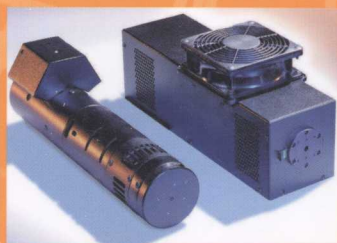
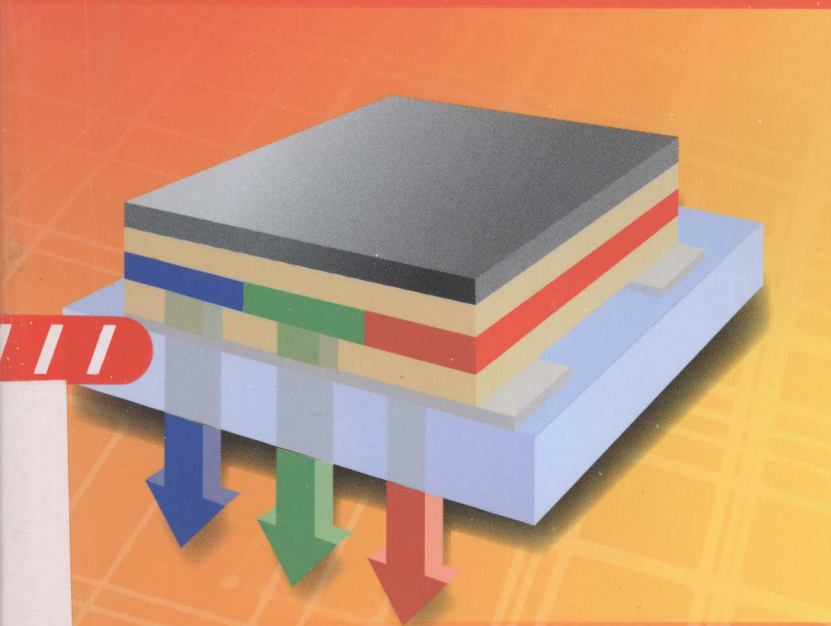


“十二五”江苏省高等学校重点教材

Organic Optical-electronic
Materials and Devices

有机光电 材料与器件

王筱梅 叶常青 编著



化学工业出版社

014004711

“十二五”江苏省高等学校重点教材

TN204

14

Organic Optical-electronic
Materials and Devices

有机光电 材料与器件

王筱梅 叶常青 编著



化学工业出版社

北京



北航

C1691987

TN204
14

30.00元

117900110

本书系统扼要地介绍了有机光电材料的基本概念、原理、材料类型及其相关器件的制作、性能与应用知识。全书涉及的有机光电材料类型主要包括：有机荧光传感材料、有机光致变色材料、有机电致变色材料、有机电致发光和液晶显示材料、有机光电导体材料、有机场效应晶体管材料、有机太阳能转换材料、有机强双光子吸收材料、有机光存储材料等。各章均附有习题与参考文献，有利于读者自学、复习与巩固。

本书可作为高等院校功能材料专业及相关专业的教科书，也可供相关专业的研究生和科研人员自学参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机光电材料与器件 / 王筱梅, 叶常青编著. —北京:
化学工业出版社, 2013.6

ISBN 978-7-122-16904-4

I. ①有… II. ①王… ②叶… III. ①有机材料-光
电材料 IV. ①TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 064337 号

责任编辑: 李晓红

加工编辑: 刘志茹

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 刘丽华

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

710mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 306 千字 2013 年 9 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

光与电的物理本质有着内在联系，在特定条件下可相互转化。自 20 世纪 80 年代，有机光电功能材料日益凸显出它在材料学科中的重要地位，促进了材料、信息与能源等多学科交叉与融合，由此衍生出有机电子学和塑料光电子学等新兴交叉学科。

有机光电材料是一类具有光电活性的有机化合物（或聚合物或复合物），在其分子尺度上可实现对电子运动的调控，又称为有机半导体。基于有机半导体的新一代光电集成器件，如显示和照明器件、晶体管、太阳能电池、传感器等，具有光电响应快、易加工性、低成本、重量轻、柔性和可大面积制备等优点。因此，有机光电子材料和器件是当今国际最为活跃的前沿研究领域之一。

