

編 号: (76)003

內 部

出国参观考察报告

第七届分子晶体学术讨论会及
日本分子晶体研究情况

科学技术文献出版社

出国参观考察报告
第七届分子晶体学术讨论会及
日本分子晶体研究情况
(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所
出版者: 科学技术文献出版社
印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 2 印张 52 千字

统一书号: 15176.98 定价: 0.25元

1976年8月出版

毛主席语录

什么“三项指示为纲”，安定团结不是不要阶级斗争，阶级斗争是纲，其余都是目。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

目 录

第七次分子晶体学讨论会情况	(1)
TCNQ复合物	(3)
有机半导体的应用	(5)
光化学电池	(7)
静电复印	(8)
自由基照相	(17)
其他照相体系	(21)
有机光致变色材料	(22)
永久抗静电的无色透明塑料	(28)
附录：参观单位简况	(28)

第七届分子晶体学术讨论会及 日本分子晶体研究情况

中国分子晶体考察团

中国分子晶体考察团应日中文化交流协会和第七届分子晶体学术讨论会组织委员会的邀请，于1975年9月5日至23日参加了在日本举行的第七届分子晶体学术讨论会，并在会后参观了有机半导体、非银盐有机感光材料方面的五个大学的有关研究室、四个公司和七个研究所、一个独立的研究所，以及通产省的一个研究所的有关部分。

遵照伟大领袖毛主席关于“认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒”的教导，将会议情况及参观所见加以整理，供参考。由于水平所限，不当之处，请批评指正。

第七次分子晶体学术讨论会情况

这次国际学术讨论会于1975年9月8日至12日在日本日光召开，参加讨论会的有中国、日本、英国、澳大利亚、美国、西德、荷兰、瑞士、法国、加拿大、波兰、苏联等国，共125人，在会上报告的共有邀请演讲5篇：

D.D.Eley (英)：从分子的观点看有机半导体；

松永义夫 (日)：电子给体受体复合物，其分类和性能；

J.Mort (美)：次序分子固体中的电子迁移；

齐藤喜彦 (日)：TCNQ自由基盐的晶体结构和相转变；

A.C.Давыдов (苏)：晶体中的激子、激子-声子相互作用和光吸收。

论文报告共30篇（美8篇，日6篇，西德5篇，澳、荷、英各2篇，法、瑞士、波、苏、各1篇），临时增加的报告十余篇。内容分三个方面，光谱、电性能、电子转移复合物。前两方面由于这个讨论会的历史传统，偏重于芳烃晶体的光谱、电导等方面与有机半导体有关的问题，对分子晶体的研究领域来说并不全面，例如用作光学元件和研究非线性光学的分子晶体完全没有讨论。

以下将从这次讨论会报告的论文所反映的国外近年来对分子晶体激发态和分子晶体的电导方面所研究的内容作一概括的综述，对具体的研究结果，将不予一一介绍。

分子晶体的激发态 分子晶体受光、X-线、电子束、离子化辐射的作用产生激发态（激子），晶体中分子的电子能级与气态分子的电子能级基本上相同，其细致差别在于激发分子与晶格上相邻基态分子之间的相互作用和激发分子与晶格振动（声子）的相互作用，以及外加电场、磁场、交变应力的影响等。近年来由于激光的发展，可以产生高浓度的激发分子，就可观察晶体中激发分子与激发分子间的相互作用。对分子晶体激发态的研究，目前已有十分丰富的内容，主要可分为两大方面，一是激发态能级（激子的能态），一是激发态的能量

传递(激子的运动)。晶格上的激发态分子可以将激发能传递给晶格近邻的另一分子,犹如激发态分子在晶体中移动一样。

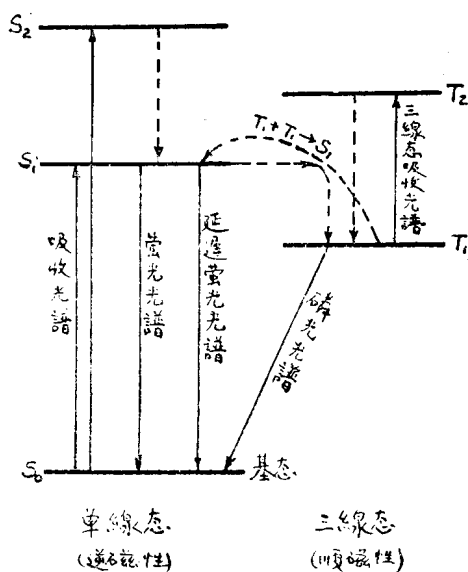


图 1

现在先看一下一个孤立分子的电子能级,如图1所示,图上标出各种光谱的能级跃迁。研究这些光谱的谱带频率、谱带外形、谱带宽度、谱带的精细结构,也就提供有关激发态分子能级的数据。

