

现代化学译丛



上海科学技术文献出版社

905/280

现代化学译丛

(第二辑)

《现代化学译丛》编辑部 编

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.25 字数: 151,000

1980年10月第1版 1980年10月第1次印刷

印数: 1—4,750

书号: 15192·107 定价: 0.80元

《科技新书目》176-122

54.083
528
:2

目 录

一、当代的有机化学科学·····	(1)
二、有机染料半导体·····	(5)
三、失重环境中的化学·····	(18)
四、聚合物载体在有机合成中的应用·····	(28)
五、探索古代的线索·····	(30)
六、高速液体色谱·····	(37)
七、阴离子聚合反应及阴离子聚合物·····	(47)
八、稳定同位素科学技术的发展趋向·····	(55)
九、林纳斯·鲍林(Linus Pauling)自述·····	(61)

基础讲座

十、伍特华德-霍夫曼规则(一)·····	(67)
十一、酶催化的立体专一性(一)·····	(76)

化学试题

十二、日本大阪大学研究院一九七七年九月化学工程专业入学试题·····	(83)
十三、东京大学研究生院理学系研究科化学专业一九七七年秋季入学试题答案·····	(88)

zk556/18



当代的有机化学科学

Steve Stinson

碳的化学,由于碳化合物在地球环境下有独特的稳定性,因而它本身就是一门科学。碳原子即使与其他原子相结合,原子之间也会形成稳定的键。碳原子的组合能提供结构骨架和电荷差的传递作用,从而使染料、塑料、药品等具有特殊的性质。

有机化学家在实验室中测定了分子的结构,并进行了合成,一步一步地阐明碳化合物相互转化的机制及这些化合物的性质与结构及电子效应的关系。他们的工作范围是很广的,从提高生命质量的新产物应用的研究,到探索键合的性质而进行量子力学的计算及实验。

这门化学学科中最活跃领域的进展情况颇难全而归纳,因此只能着重于单个主题。目前,对有机化学来说,最振奋人心的主题之一是在解决生命的分子基础方面,由于运用了新的见解和新的工具而获得了巨大的成果。这也靠从事于研究结合态碳根本性质的有机化学家们不断地提供的理论资料的支持。

一、分子结构的测定

化学家们正在使用样品量愈来愈少的物质来测定更为复杂的分子结构,这一点主要与X-射线和光谱法的进展有关。

这种结构测定方法的改进,如果没有如高性能液相色谱法(HPLC)的分析和提纯的新技术,是难以成功的。高性能液相色谱柱的一次通过效率是5000块理论塔板,而薄层色谱只有300~500块。能制备性的,高性能液相色谱能在1小时内提纯1~100克(平均45克)混合物。发酵液和动植物提取液可以放在高性能液相色谱柱中进行提炼,而使接着的制备步骤减少到最少。

X-射线是测定晶态化合物结构的优先方法,并配有计算机的衍射仪,能完全自动地收集几千次反射(为分析10~100微克、分子量低于1000的化合物所必需),而原来却需要几天的时间。今后,同步加速器辐射和位敏计数器还可能使这一方法的适应范围达到0.1~1微克数量级。同步加速器辐射,能产生更多的强X-射线,其频率可根据特定元素内壳电子的能量而调整。位敏计数器可用线制的栅极,一次能检测许多反射。采用解释数据的计算机程序,可使这一方法为受过较少结晶学训练的有机化学家所掌握。

非晶态化合物中,核磁共振、红外、和质谱也取得了一定的进展。360~450兆赫以上的核磁共振仪使天然丰度的 ^{13}C 的核磁共振法的灵敏度有所提高,而微型探头能使0.5毫克、分子量为400的样品在彻夜运行中使用。现在,以 ^{13}C -富集的化合物对生物给药,然后用核磁共振法进行分析,取代了生物合成过程中放射性 ^3H 和 ^{14}C 的分析法。新的、更强大的核体使 ^1H 核磁共振可适用于分析10微克以下的样品。已经有可能用 ^3H 核磁共振来分析不

对称的甲基基团($-\text{C}^3\text{H}^2\text{H}^3\text{H}$)中,生物合成的某些构型(保持不变或反转过来)的甲基化反应。

傅利叶变换红外光谱也能用来分析微克以下的样品。傅利叶变换是一种数学方法,用计算机来分析隔夜的许多红外扫描,减除外部的讯号,而增强光谱。这样,就可以将混合物注入气相色谱仪,而用傅利叶变换红外光谱来分析分离出来的化合物。估计不久就有可能用傅利叶变换红外光谱来测定与生物大分子相结合的小分子的红外光谱,并在全部讯号中除去大分子部分的讯号,这样就可以分离出小分子的光谱。

质谱,与化学电离、场解吸和等离子解吸技术相结合,可用于非挥发性、分子量高达4500的多肽和盐类的分析。电离技术经改进后使研究人员有可能将样品置入高分辨率液相色谱柱,并在不需将其转化为挥发性衍生物的情况下,测定各个组分的质谱。

光谱学家们在这些新发展的微光技术下,正进一步发展这些方法,以使用来研究过去认为不可捉摸的化合物及生命过程。这一类化合物包括:抗癌药、植物和虫类的生长抑制剂和促进剂、昆虫和海生动物的性诱素、以及含有人体核酸的致癌性加合物等。正在研究的包括维生素A、 B_{12} 和D等的代谢作用。

二、有机合成

测定了生物活性天然产物的结构以后,下一步工作通常是全合成了。全合成是指用最终与二氧化碳和水有关的起始原料来制备有机化合物的方法。全合成的实际目标是确立大规模地制备天然产物及其类似物的方法。然而,象月球探测器能同时提供放射性回降物一样,新的全合成技术也可用来解决新的问题,用于复杂的研究工作。

