

Semiconducting and Metallic Polymers

半导体与金属性聚合物

[美] A. J. Heeger
[奥] N. S. Sariciftci 著
[印] E. B. Namdas

帅志刚 曹 镛 等 译



科学出版社
www.sciencepress.com

半导性与金属性聚合物

Semiconducting and Metallic Polymers

〔美〕 A. J. Heeger

〔奥〕 N. S. Sariciftci 著

〔印〕 E. B. Namdas

帅志刚 曹 镛 等 译

科 学 出 版 社

北 京

图字:01-2010-5735 号

内 容 简 介

本书是一部有机高分子光电子学方面的著作,同时紧密结合了物理学、化学与材料科学等领域的基础理论与应用技术。全书共 14 章,分为两部分,第 1~8 章为基础科学及理论部分,涵盖共轭聚合物半导体、金属导体的基本物理,包括电子态、元激发、能带理论及其理论模型等。第 9~14 章为共轭半导体及金属性聚合物在光电器件等几个最活跃领域(包括发光二极管在平板显示、电化学发光器件、聚合物激光、光诱导电荷转移现象的发现及聚合物异质结太阳能电池及光探测器、有机/聚合物场效应晶体管等)的基本科学问题及最新进展。

本书既可作为本领域及相关领域的研究者、工程技术人员及相关项目管理者案头的参考书,对有志进入有机光电子学领域的硕士生、博士生来说,也是一本很好的入门教科书。

“SEMICONDUCTING AND METALLIC POLYMERS, FIRST EDITION” was originally published in English in 2010. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

图书在版编目(CIP)数据

半导性与金属性聚合物 = Semiconducting and Metallic Polymer/(美)黑格(Heeger, A. J.), (奥)萨勒吉弗特吉(Sariciftci, N. S.), (印)纳伞达斯(Namdas, E. B.)著;帅志刚,曹镛等译. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-029125-7

I. 半… II. ①黑… ②萨… ③纳… ④帅… ⑤曹… III. ①光导聚合物-研究 IV. ①TQ577.3 ②O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 190637 号

责任编辑:杨 震 顾英利 刘 冉/ 责任校对:钟 洋

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 10 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 10 月第一次印刷 印张: 18 3/4 插页 2

印数: 1—3 000 字数: 378 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《半导性与金属性聚合物》译者名单

- 前 言 曹 镛 (华南理工大学)
- 第 1 章 马 晶 (南京大学)
- 第 2 章 黄 飞 (华南理工大学)
- 第 3 章 王 坚 (美国 CBRITE 公司、华南理工大学)
- 第 4 章 董锦明 (南京大学)
- 第 5 章 李 盛 (浙江师范大学)
- 第 6 章 吴长勤 (复旦大学)
- 第 7 章 帅志刚 (清华大学)
- 第 8 章 吴宏滨 (华南理工大学)
- 第 9 章 彭俊彪 (华南理工大学)
- 第 10 章 李永舫 (中国科学院化学研究所)
- 第 11 章 马於光 (吉林大学)
- 第 12 章 王 树 (中国科学院化学研究所)
- 第 13 章 巩 雄 (美国阿克隆大学)
- 第 14 章 赵 岩、刘云圻 (中国科学院化学研究所)
- 总校阅 帅志刚 (1~7 章); 曹 镛 (8~14 章)

译 者 序

本书为光电功能聚合物研究领域的开创者之一、诺贝尔化学奖获得者 Alan J. Heeger 教授的第一部也是迄今唯一的一部专著,是他多年来在这一领域研究成果与贡献的总结。这是一部有机高分子光电子学方面的著作,同时紧密结合了物理学、化学与材料科学等领域的基础理论与应用技术。本书是以 Heeger 教授应邀在欧洲所做的系列讲座为基础,由 Heeger 教授与 Sariciftci 教授、Namdas 博士共同合作整理扩充而成。本书的主要作者 Alan J. Heeger 教授与其合作者在 1977 年发现掺杂可以使聚合物像金属一样导电,从而彻底改变了人们原有的认识。理论物理学长期以来研究低维模型体系,取得了许多严格解并提出了许多新颖的物理概念。导电聚合物不仅开创了一个全新的应用领域,同时为理论物理提供了理想的准低维体系,从而成为凝聚态物理的热点研究领域之一。Heeger 教授随后与理论物理学家一道提出了导电聚合物的孤子理论,极大地推动了低维凝聚态物理的研究,至今还在深刻地影响着凝聚态物理的发展,例如,孤子理论所派生的自旋-电荷分离的概念在高温超导理论、量子霍尔效应、拓扑绝缘体等当今前沿研究中还在发挥着重要作用。Heeger 教授长期引领该领域的发展,开拓了聚合物发光显示与激光、印刷电子元器件和新型太阳电池结构等影响深远的研究与应用方向。本书从金属导体到半导体,全面总结了共轭聚合物作为新型光电功能材料的发展,特别是从中发展的新理论、新概念和新应用,是这一重要研究领域的一部重要论著。