对分子晶体主要的研究在于激发态分子与其环境的相互作用,这些相互作用包括:

1. 激发态分子与晶格上的基态分子的相互作用,也可以是低浓度混晶中的主体分子或客体分子,也可以是复合物晶体的另一种分子。如果相互作用比较强,就会产生新的谱带(吸收向长波长移),这种激发态-基态分子复合物称为Excimer ($S^* \cdots S$ 或 $T^* \cdots S$),如激发态-基态复合物是由电子给体D和电子受体A两种分子组成的,称为Exciplex ($D^+ \cdots A^-$ 或 $D^* \cdots A$),如发生电子转移成为 $(D^+ \cdots A^-)^*$ 激发态,则产生电子转移吸收谱带,一般是宽吸收带无精细结构。电子

转移后可能成自由基,即有顺磁性。

2. 激子陷阱是激子与晶格缺陷或杂质的相互作用,使激发能定域化,不再能转移,使激子的运动终止,犹如陷阱,在吸收谱和激子运动的实验中反映出来。

3. 激子-晶格振动相互作用,产生能量和动量的转移,反映在吸收谱带的形状和带宽的温度依赖性上,近年来也用外加交变应力的方法研究。

4. 外加电场的影响,产生吸收谱线的许达克(Stark)位移和分裂,由于效应较小,需强电场和高分辨力光谱仪,可得出有关激发态的偶极矩、极化率以及局部内电场的资料。

5. 外加磁场的影响,对三线态分子(基态或激发态)产生谱线的塞曼(Zeeman)分裂。有些情况下由于电子的自旋-轨道相互作用,例如酞菁铂(PcPt)分子三线态的电子自旋与Pt原子的d-电子轨道的相互作用使不加外磁场时T能级即有塞曼分裂。

6. 三线态激子的电子自旋与邻近的核自旋的相互作用,例如光激发的蒽(客体)三线态激子可影响晶格上邻近分子如1,2,4,5-四氯代苯(主体)中H-核的核磁共振谱,起增强作用,有时可增强达 10^4 倍。晶体中移动的T-激子产生局部磁场的升降,引起邻近H-核磁化的松弛,减小核自旋取向的晶格松弛时间。还可利用混晶中T-激发态或T-基态客体与主体H核的相互作用从核磁共振双共振吸收谱定出主体晶格中H原子的位置,以补X-线晶体结构分析的不足。

7. 激子-分子内部振动相互作用,可从荧光光谱(S-激子)、磷光光谱和顺磁共振吸收线形、线宽(T-激子)得到反映。

8. 激子-激子相互作用,用大功率脉冲激光激发可得高浓度T-激子,观察 $T^* + T^* \rightarrow S^*$ 的双分子反应过程,产生延迟荧光光谱。

分子晶体的电导 分子晶体电导的研究有两个主要方面,即晶体中载流子的产生和在外加电场下载流子在晶体内的迁移。载流子的产生有电极注入和光注入两类,电极注入与电极

的费米能位与分子晶体的导带、价带能位的相互关系决定注入电子还是注入孔穴。光注入决定于激子转化为载流子的过程，是决定光导体量子收率的关键，光导光谱灵敏度则取决于激子的产生过程。目前在研究外加电场，磁场和吸附敏化染料层对光导量子收率的影响。