从五十年代开始,化学家们对合成颇感兴趣,士的年和利血平全合成以后,他们又在这方面取得了新的进展。

第二个有智慧的进展在于合成工作设计中的哲学思想。目前化学家们已可以按决策的来龙去脉来分析合成计划了——为什么要作出在某一步骤中完成某一件事的决策,这种哲理分析,既扩大了化学家在思维方面的视野,又可将决策的来龙去脉纳入电子计算机程序。这些程序,与计算机记忆中的关于反应的词汇相结合,终将有一天会使计算机成为化学家们在日常合成设计中的重要助手。

另外化学家们又有了“逆向极性对等”(reverse polarity equivalency)的概念。在这一方面,化学家们根据碳原子具有正或负的极化的功能团,将它们转化成为碳原子极性恰恰相反的衍生物,然后将这个相反的极性用于反应,使之重新生成原来的功能团。有个简单的例子,羰基碳为正极性的乙醛转化成为二噻烷的过程。丁基锂从原来的羰基碳上移走一个质子。生成的阴离子与正丁基溴反应。非实体的羰基阴离子与正丁基溴作用的结果是水解成为2-己酮。

仿生合成法的成就是,许多化学家都认为天然产物的生物合成,可为在实验室中制备这些化合物提供一些线索。最典型的例子是在阳离子催化的基础上,由开链化合物经过一步反应使四个环全部闭合,从而实现甾体激素的合成。这一方法是从角鲨烯在肝脏中一步环化成甾体而得到启示的。生化合成过程在这一步中生成7个不对称碳原子。这一合成方法还具有高度选择性的特点,可以在64个可能生成的消旋混合物中,有选择地制得特定的一种。

最近,化学家们在合成方法的设计方面,进行最后一步反应以完成整个结构之前,使具有尽可能多的功能团。这一方法被称为“装载法”(“loading”)。愈来愈多地用于最后一步反应的是狄耳斯-阿德耳反应和克莱森重排反应。

在取得这些进展的同时,出现了一些新的合成用的试剂和方法。这些方法能在温和条件下按预期的构型(保持原状或反转过来)生成碳—碳键,并引入功能基团。用铝、硼、铜、铁、锰、汞、镍、锡和锌等制成的试剂效果比较好。铝、钼、钨和钼的化合物都是新的有效的氧化剂。

也许最为令人注目的是:高选择性的硼和铝还原剂;阴离子性的、热力的、和光化学的重排反应;用来引入功能团和形成碳—碳键的钨、铂和铑催化剂;非亲核性碱;以及与聚合物相结合的试剂等等。例如:

(1) 阴离子基团可使克莱森重排加速 10^{20} 倍,使这些重排反应得以在温和条件下用于高度反应性的分子,而功能基团的保护可减至最低限度。

(2) 由于在使过渡金属试剂转化为催化剂方面的技术有了进展,使这些代价昂贵的金属可为更多的有机化学家所利用,并使工业生产更为发展。在金属离子催化方面,有待解决的最后一个问题是,用不对称配合基使这些反应普遍地适用于不对称合成。这项工作已在用磷化氢-铑氢化催化剂进行L-二羟基-苯丙氨酸(L-多巴)的工业生产上取得了成功。

(3) 二异丙基酰胺锂之类的非亲核性碱,在与其他部分(除分子外)发生反应的情况下,生成碳阴离子。

(4) 通过与聚合物结合,使好几种传统的试剂得到改进。这一从试剂中分离出产物的方法比较方便,而试剂本身也可在聚合物支架上进行再生。由于生物大分子也有同样的功能作用,故与聚合物相结合的试剂就被看成是“仿生”性的。迄今为止已有报道的有氧化、环氧化、酰化、卤化、甲苯磺酰化和烷基化(wittig)等试剂。

这些体系对于在天然产物中引入不对称中心是有用的。由于研究这一工作的有机化学家为数甚少,许多酶和辅助因子都无法在市场上买到,缺乏正常的分离和使用这些体系的方法,以及能与特定的酶相结合的化合物,在结构上有很多限制等等原因,使酶和微生物在合成方面应用的进展比较缓慢。

三、仿 生 学

除了化学合成上的仿生哲学以外,化学家们还从事于研究酶和细胞膜的合成模型,以便弄清这些组合在生命过程中的功能,并将这些仿生模型体系应用于化学合成。

人们已将环糊精共价键合到多配位基上,以模拟天然酶。管状的环糊精部分包着脂肪酸分子,模仿酶式结合,而络合的金属则催化脂肪酸链上发生的、部位特异性的氧化反应。

同样,不对称的、环上包含着1, 1'-联萘基团的大环聚氧乙烯已被用来络合和解析消旋的胺盐,以模拟酶的立体有选择性。使消旋混合物通过这类络合剂柱以解析光学活性化合物的能力,这一点在工业上是很重要的。此外,若干种1, 1'-联萘大环醚能使钙在络合以后可溶于烃类溶剂。由于这一行为与将钙透过类烃细胞膜的情况极为相似,因此,这种化合物对研究神经和肌肉功能的机理,可能是非常重要的。

用硫代胆碱制成表面活性剂的水溶液,会形成某些方面与酶有同样作用的胶束(mice-

lies)。这种胶束具有典型的、由很长的憎水性烃链共同内向地定位而形成的球形结构,而离开水,则极性基团与溶剂接近。硫醇基团参与活性酯水解反应的速度与天然酶(如木瓜酶)相同,这是由于酯分子受胶束影响而变成可溶,硫醇基团的碱性在胶束环境中有所增加,以及水分子的溶剂化作用有所减弱的原因。

今后有希望制成能分离反应物、中间体和产品的合成膜,并能增强或抑制将化合物送过这种表面活性泡膜的过程。目前已经模拟过的酶过程,大部都是水解型的,但是,不久的将来有可能组合成蛋白质、核酸之类的大分子。酷似药物受体的结构,有可能用于合成膜中,使得对这类受体的研究取得成功,而避免免疫学上或毒性上的复杂问题。合成的膜如具有分离荷电物质的能力,可能在能量储存或氢气发生等方面找到工业化的用途。