笔者于 2007 年获得江苏省高等学校立项精品教材基金（批准号 SG315726）资助，在此项目启动下，参考了有关的专著和文献，并结合本人多年科研成果完成本书。

本教材系统扼要地介绍了有机光电材料与器件基本概念、原理及应用。全书共分 10 章。第 1、2 章是光电材料的入门知识，侧重于介绍分子水平上的吸收与荧光概念，并简单介绍了聚集态的吸收与荧光，此外还介绍了分子内与分子间能量转移和荧光传感器相关知识。第 3 章变色材料与分子器件，包括在光、电驱动下的分子变色机理、基本概念及其相关应用。信息社会“显示”无处不在，如电脑屏幕显示和手机图像显示等。有机液晶显示与电致发光材料由于低功耗、性能优越，成为第二、三代显示材料。第 4 章重点介绍液晶的取向与液晶性能，围绕电致发光器件介绍各类材料的作用与器件制作原理。第 5 章有机场效应晶体管与材料，侧重介绍场效应晶体的结构与性能参数。新能源材料为国家战略性新兴产业新材料，太阳能材料为当前极为活跃的研究领域。第 6 章有机太阳能转换材料与器件，重点介绍太阳光的电/热/化学能转换材料的基本原理与器件等相关知识。第 7 章介绍有机光导体材料与器件。考虑到有机光电器件需要了解封装材料知识，第 8 章中介绍光聚合材料及其应用。第 9 章双光子吸收材料及其应用，这是一个与激光技术应运而生的领域，本章将介绍双光子吸收基本概念、应用原理、分子设计与构效关系，最后介绍弱光上转换研究最新进展。信息技术迫切需求存储技术与存储材料取得突破，第 10 章介绍有机光电存储材料与器件，重点介绍电存储原理、材料与电存储器件性能研究方法。

在本教材出版之际，我要特别感谢山东大学晶体材料国家重点实验室蒋民华院士。蒋先生在 20 世纪 90 年代提出“电荷转移对称性与强双光子吸收关系”研究方向，我有幸得到老师的悉心指导并荣获 2003 年全国优秀博士学位论文奖，这些为编写本教材打下了非常好的基础。

借此机会，笔者衷心感谢国家自然科学基金项目（50273024，50673070，50973077和51273141）和全国优秀博士学位论文作者专项基金项目（FANEDD 200333）的资助，感谢山东大学晶体材料国家重点实验室十多年来的资助。此外，还要感谢我的全体研究生，他们的研究成果进一步丰富了本教材的内容。最后，感谢化学工业出版社编辑给予的大力帮助和有效的审阅。

由于我们的学识所限，所涉及的内容不妥之处在所难免，敬请各方面的专家学者以及广大读者不吝指正。

王筱梅

2013年3月于苏州

目 录

第 1 章 物质吸收光谱与颜色	1
1.1 光的基本性质	1
1.2 电子跃迁	2
1.2.1 基态与激发态	2
1.2.2 电子跃迁类型	3
1.2.3 跃迁允许与跃迁禁阻	3
1.3 紫外-可见吸收光谱	4
1.3.1 吸收光的条件	4
1.3.2 朗伯-比耳定律	4
1.3.3 紫外-可见吸收光谱	5
1.3.4 紫外-可见吸收光谱仪	6
1.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素	6
1.4.1 常见术语	6
1.4.2 共轭效应	7
1.4.3 空间效应	9
1.4.4 溶剂效应	10
1.4.5 取代基效应	12
1.4.6 浓度效应	13
1.4.7 分子聚集体的吸收光谱	14
1.5 分子结构与颜色	15
1.5.1 基本概念	15
1.5.2 偶氮化合物	17
1.5.3 卟啉化合物	18
1.5.4 酞菁化合物	19
1.5.5 茈萘化合物	21
1.6 染料的分类与应用	21
1.6.1 偶氮染料	22
1.6.2 蒽醌染料	23
1.6.3 靛族染料	23
1.6.4 芳甲烷类染料	23
1.6.5 菁系染料	25

1.6.6 酞菁染料	25
1.6.7 活性染料	25
参考文献	26
思考题	27
第 2 章 物质荧光与荧光传感	31
2.1 激发态及其衰变	31
2.1.1 单线态、三线态	31
2.1.2 激发态衰变(辐射衰变、非辐射衰变)	31
2.1.3 荧光、磷光	32
2.1.4 内转换(IC)和系间窜越(ISC)	32
2.1.5 激发态衰变能级图	32
2.2 荧光光谱	33
2.2.1 荧光发射光谱	33
2.2.2 荧光光谱一般特征	33
2.2.3 荧光性质	35
2.3 影响荧光性质的因素	37
2.3.1 共轭效应	37
2.3.2 平面效应	38
2.3.3 取代基效应	38
2.3.4 溶剂效应	39
2.3.5 浓度效应与聚集态荧光	42
2.3.6 其他因素	44
2.4 磷光发射	45
2.5 辐射能量转移与非辐射能量转移	46
2.5.1 辐射能量转移	47
2.5.2 非辐射能量转移	50
2.5.3 Stern-Volmer 猝灭方程	50
2.6 荧光化学传感器	52

