关。分子本身就是化学的主要研究对象。在材料科学领域,如果相对地将上述原子或离子型化合物列为一类,则按目前国际惯例,另一类分子化合物主要指通常的有机化合物、配位化合物、聚合物甚至生物化合物。相对其他分子化合物而言,以配位化合物为基础的分子材料的研究起步较迟。

基于以上的认识,我们早在 20 世纪 80 年代末就从超分子化学角度注意到国际上对分子功能材料的研究,进而倡导功能配位化合物的研究。诚然,比起配位化学在化学传统领域(如催化合成、萃取分离、医药、环境等)所取得众所周知的成就来,目前对于配位化合物物理功能的研究和开发还处于初始和探索阶段。但我们深信今后它也将成为配位化学的一个富有前途的方向。本书对此作了强调,也算是本书的一个特点吧。

另一方面,化学教学正面临 21 世纪新科技成就的挑战。将材料科学和生命科学内容融入化学教学改革已是大势所趋。这不仅是由于社会和生产的需要,对于拓展视野、启发思考和培养学生发展创新思维也是大有裨益的。恰恰在这方面,国内外还缺乏一本系统的、可资借鉴的材料化学

教材。基于这种期望,结合笔者在教学和科研中的体验和探索,在编著本书时笔者就考虑到使它根据专业情况适当取舍后也能用作大专院校化学、物理和材料等学科的高年级学生和研究生教材。实际上,笔者在应国立新加坡大学邀请进行访问讲学时就曾节录本书主要内容进行系统教学。

我愿借此机会,向我在南京大学配位化学研究所共同工作的同事和历届研究生、以及撰写电致发光等章节的游宇建博士表示衷心的感谢,没有他们的协助和支持是难以在这么短的时间内完成这项工作的。还要感谢国家科学技术部和国家自然科学基金委员会多年来对我们科研工作的资助和鼓励。

在编写中虽然力图由浅入深、理论结合实际地将合成化学、凝聚态物理和材料科学等不同领域的概念和进展有机地贯通,以形成一个完整的体系,但由于我们还刚刚踏入这样一个涉及多学科的新园地,错误在所难免,欢迎海内外同行予以批评指正,不胜感激。

游效曾

南京大学配位化学研究所

配位化学国家重点实验室

2000 年 4 月

目 录

序言

第 1 章 绪论	1
§ 1.1 功能化合物和分子材料	1
1.1.1 分子化合物	1
1.1.2 功能化合物	6
1.1.3 光电分子材料	8
§ 1.2 分子组装和分子工程	11
1.2.1 分子组装	11
1.2.2 分子工程	15
参考文献	18
 第 2 章 物理研究方法	20
§ 2.1 分子体系的理论计算	21
2.1.1 分子轨道理论	22
2.1.2 配体场理论	26
2.1.3 分子力学方法	30
§ 2.2 晶体体系的计算	31
2.2.1 晶体的点阵结构	31
2.2.2 晶体能带理论	33
2.2.3 应用实例	36
2.2.4 凝聚态的计算机模拟	39
§ 2.3 分子体系的宏观性质和结构研究方法	41
2.3.1 分子体系的宏观性质	41
2.3.2 分子体系的结构研究方法	46
参考文献	51

第3章 电子材料前体物	54
§ 3.1 半导体电子材料概述	54
3 1 1 半导体类型	54
3 1 2 pn 结	56
§ 3.2 金属有机气相沉积法及其应用	58
3 2 1 功能薄膜的形成方法	58
3 2 2 MOCVD 技术	60
§ 3.3 MOCVD 前体物	64
3 3.1 III-V 族材料	66
3 3.2 II-VI 族材料	66
3 3.3 金属及其无机膜	68
§ 3.4 加合物型 MOCVD 前体物	72
3 4.1 分子间加合物	72
3 4.2 分子内加合物	77
参考文献	79
第4章 分子导体	83
§ 4.1 电荷转移有机导体	84
4 1 1 分子导体的合成和结构	84
4 1 2 分子导体的分子设计	92
§ 4.2 C ₆₀ 衍生物电荷转移导体	98
4 2 1 富勒烯的合成和结构	99
4 2.2 C ₆₀ 的导电特性	103
§ 4.3 导电聚合物	106
4 3 1 有机聚合物	106
4 3.2 导电配位聚合物	111
参考文献	119
第5章 分子磁性	122
§ 5.1 分子磁性基础	122
5 1 1 原子磁性	122
5 1 2 物质磁性的类型	124