选自英国《Chemical & Engineering News》Vol. 56, No. 35, p. 26~27, 1978

方 耀 译

《现代化学》第三辑内容

- 一、聚合物催化剂
- 二、化学情报的电子计算机检索
- 三、生理活性肽和蛋白质的化学合成
- 四、邻近效应和分子内催化——探讨酶反应的效应
- 五、微量样品的原子吸收分析
- 六、脂质体——它的结构和功能
- 七、环糊精的工业生产和用途
- 八、伍特华德-霍夫曼规则(续)
- 九、酶催化的立体专一性(续)
- 十、化学反应与溶剂效应
- 十一、日本东北大学研究院化学专业、第二化学专业一九七七年秋季入学试题
- 十二、日本大阪大学研究院化学工程专业九一七七年秋季入学试题解答

有机染料半导体

一、前言

有机染料导电性在本世纪五十年代开始研究, 实验研究的目的是为了阐明染料的光敏机理^[1], 当时认为, 这是一类新型半导体发展的起点, 将广泛涉及到有机化合物的各个方面, 因此, 实际上对之十分重视, 接着发展了有机固体, 有机半导体和高分子半导体等, 目前已形成近代固体物理学中新兴的分支。近些年来, 国外已出版了许多专著及有关的报道。目前, 有机染料及其它类型的有机固体的导电性的重要意义已经确定无疑了。然而, 这类新颖半导体的潜在工业用途仍在进一步探讨。深信, 有机固体电性能工业应用, 前景是令人鼓舞的。本文扼要地介绍一下有机染料的暗电导和光电导性的应用以及目前发展的状况^[2, 3]。

二、暗电导性和光电导性的机理

长期以来, 人们认为有机化合物的暗电导性和光电导性是一类由杂质、离子载流子或吸附痕量水而引起的副作用。现在已经证明, 它与有机化合物结构有关。有机染料的导电性与无机半导体的导电性相似, 也是由电荷载流子即电子和空穴所引起的。通常暗电导率用 $\sigma_{暗}$ 表示:

$$\sigma_{暗} = e(n_{\mu_n} + p_{\mu_p}) \quad (1)$$

而光电导率用 $\sigma_{光}$ 表示:

$$\sigma_{光} = e(\Delta n_{\mu_n} + \Delta p_{\mu_p}) \quad (2)$$

式中, n 和 p 分别为电子和空穴的浓度, 这是不照射固体时的情况。 μ_n 和 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率。当光照射固体时, Δn 和 Δp 分别表示稳态的电子和空穴的浓度。这里应强调, θ 有机体系的电导是由电荷载流子所产生、移动、复合和结合的结果。

1. 电导的基本过程

1. 产生

电子和空穴可通过几种不同的过程产生。就染料而言, 基态和第一激发单线态的能差小子 2 电子伏特, 所以本征激发常会发生。由于热和光的激励, 一个电子会从基态跃迁到激发态, 从而产生电荷载流子。

(a) 热激活能 ΔE : 可从暗电导率与温度的依赖关系测量求得[见方程式 7];

(b) 光激活能 $\Delta E_{光}$: 可从光电导和吸收光谱来求得;

(c) 热激活能 ΔE 和光激活能 $\Delta E_{光}$: 也可由长波范围的光电导性推导求得。

例如: 铜-酞花青 $\Delta E = 1.7 \text{ eV}$, 而 $\Delta E_{光} = 1.63 \text{ eV}$; 频哪醇 $\Delta E = 1.8 \text{ eV}$, 而 $\Delta E_{光} = 1.77 \text{ eV}$ 。另外, 对基态与激发态的能隙大于 2 电子伏的染料, 产生电荷载流子既可用热激发缺陷的方法, 也可用电极注入的方法。若用高强度光激励, 可使激子电离而产生可检测浓度的电子或空穴。

2. 电荷载流子的迁移

有几种机理可用来解释有机固体中电荷载流子的迁移现象。

(a) 隧道机理认为这一机理的迁移现象是电子被激发到单线态并穿过势垒(即隧道)跑到边界相邻分子的空位上的结果。电子通过势垒从基态激发到激发态的几率($k_T \approx 10^{11} \sim 10^{14} \text{ 秒}^{-1}$)要比回到基态的几率($k_d \approx 10^8 \sim 10^9 \text{ 秒}^{-1}$)大得多。

(b) 跳跃机理: 如分子间势垒大于 10 \AA , 则电子就不能穿过隧道, 电子的迁移就要按“跳跃机理”从一个分子跳跃到相邻分子上。一般来说, 这种迁移率($\mu < 0.1 \text{ 厘米}^2/\text{伏}\cdot\text{秒}$)是比较低的。

(c) 能带模型: 晶体中原子外层的电子数目很多, 并聚集为高低不同的能带。能带模型中窄能带是能允许电子或空穴的准自由迁移, 因为量子力学统计所得出的带宽约为 kT , 是窄能带的特征, 其迁移率为 $0.1 \sim 10 \text{ 厘米}^2/\text{伏}\cdot\text{秒}$ 。金属酞花青的自由程为 $18 \sim 80 \text{ \AA}$ 。实验已经证实, 对于光电流瞬变, 热电效应或霍耳效应来说, 电子和空穴的迁移率为 $0.1 \sim 100 \text{ 厘米}^2/\text{伏}\cdot\text{秒}$ 。通常, 价带和导带被禁隙隔开, 当导带中的电子迁移占优势时, 就是 n -型电导, 当价带中的空穴迁移占主导时, 就是 p -型电导。若电子和空穴的浓度和迁移率相等时, 称之为本征电导。 n -型染料定态的费米能级 E_F 是靠近导带的, 而 p -型染料的定态费米能级是靠近价带的^[4, 5]。