2.6.1	荧光传感分子结构	52	4.2.2	液晶分类	82
2.6.2	荧光传感器信号表达	53	4.2.3	液晶分子结构	83
2.6.3	荧光传感分子实例	55	4.2.4	液晶相结构	83
	参考文献	58	4.2.5	液晶畴结构	85
	思考题	59	4.2.6	液晶材料物理性能	86
			4.2.7	液晶显示屏	90
第3章	光致变色与电致变色材料	62	4.3	有机电致发光器件(OLED)	91
3.1	光致变色现象	62	4.3.1	OLED研究进程	91
3.1.1	变色材料	62	4.3.2	OLED结构与产品	91
3.1.2	光致变色概念	62	4.3.3	OLED发光原理	93
3.1.3	光致变色机理	62	4.3.4	OLED性能指标	94
3.2	光致变色材料	62	4.3.5	OLED材料	96
3.2.1	偶氮化合物	63	4.3.6	提高OLED器件性能的关键因素	100
3.2.2	水杨醛缩芳胺	64	4.3.7	OLED制作工艺	104
3.2.3	二芳基乙烯类衍生物	65		参考文献	105
3.2.4	螺吡喃类化合物	67		思考题	106
3.2.5	俘精酸酐与周环反应	67			
3.3	光致变色材料的应用	68	第5章	有机场效应管材料与器件	107
3.3.1	光开关器件	68	5.1	无机半导体三极管	107
3.3.2	光信息存储	68	5.1.1	半导体基本知识	107
3.4	电致变色材料	70	5.1.2	半导体二极管	108
3.4.1	紫精衍生物	70	5.1.3	半导体三极管	109
3.4.2	金属酞菁	71	5.2	有机场效应晶体管	110
3.4.3	聚苯胺	72	5.2.1	基本概述	110
3.4.4	多联吡啶金属配合物	72	5.2.2	有机场效应管(OFET)的结构	111
3.4.5	电致变色性能	75	5.2.3	有机场效应管的工作原理	112
3.4.6	电致变色器件	78	5.3	影响OFET性能的关键因素	112
3.4.7	电致变色器件的应用	78	5.3.1	迁移率	112
3.5	酸致变色	79	5.3.2	开/关比	113
	参考文献	80	5.3.3	阈值电压	113
	思考题	80	5.3.4	不饱和区和饱和区	114
第4章	有机光电显示材料与器件	82	5.4	有机场效应管材料	114
4.1	显示材料与技术	82	5.4.1	有机半导体材料	114
4.2	液晶显示(LCD)材料	82			
4.2.1	液晶概念	82			

5.4.2	电极材料	117
5.4.3	绝缘层材料	118
5.4.4	衬底材料	118
5.5	有机场效应管的制作	118
5.5.1	一般方法	118
5.5.2	丝网印刷	119
5.5.3	喷墨打印	119
	参考文献	119
	思考题	120

第6章 有机太阳能转换材料与器件

6.1	太阳光谱与太阳能利用	122
6.1.1	太阳光谱	122
6.1.2	太阳能利用	122
6.2	全固态太阳能电池	123
6.2.1	无机太阳能电池工作原理	123
6.2.2	有机太阳能电池工作原理	123
6.2.3	有机太阳能电池性能参数	124
6.2.4	全固态太阳能电池结构	125
6.2.5	有机活性层材料	127
6.3	染料敏化太阳能电池 (DSSC)	130
6.3.1	染料敏化技术	130
6.3.2	DSSC 器件结构	131
6.3.3	DSSC 器件工作原理	131
6.3.4	DSSC 器件材料	132
6.3.5	提高 DSSC 器件效率的因素	134
6.4	太阳能转换化学能	134
6.4.1	自然界光合作用	134
6.4.2	太阳能分解水制氢	136
6.5	太阳能-热能转换材料与器件	137
6.6	太阳能荧光器 (SFD)	138
	参考文献	139
	思考题	140

第7章 有机光导体材料与器件

7.1	有机光导体原理	141
7.1.1	有机光导体概念	141
7.1.2	有机光导体导电原理	141
7.2	有机光导体性能参数	142
7.2.1	光电导量子产率(Φ)	142
7.2.2	光敏感性	142
7.2.3	光电导性能	143
7.3	有机光导体材料	144
7.3.1	酞菁与金属酞菁	144
7.3.2	聚乙烯基咔唑 (PVK)	146
7.3.3	含聚乙烯基咔唑复合物	146
7.3.4	方菁染料	148
7.4	有机光导器件 (OPCD)	149
7.4.1	OPC 器件组成	149
7.4.2	OPC 器件结构	149
7.4.3	OPC 器件工作原理	149
7.4.4	光导器件光源	150
7.4.5	光导器件评价指标	150
	参考文献	150
	思考题	150