分子晶体的电导依靠晶格点上各个共轭平面分子的 π -电子云间的交叠，因此严格说是不同程度的一维电导，晶体中分子面排列的序态完整性对载流子迁移有重要的影响。实际的晶体往往是有序程度不完善的晶体，也包括杂质分子，对载流子的迁移形成比较多的浅陷阱，载流子在外加电场下的迁移过程实际上是从导带到陷阱，又从陷阱热激发到导带重复多次的过程，这样使渡越时间分布很宽。因而对分子晶体的电导来说，载流子迁移率的概念已不确当，实测值在 10^{-2} — 10^{-7} 厘米²-伏/秒间。这种测试一般用光脉冲激发或电子束脉冲产生的瞬态电导法测定，用脉冲激光器脉冲宽度可小至 10^{-11} 秒。电子束的脉冲宽度可达 10^{-9} 秒。对分子晶体中陷阱能级分布的研究近年来发展了三种实验方法，即（1）伏-安特性空间电荷限制电流（SCLC）法，此法基于电导伏-安曲线非欧姆性的理论解释，必先假设陷阱能级分布是指数量型或高斯型的；（2）热释电导（TSC）法，即在低温下不加电场下光照产生载流子充满陷阱，然后在等速升温中使载流子从陷阱中释放出来，得到暗导的温度曲线；（3）等温电流衰减（IDC）法，即在光照时不加电场，光照停止的瞬刻加上电场测定电流的衰减曲线，后两法不需先假定陷阱能级分布的类型，从两个升温速度下测定热释电导曲线或两个温度下测定等温电流衰减曲线，均可直接按理论计算出陷阱能级分布。

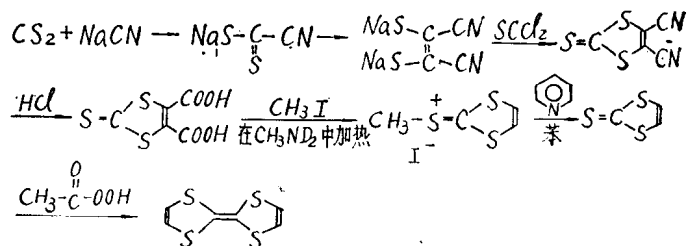
载流子与晶格振动的相互作用对载流子迁移有重要影响。最近应用回旋共振法研究分子晶体中的载流子迁移，得出蒽单晶中的孔穴载流子，其有效质量达11倍于电子的质量，其平均散射时间，由于晶体有序程度的差别，不同试样差别甚大，约 $(0.7-4) \times 10^{-10}$ 秒。

近年来也研究激子与陷阱中的载流子间的相互作用，实验说明激子可以释放陷阱中的载流子，产生光释电导，而且单线态激子与三线态激子的作用不同，可从外加磁场的影响予以区别，光释电导光谱可以用来研究载流子陷阱和在外加电场下晶体内的电位分布。

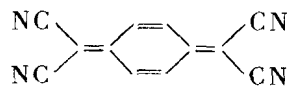
在分子晶体蒸发膜的研究中近年来发现蒸膜时如基片维持很低的温度，可得非晶态蒸发膜，其吸收光谱不出现达维道夫分裂，其电导，光导性质也与晶态蒸发膜不同，其陷阱能级分布要宽得多。金电极—非晶态芳烃（并四苯或并五苯）蒸发膜—铝电极组成的夹心池，其整流比可达 10^4 — 10^7 ，而晶态蒸发膜仅 10^2 — 10^3 。

TCNQ 复 合 物

一维有机金属四硫富瓦烯—对四氰代二亚甲基苯醌（TTF·TCNQ）复合物的研究目前在日本只有通产省电子技术综合研究所在进行。该所材料物性研究室的安西弘行采用下列路线合成TTF：



经100℃、0.2毫米下升华纯化。工作两年，制得TTF晶体13.2克。制备0.1克TTF要消耗NaCN 2.5克分子。TTF纯度经差热分析检验，TTF对光和氧均敏感，应保存在氮氛中。TCNQ

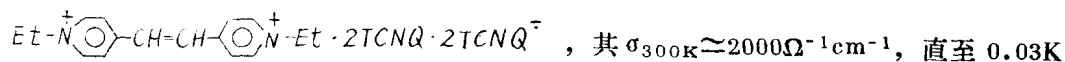


在极纯的乙腈中结晶三次。复合物晶体用乙腈溶液U-形管扩散

法制备，在充氮的手套箱内静置2个月（约10℃并不控制），得到的单晶最大尺寸达12×1.7×0.5毫米。他们也得到了两种长成习性不同的晶体，邻近TCNQ一侧的是针状单晶，邻近TTF一侧的是横向生长的晶体。

