

国外名校名著



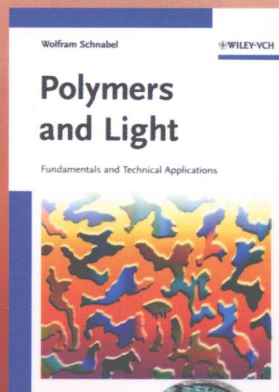
聚合物与光

基础和应用技术

Polymers and Light

Fundamentals and Technical Applications

[德] 沃尔弗拉姆·施纳贝尔 (Wolfram Schnabel) 著
张其锦 译



 化学工业出版社

进入信息社会以来，随着科学技术的飞速发展，高分子材料在国民经济和国防建设中起着越来越重要的作用。高分子材料科学的发展，不仅为国民经济和国防建设提供了大量的新材料，而且为人类生活带来了巨大的便利。因此，高分子材料科学已成为一门新兴的交叉学科，受到世界各国的高度重视。本书是作者多年从事高分子材料科学工作的经验总结，也是作者多年从事高分子材料科学工作的经验总结。本书共分八章，第一章介绍高分子材料科学的发展概况，第二章介绍高分子材料科学的分类，第三章介绍高分子材料科学的性能，第四章介绍高分子材料科学的合成，第五章介绍高分子材料科学的加工，第六章介绍高分子材料科学的测试，第七章介绍高分子材料科学的改性，第八章介绍高分子材料科学的回收。本书可作为高等院校高分子材料专业及相关专业的教材，也可供从事高分子材料工作的工程技术人员参考。

国外名校名著

本书共分八章，第一章介绍高分子材料科学的发展概况，第二章介绍高分子材料科学的分类，第三章介绍高分子材料科学的性能，第四章介绍高分子材料科学的合成，第五章介绍高分子材料科学的加工，第六章介绍高分子材料科学的测试，第七章介绍高分子材料科学的改性，第八章介绍高分子材料科学的回收。本书可作为高等院校高分子材料专业及相关专业的教材，也可供从事高分子材料工作的工程技术人员参考。

Polymers and Light Fundamentals and Technical Applications

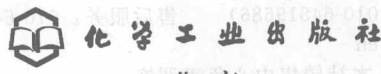
聚合物与光 基础和应用技术

[德] 沃尔弗拉姆·施纳贝尔 著

本书共分八章，第一章介绍高分子材料科学的发展概况，第二章介绍高分子材料科学的分类，第三章介绍高分子材料科学的性能，第四章介绍高分子材料科学的合成，第五章介绍高分子材料科学的加工，第六章介绍高分子材料科学的测试，第七章介绍高分子材料科学的改性，第八章介绍高分子材料科学的回收。本书可作为高等院校高分子材料专业及相关专业的教材，也可供从事高分子材料工作的工程技术人员参考。

责任编辑：张惠芳
封面设计：李小红
文字编辑：林小丹
北京理工大学出版社
北京市西城区青年路100号
100010
电话：(010) 64410888
网址：<http://www.cip.com.cn>

北京理工大学出版社
北京市西城区青年路100号
100010
电话：(010) 64410888
网址：<http://www.cip.com.cn>



北京理工大学出版社
北京市西城区青年路100号
100010
电话：(010) 64410888
网址：<http://www.cip.com.cn>

北京理工大学出版社
北京市西城区青年路100号
100010
电话：(010) 64410888
网址：<http://www.cip.com.cn>

进入信息化社会以来,信息的传输、显示、调制和存储等各方面的技术需求急剧增加,促使相关科学技术领域的迅速发展,突出体现在光子科学和材料科学的飞速发展和相互融合。与此相适应,各种跨经典学科的新兴领域正在出现。光子学聚合物就是由光子科学和聚合物科学交叉而形成的一个新领域。

本书作为全面介绍这一领域的论著,系统地总结了光与聚合物相互作用领域的相关科学和技术知识。从物理到化学,只要有光与聚合物相互作用的过程,书中都进行了背景知识介绍。在此基础上,还从相关知识入手,对近几十年这一领域前沿科学研究和相关技术发展做了充分的综述,每一点进展都附有大量的参考文献。

本书适用于即将进入这一新兴领域的人员或者在这一领域某一支领域进行工作的工程技术人员,特别适合具有单一专业背景、即将在这一交叉领域进行科学研究的人员阅读。同时,对于在光子科学和聚合物科学交叉这一新兴领域开展的教学,本书也是一本难得的综合性论著,特别适合作为大学高年级学生或研究生课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物与光 基础和应用技术/[德]施纳贝尔(Schnabel, W.)著;张其锦译. —北京:化学工业出版社, 2009.10

书名原文: Polymers and Light Fundamentals and Technical Applications

ISBN 978-7-122-06718-0

I. 聚… II. ①施…②张… III. 聚合物-光学性质 IV. 0631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第174903号

Polymers and Light Fundamentals and Technical Applications edition/by Wolfram Schnabel
ISBN 978-3-527-31866-7

Copyright©2007 by Wiley-VCH. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Wiley-VCH.