§ 5.2 协同磁性效应的本质	132
5.2.1 轨道正交耦合机理(分子内)	132
5.2.2 组态相互作用机理	134
5.2.3 偶极-偶极交换机理	137
§ 5.3 分子磁体的实例	140
5.3.1 双核化合物	140
5.3.2 链式磁性化合物	142
5.3.3 亚铁磁性链	143
§ 5.4 自旋交叉分子	145
5.4.1 热激发自旋交叉	145
5.4.2 光诱导自旋交叉	150
5.4.3 价态互变异构转换	151
参考文献	153
第 6 章 非线性光学	156
§ 6.1 非线性光学的物理基础	156
6.1.1 极化作用	156
6.1.2 非线性光学效应	160
§ 6.2 非线性光学分子设计	164
6.2.1 分子设计基础	164
6.2.2 二阶非线性光学分子	168
6.2.3 三阶非线性光学效应和光限制效应	172
§ 6.3 非线性光学晶体工程	176
6.3.1 晶体工程基础	177
6.3.2 有序聚集体的倍频效应	179
参考文献	187
第 7 章 热致变色	190
§ 7.1 热致变色的本质	190
7.1.1 光谱和颜色	190
7.1.2 热致变色的机理	193
§ 7.2 热致变色有机化合物	199
7.2.1 螺吡喃衍生物	199

7.2.2 次乙基和二硫化物的衍生物	200
§ 7.3 无机和过渡金属配合物	203
7.3.1 不可逆热色性	204
7.3.2 可逆热色性	207
参考文献	210
第8章 光致变色	212
§ 8.1 几何异构	216
8.1.1 顺反异构体的变色机理	216
8.1.2 几个实例	220
§ 8.2 质子转移型	221
8.2.1 有机互变异构	221
8.2.2 视菌紫素	225
§ 8.3 键裂解反应	227
8.3.1 俘精酸酐类	229
8.3.2 螺吡喃类	230
§ 8.4 电荷转移型	234
8.4.1 卤化银体系	234
8.4.2 其他变色体系	237
参考文献	240
第9章 电致变色	243
§ 9.1 电子显示器件	243
9.1.1 电子显示器件的类型	243
9.1.2 电子显示器件的特性	247
§ 9.2 电致变色材料	249
9.2.1 无机电致变色材料	250
9.2.2 有机及配合物电致变色材料	253
9.2.3 混合物电致变色材料	255
§ 9.3 电致变色薄膜的表征及器件	257
9.3.1 电致变色薄膜的表征	257
9.3.2 电致变色器件的结构	261
§ 9.4 电致变色机理	263

9.4.1 色心模型	263
9.4.2 电化学反应模型	265
9.4.3 电荷转移模型	266
参考文献	269
 第 10 章 电致发光	271
§ 10.1 无机电致发光器件和材料	272
10.1.1 无机电致发光器件结构	272
10.1.2 稀土材料的发光特性	275
10.1.3 激发机理	279
§ 10.2 分子电致发光器件的结构和材料	281
10.2.1 分子电致发光器件	281
10.2.2 分子电致发光材料	283
§ 10.3 分子电致发光原理	288
10.3.1 分子材料的发光	288
10.3.2 电致发光器件中载流子的传输	290
参考文献	295
 第 11 章 机械发光	298
§ 11.1 机械化学合成和润滑材料	299
11.1.1 低分子机械化学合成	299
11.1.2 聚合物的机械化学	302
11.1.3 润滑材料	306
§ 11.2 机械化学的物理过程及声致发光	308
11.2.1 机械化学的物理过程	308
11.2.2 声致发光	313
§ 11.3 摩擦发光	316
11.3.1 摩擦发光化合物	316
11.3.2 摩擦发光的本质	322
参考文献	325
 第 12 章 分子光电器件	329
§ 12.1 超分子体系	329

12.1.1	分子识别	329
12.1.2	分子自组装	335
§ 12.2	功能界面膜	337
12.2.1	功能膜的类型	338
12.2.2	界面成膜技术	341
12.2.3	纳米微粒的界面	346
§ 12.3	分子电子器件	348
12.3.1	分子电子器件的元件	350
12.3.2	分子电子器件模型	354
12.3.3	单电子纳米晶体管	358
参考文献		362
 第 13 章 分子材料进展		364
§ 13.1	有机-无机杂化材料	364
§ 13.2	固态组合化学	368
§ 13.3	分子烙印技术	371
§ 13.4	层级结构研究方法	373
参考文献		377
 主题索引		378