第8章 光聚合材料及其应用

8.1	光谱敏化原理	151
8.1.1	光物理与光化学过程	151
8.1.2	光化学量子效率(Φ)	151
8.1.3	光谱敏化剂(光敏剂)	151
8.1.4	光谱敏化原理	152
8.2	感光高分子材料	154
8.2.1	肉桂酸酯类	154
8.2.2	重氮类感光高分子	155
8.2.3	叠氮类感光高分子	155
8.3	光聚合反应	157
8.3.1	自由基光聚合反应	157
8.3.2	阳离子光聚合反应	158
8.4	光刻与封装	160
8.4.1	光刻胶	160

8.4.2	光刻工艺	160	10.2.3	高密度光存储技术	205
8.4.3	环氧树脂密封胶	162	10.2.4	扫描探针显微技术	206
8.4.4	器件封装	163	10.3	有机光存储材料	207
	参考文献	164	10.3.1	二芳基乙烯	207
	思考题	164	10.3.2	螺吡喃、螺噻嗪	207
			10.3.3	偶氮苯类化合物	208
第9章	双光子吸收材料及其应用	166	10.3.4	俘精酸酐类化合物	208
9.1	双光子吸收现象	166	10.3.5	光致变色席夫碱	208
9.1.1	非线性光学现象	166	10.3.6	聚合物存储材料	209
9.1.2	双光子吸收现象	166	10.4	有机电存储器件	209
9.2	双光子吸收效应的应用	168	10.4.1	有机电存储器件结构	209
9.2.1	光限幅效应	168	10.4.2	有机存储器工作原理	210
9.2.2	双光子激光与双光子荧光	170	10.4.3	有机电存储器性能	210
9.2.3	双光子信息存储	173	10.5	有机电存储材料	211
9.2.4	双光子动力疗法	175	10.5.1	有机 D- π -A 分子	211
9.2.5	双光子微纳制作	177	10.5.2	分子间电荷转移复合物	213
9.3	强双光子吸收材料	180	10.5.3	有机无机纳米杂化材料	214
9.3.1	分子内电荷转移	181	10.5.4	有机金属配合物材料	214
9.3.2	共轭体系	181	10.5.5	有机聚合物材料	215
9.3.3	分子结构对称性	182	10.6	有机电存储器件机理	215
9.3.4	拓扑结构分子	184	10.6.1	电荷转移引起导电性转变	215
9.4	双光子性能测试	192	10.6.2	构型转变引起导电性转变	216
9.4.1	激光产生原理	192	10.6.3	氧化还原引起导电性转变	216
9.4.2	激光器的分类	193	10.6.4	载流子捕获引起导电性转变	217
9.4.3	双光子性能测试	193	10.6.5	相变引起导电性转变	217
9.5	双光子研究最新进展	196	10.7	有机电存储器件的研究	218
	参考文献	199	10.7.1	器件制作工艺	218
	思考题	200	10.7.2	吸收光谱研究法	218
			10.7.3	电化学研究方法	220
第10章	有机光电存储材料与器件	202	10.7.4	电流-电压曲线研究法	221
10.1	信息存储	202	10.7.5	光场中电流-电压曲线	221
10.1.1	存储介质与存储器件	202	10.7.6	器件稳定性测试	223
10.1.2	存储方式	202		参考文献	224
10.2	光信息存储技术	203		思考题	224
10.2.1	反射率/折射率变化	203			
10.2.2	光谱性质变化	203			

第 1 章 物质吸收光谱与颜色

1.1 光的基本性质

光是能量存在的一种形式，属于电磁波。通常将波长 $< 0.1 \text{ nm}$ 的电磁波称为宇宙射线 (γ 射线)，波长在 $4 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内的电磁波称为紫外线 (其中， $4 \sim 200 \text{ nm}$ 为远紫外线， $200 \sim 400 \text{ nm}$ 为近紫外线)，波长在 $760 \text{ nm} \sim 300 \mu\text{m}$ 范围内的电磁波称为红外线。由表 1-1 可见，由左向右，电磁波的波长依次变大，能量依次减小，即能量最大的电磁波是宇宙射线，能量最小的电磁波是无线电波。