TTF-TCNQ复合物的性能研究由该所应用物理室的鹿儿岛成一进行，据告电导测试的技术关键是导电胶和降温速度。导电胶试过多种，只有Dupont-7941银胶是应用成功的。降温速度应不大于10℃/小时，从300K冷至50K需历时24小时。试样置一铜罐中，罐置于杜瓦瓶上部，下部盛液氮，液氮中有电热丝通电流控制液氮挥发速度，此杜瓦瓶置于另一杜瓦瓶中，内盛液氮。实验开始时中间的杜瓦瓶也注入液氮，待冷却到一定低温后换液氮。所得晶体的电导值 $\sigma_{300K}/\sigma_{50K} \approx 11$ 。该实验室有一架美国制（Arthur D. Little, Inc.）液氮发生装置，每小时能制液氮8升，每周工作二天，贮于杜瓦瓶备用。鹿儿岛目前主要用X-射线散射研究声子色散，阐明金属-绝缘体转变。

在第七次分子晶体学术讨论会上英国的Eley报导一种新型的具有金属电导的TCNQ复合物：



，其 $\sigma_{300K} \approx 2000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ，直至0.03K

仍是金属电导，并不出现金属-绝缘体转变。

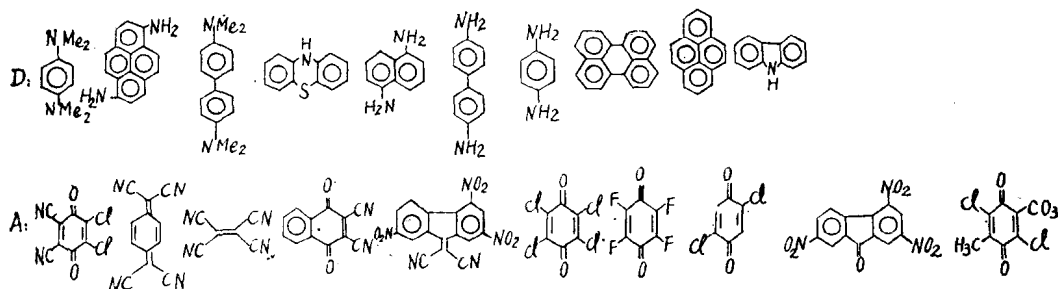
对TCNQ复合物的基础研究方面，东京大学物性研究所齋藤喜彦已对多种TCNQ复合物进行晶体结构分析的研究，近年来特别着重在相转变温度上下晶格参数的改变。对 $CH_3(C_6H_5)_3P \cdot TCNQ^-$ 、 $K^+ TCNQ^-$ 、 $Na^+ TCNQ^-$ 的研究结果均说明在相变温度以下TCNQ分子以两单元组、四单元组等形式堆砌，而在相变温度以上则TCNQ平面分子间距是均一的。松下技术研究所吉林进用X-射线衍射和电导测定研究了



的相转变，得到三个物相 α 、 β 、 β' ，其中 α 相和 β 相是绝缘体，其电导活化能分别是0.42和0.54eV；而 β' 相是金属，TCNQ分子间距是均一的，电导各向异性较 α 、 β 相均小。 $\alpha \xrightarrow{370K} \beta'$ 相变是不可逆的，而 $\beta \xrightleftharpoons[370K]{370K} \beta'$ 相变是可逆的。东京大学黑田晴雄除对TCNQ复合物进行晶体结构分析外，还进行大量的光谱研究，有一台适用于单晶吸收光谱用的微区域偏振分光光度计，光点直径仅1微米。发现稠芳烃四氰乙烯复合物的电荷转移光谱的各向异性极为显著，而分子局部的吸收谱各向异性较小。此外还研究各种电子转移复合物的近红外到可见光的反射光谱、交变应力场对光谱的影响、X-线和真空紫外激发下的电子能谱。有一台美国制（McPherson）电子能谱仪，分辨力约1eV，现正在装置一台高分辨力的电子能谱仪，X-线源经双晶体单色器、电场偏转分析、二维管道片电子倍增板、萤光屏、视像管、讯号处理系统、显示于示波器。二维管道电子倍增板的倍增系数约 10^6 ，每一管道宽15微米，管道间距25微米，共有250个管道。也研究磁场对光谱的影响，有些电子转移复合物这效应特别显著。

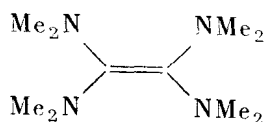
对电子转移复合物（D...A）中分子间相互作用的研究说明：电导的禁区宽度取决于D...D和A...A的分子间相互作用，而电荷转移相互作用当然取决于D...A相互作用，如 $I_D -$