本书中文简体字版由Wiley-VCH授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2009-4401

责任编辑:杨菁
责任校对:凌亚男

文字编辑:林丹
装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张14 $\frac{3}{4}$ 字数383千字 2010年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

序

光能够对聚合物施加各种不同的作用。因此，在与聚合物相关的各种高新技术产品中通常会发现光的应用。这些高新技术产品造福于人类，同时又从根本上改变了人们的日常生活。典型的例子包括复印机，计算机芯片，光盘，局域网中的聚合物光纤系统和印刷使用的印刷版等。还有很多此类产品，不胜枚举。虽然这些应用在很多综述文章或者单行本中都已有的单独介绍，本书则较为全面和深入介绍聚合物与光的全部重要进展。这些进展或在工业界已获得实际应用，或对实际应用还仅具有潜在的价值。实际上，我是在柏林的工业大学和东京的理科大学就这一领域的部分课题进行讲学时产生了写一本书的念头。书的内容包括光与聚合物相互作用的物理过程、化学过程，以及在光的作用下聚合物的合成。然而，只是在前些时间真正退休以后，我才开始进入这一浩大工程。一旦开始重新阅读和研究所收集的文献，我立刻又被这一领域的广博所倾倒，完全投入到本书的创作之中。这是第一次呈现我的创作结果。对于各个不同的专题，我只是对理解相关效应非常必要的基础尽力进行介绍。在尽可能详尽的同时，为了把书的内容保持在一个合理的体量，对于相关技术和工具的介绍则控制在最小篇幅。多少为了补偿这一点，在每一章的后面都附录了大量有关技术方面的参考文献。

对于作者来说，创作一本书意味着既要有专心工作的环境又要有一个能有效工作的图书馆。海因-美特纳研究所同时给我提供了这些。我要特别感谢这个研究所的管理机构，特别是科学主管、执行所长、教授，M. Steiner 博士，是他给了我退休之后来完成这本书的机会。还要感谢该所太阳能研究室的主任、教授，H. Tributsch 博士，是他对撰写给以鼓励并给写作提供了一个安静的房间。E. Kupfer 博士及他的继任者 W. Fritsch 博士领导下的图书馆对完成手稿提供了必要的资源和文献检索，特别是后者完成了本书赖以生存的文献引用。在这个意义上，我要特别感谢主任馆员，M. Wiencken 先生的杰出工作。对于这一工作提供很大帮助的人员还有 D. Gaßen 先生，他保证计算机的正常运行，P. Kampfengel 女士，她帮助扫描了所有图表。

Wiley-VCH 出版社的编辑非常仔细和快速编辑了在 2006 年夏季完成的手稿，在此特别致以谢意。

最后，还要感谢我的家人。我的妻子，Hidegard，陪伴我渡过了整个过程，始终在精神上给我鼓励和支持。我的两个儿子，Ronald Schnabel 博士和 Rainer Florian Schnabel 博士，都给了具体的、有建设性的意见。特别是后者审阅了本书的所有章节。

睿新
民之幸 0005

Wolfram Schnabel
柏林，2006 年 11 月

前言

过去几十年的技术发展基本上取决于新材料发现和技术方法创新。它们包括新型聚合物材料的合成和光在工业过程中的应用。基于光与聚合物相互作用的技术成果已成为各种应用领域的重要因素，并仍处于一个不断发展的阶段。简单几个例子即可说明。例如：聚合物被用作非线性光学材料、光波导的芯层材料和制备计算机芯片的光刻胶。聚合物还被用于光开关和光存储，用于复印机和将光转换为电能的太阳能电池。甚至某些聚合物材料还被用来产生光。

另一方面，光也被用作合成聚合物的工具。例如用于引发小分子进行聚合反应。这一方法还被用于涂料和胶黏剂的交联，甚至还被牙医用于牙齿镶嵌物的交联。

很明显，与聚合物和光的话题相关的领域是非常广阔的。按照光物理和光化学的顺序原则进行介绍，有可能保证我们的讨论遍及这一广阔领域。因此，本书将光物理和光化学各自单独进行介绍（第一部分和第二部分），其中包括它们各自的基础和相关应用技术。考虑到纯的光物理不包括聚合物的光化学变化，设立了一些独立章节（第一部分）介绍与聚合物和光相互作用相关的基础，包括光导、电光和非线性现象、光折变和光致色变（分别在1~5章）。与聚合物光物理相关的重要技术安排在第6章，包括静电复印，发光二极管，激光，太阳能电池，光波导和光纤等。

在第二部分，按照有机合成聚合物（第7章）和生物大分子（第8章）的分类分别对它们的光致化学变化进行了讨论。同样，与聚合物光化学相关的应用技术也单独立章进行了讨论（第9章），包括制作计算机芯片所必需的光刻技术，以及激光烧蚀技术。在第9章还专门设一节讨论通用聚合物材料的稳定性问题，这是塑料在长期使用过程中能否保持稳定的一个重要问题。

聚合物的光化学合成是第三部分的内容。各种光引发聚合的方法在第10章讨论，第11章则专门讨论相关应用技术。后者包括交联在涂料和牙科材料，印刷版（用于印刷报纸），以及全息照相（对数据存储非常重要）中的应用和接枝或嵌段聚合物的合成。

最后，第四部分对没有纳入前面内容的其它相关发展进行了综述。主要内容特别集中在聚合物在光存储（第12章）领域的应用，其中包括目前常用的数据存储系统（光盘，多功能数码光盘和蓝光光盘）。另外，聚合物在光传感和光催化方面的潜在应用也分别在第13章和第14章中进行了介绍。