3. 复合

电子和空穴相遇而重新结合称为电荷载流子的复合。实际上就是导带中的电子填充一个价带中空能级(空穴)的过程。这种复合有直接的和经由缺陷的复合二种。

2. 暗电导性

绝大多数有机染料的电导率约在 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{ 欧姆}^{-1} \text{ 厘米}^{-1}$ 内, 由于导带和价带间的禁带较宽从而限制了产生率 z 值:

$$z = \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3)$$

若把染料看作为本征半导体, 每一次激发产生一个电子-空穴对, 则双分子复合过程达平衡,

$$\gamma = k_r np \quad (4)$$

式中, k_r 为复合系数, 从而可以得到:

$$\alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = k_r np \quad (5)$$

或

$$n(=p) = \sqrt{\frac{\alpha}{k_r}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (6)$$

然后按 $\sigma = en\mu$, 即可得到本征染料半导体的电导率为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (7)$$

式中, $\sigma_0 = e(\mu_n + \mu_p) \sqrt{\frac{\alpha}{k_r}}$ 。如用费米统计, 则:

$$\sigma_0 = e(\mu_n + \mu_p) \sqrt{N_c N_v} \quad (8)$$

式中, N_c 和 N_v 分别为导带和价带的状态有效密度。在非本征的电导情况下, ΔE 可用 ΔE_D (施主的值) 和 ΔE_A (受主的值) 来代替。

3. 光电导性

光电导产生过程是以初始量子效率 η 为特征；迁移性质是以迁移率 μ 为特征；复合是以自由载流子的寿命 τ 为特征。稳态时光电流可为：

$$I_{\pi} = e\eta I_A V \mu \tau E / L \quad (9)$$

式中， e 是电子电荷值， I_A 为每秒钟每立方厘米所吸收的光量子数， V 是样品的体积， E 是场强， L 为电极间距。在讨论光电导作用时，产生率 g 即载流子产生的量子效率决定于使用的电场：

$$g = \eta I_A \quad (10)$$

光产生的电子稳态密度为：

$$\Delta n = g\tau \quad (11)$$

而载流子从一个电极渡越到另一电极的过渡时间 T 为：

$$T = \frac{L}{\mu E} \quad (12)$$

从方程式 (9)，可以得到：

$$I_{\pi} = e\Delta n V \mu E / L \quad (13)$$

$$I_{\pi} = e\Delta n V / T \quad (14)$$

对于单位体积内产生率为 g 、产生移动的电子和空穴的光导体来说，其光电流密度可从下式求得：

$$j_{\pi} = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) E \quad (15)$$

而光电导率为

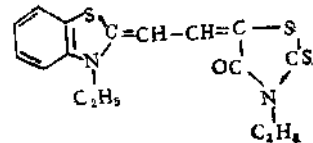
$$\sigma_{\pi} = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (16)$$

为了比较各种光电导体，常要知道它们的光电导增益 G 。

染料光电导体可从饱和电流-电压曲线测得均约为 1 左右。

例如孔雀绿 $G=0.2$ ，频哪氰醇 $G=0.37$ ，部花青 $IG=0.6$ 。另

外，也可用欧姆接触和引入深陷阱等方法获得光电导增益大于 1。例如，部花青染料用电子受主化合物来掺杂，则可获得量子产率 $G=2.3^{[5]}$ 。



部花青 I

4. 光伏特效应

与无机光导体一样，有机染料不需辅助电压就可观测到光电流和光电压。早在 1950

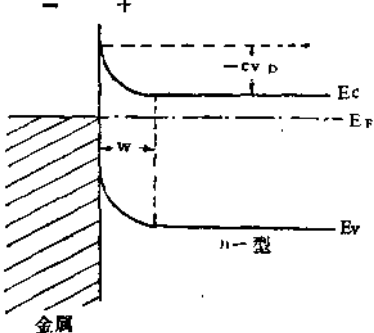


图1 金属与 n -型半导体相接触时的能带示意图

年，就借助于测量阻挡层的光电势来测量各种（酞花青和花青等）染料的光电灵敏度。正如无机半导体的空间电荷层一样，对有机体系而言[见图 1]，如把电压加到接触处的扩散势的话，阻挡层宽度 w 增加，弱的场电流超过扩散电流，浓度梯度平坦。与用反向电压时，则 w 变小浓度梯度陡峭，扩散电流胜过场电流。染料-气体-金属体系的光电势可达 0.1 毫伏左右，而碱金属-芳香化合物相连接的体系，其光电势约为 0.2~1.0 伏，贵金属-芳香化合物体系的光电势约为 1~15 毫伏，参见图 2。

在 p - n 结，空间电荷层是由 n -型区和 p -型区之间

的电荷载流子交换的过渡区所构成的，这是体系的费米能级高度总要趋于相等而产生的结果，示于图 3^[7]。空间电荷的电场可从扩散电压 V_D 及宽度 w 求得。要了解光电压和光电流密度，就必须注意到暗区有电子从 n 侧向 p 侧扩散，但这取决于外部电压。参见图 4。当光照时，光产生的少数载流子—电子要以相反的方向向阻挡层扩散，并在内电场影响下注入到 n 区，因此在照射时总的电子电流密度为：

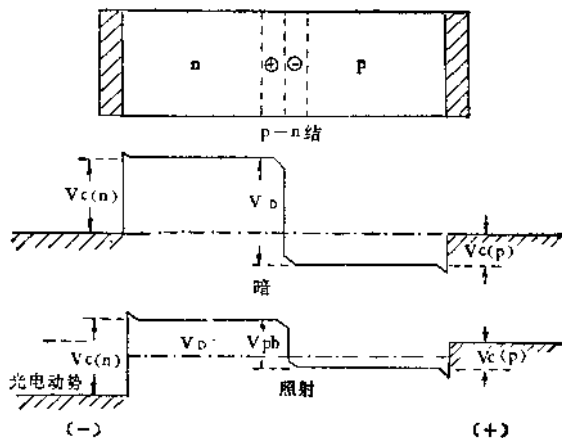
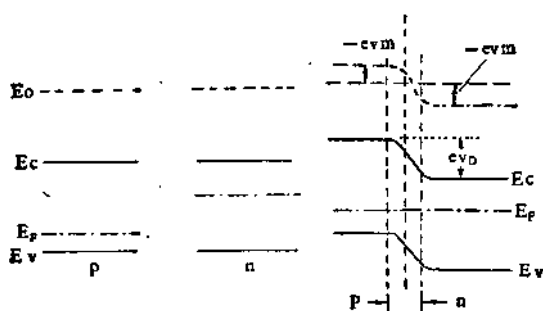