全书共 14 章,分为两部分,第 1~8 章为基础科学及理论部分,涵盖共轭聚合物半导体、金属导体的基本物理,包括电子态、元激发、能带理论及其理论模型等。第 9~14 章为共轭半导体及金属性聚合物在光电器件等几个最活跃领域(包括发光二极管与平板显示、电化学发光器件、聚合物激光、光诱导电荷转移现象的发现及聚合物异质结太阳电池及光探测器、有机/聚合物场效应晶体管等)的基本科学问题及最新进展。其出版将对国内外这一领域的研究产生极大的促进。鉴于目前国内这一领域研究工作开展极为广泛的实际情况,本书的出版对我国在这一领域的研究将起到极大的推动作用。本书可以作为本领域的研究者、工程技术人员及相关项目管理者的案头参考书,对有志进入有机光电子学领域的硕士生、博士生来说,也是一本很好的入门教科书。

参与本书翻译工作的各位学者都是国内外相应课题的长期研究者与亲历者,

他们的学识使本书的翻译工作得以在极短时间内完成。译者感谢原作者 Heeger 教授, Sariciftci 教授, Namdas 博士对本书中译本的支持和协助。感谢王佛松先生、于淦先生对本书中译本的推荐及在翻译过程中的宝贵指教。感谢牛津大学出版社(OUP)同意在本书英文版付梓前提供校样供翻译使用,使中文版在英文版出版不久就得以问世。译者特别感谢本书责任编辑科学出版社顾英利、刘冉和杨震等同志在本书出版过程中多方面的帮助与指教,感谢仲成美同学在翻译与清稿过程中的协助。

由于译者水平所限,中文版错误之处在所难免,真诚欢迎广大读者批评指正。

帅志刚 曹 镛

2010年9月16日

前 言

导电(共轭)聚合物具有特异的性能组合:具有金属或半导体的电子特性并“兼有”易于加工的优点和聚合物的力学性质。“兼有”这些特性使得导电聚合物成为特殊的材料。然而,毕竟已有很多优异的金属,仅举几例,如铜、镍、银、金;同样也有很多优异的半导体。实际上,现代复杂的电子工业就是建立在利用半导体硅的基础上。要得到比铜更好的金属、或比硅更好的半导体将会很难。

那么,究竟为什么人们还对半导体性和金属性聚合物有兴趣呢?第一个回答很简单:由于它们(在自然界)不存在。在发现导电聚合物三十五年之后的现在,人们已经在实验室获得了电导率接近金属铜而机械强度超过钢的导电聚合物,这样的成就堪称卓越。用导电聚合物制得了多种电子与光学器件。例如,聚合物发光二极管可以像荧光灯一样亮,但工作电压仅为几伏;由导电聚合物的复合物制备的太阳能光伏转换器件已经实现工业生产,共轭聚合物晶体管、电路与芯片也已经成为产品。

但是更全面的回答,要回到“兼有”上来。聚合物比金属或晶体半导体要容易加工得多,在低温下加工电子材料的可能性给廉价加工带来了希望。实际上,半导体性与金属性聚合物还可以被看做一种电子“墨水”。与导电聚合物的科学与技术相结合的印刷技术(喷墨打印、胶印等)将使电子器件的制造发生革命。同时,半导体性与金属性聚合物还可以有一些需要特殊力学性质的应用,如柔性器件。

由此可见,半导体性与金属性聚合物研究的重要性源于以下两方面:

- (1) 由于它们在自然界不存在,从而开辟了一个全新的科学与技术领域;
- (2) 它们提供了其他已知材料从未具备过的独特的性能组合。

第一点显示了其科学与智力的挑战;第二点昭示了其广泛的应用可能。

本书综括了一系列精选的专题,广泛涉及这类材料在科学与智力上的挑战以及其可能的应用。由于这一领域急速的发展,本书所选专题不可能是真正意义上“完整的”。作者已尽己所能,利用个人的经验与判断,特别是多年直接参与这一领域研究与发展的体会来选定本书各章的内容。