第 1 章 绪 论

化学是研究物质的性质、组成、结构、反应变化和应用的科学。在其他相关学科的配合下,化学在认识物质、改造物质和创造物质方面起着主体作用,并处于现代科学的中心地位。

在通常的物质世界中,从日常的生活用品到宇宙飞船、火箭和核弹,它们都是由化学元素周期表中 100 多种元素以化合物的形式构成的。除了天然化合物外,随着人类社会的需要,近百年来化学家已人工合成了大量的化合物。在已知化合物中,1880 年仅有约 1 200 种,1940 年增至 50 万种,1972 年增至 600 万种,到目前已猛增到约 2 000 万种。现在发现新化合物的速度每年都在增长。正是这些化合物为材料科学的发展提供了源泉和基础。

§ 1.1 功能化合物和分子材料

1.1.1 分子化合物

宏观上看起来形式多样的化合物,化学家常根据其中原子(例如 A 和 B 等)间电子的分布,按它们的微观成键方式粗分为:电荷完全转移的离子键(A^+B^-)化合物、电子共享的共价键($A:B$)化合物和配体原子中孤对电子配位于金属空轨道的配位键($A\rightarrow B$)化合物这三种形式。表 1-1 中列出了这些键型的一些主要特点。

通常将化合物按其组成和结构分成无机化合物和有机化合物(后者又延伸出相对分子质量更大的高分子化合物)。从化学的角度看,有机化合物是以碳元素和氢元素为主体的化合物,无机物则包括除有机化合物以外的所有元素及其化合物。实际上,大多数离子型无机化合物以离子键结合,分子型有机化合物和高分子化合物以共价键结合。从材料科学

表 1-1 不同类型化学键的主要特点

类 型 (主要存在形式)	示 例	键 能 /kJ · mol ⁻¹	成键特点	物理性质
离子键 (固态, 液态)	NaCl	795	静电作用和短距离排斥力, 无方向, 高配位数	熔点、沸点高, 溶于极性溶剂, 硬度大, 导电性能一般
	LiF	1 010		
共价键 (原子晶体, 分子, 分子晶体)	H ₂	452	定域或离域电子, 具方向性, 低配位数	熔点、沸点低, 硬度高, 溶解度决定于极性, 导电性能差
	金刚石	715		
	SiC	1 010		
金属键 (固态, 液态)	Na	110	电子气, 无方向性, 高配位数	熔点、沸点中等, 不溶解, 硬度中等, 导电
	Fe	395		
	合金			
配位键 (气态, 液态, 固态)	Fe(CO) ₅ Ga(CH ₃) ₃ Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	范围很宽, 介于共价键和分子间键之间	一般为孤对电子的配体和空价轨道的金属间的成键	包含金属 d、f 电子而使其物理性质多样化
氢键 (分子间)	H ₂ O	50	有方向性	熔点低, 绝缘
	HF	30		
范德华键 (原子或分子间)	CH ₄	10	偶极作用 诱导作用 色散作用	熔点低, 绝缘
	Ar	7.6		

的角度看, 大多数材料是以固体的形式出现, 根据固体的组成, 材料可分为原子(包括离子)材料和分子材料。当分子化合物形成分子固体时, 在分子内仍然保留其共价键结合方式, 只是在分子间以范德华力结合; 离子化合物形成离子晶体时, 离子间则仍以离子键结合; 而当原子间相互作用形成金属或合金之类的金属固体时, 则以一种新的金属键的形式相互结合。在分子型化合物中, 众所周知的有机分子和高分子结构中大多数都是以碳原子或杂原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化结合的单键、双键和三键等形成骨架。在将要介绍的配位化合物中, 则由于还可能包括能与有机分子配位的含 d、f 电子的金属原子, 因而使得分子化合物的形式越来越多样化。

非化学专业的读者可能对配位化合物不太熟悉, 下面对此作一简短介绍。这也将有助于更一般地了解本书要讨论的分子化合物的含义。

配位化合物(coordination compound, 简称配合物)通常是由无机的金属或金属离子(称为中心原子)和其邻近的其他离子或分子(称为配位体, 或简称为配体, 大都是有机化合物)相互作用而形成的化合物^[1-3]。

由于早期对这类化合物的本质不够清楚,故最初曾称之为“复合物”(complex compound),也曾译为“错合物”和“络合物”。由于配合物的本质及其稳定性差别很大,本身又处于不断发展和丰富的过程中,所以至今仍无确切的定义。通常认为它是两种或更多种可以独立存在的简单物种结合起来的一种化合物。