译者

2009年5月

Wolfram Schreiber
林蔚 译

目 录

第一部分 聚合物的光物理过程

第 1 章 光的吸收以及随后的光物理过程	2
1.1 原理	2
1.2 分子轨道模型	3
1.3 雅布伦斯基图	5
1.4 非共轭聚合物的吸收	5
1.5 共轭聚合物的吸收	6
1.6 电子激发态的失活	7
1.6.1 分子内失活	7
1.6.2 分子间失活	7
1.6.3 能量迁移和光子捕获	9
1.6.4 通过化学反应失活	12
1.7 偏振光的吸收和发射	13
1.7.1 吸收	13
1.7.2 手性分子的吸收	14
1.7.3 发射	15
1.8 应用	17
1.8.1 吸收光谱	17
1.8.2 发光	21
1.8.3 时间分辨光谱	22
参考文献	26
第 2 章 光导	29
2.1 前言	29
2.2 光生载荷子	30
2.2.1 通论	30
2.2.2 激子模型	31
2.2.3 载荷子的化学性质	32
2.2.4 载荷子产生的动力学	33
2.2.5 载荷子产生的量子产率	33
2.3 载荷子的传输	35
2.4 载荷子在无定形聚合物中的传输机理	37
2.5 掺杂	39
2.6 热处理或高能辐射处理产生的光导聚合物	41
2.7 等离子体聚合或辉光放电产生的光导聚合物	41
参考文献	41
第 3 章 电光和非线性光学现象	43
3.1 前言	43
3.2 基础	43
3.2.1 极化和偶极矩的电场依赖性	43
3.2.2 折射率的电场依赖性	46
3.3 表征技术	47
3.3.1 二阶现象	47
3.3.2 三阶现象	48
3.4 非线性光学材料	51
3.4.1 通论	51
3.4.2 二阶非线性光学材料	52
3.4.3 三阶非线性光学材料	56
3.5 非线性光学聚合物的应用	58
3.5.1 与长途通信相关的应用	58
3.5.2 与光学数据存储相关的应用	59
3.5.3 其它应用	60
参考文献	60
第 4 章 光折变	63
4.1 光折变效应	63
4.2 光折变配方设计	64
4.3 取向光折变	66
4.4 光折变材料的表征	66
4.5 应用	68
参考文献	68
第 5 章 光致色变	70
5.1 前言	70
5.2 线形聚合物的构象变化	71
5.2.1 溶液	71
5.2.2 膜	75
5.3 光控酶活性	76
5.4 光致各向异性 (photoinduced anisotropy, PIA)	76
5.5 液晶体系的光致取向	78
5.6 光力效应	80
5.6.1 本体材料	80
5.6.2 单分子层	82
5.7 二阶非线性光学性质的光致活化	82
5.8 应用	83

5.8.1 塑料光致色变眼镜	83
5.8.2 数据存储	84
参考文献	85

第6章 与聚合物光物理过程相关的

技术	88
6.1 电子摄影术——静电复印	88
6.2 聚合物光源	90
6.2.1 发光二极管	90

6.2.2 激光	96
6.3 用于光伏器件的聚合物	100
6.4 聚合物光波导	103
6.4.1 通论	103
6.4.2 光纤	104
6.4.3 聚合物平面波导	105
6.4.4 聚合物包层	105
参考文献	105

第二部分 聚合物的光致化学过程

第7章 合成聚合物的光化学反应

7.1 前言	110
7.1.1 放大效应	110
7.1.2 光化学产物的多样性	110
7.1.3 杂质生色团	112
7.1.4 羰基的光化学反应	113
7.2 交联	114
7.2.1 碳-碳双键环加成形成的交联	114
7.2.2 聚合物侧基反应形成的交联	115
7.2.3 光生活性试剂形成的交联	116
7.2.4 酚羟基断裂形成的交联	118
7.3 线形聚合物主链断裂形成的交联	119
7.4 部分聚合物的光降解	120
7.4.1 聚氯乙烯	121
7.4.2 聚硅烷	121
7.5 氧化	122
7.6 单线态氧的反应	124
7.7 重排	124
参考文献	125

第8章 生物大分子的光化学反应

8.1 前言	127
8.2 直接光效应	130
8.2.1 脱氧核糖核酸 (DNA) 的光化学 反应	130
8.2.2 蛋白质的光化学反应	131
8.2.3 纤维素的光化学反应	136
8.2.4 木质素和木材的光化学反应	136
8.3 光敏化的化学反应	137
参考文献	140

第9章 与聚合物光化学过程相关的

应用技术

9.1 光刻技术中的聚合物	143
9.1.1 前言	143
9.1.2 刻蚀过程	143
9.1.3 抗蚀材料 (光刻胶)	145
9.1.4 光刻在宏观、微观和纳米尺度 制造中的重要性	152
9.2 聚合物的激光烧蚀	153
9.2.1 通论	153
9.2.2 掺杂增强烧蚀	154
9.2.3 激光烧蚀聚合物的设计	155
9.2.4 激光烧蚀完成的薄膜沉积和有机 化合物的合成	155
9.2.5 激光解吸附质谱和介质辅助激光 解吸附/离子化 (MALDI)	156
9.2.6 聚合物表面周期纳米结构的 产生	157
9.2.7 激光等离子体推进器	157
9.3 商品聚合物的稳定性	158
9.3.1 前言	158
9.3.2 紫外吸收剂	159
9.3.3 能量淬灭剂	161
9.3.4 链终止剂 (自由基捕捉剂)	161
9.3.5 氢过氧化物分解剂	163
9.3.6 稳定剂的复配和协同效应	164
9.3.7 稳定剂的自我消耗和损耗	165
参考文献	165

第三部分 聚合物的光化学合成

第10章 光聚合

10.1 前言	170
---------------	-----

10.2 自由基聚合的光引发

10.2.1 通论	170
-----------------	-----

10.2.2 活性自由基的产生	170	11.5 印刷版	199
10.3 离子聚合的光引发	178	11.5.1 前言	199
10.3.1 阳离子聚合	178	11.5.2 聚合物凸版印刷版的结构	199
10.3.2 阴离子聚合	183	11.5.3 光敏层的组成	199
10.4 拓扑化学聚合	186	11.5.4 浮雕结构的产生	199
10.4.1 通论	186	11.6 印刷墨的交联	200
10.4.2 双炔的拓扑化学光聚合	186	11.7 全息摄影术	200
10.4.3 二烯的拓扑化学光聚合	187	11.7.1 原理	200
参考文献	188	11.7.2 全息图形成的机理	201
第 11 章 与光聚合相关的应用技术	191	11.7.3 多色全息记录	201
11.1 通论	191	11.7.4 全息摄影材料	202
11.2 涂料、密封剂和结构性黏结剂的 交联	192	11.7.5 全息技术的应用	202
11.2.1 自由基交联	192	11.8 嵌段和接枝聚合物的光致合成	203
11.2.2 阳离子交联	194	11.8.1 原理	203
11.2.3 二元交联	194	11.8.2 通过光化学接枝完成的表面 改性	205
11.3 牙齿防治和重塑体系的交联	196	参考文献	206
11.4 立体光刻-微制造	198		