图 2 产生光电动势的光效应示意图

注： u_c —金属与光导体间的接触电压； V_D — $p-n$ 结的扩散电压； V_{ph} —反
向内部光电压（相对于 V_D ）；photo-EMF—光电动势。



接触前 染料和半导体间的接触

图 3 $p-n$ 结扩散电压的形成

注： V_m —宏观电势，起因于二层宏观空间电荷，任何种类的电荷（ $p-n$ 结内 n 区的正电荷和 p 区的负电荷）引起 V_m 的任何位移都将会以类似的方式移动其它能级

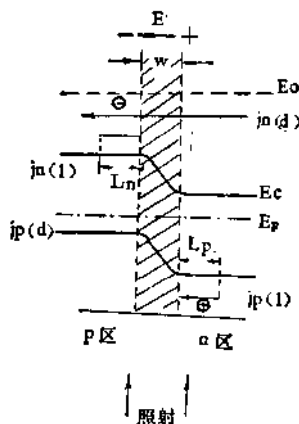


图 4 $p-n$ 结器件光生伏特效应的解释图

$$j_n = e \cdot g \cdot L_n - \frac{e \cdot n_p \cdot L_n}{\tau_n} [\exp(eV/kT) - 1] \quad (17)$$

对于空穴也可写出类似的表达式，在暗区它是从 p 向 n 区扩散，而照射时则少数载流子是从 n 侧扩散到空间电荷区并在内场影响下向 p -区移动。

$$j_p = e \cdot g \cdot L_p - \frac{e \cdot p_n \cdot L_p}{\tau_p} [\exp(eV/kT) - 1] \quad (18)$$

把方程式 (17) 和 (18) 相加，即可求得光电流密度：

$$j_{\text{光}} = eg(L_n + L_p) - e \left(\frac{n_p L_n}{\tau_n} + \frac{p_n L_p}{\tau_p} \right) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (19)$$

在短路时 ($V=0$), 光电流密度为:

$$j_{\text{光}} = e \cdot g \cdot (L_n + L_p) \quad (20)$$

如考虑到空间电荷区的宽度 w 及 $p-n$ 结体系的面积 F , 则:

$$I_{\text{光}} = eF\eta I_A (L_n + L_p + w) \quad (21)$$

而从方程式 (10) 得知 $g = \eta I_A$, 这就意味着在短路时光电流与光强之间有线性关系。若使 $j_{\text{光}} = 0$, 则可推导出光电压 $E_{\text{光}} (=V)$:

$$E_{\text{光}} = \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{g(L_n + L_p)}{[n_p L_n / \tau_n + p_n L_p / \tau_p]} + 1 \right] \quad (22)$$

或

$$E_{\text{光}} \approx \frac{kT}{e} \ln(Z \eta I_A + 1) \quad (23)$$

开路时, 光电压与光强之间存在着对数关系(参见图 2)。应该指出, 对有机染料半导体特性来说, 能隙 ΔE , 初始量子效率 η , 迁移率 μ 和寿命 τ 都是重要的特性参数。然而为了工业的应用制造有机染料半导体元件, 就必须系统地研究这些特性参数, 因为它们能为我们提供使用的限度和条件, 这样就能发挥有机染料电性能的特点。

三、有机染料的结构对其电性能的影响

有机晶态分子是以弱小的力结合在一起, 而且彼此固定于相当长的距离(约为 $>3.4\text{\AA}$), 这就限制着分子间电荷的迁移。这也是有机半导体和无机半导体之间最重要的差别。实际上要应用有机固体的半电导特性就必须使该材料具备较低的电阻率。对光电导体来讲, 要求当光增强时材料的电导率有几个数量级的变化的特征。事实上, 人们已实现了这种要求。变更有机染料化合物的结构有几种可能的方式影响电导性能。

1. 暗电导性

有机染料的暗电导率一般为 10^{-10} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 以下, 但可采用几种方法来提高其电导率。

① 增加离域 π 电子数; 改变有机染料结构以增加离域的 π 电子数, 就会使暗电导率增加而热激活能 ΔE 下降。例见多甲川染料电性能参数(表 1)^[6], 链式 π 电子体系[方程式 (24)]及环状 π 电子体系[方程式 (25)],

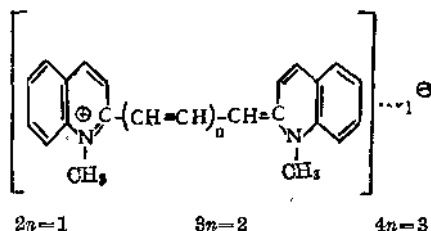
$$\Delta E = 19.2 \frac{N+1}{N^2} \quad (24)$$

$$\Delta E = 38 \frac{1}{N} \quad (25)$$

而如将 ΔE 与 N 的关系用图表示时, 由测量电导率而得到的 ΔE 值, 通常落在二曲线间。例如酞花青晶体 $\Delta E = 1.7\text{eV}$, 这就使我们得知 $18-\pi$ 电子体系既对光吸收, 又对电导有影响。聚合物染料如聚酞花青, 当聚合度增加时, 电导率也大为增加, 最大的暗电导率为 $\sigma_0 = 0.3$ 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。一般酞花青结构型的聚合物电导率则在 6.3×10^{-3} 及 2.1×10^{-10} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 范围内变化。热激活能也伴随着降至 0.04 电子伏特。