$A_A < 3\text{eV}$ (I —离子化电位, A —电子亲和电位) 则复合物基态一般是离子型的, 当然还应考虑晶体的结构因素, 如系离子自由基, 则还应考虑自旋—自旋相互作用。北海道大学松永义夫对一系列的电子给体 D 和电子受体 A 分子进行了系统的归纳, 以各种 D 分子在氯仿溶液中与 1,3,5-三硝基苯形成的电荷转移吸收带波数作为各 D 分子的离子化电位 I_D 的量度, 以各种 A 分子在氯仿溶液中与蒽形成的电荷转移吸收带波数作为各 A 分子的电子亲和电位 A_A 的量度, 并从复合物晶体的振动光谱判别复合物基态是离子型的还是分子型的。所得各 D 分子的给体能力和各 A 分子的受体能力强弱序列如下:



(注: CO_3 应为 CH_3)

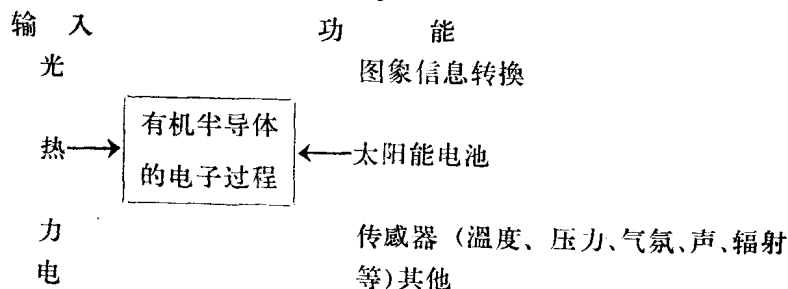
D 、 A 能力均强时形成离子型复合物。大阪大学坪村宏找到一种目前所知 I_D 最低的电子给体 (即给体能力最强的化合物):



熔点 5°C , 沸点 $>100^\circ\text{C}$, 气相的 $I_D = 5.4\text{eV}$, 在庚烷中 $I_D = 4.2\text{eV}$, 但此化合物对氧不稳定, 极易被氧化, 引致双键断裂。

有机半导体的应用

有机半导体从其功能来看, 可用下图表示, 经光、热、力、电等物理量作为输入刺激有机材料时发生相应的电子过程而完成各种功能, 得到应用。



广义的有机半导体范围很广, 包括从高度绝缘的到高度导电的有机驻极体、有机光导体、有机半导体、有机导体和有机超导体等。

1. 双电子枪扫描变换管有机薄膜存贮靶面

松下技术研究所用聚酰胺或聚酰亚胺有机薄膜做双电子枪扫描变换管的存贮靶面已经获

得成动,利用这种扫描变换管可以把电话线等窄频带传输线传送的慢扫描(每行60秒)静止图象信号变成标准电视的高速扫描(每行64微秒)图象信号,这种电子管适用于雷达、超声波、红外、X-线等低速扫描图象及各种静止图象的传输显示。

管子的结构是由两只视觉管用的电子枪(一边为写入消去电子枪,另一边为读出电子枪)对接,把有机薄膜夹在中间,在膜的靠读出电子枪的一边加上一个网眼为1500线/吋的金属网膜。聚合物薄膜必须有高绝缘和耐高温性能,膜厚约为几个微米或更薄。薄膜的厚度与网孔大小影响膜与网空间的电场,管子的性能与操作条件和靶的几何结构都有关系。这种管子的优点除能充分利用电话传输线比较方便以外,使用电压仅30伏至100伏,比一般存贮管要低。

2. 有机驻极体

理化学研究所深田荣一教授目前正在试探有机驻极体在生物高分子方面的应用,用聚四氟乙烯薄膜经过电晕充电,绕在折断的骨头上,经过三星期就长出骨头,四星期后骨头就能长好。参观时还见到一张用聚四氟乙烯薄膜接骨的照片。

聚偏氟乙烯拉伸薄膜在80—100℃加电场即成驻极体,且有与压电陶瓷差不多的压电效应。由于聚偏氟乙烯的介电常数远较压电陶瓷为小,压电灵敏度比一般压电陶瓷要大一个量级。东芝电器公司综合研究所已利用聚偏氟乙烯薄膜驻极体做传感器,制成话筒、听筒及唱头。此外,高聚物驻极体也可用于尘埃过滤。