最早的配合物是 1878 年法国 Tassart 报道的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。它是由较为简单的稳定存在的 CoCl_3 和 NH_3 反应而得的一种较为复杂的化合物。自 1891 年瑞士青年化学家维尔纳发表具有历史意义的博士论文《无机化学新概念》(*Zeit Anorg Chem*, 1893, 3:267)并明确提出配位键理论后,配位化学才正式成为化学的一个分支。他认为原子有主价和副价之分,例如,在上例中,主价为 3 的钴和三个氯原子化合,其副价为 6,和六个氨分子结合。

1916 年美国路易斯提出配位键理论,对经典配位化合物的本质从微观成键角度作了更深刻的阐述,即它包含由具有孤对电子的配体和具有空轨道的中心金属原子形成的配位键。按配合物电子结构, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 配合物的分子结构应写为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (见图 1-1)。配位键

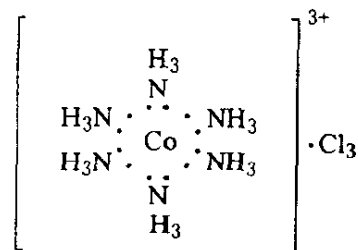


图 1-1 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 配合物的路易斯结构

中的共享电子对由电子给体 $\text{D}(\text{NH}_3)$ 单方面提供给电子受体 $\text{A}(\text{Co}^{3+})$,



这里用配位键“ $\rightarrow$ ”区别于共价键“ $-$ ”(如水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$)。

在配位键概念引导下,已由稳定独立存在的饱和化合物进一步合成了大量的所谓经典配位化合物。这些经典配位化合物的特点是,中心金属离子有明确的氧化态及空轨道,配体为具有孤对电子的饱和化合物,两者之间可以形成配位键。当时这类配体大多为简单的无机配体 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 以及含 O、N、S、P 原子的有机配体 $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (乙二胺, EDTA) 等。化学家应用化学分析、旋光、电导等经典方法研究了它们在溶液中的配位数、稳定性、反应动力学、立体结构和异构现象等。它的一系列特殊性能在元素的分析分离、矿物的提取精选、有机合成和工业催化等科学实验及生产实践中得到了广泛应用。

金属配合物是相当普遍存在的化合物形式之一。实际上,早在 1827 年就制备了含有不饱和有机配体的蔡斯(Zeise)盐 $K[PtCl_3C_2H_4] \cdot H_2O$ (图 1-2(a))。20 世纪 50 年代初测定了含有金属—碳链的夹心面包式二茂铁的结构(见图 1-2(b)),使得有机金属化合物得到了迅猛发展,并被作为无机化学复兴的标志。在这类新型有机金属配合物中,配体和中心离子形成了离域的多中心键。这时,即使从实验化学的角度来看,也很难区分有机化合物和无机化合物。不同于一般双电子配位键的经典配位化合物(见图 1-1),这些烯烃、环戊二烯等配体并没有可以提供给金属的定域孤对电子而是提供离域的 π 电子,人们称之为新型配合物。

自从 1967 年 Pederson 合成并发现醚环配体对碱金属离子的特殊选择性后,这类配合物引起人们广泛的兴趣(见图 1-2(c))。为此,他分享了 1987 年诺贝尔化学奖。现在这方面已发展到包括过渡金属和稀土离子大环化合物的研究。冠醚一般是具有 $(-CH_2CH_2X)_n$ 重复单元的大环化合物,其中 X 为 O、N、S 或 P 等杂原子。对于杂原子为氧原子的大环聚醚化合物,由于其貌似皇冠而常被称为冠醚。当在 $(-CH_2CH_2X)_n$ 链的桥端位置上有两个叔氮原子相连时,则被称为双环或三环穴醚^[4]。这些大环醚都具有疏水的 $-CH_2-$ 外部骨架,使得它们在油相中有较大的溶解度。它们又具有亲水的 $-H_2C-O-CH_2-$ 内腔,可以和无机金属离子作用。例如,将苯并-15-冠-5 环和含有“软酸”的过渡金属水合盐 $Cu(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ 在丙酮溶液中反应可以制得 $\{[Cu(II)(C_{14}O_5H_{20})(H_2O)_2](ClO_4)_2\} \cdot 3H_2O$ 配合物(见图 1-3)^[5]。结构中含有分立的 $Cu(II)(C_{14}O_5H_{20})(H_2O)_2^{2+}$ 阳离子(其中两个水分子为平面轴向配位)、两个 ClO_4^- 离子和三个结晶 H_2O 分子。一般苯并-15-冠-5 环的大小为 0.17~0.27 nm,足以容纳直径为 0.144 nm 的 Cu^{2+} 离子。实验测得的 Cu^{2+} 和 O 的距离(平均为 0.223 nm)比 Cu^{2+} 离子半径(0.072 nm)和氧的范德华半径(0.014 nm)之和要大,因此它们主要依靠离子-偶极的静电作用键合。