表 1-1 各种电磁波对应的波长

光谱区	γ 射线	X 射线	紫外线	可见光	红外线	微波	无线电波
波长	$< 0.1 \text{ nm}$	$< 4 \text{ nm}$	$4 \sim 400 \text{ nm}$	$400 \sim 760 \text{ nm}$	$800 \text{ nm} \sim 300 \mu\text{m}$	$300 \sim 500 \mu\text{m}$	$> 500 \mu\text{m}$

波长在 $400 \sim 760 \text{ nm}$ 范围内的电磁波称为可见光，这一范围内的电磁波才可被人眼感觉得到。可见光在电磁波光谱区中只占极小部分，包含红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种色彩光；这些五彩缤纷的颜色按一定比例混合构成白光，所以白光是混合光。

光具有波粒二象性：波动性与粒子性。光的折射、偏振、衍射和干涉等现象主要表现出波动性，此时的“光”称为“光波”；光的吸收、发射等现象主要表现出粒子性，此时的“光”称为“光子”。光子由一颗颗微小的能量子组成，每个光子所具有的能量 (E) 为：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中， h 为普朗克常数， $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ； c 为光速， $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ；能量 (E) 的单位为焦耳 (J) 或电子伏特 (eV)；波长 λ (光波移动一周的距离) 的单位通常为纳米 (nm)。频率 ν (定义为单位时间内经过某一点光波的个数) 的单位为 s^{-1} ，频率还可定义为 1 cm 长度内所含光波的个数，单位为 cm^{-1} 。

通常用波长、频率和能量等物理量来描述光波的性质，三者之间的换算关系如式 (1-2)~式(1-6)所示。如蓝光、绿光和红光对应的辐射波长分别为 450 nm 、 532 nm 和 650 nm ，计算出该三基色光的能量分别为： 2.76 eV 、 2.33 eV 和 1.91 eV 。

$$c = \lambda\nu \quad (1-2)$$

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1 \times 10^7}{\lambda(\text{nm})} \quad (1-3)$$

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (1-4)$$

$$E(\text{eV}) = 1.196 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / \lambda (\text{nm}) \quad (1-5)$$

$$E(\text{eV}) = 2.86 \times 10^4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \lambda (\text{nm}) \quad (1-6)$$

有时也用光强来描述光的性质, 光强 (I) 定义为给定方向上单位体积内发出的光通量, 或定义为单位面积上辐射的功率。如太阳光的光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。纳秒 (10^{-9}s) 脉冲激光的光强很高, 可达 $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 数量级; 皮秒 (10^{-12}s) 脉冲激光和飞秒 (10^{-15}s) 脉冲激光的光强更高, 可达 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 数量级。太阳光属于弱光, 纳秒、皮秒和飞秒脉冲激光称作超快激光, 属于强光。

1.2 电子跃迁

1.2.1 基态与激发态

分子处于稳定状态时内能最低, 其原子核外电子排布遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则; 此时, 分子称为基态 (ground state, 以 S_0 表示); 分子处于基态时, 原子核外电子全部填充在成键轨道或非键轨道。

分子处于不稳定状态时内能升高, 其原子核外电子排布不完全遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则; 此时, 分子称为激发态 (excited state, 常见的激发态为第一激发态, 以 S_1 表示); 分子处于激发态时, 反键轨道上填充有电子。

以氢分子为例, 可看出基态和激发态时电子的排布 (包括自旋方向) 是不相同的。

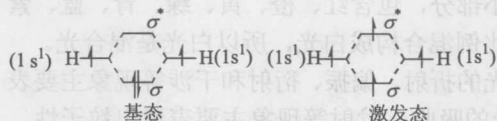


图 1-1 氢分子基态(S_0)与激发态(S_1)的电子排布

如图 1-1 所示, 当氢分子的一对电子排布在 σ 轨道 (即成键轨道) 时, 分子处于基态 (S_0); 当一个电子跃迁至 σ^* 轨道 (即反键轨道) 时, 分子处于激发态 (S_1)。

通常, 在讨论分子的电子排布时, 只考虑到价电子层的排布并不涉及内层电子。以乙烯分子为例 (见图 1-2), 乙烯分子碳碳双键上的一对 π 电子 (即价电子) 排布在 π 轨道 (成键轨道) 时, 分子处于基态 (S_0); 当一个 π 电子跃迁至 π^* 轨道时, 分子处于激发态 (S_1)。

丁二烯分子含有两个碳碳双键, 4 个 π 电子均为价电子, 当它们都排布在成键轨道 (π_1 、 π_2 轨道) 时, 分子为基态 (S_0); 当 π^* 轨道中填有至少 1 个 π 电子时, 分子为激发态 (S_1) (见图 1-3)。