3. 有机半导体固体电容器

松下技术研究所用有机半导体做成了一种新器件,即在铝电介电容器中用导电的TCNQ盐作为固体电介质,应用有机半导体对电容器性能及制造过程带来许多优点。

现有的固体电解电容器是用半导性的 MnO_2 层作电解质,在制造工艺中, MnO_2 是由硝酸锰分解生成,分解时硝酸及氧化氮气体使金属氧化物及金属层腐蚀,致使电容器容易产生较大的漏电电流不能承受高电压。而用有机半导体薄层在制造过程中是先将铝片在 NaCl 水溶液中腐蚀,在硼酸—硼酸盐水溶液中处理生成氧化层后,再在由TCNQ盐、聚合物、溶剂三者组成的溶液中多次浸渍干燥得到。因为,采用了有机半导体层,因此就避免了腐蚀问题。溶液的组份,特别是所采用的聚合物组成和干燥方法是获得一个均匀的、粘结好的,在氧化物表面复盖程度高的薄膜的决定因素。

曾经研究过的TCNQ盐有:喹啉- $(\text{TCNQ})_2$ 、N-正丙基喹啉- $(\text{TCNQ})_2$ 、N-甲基吩嗪- TCNQ 及N-甲基吡啶- $(\text{TCNQ})_2$,其中喹啉- $(\text{TCNQ})_2$ 有较适宜的阳极行为。松下技术研究所实验室中采用这一种TCNQ盐因它容易合成和纯化,收率也较高,压片的室温电阻率0.3欧姆·厘米与 MnO_2 的0.1— 10^3 欧姆·厘米相近。他们重点研究了在成膜过程中聚合物对有机半导体晶体成长和吸附的影响,利用扫描电子显微镜观察到没有聚合物的喹啉- TCNQ_2 盐以很快速度形成针状结晶,在涂层过程中取样观察到有聚合物时薄膜的晶体生长就受到抑制成球晶状。晶体形状和膜的粘结性能对电容器性能有密切关系。从扫描电子显微镜研究的结果可以看出某些聚合物如聚乙烯吡咯酮能抑制晶体生长并改变晶体生长习性。

进行过一系列电容器基本特性的测量,用胶体石墨做另一电极,测量了如下性能:电流(漏电电流)—电压特性,频率特性、温度特性、寿命试验等。

以上所说的有机半导体固体电容器,目前松下技术研究所还只在实验室制造,他们认为只要解决成膜和自燃两个关键问题,这种高性能的电容器是可以实现的。其优点有:较小的

漏电电流、较大的正向反向击穿电压、较小的介电损耗和可以应用到较高的频率等。

4. 酞菁化合物

富士感光胶片公司中央研究所有酞菁铜方面的研究工作，但是没有透露作何应用目的。应该所的邀请，在参观前钱人元同志作了介绍化学所酞菁铜蒸发膜光电导研究的报告，他们十分重视。东芝综合研究所对我们做的工作也很注意，他们以前也曾经做过，在富士中央研究所参观时见到实验室里将 β -酞菁铜粉末悬浮在甲醇中，经超声波分散后涂在0.25毫米缝宽的金电极表面池上，成900 Å厚的薄膜，并测定了它的热释电导(TSC)曲线，看来日本也有人正在研究，并在探索其应用。

参加分子晶体讨论会的英国D. D. Eley教授赠给我们的有关酞菁铜的资料中详细地描述了制备及纯化酞菁铜的方法，其中以在氮气流中升华纯化并用氯代苯抽提为好，并用质谱顺磁共振等方法鉴定其中的杂质，据介绍，在真空中升华，反使质量下降。

光 化 学 电 池

松下技术研究所安田雅人等研究一种把有机化合物的光化学反应引进到光电池的阳极极化反应中去的新的光化学电池（即电化学和光化学反应结合在一起），希望能用作太阳能电池。但现在还处于基础研究阶段，离应用还有较大距离。