半导体性与金属性聚合物是跨学科材料科学技术中最吸引人的领域之一。这一领域需要物理、化学、高分子科学、流体力学、电气与电子工程以及光学等广泛的跨学科的知识。有机发光二极管、有机太阳电池、有机晶体管、有机光探测器以及有机生物传感器等已经开始进入市场。有鉴于此,我们的目标是清晰地阐明本领域

的基本科学与技术问题,以使广大读者特别是青年科技人员与工程师及工业界的从业人员容易接受,因为他们担负着使下一代产品商品化的重任。

Alan J. Heeger
Niyazi Serdar Sariciftci
Ebinazar B. Namdas

2009 年 12 月

目 录

译者序

前言

第 1 章 π 共轭聚合物链的电子结构	1
1.1 sp^2 杂化的碳	1
1.2 传统聚合物(sp^3 杂化碳组成)和导电聚合物(sp^2 杂化碳组成)	2
1.3 反式聚乙炔(CH) _x 的电子结构:最简单的导电聚合物	4
1.4 紧束缚近似下等键长反式(CH) _x 链的能带结构	4
1.5 紧束缚近似下二聚化反式(CH) _x 链的能带结构	7
1.6 反式(CH) _x 链能带结构的实验验证	9
1.7 共轭聚合物的能带结构:总体评述	11
1.8 结构的无序性与电子间库仑排斥的重要性	13
1.9 金属或反铁磁绝缘体:莫特转变	13
扩展阅读	15
第 2 章 导电聚合物的掺杂	17
2.1 引言	17
2.2 电荷转移的化学掺杂	19
2.3 电化学掺杂	21
2.4 电化学电荷注入: E_g 的测量	23
2.5 聚合物电池	24
2.6 聚苯胺:酸-碱化学掺杂	25
2.7 光诱导“掺杂”	27
2.8 金属性-半导性聚合物(MS)界面的电荷注入	27
扩展阅读	28
第 3 章 新特性催生新机遇	29
3.1 引言	29
3.2 可溶液加工的半导性聚合物和金属性聚合物	29
3.2.1 侧链功能化	30
3.2.2 前驱体路线	32
3.2.3 反离子诱导的聚苯胺加工	33

3.2.4 金属性聚合物在水中的分散	34
3.3 导电聚合物和绝缘聚合物的共混:低掺杂浓度下的渗流	35
3.4 透明金属性导体	38
扩展阅读	40
第4章 导电聚合物中无序引起的金属-绝缘体(M-I)相变	41
4.1 强无序效应简介	41
4.2 安德森局域化	43
4.3 可变程跳跃	45
4.4 “金属”聚合物材料的金属-绝缘体(M-I)相变的临界区	48
4.5 临界区内的导电性	49
4.6 磁场诱导的金属-绝缘体相变	51
4.7 Zabrodskiĭ 图:磁场和压力诱导的金属-绝缘体相变的特征	52
4.8 红外测量观察到的金属-绝缘体相变	54
扩展阅读	61
第5章 导电聚合物的金属态	63
5.1 简介	63
5.1.1 最高占据的能带部分填充,具有清晰可辨的费米能	63
5.1.2 与金属物理一致的光学性质	64
5.1.3 标志性的“自由”电子输运性质	64
5.2 掺杂金属聚合物的磁化率	64
5.3 比热	66
5.4 热功率	66
5.5 金属反射	68
5.6 输运测量	68
5.7 朝着金属态中更高的电导率而努力	72
5.8 金属性聚合物内禀导电性的估算	74
扩展阅读	76
第6章 共轭聚合物中的非线性激发:孤子、极化子和双极化子	77
6.1 聚乙炔:具有简并基态的半导体	77
6.2 反式聚乙炔中的孤子	79
6.3 具有非简并基态的聚合物	81
6.4 具有非简并基态的共轭聚合物中的极化子和双极化子	83
扩展阅读	85