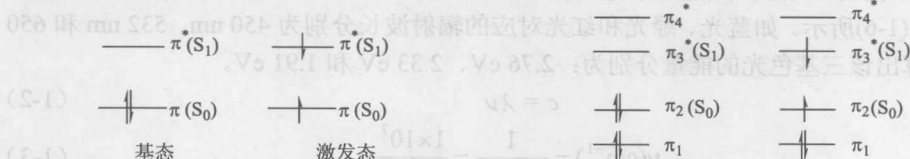


图 1-2 乙烯分子基态(S_0)与激发态(S_1)的电子排布

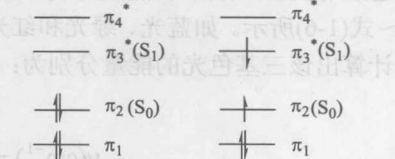


图 1-3 丁二烯分子基态(S_0)与激发态(S_1)的电子排布

基态分子和激发态分子在物理、化学性质上表现出很大区别,如分子构型(如平面性)、极性和电荷密度分布等方面均不相同。与基态分子相比,激发态分子能量升高、键长增加、键能减弱(见表 1-2)。

表 1-2 分子基态与激发态的性质比较

分子	能量	键长	键能	构型	电子云分布	分子极性
基态(S_0)	低	短	强	变化	变化	变化
激发态(S_1)	高	长	弱			

1.2.2 电子跃迁类型

有机分子受光辐照(激发)后,其价电子从基态跃迁至激发态,这一过程称为电子跃迁。电子跃迁有四种类型,分别为: $\sigma\text{-}\sigma^*$ 、 $\pi\text{-}\pi^*$ 、 $n\text{-}\sigma^*$ 和 $n\text{-}\pi^*$ (见图 1-4);不同类型的电子跃迁所需的能量依次为: $\sigma\text{-}\sigma^* > n\text{-}\sigma^* > \pi\text{-}\pi^* > n\text{-}\pi^*$ 。

有机化合物中碳碳键(C-C)和碳氢键(C-H)均为 σ 键,发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁所需的能量对应的波长在远紫外区(4~200 nm),所有的饱和烷烃只能发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁。含有杂原子(如 O、N、S 和 Cl 等)的有机分子,由于含有非键合电子(即 n 电子),这类分子除发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁外,还可发生 $n\text{-}\sigma^*$ 跃迁;如

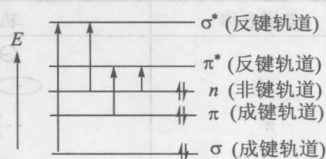


图 1-4 有机分子电子能级跃迁示意图

甲醇、乙醇可发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 和 $n\text{-}\sigma^*$ 两类跃迁。不饱和的烯烃分子含有 π 键,可发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁和 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁;含有杂原子的不饱和烯烃、芳香烃,如丙烯醛和硝基苯,可发生 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 、 $n\text{-}\sigma^*$ 、 $\pi\text{-}\pi^*$ 和 $n\text{-}\pi^*$ 四类跃迁。

1.2.3 跃迁允许与跃迁禁阻

① 若电子跃迁前后原子核的构型(核间距)不变,这种跃迁为跃迁允许;若电子跃迁前后原子核的构型(核间距)发生了改变,这种跃迁为跃迁禁阻。Franck-Condon 原理认为,在电子跃迁的过程中,分子的构型将保持不变。这是因为分子中电子跃迁的速率远远大于分子振动的速率,在电子跃迁的一瞬间,分子内的原子核构型来不及改变,