他们研究的大部分是甲基蓝、核黄素、甲基紫等染料的氧化还原体系，以各种胺类作为还原剂，反应过程如示意图2所示。

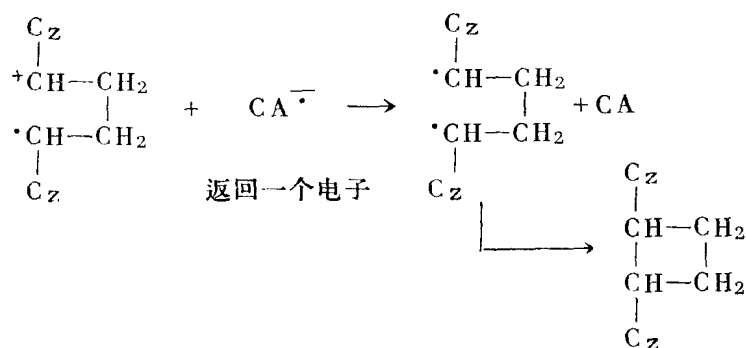
甲基蓝(MB)在还原剂存在下经光照后被还原成无色甲基蓝(LMB)。一般情况下当甲基蓝与胺在一起并不起反应，只有在光的作用下才有还原作用。

在这个反应中染料可以反复循环使用，胺类则成氧化物不断消耗。他们曾研究过下列影响氧化还原电位的因素：（1）所选的染料和还原剂的种类、用量、浓度及染料分子中取代基的影响；（2）电极种类、电极的表面处理及孔隙度大小等；（3）缓冲液的pH值（4）电解质的溶解性能及温度。

总的结果是染料浓度为 3×10^{-3} 克分子/立升，还原剂用量比染料浓度大100倍，即 3×10^{-1} 克分子/立升为好，同样在用铂电极的条件下核黄素比甲基蓝的电流密度为大。最近在试探多孔性电极，取得了一些进展，制得一种多孔性炭电极，上面再镀上一层铂黑可以提高电流密度近10倍，达10毫安/平方厘米，开路电压为435毫伏。

东京大学工学院本多键一教授用无机半导体如 TiO_2 、 ZnO 等单晶做光化学电池，目的在利用太阳能分解水制氢作燃料，称作为“干净的能源”，因氢燃烧时不产生有害气体，使大气不受污染（图3）

TiO_2 单晶预先经过还原气氛处理，为了提高光电池的光生电动势亦即增加发生氢气的量，在阴极产生氢的电位应更正，在阳极产生氧的电位应更负。前者用增加质子浓度的办法获得，后者则可用增加pH值来达到。因此，在 TiO_2 电极槽中放碱溶液，在Pt电极槽中放酸溶液。研究结果以0.5克分子 H_2SO_4 与1克分子 NaOH 浓度比例时效率最高，在面积为1平方厘米，厚度为1.5毫米的 TiO_2 单晶上产生的氢气的速度为1.1毫升/小时，开路电压为0.64伏。分解氢与氧的量与光强及 TiO_2 电极表面面积成正比。在这个体系中， TiO_2 吸收光谱的范围较狭，故正在进一步研究用染料增感。如采用 ZnO 则因它易溶于水不稳定。