表1 多甲川花青染料的 π -电子数 N , 热激活能 ΔE 及暗电导率 σ_D 之间的关系

染料	结构	N	λ_{max} 毫微米	ΔE 电子伏特	σ_D (欧姆 ⁻¹ 厘米 ⁻¹)
三甲川花青	2	8	605	1.8	2×10^{-13}
戊甲川花青	3	10	710	1.3	10^{-11}
庚甲川花青	4	12	817	0.69	1.3×10^{-9}



② 加入掺杂剂: 霍格尔曾在研究用于电子照相的聚合物和染料时发现: 加入掺杂剂的浓度增大会使暗电导率迅速增加:

$$\sigma_D = aC^\beta \quad (26)$$

式中, a 是常数, C 是掺杂剂的浓度。例如用邻-氯醌掺杂于酞花青中, 可求得 β 值为 5.3 (如图 5 所示)。

另外, 掺杂剂浓度加大, 会导致热激活能下降 (见表 2)。通常认为这是受主效应的结果。 ΔE 可用禁带中受主能级的位置来确定。莱昂斯指出, ΔE 可由方程式 (27) 及 (28) 借助于静电极化能 P 联系起来:

$$\Delta E = I_0 - A_0 = I_g - A_g - 2P \quad (27)$$

$$E \cong I_0 - 2P \quad (28)$$

表2 酞花青掺了氯醌杂质的 ΔE 值

克分子比(氯醌/酞花青)	ΔE (电子伏特)
不掺杂	1.82
1.26×10^{-2}	0.87
1.84×10^{-2}	0.81
2.47×10^{-2}	0.78
3.12×10^{-2}	0.71

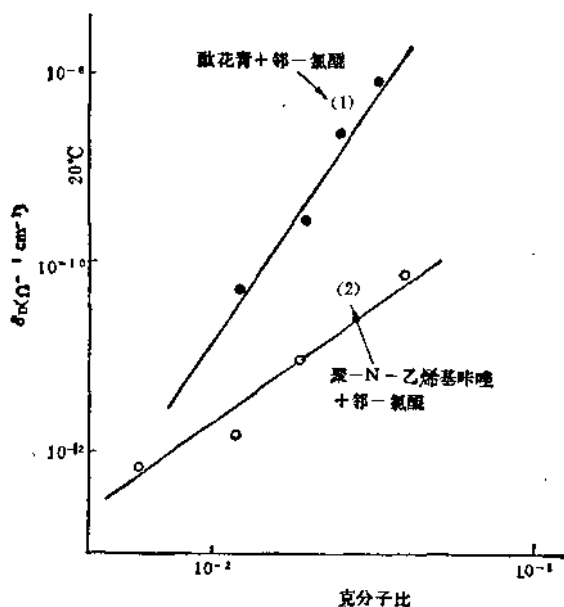


图5 掺杂化合物的浓度与暗电导率之间的关系
 $\log \sigma_D = f(\log n_{\text{受主}}/n_{\text{染料}})$

式中, I_0 和 A_0 系固态的电离能和电子亲和势, 而 I_g 和 A_g 系气态的电离能和电子亲和势。因为 p 是依赖于分子极化率 α 的, 所以激活能可在染料和受主之间所诱导的电荷-转移偶极子影响下发生变化。因此, 在 ΔE 与介电常数 ϵ 之间存在一种关系, 而 ϵ 又与 α 相关, 故可用克劳修斯-莫索蒂方程式 (29) 来表达这一关系。

$$\Delta E = I_g - \eta' \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (29)$$

式中, η' 是描述掺杂的效率(例如 $\eta' = 10.2$)。当碘掺杂于酞花青时, 其 $I_p = 7.90$ 电子伏特。这是因掺杂使得 ΔE 值下降所造成, 暗电导率将会有几个数量级的增强。这个事实, 使染料半导体的应用成为现实。

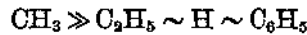
③ 在酞花青染料中, 改变其中心原子可引起电导率在 $10^{-16} \sim 10^{-2}$ 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 范围内变化。 N_6 -酞花青的电导率为 4×10^{-2} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。

2. 光电导性

光电导性是有机染料结构的纯度和掺杂的有机物的电导性能以及多晶态的性能等有着密切关系的。

1. 分子结构与光电导性之间的关系

① 三苯甲烷染料: 氨基的甲基化程度是与光电导性成正比的。当甲基被其它取代基替换时, 灵敏度就降低。故可得出下列顺序:



② 部花青和花青染料: 光电导性随着次甲基的数目即随着共轭链的伸长而增加。

③ 由葱醌与 1, 2-芳香族二胺缩合制得的产物葱嵌喹啉啉 (acanthraquinoline) II, 它的光电响应是随 II 的 B 组分结构的改变而变化的, 顺序如下: ^[9]

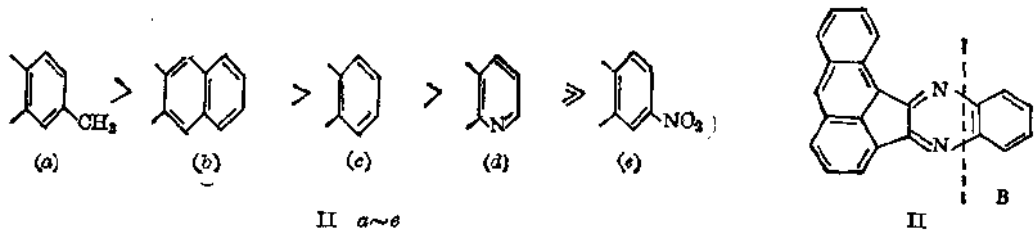


表 3 用 $I_x/I_{\text{暗}}$ 的数值说明了 B 组分不同所造成的差别。另外, (a) 与 (e) 只相差一个甲基, 但它却对光电导率的影响很大(见图 6)。芳香环的数目或甲基取代的数目增加时, 其光