更有意义的是,在生物学所研究的体系中出现了类似的情况。在研究由底物(substrate)和受体(receptor)的相互作用所形成的这一对“物种”时(见图 1-2(d)),在其局部作用的区域内,其含义基本对应于配位化学中的受体(acceptor)和给体(donor)、钥匙(key)和锁(lock)、客体(guest)和主体(host)、路易斯酸和路易斯碱,甚至金属和配体等概念。

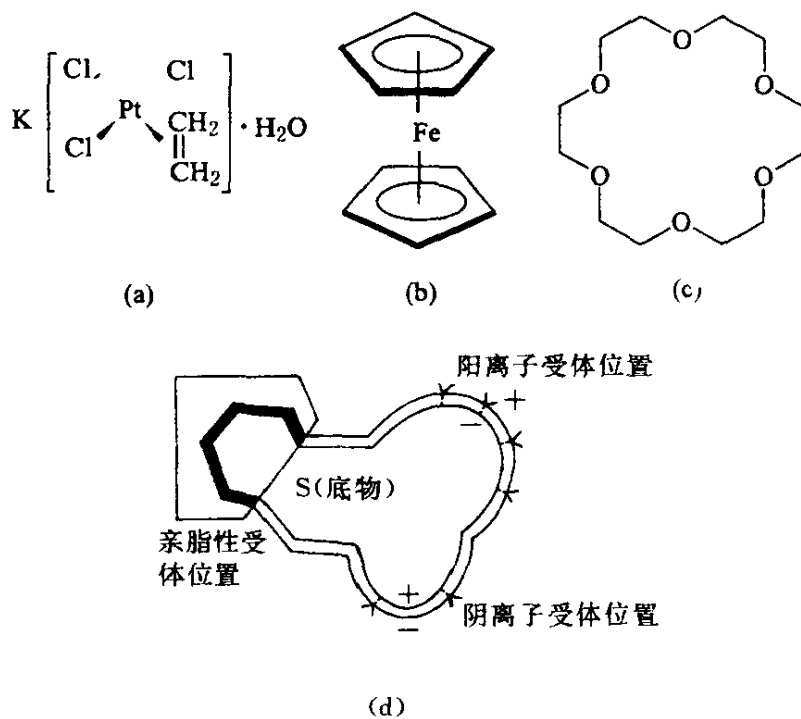


图 1 2 几种典型的配合物

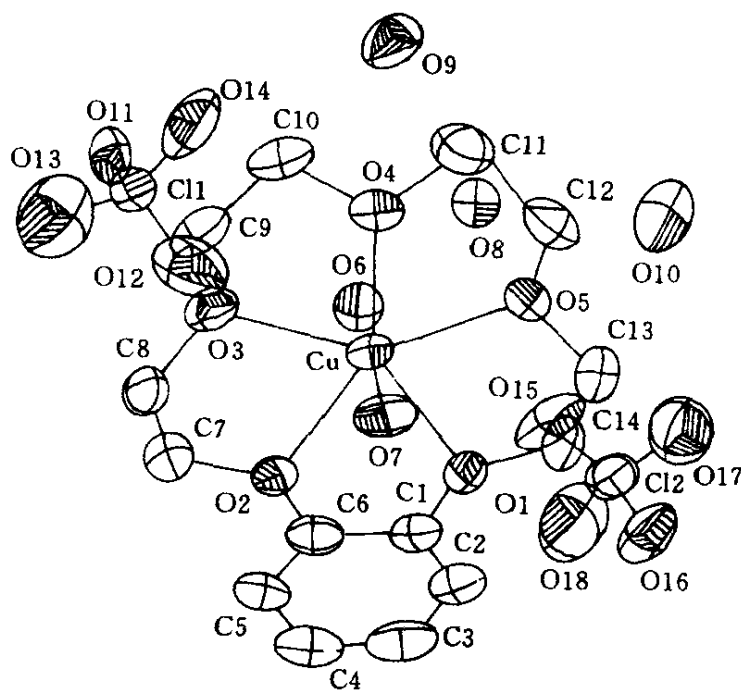


图 1-3 苯并冠醚铜 $\{[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构图

图中略去了氢原子, O6 和 O7 为配位水中的氧,
O8、O9 和 O10 为结晶水中的氧

在生物体系中,则主要依靠分子间的范德华力或亲疏水性使底物和接受体缔合在一起。

近 20 年来,随着碱金属冠醚配合物、包合物等主客体化学和生物体