2. 光导性与聚乙烯吡唑的分子量关系

三川教授介绍说，聚合物分子量与光导性基本上是无关系的，但是分子量要大于一万才好，否则，成膜性就差，而且分子量太小时，光导性也稍有降低。

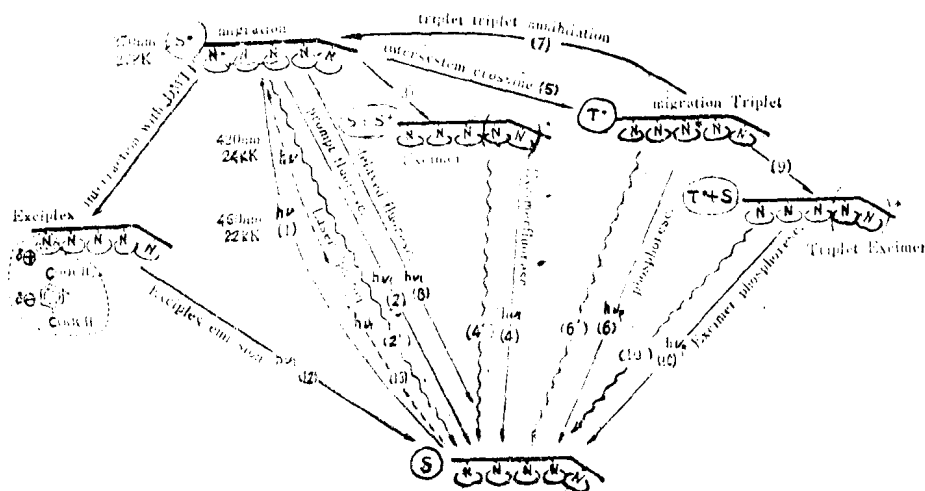
3. 聚乙烯吡唑的光导机理

PVK的光导性是由主链上侧基的吡唑环供献的，它具有 π -电子云体系，邻接的吡唑环电子云重叠是光导的关键。三川教授举了下列例子来证实。

(1) 聚合物的电导率随着外加压力增大而增加。压力增大，导致聚合物中吡唑环之间的距离被压缩，它们的 π 电子云重叠性增加了，故导电性增加。

(2) 比较纯聚乙烯吡唑和乙烯吡唑共聚物的光导性，发现前者大，后者小，这解释为吡唑环之间的距离增大， π 电子云重叠性减小之故。

光物理过程是光导的基础，PVK的光物理过程如图4所示。



4. 聚乙烯吡啶的染料增感

PVK的光谱响应是在紫外区, 而光导性也较弱, 故实际应用时, 必须将它增感, 使在可见区有较强的光导性。

对增感机理, 三川教授作如下介绍:

加入增感剂, 首先要使它的分子与聚乙烯吡啶要尽可能的相互接近, 便于电子移动, 起增感作用; 增感剂分子吸收光子后, 受激到激发态, PVK分子转移一个电子给激发态染料, 从而产生空穴, 空穴移动, 产生导电现象, 故PVK为P型光导体 (PVK所放出的电子被染料分子所捕获而不再移动)。

从以上机理可以看出, 染料的电子亲和力是重要因素之一, 染料分子中, 若其阳离子含有吸电子性基团, 则增感效果好, 量子产率高, 这可以从松下电气公司无线电研究所采用的PVK增感剂来比较可知, 他们使用的染料结构式列于后: (第十二页至十四页)

它们的量子效率列表如下:

PVK增感染料的量子效率 η (在电场 10^6 V/cm情况下)

染料	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃
η	0.30	0.20	0.10	0.33	0.36	0.36	0.32	0.56	0.32	0.36	0.42	0.47	0.33	0.18	0.28

从上表中看出, 噁唑酮类 (B类) 有较高的量子效率, 这是因为噁唑酮环有强电子亲和力之故。在三芳基染料中, A₁的量子效率大于A₂, 这是因为甲氧基的吸电子性大于二甲氨基之故。同样原因, 为什么在甲川花青染料中 (C类) C₂, C₃的量子效率大于C₁。

量子效率还与外加电场强度有关, 存在下列关系式: $\eta \propto E^n$, E为电场强度。增感的光导体吸收光以后, 产生电子—空穴对, 它们借电场作用而分离, 向相反方向移动, 故电场增加, 减少再偶合的机率, 量子效率提高。

用四溴化碳或碘仿来增感聚乙烯吡啶, 这是与光化学反应相结合的一种新型增感方法。东京工业大学工学部井上英一, 小门宏二教授介绍了该体系的增感反应机理, 存在着二种反应:

(1) 四溴化碳或碘仿, 经紫外光照射后, 发生光化反应, 成为聚乙烯吡啶的电子受体, 这是受体增感反应, 它是不稳定的, 寿命不长;

(2) 聚乙烯吡啶中残留的单体乙烯吡啶与四溴化碳 (或碘仿) 经紫外光照射, 发生光化学反应, 形成染料, 用它来增感PVK。这是该体系的主要有效反应。也可用二苯胺来代替残留的乙烯吡啶。

这种体系的灵敏度约十来个勒克斯秒, (比增感的ZnO要高一些), 感光范围在450nm—750nm, 已在日本Canon公司投入生产。片子结构大致如下: 若要不透明片, 用铝板作导电层, 上涂光导层即可; 若要透明片, 则改用导电玻璃, 或涂有导电层的聚酯薄膜, 再在上涂光导层。导电层用碘化亚铜或聚电解质, 制作过程中, 可注意下列二点:

①紫外光照射一步, 可以在PVK与CBr₄ (或CHI₃) 溶液中进行, 也可以在涂布后再照射。

②光照后, 剩余的未反应卤化物可用适当的溶剂洗掉, 防止污染。