第四部分 其它应用技术

第 12 章 用于光存储的聚合物	212	13.2 具有化学传感活性的聚合物	219
12.1 通论	212	13.2.1 共轭聚合物	219
12.2 目前使用的光学数据存储系统	212	13.2.2 光纤传感器	222
12.2.1 光盘 (CD) 和数字通用光 盘 (DVD)	212	13.2.3 位移传感器	222
12.2.2 蓝光光盘	214	13.3 作为转换材料载体的聚合物	223
12.3 未来的光学数据存储系统	214	参考文献	224
12.3.1 通论	214	第 14 章 聚合物光催化剂	225
12.3.2 体全息摄影术	215	14.1 通论	225
12.3.3 光致表面形貌存储	216	14.2 作为活性光催化剂的聚合物	225
参考文献	216	14.2.1 共轭聚合物	225
第 13 章 聚合物光传感器	218	14.2.2 带有芳族侧基的线形聚合物	226
13.1 通论	218	14.3 作为无机光催化剂载体的聚合物	227
		参考文献	228

第 1 章 光的吸收以及随后的光物理过程

本书所涵盖的领域宽广，首先介绍一些相关的基础知识。已有一些书^[1~6]对光与物质的相互作用做过深入的讲解，这里只想以简明的方式介绍一些要点。需要特别指出的是，在介绍普遍原理时，本书仍然尽可能地紧扣聚合物这一主题。

1.1 原理







物质吸收光子的时间尺度为 10^{-15} s。在这一非常短的时间里，吸收分子的电子结构会发生改变，而分子中的振动时间尺度为 10^{-12} s 的原子核的位置则不会变化。一个分子吸收具有 $h\nu$ 能量的光子需要两个前提条件：

① 分子必须带有生色团，其可激发能级与光子能量方程(1-1)一致：

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (1-1)$$

式中， E_n 和 E_0 分别是基态和激发态能级对应的能量。典型的生色团列在表 1-1 中。

表 1-1 典型的生色基团^[4]

生色团	典型的化合物	$\lambda_{\max}^{\text{①}}$ /nm	$\epsilon_{\max}^{\text{②}}$ /[L/(mol·cm)]	电子跃迁模式
	乙烯	193	10^4	$\pi-\pi^*$
	乙炔	173	6×10^3	$n-\pi^*$
	丙酮	187	10^3	$\pi-\pi^*$
		271	15	$n-\pi^*$
	偶氮甲烷	347	5	$n-\pi^*$
	亚硝基新丁烷	300	100	$\pi-\pi^*$
		665	20	$n-\pi^*$
	亚硝酸戊酯	219	219	$\pi-\pi^*$
		357	357	$n-\pi^*$

① 最大光吸收波长。

② 十进制摩尔消光系数 $[\lg(I_0/I) = \epsilon cd]$ 。

② 两个能级间的跃迁必然要引起分子电荷的分布变化，即造成偶极矩的变化。根据量子力学原理：只有跃迁偶极矩 M ，具有非零值时，量子的吸收才是可能的（允许）。由于 M 是一个三维坐标系中的三维向量 [方程(1-2)]，上述原理要求 M 至少在某一维方向上具有非零值。

$$M = M_x + M_y + M_z \quad (1-2)$$

M 值越大，吸收效率就越高。如方程(1-3)所示， M 由三部分积分构成：

$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_v \int \psi_e^* \mu_{dp} \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s d\tau_s \quad (1-3)$$

式中， ψ_v 、 ψ_e 和 ψ_s 分别为吸收分子的振动，电子和电子自旋波函数；星号表示激发态。 μ_{dp} 是电偶极矩算子； $d\tau_v$ 、 $d\tau_e$ 和 $d\tau_s$ 为各自在三维方向的变化， $d\tau = dx \times dy \times dz$ 。

方程(1-3)中的三个积分是所谓选择定则的基础，用于决定哪一个跃迁是允许或禁阻的。

$(\int \psi_v^* \psi_0 d\tau_v)^2$ 是 Franck-Condon 因子, $\int \psi_s^* \psi_0 d\tau_s$ 则表征激发态和基态的自旋性质。如果三个积分中的任何一个为零, 则相应的跃迁是禁阻的, 即最终跃迁概率只能从二级近似得到。例如, 单线态和三线态两个不同系统间能级之间的跃迁。Franck-Condon 因子对跃迁概率的影响与分子的几何形状有关。其定则为: 如果基态和激发态的几何形状相同, 则跃迁概率最大。这方面更详细的处理已超出本书的范围, 读者可以参考阅读相关文献 [2~4]。

电子跃迁的发生概率由谐振强度 (无量纲) f 给出, 它与跃迁偶极矩的平方成正比 [方程(1-4)]。

$$f = 8.75 \times 10^{-2} \Delta E |M|^2 \quad (1-4)$$

式中, ΔE 等于 $E_n - E_0$, eV。大的 f 值相应于强吸收和激发态的短寿命。最大时 $f=1$ 。

实验上, 光的吸收是通过测量吸收光谱来记录的, 吸收光谱是波长 (λ) 或波数 ($\nu=1/\lambda$) 与通过具有一定单位尺寸 (1cm) 样品的透射光强度的函数。对于含有一定浓度 c (mol/L) 吸收化合物的均匀、各向同性的介质, 其吸收可以通过方程(1-5) 给出的 Lambert-Beer 定律来描述:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon cd \quad (1-5)$$

式中, A 为吸光度 (消光, 光密度); I_0 和 I 分别是吸收前后的光强, 与之等价的表述分别为入射辐射流量和透过辐射流量; ϵ 是给定波长处的摩尔消光系数, L/(mol·cm)。Lambert-Beer 定律在高强度光条件下并不适用, 例如, 在激光条件下。谐振强度 f 与消光系数的积分 $\int \epsilon d\nu$ 相关, 具体函数关系见方程(1-6), 其中 ϵ 和 ν 的单位分别为 L/mol 和 cm^{-1} :

$$f = (2.3 \times 10^3 c^2 m / Ne^2 \pi) F \int \epsilon d\nu = 4.32 \times 10^{-9} F \int \epsilon d\nu \quad (1-6)$$