即电子跃迁速率非常之快,以至于电子跃迁过程中原子核的相对位置近似不变,电子的跃迁可用垂直线表示,即所谓的垂直电子跃迁(见图 1-5)。

② 电子跃迁前后电子自旋不变的为跃迁允许;若自旋方向发生改变的为跃迁禁阻(见图 1-6)。

③ 电子跃迁前后电子轨道在空间有较大的重叠的为跃迁允许;若跃迁前后电子轨道在空间不重叠的为跃迁禁阻。

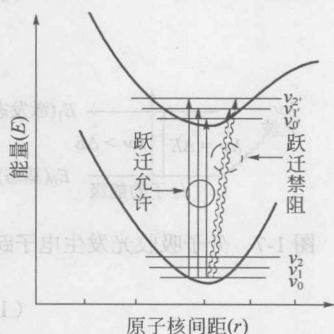


图 1-5 电子跃迁允许与跃迁禁阻示意图

④ 电子跃迁前后分子轨道的对称性发生改

变的，这种跃迁是跃迁允许；若轨道对称性保持不变的跃迁则为跃迁禁阻。

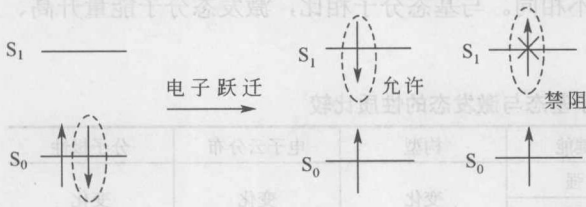


图 1-6 电子跃迁允许与跃迁禁阻示意图

有机分子的轨道根据其形状可分为对称轨道和非对称轨道。对称轨道定义为借助于对称中心反演动作后，其轨道波函数的正负性并未发生变化的轨道，用 g 表示；通过对称中心反演后，轨道波函数的正负性发生了变化的轨道则叫

做非对称轨道，用 u 表示。表 1-3 列出 σ 、 σ^* 、 π 和 π^* 分子轨道的性质。所以，u-g 跃迁和 g-u 跃迁是允许的；u-u 跃迁和 g-g 跃迁是禁阻的，这就是 π - π^* 和 n - π^* 跃迁是跃迁允许的原因。

表 1-3 有机分子轨道性质

轨道名称	轨道形状	对称性	符号
σ		对 称	g
σ^*		非对称	u
π		非对称	u
π^*		对 称	g

1.3 紫外-可见吸收光谱

1.3.1 吸收光的条件

分子受到一定频率的光波照射，且其值 ($h\nu$) 大于或等于该分子基态能级 (E_0) 与激发态能级 (E_1) 的差值 (ΔE) 时，该频率的光就会被分子吸收，此为分子吸收光的必要条件。可用式 (1-7) 表示。当分子吸收光子后，可诱发价电子从基态跃迁至激发态，这一过程可用图 1-7 表示。

$$h\nu \geq \Delta E (\Delta E = E_1 - E_0) \tag{1-7}$$

1.3.2 朗伯-比耳定律

当一束光强为 I_0 的平行单色光垂直辐照某一均匀非散射的样品溶液时，一部分光被溶液吸收，另一部分光则透过溶液。样品对光波的吸光能力与该溶液的浓度 (c) 和吸收层厚度 (L) 成正比，此即朗伯-比耳定律 (Lambert-Beer)，用式 (1-8) 表示如下：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{I}{T} = \epsilon c L \tag{1-8}$$

式中， I_0 为入射光强度； I 为透过光强度； T 为透射率； c 为样品浓度 (通常用物质

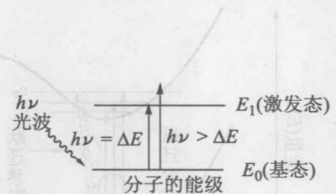


图 1-7 分子吸收光发生电子跃迁

的量浓度表示, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); L 为光程长 (即比色皿厚度, 通常为 1 cm); A 为样品的吸光度 (旧称光密度 OD 或消光度); ϵ 为摩尔吸光 (或消光) 系数, 是样品的特征常数 (单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

ϵ 值越大, 表示样品吸光能力越强。当样品的 ϵ 值大于 $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 为强吸收, 表示在该波段的电子跃迁概率大; ϵ 值在 $10^2 \sim 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 为中强吸收; ϵ 值小于 $10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 为弱吸收, 表示在该波段的电子跃迁概率小。

1.3.3 紫外-可见吸收光谱

紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱描述的是, 在近紫外-可见-近红外光谱区域内 ($200 \sim 1000 \text{ nm}$), 某一样品对不同波长单色光的吸收强度的变化情况。紫外-可见吸收光谱 (简称为吸收光谱) 反映的是分子吸收某一光波后引起的价电子跃迁, 故又称为电子光谱。

紫外-可见吸收光谱通常用横坐标表示波长 (λ , 单位 nm), 纵坐标表示摩尔吸光系数 (ϵ , 单位 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 或吸光度 (A , 无单位)。测试溶液样品时需注明所用的溶剂和配制浓度 (一般在 $10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

如图 1-8 所示, 样品 1 在 $300 \sim 900 \text{ nm}$ 范围内显示出两个吸收带, 分别记为吸收带 I 和吸收带 II; 吸收带 I 峰形尖锐, 峰位 (λ_{max}) 在 380 nm 处, 摩尔吸光系数 (ϵ) 为 $2.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 吸收带 II 吸收很弱。样品 2 在 $250 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内也显示出两个吸收带, 分别在 272 nm 和 $340 \sim 440 \text{ nm}$ 处。值得注意的是, 该样品在长波长处的吸收弱、峰形宽, 且呈现锯齿形状, 这种锯齿状振动吸收一般称为精细结构。这是由于电子光谱中既包括价电子跃迁而产生的吸收光谱, 也包括振子跃迁产生的振动光谱, 故电子跃迁时常伴随着振子跃迁 (即振动能级变化)。因此, 样品 2 的吸收带出现了吸收峰的精细结构。