第 7 章 孤子、极化子与双极化子：实验	87
7.1 聚乙炔中掺杂诱导的光吸收	87
7.2 掺杂聚乙炔中自旋磁化率的 ESR 测量	88
7.3 红外活性振动模	90
7.4 反式聚乙炔的光诱导吸收	93
7.5 反式聚乙炔中光诱导的电子自旋共振：光生无自旋孤子	95
7.6 反式聚乙炔中时间分辨的光诱导吸收：短于 250fs 的孤子	96
7.7 具非简并基态聚合物的掺杂诱导吸收	97
7.8 非简并基态共轭聚合物中自旋磁化率的 ESR 测量	98
7.9 非简并基态半导性聚合物中的红外活性振动模	100
7.10 聚噻吩中的光诱导吸收：非简并基态	100
7.11 时间分辨的光诱导吸收：非简并基态	101
扩展阅读	101
第 8 章 共轭聚合物的半导体特性	103
8.1 溶液成膜薄膜二极管	103
8.2 费米能级可在带隙内调控与移动的半导体	106
8.3 半导性聚合物的光学性质	108
8.4 呈有序取向和排列的半导性聚合物链的光学性质	110
8.5 半导性聚合物中的结构性无序	116
8.6 带间跃迁起始点的光电导测量	118
8.7 激发荷电极化子所需的光子能量	119
8.8 激子束缚能的测量	120
8.9 载流子的单分子和双分子复合	122
8.10 无序半导性聚合物中的载流子输运	123
8.11 小结	125
扩展阅读	125
第 9 章 聚合物发光二极管(PLED)和 PLED 点阵显示屏	127
9.1 半导性聚合物发光二极管	127
9.2 OLED/PLED 器件参数的精确测量	130
9.3 半导性聚合物 MSM 结的 Fowler-Nordheim 隧穿	133
9.3.1 单载流子器件	137
9.3.2 PLED 工作电压和效率	139
9.3.3 MIM 模型的局限	140
9.3.4 提高载流子注入的方法：空穴阻挡层、电子受体和空穴受体	141

9.4	薄膜厚度与 EL 效率之间的关系	142
9.5	电致发光效率的极限	143
9.5.1	磷光发光二极管	143
9.5.2	荧光发光二极管(单线态-三线态比率)	144
9.6	点阵显示屏	145
9.7	白光发射	147
9.8	溶液加工发光二极管的寿命	150
9.9	结论	151
	扩展阅读	151
第 10 章	发光电化学池	153
10.1	引言	153
10.2	LEC 器件结构	153
10.3	LEC 工作机理	154
10.4	表面型 LEC	158
10.5	LEC 中形成电化学结的直接确认	159
10.6	相分离的控制:共轭聚合物加固体电解质	160
10.7	LEC 对 LED: 优点和缺点	161
10.8	“三明治”构型中结的形成	163
10.9	冷冻结 LEC	164
10.10	使用离子发光聚合物和离子液体添加剂制备的 LEC	167
10.11	长工作寿命的 LEC: 离子液体添加剂	168
10.12	LEC: 总结	169
	扩展阅读	170
第 11 章	半导性聚合物激光材料	171
11.1	半导性聚合物的光增益	171
11.2	光诱导的吸收-光损耗的机理	175
11.3	共轭半导性聚合物薄膜的放大受激发射	177
11.4	半导性聚合物中平面波导的增益、损耗以及 ASE 光谱的直接测量	180
11.4.1	光谱的窄化	180
11.4.2	输出功率和线宽的阈值	181
11.4.3	作为增益特征的光发射以及增益对光发射的影响	181
11.5	通过能量转移降低激射阈值(增加斯托克斯频移)	184
11.6	激光谐振结构与真实的激光发射	185

11.6.1 微腔聚合物激光	186
11.6.2 DFB 聚合物激光器	187
11.7 电泵浦聚合物激光进展	189
11.8 酷似激光的现象和误判实例	192
11.9 总结	193
扩展阅读	194
第 12 章 从半导性聚合物到受体的光致电荷转移	195
12.1 引言	195
12.2 共轭聚合物/受体复合物的光物理	195
12.3 从半导性聚合物到 C ₆₀ 的光致电子转移	197
12.4 光致电子自旋共振	198
12.5 超快光致电子转移	200
12.6 光电导的增敏作用	204
扩展阅读	206
第 13 章 光伏电池和光电探测器	207
13.1 双功能聚合物二极管	207
13.2 给体受体双层异质结	210
13.3 本体异质结纳米材料的自发相分离与自组装	212
13.4 BHJ 太阳电池的纳米形貌	213
13.5 使用热退火优化纳米形貌	213
13.6 BHJ 纳米尺度形貌的表征	215
13.7 开路电压的来由	221
13.8 本体异质结电池的动力学	223
13.9 优化新材料的性能:加工添加剂	225
13.10 设计能量转换效率大于 10% 的本体异质结太阳电池的要求	227
13.11 氧化钛 TiO ₂ 多功能层在本体异质结太阳电池中的应用	228
13.12 本体异质结级联太阳电池	230
13.13 内量子效率接近 100% 的本体异质结太阳电池	233
13.14 PCDTBT 中的复合:一个例子	236
13.15 光电探测器	239
扩展阅读	241
第 14 章 聚合物场效应晶体管	243
14.1 引言	243
14.2 有机场效应晶体管工作原理	244