式中, c 是光速; m 和 e 分别是电子的质量和电荷; N 是阿伏伽德罗常数。 F 因子接近于 1, 其反映溶剂效应, 直接取决于吸收介质的折射率。 ϵ_{\max} 是吸收最大值处的消光系数, 是吸收强度和相应电子跃迁允许程度的度量。

1.2 分子轨道模型

分子的电子结构变化可以借助分子轨道模型来了解^[3,4]。分子轨道由连接形成分子的原子价键轨道线性混合而成。两个相邻原子各自的单一轨道进行混合就可以形成两个分子轨道, 其中一个的能量高于原轨道能量, 另一个则较低。能量较低分子轨道为成键轨道, 被一对自旋相反的电子所占有。能量较高的分子轨道为反键轨道, 其在基态是空轨道, 但是可以被激发态的电子所占有。

有很多不同类型的分子轨道: 成键的 σ 和 π 轨道, 非键的 n 轨道和反键的 σ^* 和 π^* 轨道。 σ 和 σ^* 是对核间轴呈完全对称的轨道, 而 π 和 π^* 则是对包含核间轴的平面呈完全反对称的轨道。 n 轨道是杂原子, 如氧、氮和磷所特有的非键轨道, 具有分离原子状态下同样的能量。占有 n 轨道的一对电子通常成为原子上的独对电子。

简单的分子轨道模型是建立在几项假设之上的。例如, 假设 σ 和 π 轨道之间没有相互作用。而且, 一个定域轨道只限于两个原子核之间。包含两个以上原子核的离域轨道只存在于共轭 π 键体系。

当处于基态的一个分子吸收一个光子以后，一个处于 σ 、 π 或 n 轨道的电子会进入高能的 σ^* 和 π^* 轨道。原则上，下述跃迁是可行的： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $\pi \rightarrow \pi^*$ ， $n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 。从图 1-1 中可以看出，轨道能级的升高序列为： $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 。

依据轨道能级的差别，图 1-1 所示的电子跃迁相应于不同波长范围光的吸收。这一结果列在表 1-2 中。

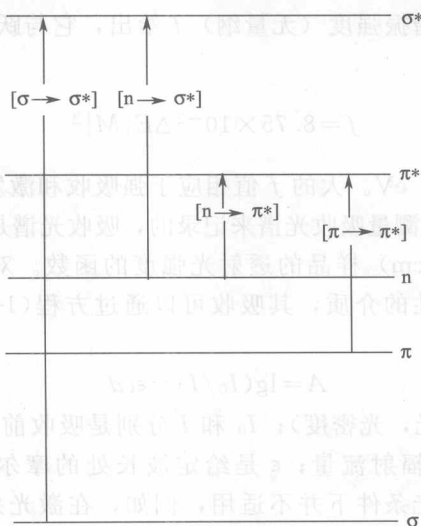


图 1-1 分子轨道（无标度）和吸收一个光子产生的电子跃迁

表 1-2 光吸收与电子跃迁的相应关系

电子跃迁	吸收范围/nm	消光系数/[L/(mol·cm)]	电子跃迁	吸收范围/nm	消光系数/[L/(mol·cm)]
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100~200	10^3	共轭 π 键	220~IR	1~400
$n \rightarrow \sigma^*$	150~250	$10^2 \sim 10^3$	$n \rightarrow \pi^*$		
$\pi \rightarrow \pi^*$	180~250	$10^2 \sim 10^4$	分离基团	220~320	250~IR
分离 π 键			共轭基团		

从表 1-2 中的数据可以看出：在通常条件下 ($\lambda > 200\text{nm}$)，光吸收将导致 n 和 π 电子跃迁，而不是 σ 电子。

通常，分子轨道分为占有（双），单一占有和空轨道。字头缩写 HOMO 和 LUMO 均表示前线轨道，即分别为最高占有轨道和最低空轨道。SOMO 表示单一占有轨道（见图 1-2）。

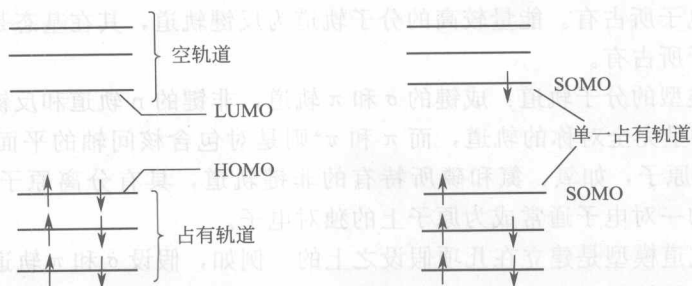


图 1-2 按照电子占有情况对分子轨道进行的分类

1.3 雅布伦斯基图

分子的光致激发过程也包括核的振动。这一事实可以借助 Jablonski 图（见图 1-3）加以明了。

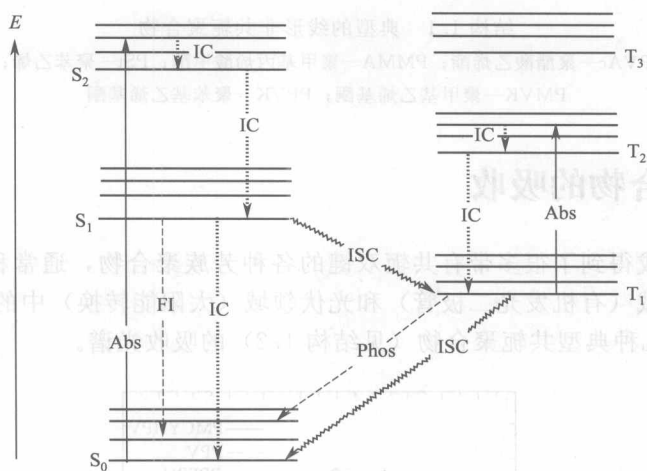


图 1-3 雅布伦斯基图

Abs—吸收；FI—荧光；Phos—磷光；IC—能间转换；ISC—系间转换

该图表明分子各个能级，并同时表明激发态形成和失活过程中的各种跃迁。其中，光子的吸收将导致电子从基态 S₀，到激发态 S₁、S₂ 等的跃迁。当光能超过离子化能，E_i 时，电子则逸出分子。这种情况在紫外和可见光范围（λ=200~800nm，hν=6.2~1.6eV）不可能发生。