表 3 葱嵌喹啉啉衍生物的结构与光强间的关系

II 的 B 部分	$I_x/I_{\text{暗}}$
(a)	7×10^6
(b)	7.2×10^4
(c)	2.6×10^4
(d)	4×10^2

电灵敏度也就随之而增强。相反地, 如引入电子接受体基团或者在环系中用 N-原子取代 O-原子, 使得 π 电子密度降低, 均会引起光电导性下降。所以, 光电导性与离域 π -电子的数目和程度有密切的关系。

此外, 染料分子的几何构型的立体效应, 取代基的特性, 都对分子间电荷转移起着重要的作

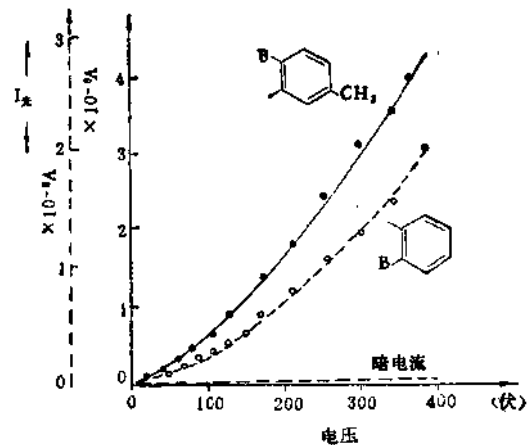


图 6 葱嵌喹啉啉的结构与光电导性的依赖关系 $I_x = f(\text{电压})$

用, 例如, 化合物 II 的 2~3 位上引入第二个苯环, 则导致 $I_{光}/I_{暗}=7.2 \times 10^4$ 。如在 3~4 位上, 则 $I_{光}/I_{暗}=3.8 \times 10^3$ 。这是由于染料固体中相邻分子密堆积效应的结果。

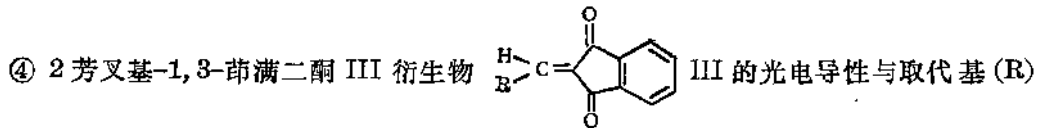
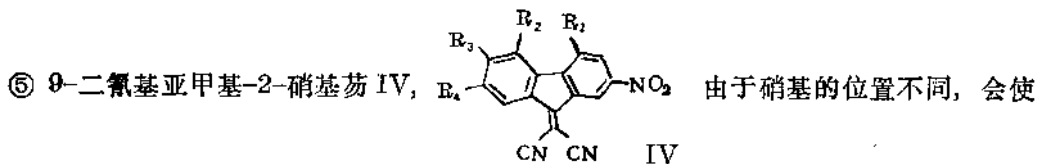


表 4 芳叉基-1,3-茚满二酮的光电导性依赖于结构的关系

基 团 R	$I_{光}/I_{暗}$	λ_{max} (毫微米)
4-硝基苯基	3.8	
3,4,5-三甲氧基苯基	26	
4-二乙胺基苯基	1×10^3	546
4-二甲胺基苯基	1.2×10^3	582
1-萘基	99	
2-萘基	2.5×10^3	570
2-N-乙基咪唑基	9.3×10^3	506

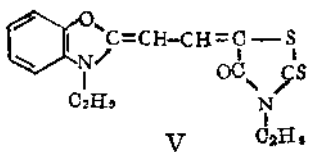


2. 掺杂

掺杂剂的加入会使染料的光电导性增加几个数量级, 参见表 5。掺杂剂的浓度增加会使光电导性迅速增强, 并导致光电导增益 $G > 1$ 。此外, 掺杂效应还会导致载流子寿命的增长(例如在卟花青和酞花青中的空穴)。

表 5 掺杂时光电导性的增强

染 料	掺 杂 化 合 物	$\frac{I_{光}(掺杂)}{I_{光}(不掺杂)}$
卟花青 I	邻-氯醌	60
	碘	1.7×10^3
卟花青 F×79V	对-氯醌	6
	邻-氯醌	150
酞花青	四氰基乙烯	400
	邻-氯醌	10^4



V

3. *p*-型和 *n*-型电导性

1. 暗电导性

染料可分为 *n*-型和 *p*-型电导体, 这可借助于测量氧或氢的影响、用霍尔效应或热电效应来证实。按照非本征半导体的规律, 费米能级是靠近能带的。例如单体 *p*-型酞花青的费米能级是靠近价带的, 如掺杂后费米能级更靠近价带(如图 7 所示)。热电动势 Q 在聚合物同素物中是下降的, 单体向聚合物转变时也是下降的(参见表 6)。这些事实也证实了上述的论点。*p*-型和 *n*-型掺杂染料的暗电导性与未掺杂染料是有差别的。这是因为空穴和电子密度不同的关系。因此, *p*-型染料中, $p \gg n$; 而 *n*-型染料中, $n \gg p$ 。在本征暗电导的情况下, $p \approx n$ 。电导类型可根据电子和空穴迁移率的差别表断定。