14.3	有机场效应晶体管的不同结构.....	248
14.4	迁移率测量中的接触电阻和误差.....	249
14.5	有机场效应晶体管中的诱导极化子.....	252
14.6	高载流子密度下的电荷传输.....	253
14.7	有机绝缘体作 OFET 的栅介质	255
14.8	p 沟道、n 沟道电路均能工作的有机场效应晶体管	259
14.9	发光场效应晶体管.....	260
14.10	高亮度发光场效应晶体管	263
14.10.1	双层发光场效应晶体管	264
14.10.2	磷光发光场效应晶体管	264
	扩展阅读.....	266
附录	英文符号与缩略语.....	267
索引		271
彩图		

第 1 章 π 共轭聚合物链的电子结构

1.1 sp^2 杂化的碳

半导体性与金属“有机”聚合物由线性延展的碳原子链组成。碳(C)原子核外有 6 个电子,其中 4 个价电子(分别为 2s 和 2p 电子)参与化学成键。在自由空间或是具有球形对称的势能环境中,碳原子的 1s 和 2s 轨道都是全填满的,而其 2p 轨道上占据了两个电子,相应的原子组态为

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

在分子和晶体中,为了能够降低总能量,形成特定空间取向的化学键,碳可以形成两种主要的杂化轨道结构,分别构成金刚石和饱和聚合物中的四面体结构,以及石墨和共轭聚合物中的六方结构。

我们可以通过原子轨道的杂化来构成具有四面体和六方取向的键,具体步骤如下:

第 1 步:一个电子从 2s 轨道跃迁到 2p 轨道上,原子组态因此变为

$$1s^2 2s^1 2p^3$$

由于自由空间中的碳原子基态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 具有最低能量,上述电子占据态的改变需要消耗能量 ΔE (约 180 kcal*/mol, >7.8 eV)。通过化学键的形成,可以得到与所消耗的能量相当或是更多的能量(否则化学键将无法形成)。

在正交坐标体系下定义的 s 和 p 原子轨道波函数分别为 s, p_x, p_y, p_z (s 轨道是球形对称的,而 p_x, p_y, p_z 的极轴分别为 x, y, z)。其空间函数 $f_s(r)$ 和 $f_p(r)$ 则描述了以 r 为变量的振幅模,并且每个函数都是归一的。

$$\left. \begin{aligned} s &= 1f_s(r) \\ p_x &= \sqrt{3}\sin\theta\cos\phi f_p(r) \\ p_y &= \sqrt{3}\sin\theta\sin\phi f_p(r) \\ p_z &= \sqrt{3}\cos\theta f_p(r) \end{aligned} \right\} \text{归一化到 } \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

第 2 步:将 s, p_x, p_y, p_z 线性组合,以形成特定空间取向的轨道,如下:

sp^3 杂化——形成具有四面体对称性的成键轨道;

* 非法定单位, 1 cal=4.186 8 J。

$sp^2 p_z$ 杂化——形成具有六方对称性的成键轨道(p_z 轨道用以形成 π 键)。

第 3 步: 利用这些有方向性的轨道组成共价键, 所产生的能量必须显著地高于 ΔE (见第 1 步)。“正确的”线性组合如下:

对于四面体对称性:

$$\left. \begin{aligned} t_{111} &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ t_{1\bar{1}\bar{1}} &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ t_{\bar{1}1\bar{1}} &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ t_{\bar{1}\bar{1}1} &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z) \end{aligned} \right\} sp^3 \text{ 杂化}$$

对于六方对称性:

$$\left. \begin{aligned} t_z &= p_z \\ t_0 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \right) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{\sqrt{2}}{2}s + \sqrt{3} \sin \theta \cos(\phi + 30^\circ) \right] \\ t_{120} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}s + p_y \right) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}s + \sqrt{3} \sin \theta \sin \phi \right) \\ t_{240} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}s - \frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \right) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{\sqrt{2}}{2}s + \sqrt{3} \sin \theta \cos(\phi + 150^\circ) \right] \end{aligned} \right\} sp^2 \text{ 杂化}$$