1.4 非共轭聚合物的吸收

图 1-4 是结构 1.1 中所给典型的线形非共轭聚合物的吸收光谱。

由于电子激发也包括亚能级的振动和旋转（图 1-3 中未标明旋转），分子的吸收光谱通常为吸收带而不是单一的直线。从图 1-4 中可以看出，吸收谱在紫外存在一最大值。它来自自旋保持的电子跃迁，即在单线态之间的跃迁：吸收一个光子，处于单线基态 S₀ 的分子转变成成为处于单线激发态 S_n 的分子。在长波（低能量）范围，光吸收产生 S₁ 激发态。在短波范围，产生 S₂ 或更高的激发态。对于含有羰基的聚合物，吸收带处于与 n→π* 相应的长波长范围，且具有低消光系数，即它的跃迁偶极矩的数值较低。在更短的波长范围，具有较大跃迁偶极矩的数值的 π→π* 会受到激发。这之间的关系，读者可以从表 1-2 中进一步了解，其中表明了不同电子跃迁消光系数大小的顺序。

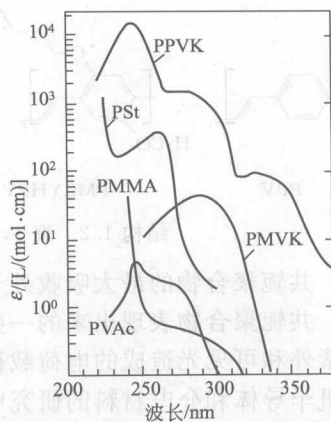
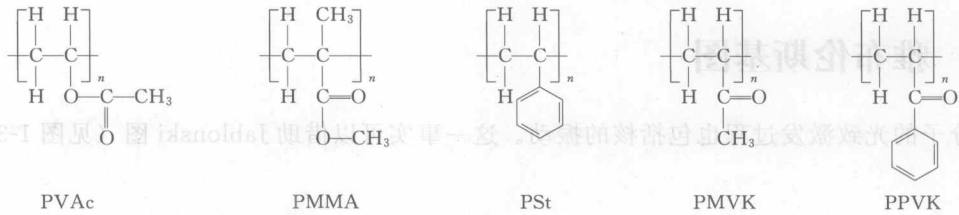


图 1-4 非共轭聚合物的吸收光谱^[7]

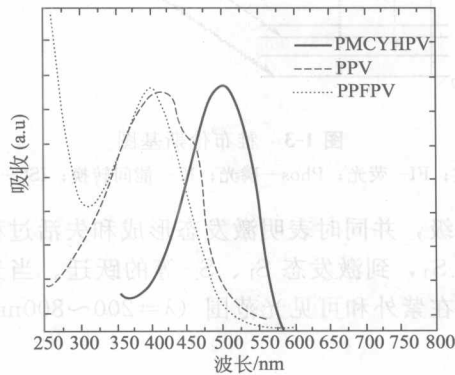
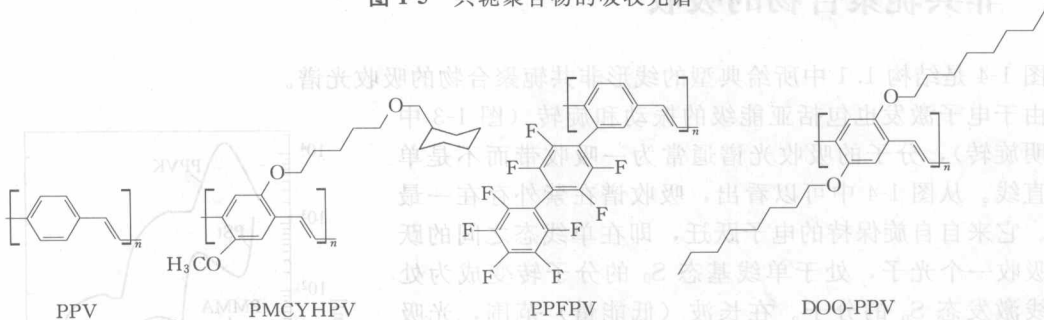


结构 1.1 典型的线形非共轭聚合物

PVAc—聚醋酸乙酯；PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯；PSt—聚苯乙烯；
PMVK—聚甲基乙烯基酮；PPVK—聚苯基乙烯基酮

1.5 共轭聚合物的吸收

最近几年，合成得到了很多带有共轭双键的各种芳族聚合物，通常称之为共轭聚合物，它们在电致发光领域（有机发光二极管）和光伏领域（太阳能转换）中的应用得到了深入研究。图 1-5 给出了几种典型共轭聚合物（见结构 1.2）的吸收光谱。

图 1-5 共轭聚合物的吸收光谱^[8]

结构 1.2 聚 1,4-对亚苯基乙烯 PPV 及三种 PPV 衍生物的化学结构

共轭聚合物的最大吸收处于可见波长范围。

共轭聚合物表现出来的一些现象不能由 1.1 节所给的模型进行合理的解释。最主要的包括紫外和可见光造成的电荷载荷子的产生和传输。激子模型可以提供一些解释。该模型是从无机半导体和介电材料的研究中发展起来的^[9~11]。按照这一模型，共轭聚合物吸收一个光子，会将一个电子激发到较高电子激发能级，得到一个类似氢系统的准粒子，其可以被看成为一个电子/空穴对。电子和空穴绑在一起，在介质中不能相互离开做单独运动。然而，激