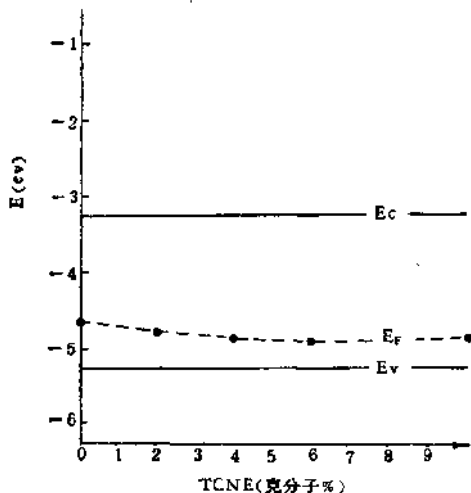


图 7 用 TCNE (四氰基乙烯) 掺杂酞花青的费米能级 E_F 的位置

2. 光电导性

被照射的染料也可分为 *n*-型和 *p*-型光电导体, 这与染料分子的结构有关^[6]。

1. 三苯基甲烷衍生物、若丹明及 9-二氰基亚甲基芴的硝基衍生物均是以 *n*-型光电导性为特征的。

表 6 热-电动势与结构之间的关系

酞花青	Q (微伏/ $^{\circ}C$)	类型
单体的 FePc	1406	<i>p</i>
聚合的 FePc	643	<i>p</i>
单体的 CoPc	1165	<i>p</i>
聚合的 CoPc	555	<i>p</i>

2. 卟花青、酞花青及蒽嵌啉和几种芳叉基-1,3-茚满二酮均显示 *p*-型光电导特性。

3. 在染料分子结构中, 如桥链的碳原子被氮原子取代, 就会使 *p*-型染料改变成 *n*-型染料。

在掺杂染料和聚合物染料中, 不论是 *p*-型或 *n*-型光电导性, 都可类似地用无机半导体方法来解释。但对本征染料薄膜中的 *p*-型和 *n*-型光电导特性来说, 就应考虑到晶格缺陷、位错及杂质等缺陷状态的存在, 并以不同的深度分布在导带和价带之间的禁带中。缺陷状态(复合中心和陷阱)存在于固体有机染料的禁带中。它的特征是对电子和空穴有不同的捕获几率, 约在 10^{-12} 厘米²~ 10^{-20} 厘米² 范围内, 这会导致 *n*-型和 *p*-型发生光电导性的不对称俘获电子和空穴(参见图 8)^[11]。

光电导率为: $\sigma_{*} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)$ 时, 则 *n*-型和 *p*-型电导性的条件为:

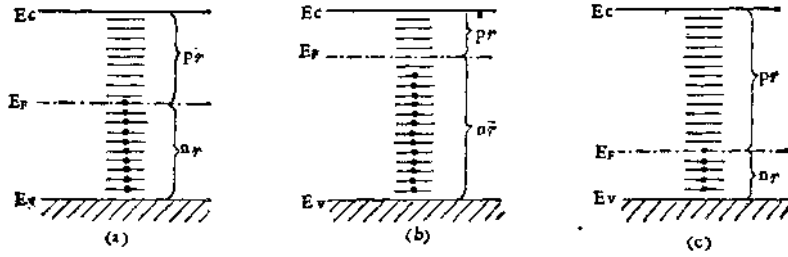


图8 n -型和 p -型有机光电导体对陷阱状态的依赖关系

(a) 对称的陷阱状态; (b) 不对称的陷阱状态: n -型; (c) 不对称的陷阱状态: p -型;
 p_r , n_r 分别为空的和填满的中心; E_c : 导带底; E_r : 费米能级; E_v : 假带顶

$$n\text{-型} (\Delta n > \Delta p) n_r s_p > p_r s_n \quad (30)$$

$$p\text{-型} (\Delta p > \Delta n) p_r s_n > n_r s_p \quad (31)$$

根据方程式(30)和(31), 就可解释染料的 n -型和 p -型光电导体。例如, 阳离子三苯甲烷染料的 n -型光电导性可能是阴离子按方程式(30)而起着缺陷作用的结果。而阴离子染料萤光素的 p -型光电导性是阳离子缺陷态以方程式(31)所影响的结果。另外, 分子内的电子受主能级或施主能级, 杂质或位错均能以类似的方式发生作用。

四、染料电性能的应用

1. 光生伏特器件

利用有机染料的光电性能可制成 p - n 光生伏特器件。例如, 用 n -型染料孔雀绿或若丹明 B 和 p -型染料酞花青或部花青来组成(见图9)。另外, 也可采用有机光电导体和无机光电导体组成异质结。例如, 用 n -型 CdS 和 p -型染料酞花青或部花青组成(参见图10及表7)

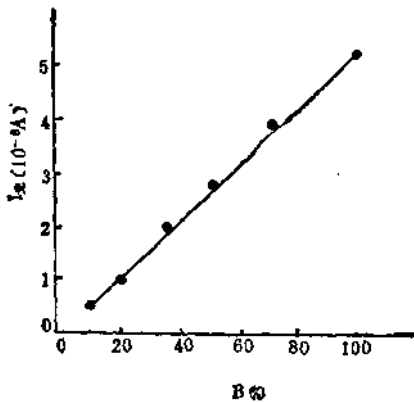


图9 孔雀绿(N)+部花青 $F \times 79V$ 体系的短路光电流与光强间的关系。 $I_{sc} = f(B)$

注: $\lambda = 6200 \text{ \AA}$, $B = 100\%$ 相对应于
 3.7×10^{15} 量子/厘米²·秒; 槽的直径:
 $L = 10^{-4}$ 厘米照射面积 1 厘米²

^[12]。在探索发展有效的太阳能电池中, 这些器件受到极大的重视。

2. 光敏电阻

用部花青染料可制成光敏电阻。当外部电压为 100V, 光强为 1 毫瓦/厘米² 时, 可获得的光电流为 $10^{-4} A$ 。如采用迭层型光敏电阻染料, 其光电灵敏度可达最高, 即将极薄的染料层 ($L < 1$ 毫米) 迭夹在电极中间^[6]。

3. 光导电视摄像管的影象重显靶屏

4. 光谱敏感探测器

5. 用于活化液晶的光-电效应

可使向列型液晶的电-光性质大规模地使用。

6. 用于图象再现术

具有酞花青结构的光导聚合物制作在一种基片上, 用于电子照相。三芳基甲烷染料的无色碱作为透明的电子照相记录材料的组分^[13]。