其中, p_z 轨道垂直于三个 σ 轨道(t_0, t_{120}, t_{240})所在的平面, 如图 1.1 所示。

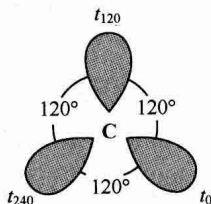


图 1.1 碳 sp^2 杂化的 σ 键所构成的平面分子骨架。 p_z 轨道垂直于该平面

1.2 传统聚合物(sp^3 杂化碳组成)和导电聚合物(sp^2 杂化碳组成)

具有四面体构型的 sp^3 杂化碳组成了“传统”的塑料, 例如, 聚乙烯中碳的价电子全是饱和的。如图 1.2 所示, 每个聚乙烯结构单元含有两个碳-碳和两个碳-氢共价键(σ 键)。

饱和聚合物既是柔性的, 又是透明的。由于它们具有较低的熔点, 容易被挤出

和注射成型。无论是体积上,还是质量上,这些传统的饱和聚合物比其他任何材料都应用得更多、更广泛,包括纤维、工程塑料等,或更普遍地说,“一切皆塑料”。

聚乙烯(图 1.2)是最简单而又最基本的饱和聚合物材料,从它可以反映出传统聚合物的用途之广。聚乙烯可以制成无定形材料(低成本塑料),或通过凝胶过程加工成高分子链定向延展的高强度材料。只要排列得足够有序,材料的极限拉伸强度就可能接近碳-碳共价键的键能。事实上,高度定向排列的聚乙烯已应用于制造高强度的滑雪板和防弹背心。

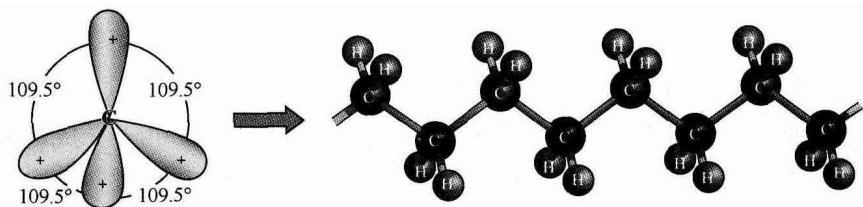


图 1.2 sp^3 杂化碳与聚乙烯的结构示意图

传统聚合物是电的绝缘体。因为所有的价电子都被束缚在共价键中,所以没有可移动的电子参与电子输运。共轭聚合物由 sp^2 杂化碳构筑而成。聚乙炔是最简单的共轭聚合物(图 1.3)。三个共面的 σ 键构成了“骨架”,其中两个 σ 键分别与相邻的两个碳原子相连,而第三个 σ 键与一个氢原子相连。第四个电子占据 p_z 轨道,垂直于三个 σ 键所在的平面,因此在一级近似下,它独立于那些 σ 键。本书中,我们将 p_z 电子和 p_z 轨道分别称为 π 电子和 π 轨道。

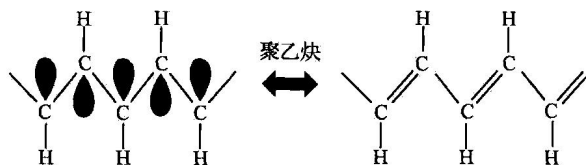


图 1.3 sp^2 杂化碳与聚乙炔的结构示意图

p_z 电子与组成骨架的 σ 键彼此分离的单电子图像赋予这类聚合物奇特的电子性质。

在图 1.3 所示的 sp^2 杂化构型中, sp^2 轨道中的电子形成了共价键,因而其能量低于 p_z 轨道中的非键电子能量。因此,聚乙炔链中每个 sp^2 杂化的碳原子可以类比于“准锂”原子,即含有 1 个充满的内核(sp^2)和 1 个外层电子(π)。其中,某个碳原子上的 π 电子受到其相邻碳原子核的吸引,从而导致 π 电子趋向于沿着聚合物链发生离域。假如外层的 π 电子能够在许多位点上离域(像锂金属中的电子一样),聚乙炔就将变为“金属”! 正如后面几节将介绍的那样,具有 sp^2 杂化构型的