子本身被认为可以扩散，并且在一定条件下可以解离成自由电荷载荷子。这方面将在 2.2.2 节中进一步讨论。

1.6 电子激发态的失活

1.6.1 分子内失活

在凝聚态介质中，振动弛豫（系内转换）通常非常之快，以至于处于 S_{1v} 、 S_{2v} 等激发态的受激分子来不及做其它动作就弛豫到较低的激发单线态 S_1 。随后的 S_1 态的失活包括辐射和非辐射（见图 1-3）。其中一种辐射失活导致光子发射，即荧光，而与荧光过程形成竞争的是两种非辐射失活：通过系内转换（IC）到基态和通过系间转换（ISC）到三线态。后一过程伴随电子自旋的改变，即带有一对反自旋电子的受激单线态分子转换为带有一对平行自旋电子的受激三线态分子。三线态通常都是由此而产生的。由基态吸收光子直接形成三线态是自旋强烈禁阻的。换言之， $S_0 \rightarrow T_1$ 之间的转换是很少出现的，即相应的消光系数非常小。类似的， $T_1 \rightarrow S_0$ 的转换也是自旋禁阻的，其表明三线态的寿命相当长，明显超过 S_1 态。三线态也可以通过辐射失活。从三线态发射的光子被定义为磷光。两个发光过程，荧光和磷光，覆盖了各种到达 S_0 不同振动能级的跃迁（见图 1-6），因此，得到的光谱通常为谱带而非假设可由 0-0 跃迁得到的线状光谱。图 1-7 给出了一个典型的例子，聚 2,5-二辛氧-对亚苯基乙烯基 DOO-PPV（见结构 1.2）的发射光谱^[12]。

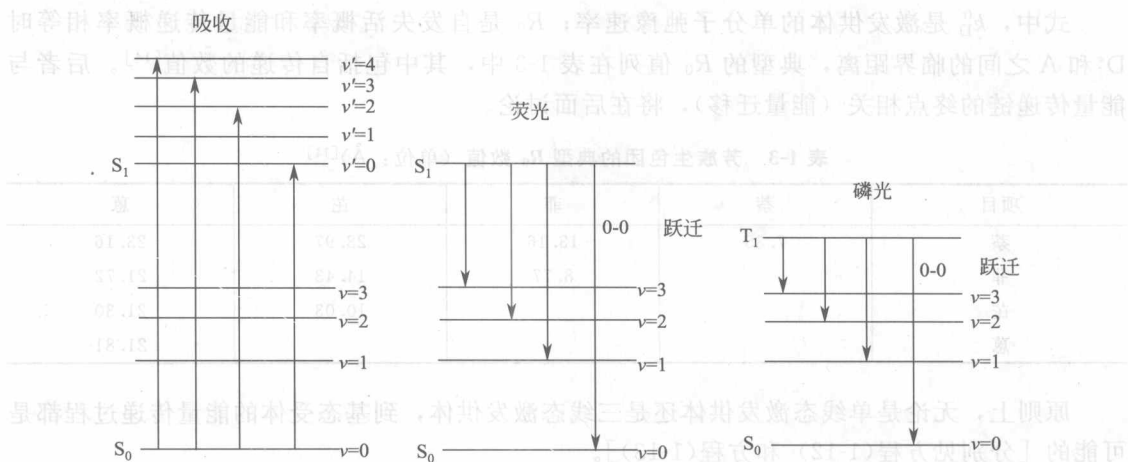


图 1-6 在吸收、荧光和磷光过程中发生的跃迁示意

由于荧光从非振动激发态 S_1 产生的辐射（见图 1-6），而吸收则包括较高的激发态 S_1 振动亚态，荧光谱的最大值移向比吸收较低的能级（长波长），称之为 Stock 位移。磷光的最大值会处于更长的波长处，由于磷光源之于非振动激发态 T_1 ，其具有比 S_1 态更低的能量（见图 1-3）。图 1-7 显示的发射谱有三个谱带：分别在 2.15eV(577nm)，1.98eV(626nm) 和 1.8eV(689nm)，它们分别相应于零声子 (0-0)，单声子 (1-0) 和双声子 (2-0) 跃迁。

1.6.2 分子间失活

从激发态分子到具有不同化学组成基态分子的能量转移途径是分子间失活的一个重要范例。一般而言，能量转移按照方程(1-7)从供体到受体进行，受体又常称之为淬灭剂。



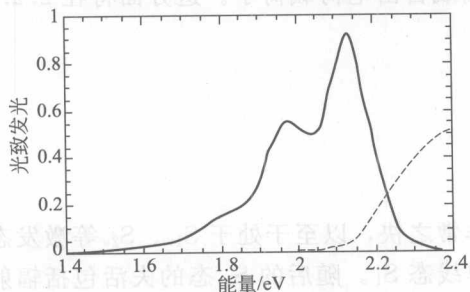


图 1-7 DOO-PPV 的发射光谱全谱 (实线) 和部分吸收光谱 (虚线)^[12]

在放热体系, 即如果供体激发态 D^* 的能量大于受体激发态 (A^*) 的能量: $E(D^*) > E(A^*)$, 这一过程是能量驱动的。一个典型的例子与聚合物的稳定性相关。如果一个受激的大分子 P^* 将自己的激发态能量传递给一个掺杂分子, 如方程(1-8)所示, 则方程(1-9)所示的夺氢会被抑制, 大分子保持不变。



能量传递的进行通常有两种机理: ①偶极-偶极 (库仑) 机理, 有时也称之为 Forster 机理, 通过两个分子中的电子间相互排斥进行。其特征是较远的相互作用距离, 最大距离可达 5nm。②交换机理, 也称之为 Dexter 机理。此机理中, 两个分子如此靠近, 以至于形成了过渡复合物。

分子间能量传递过程的速率 k_{ET} 和相互间距离 R 的关系可由方程(1-10) 和方程(1-11) 得到^[13]:

$$\text{长程作用:} \quad k_{ET} = k_D^0 (R_0/R)^6 \quad (1-10)$$

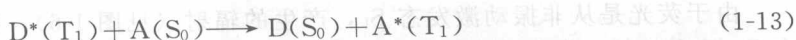
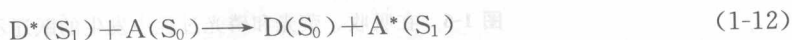
$$\text{短程作用:} \quad k_{ET} = k_D^0 \exp(-\alpha R) \quad (1-11)$$

式中, k_D^0 是激发供体的单分子弛豫速率; R_0 是自发失活概率和能量传递概率相等时 D^* 和 A 之间的临界距离, 典型的 R_0 值列在表 1-3 中, 其中包括自传递的数值^[14]。后者与能量传递链的终点相关 (能量迁移), 将在后面讨论。

表 1-3 芳族生色团的典型 R_0 数值 (单位: Å)^[14]

项目	萘	菲	芘	蒽
萘	7.35	13.16	28.97	23.16
菲		8.77	14.43	21.72
芘			10.03	21.30
蒽				21.81

原则上, 无论是单线态激发供体还是三线态激发供体, 到基态受体的能量传递过程都是可能的 [分别见方程(1-12) 和方程(1-13)]。



通常情况下, 单线态能量转移通过偶极-偶极机理, 而三线态能量转移通过交换机理, 因为后者的偶极-偶极机理是自旋禁阻的。

在电子得到激发的情况下, 如果激发态浓度过高, 会产生化学结构一致的分子。例如, 连接在同一聚合物链上的生色团在高剂量吸收速率或同时被激发的条件下, 方程(1-14) 所示的湮灭过程会变得显著:



式中, M^{**} 是较高激发态分子, 其能够释放能量不同于 M^* 所释放光子的能量的光子, 或进行离子化, 或发生化学键的断裂。能够进行湮灭的激发态包括单线态和三线态。

1.6.3 能量迁移和光子捕获

聚合物体系的特定能量传递模式与线形均聚物，即由重复结构单元组成的大分子中的能量迁移有关。由于所有的重复单元都含有同样的生色团，只要结构尺寸合适（自传递要求的大 R_0 ）和激发态寿命 τ_{exc} 长于能量跃进时间 τ_h ，即 $\tau_{exc} > \tau_h$ ，激发能量就可以沿着链进行传递。在某一生色团吸收一个光子以后，会有各种不同的传递途径。如图 1-8 所示，除了能量迁移过程外，还有向外部受体分子的能量传递和光子发射。

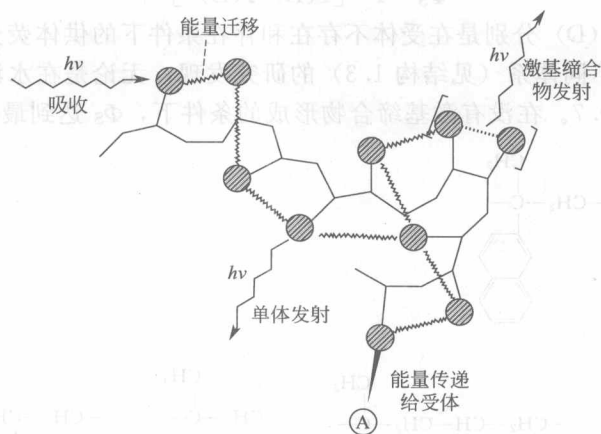
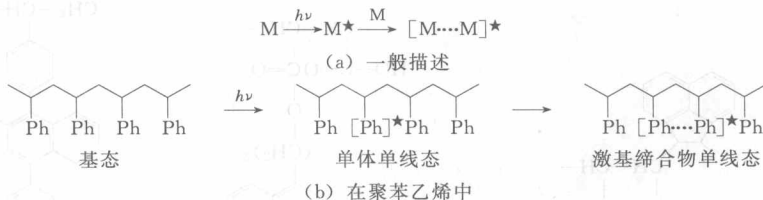


图 1-8 激发能在线形大分子中的历程

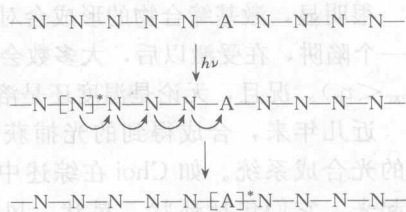
实际上，应该将激基缔合物发射与分子发射相区别。激基缔合物发射源于过渡复合物的形成，例如芳族化合物的情况。该复合物是通过受激分子与化学结构相同的非受激分子相互作用而形成的受激二聚体，称之为激基缔合物（参见图示 1.1）。在带有芳族侧基的线形大分子体系，这一过程相应于图示 1.1 所示的相邻重复单元之间的相互作用。



图示 1.1 激基缔合物的形成

激基缔合物通常可以通过其荧光发射最大值比单一分子发射移向更长波长来检测。

在沿线形聚合物链进行能量传递被三线态-三线态湮灭和磷光淬灭的增强所证实以后^[15~17]，人们认识到可以将激发能量沿聚合物链传导到一个确定的区域，然后在这一区域引发化学或物理过程。很明显，这样一个机理与自然界光化学合成过程中的光子捕获有相似之处，称之为天线效应^[18]：大量生色团收集光子并将吸收的能量传导到一个反应中心。就合成聚合物体系而言，早期的光子捕获研究主要限于带有相同生色团（蔡）的有大量重复单元组成的线形聚合物，少量工作涉及使用受体生色团蒽作为能量陷阱^[15,19]。与线形聚合物系统相关的工作已由 Webber 做



图示 1.2 光子捕获机理
激发态能量通过自传递从供体（蔡）
传输到受体陷阱（蒽）的过程。