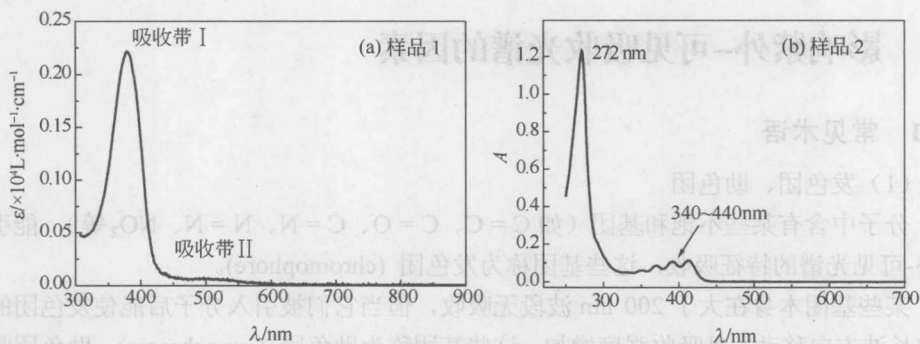


图 1-8 样品 1 和样品 2 的紫外-可见吸收光谱示意图 (乙醇, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

在大多数情况下, 吸收峰的这种精细结构并不出现, 原因有多种: 一是溶剂与样品化合物的相互作用致使样品的精细结构消失; 二是分子结构发生变化所致, 如苯环的吸收带峰值在 254 nm 处, 该谱带会出现精细结构; 一旦苯环上氢原子被取代后, $230 \sim 270 \text{ nm}$ 谱带的精细结构就会消失。

1.3.4 紫外-可见吸收光谱仪

物质的紫外-可见吸收光谱可由紫外-可见吸收光谱仪测定。由图 1-9 所示,紫外-可见吸收光谱仪包括光源、单色仪、样品池、光电倍增管和光子计数器等。测试时,首先是光源发射多波长连续光经过单色仪分光,按波长顺序依次进入样品池辐照样品溶液,经过样品池的透过光 (I) 再依次经过光电倍增管和光子计数器测定其强度。

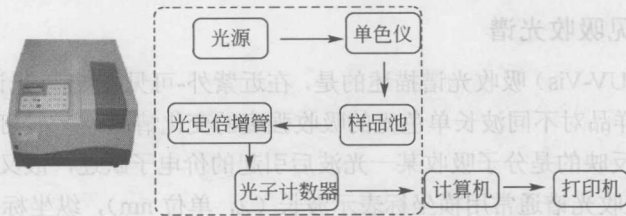


图 1-9 吸收光谱测试装置示意图

在单光路系统中,先测定溶剂对各个单色光的透射强度 $I_0(\lambda)$ 值,然后测定样品对各个单色光的透射强度 $I(\lambda)$ 值;吸收池有石英池和光学玻璃池,石英比色皿在紫外-可见区和近红外区的透过率很高,可测紫外-可见吸收光谱和近红外吸收光谱,玻璃比色皿在紫外区有吸收,不能用来测定紫外区吸收光谱。

烷烃的紫外吸收最大峰值 (λ_{\max}) 小于 200 nm,在近紫外区无吸收;单烯烃的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所对应的吸收峰也出现在远紫外区,如乙烯的吸收峰位在 162 nm;含杂原子的饱和烃,其 $n-\sigma^*$ 吸收带可移至近紫外区。紫外-可见吸收光谱仪无法测出有机分子的 $\sigma-\sigma^*$ 跃迁和定域的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。

1.4 影响紫外-可见吸收光谱的因素

1.4.1 常见术语

(1) 发色团、助色团

分子中含有某些不饱和基团 (如 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 NO_2 等),能引起紫外-可见光谱的特征吸收,这些基团称为发色团 (chromophore)。

某些基团本身在大于 200 nm 波段无吸收,但当它们被引入分子后能使发色团的吸收向长波方向移动,且吸收强度增加,这些基团称为助色团 (auxochrome),助色团常常是带有非键电子对的基团,如 OH 、 NH_2 、 SH 等。

(2) 红移、蓝移、增色、减色

吸收光谱的最大吸收峰位向长波方向移动,这种现象称为红移现象 (bathochromic shift 或 red shift);当吸收光谱峰位向短波方向移动,这种现象则称为蓝移现象 (hypsochromic shift 或 blue shift)。吸光度增加的现象称为增色效应,吸光度降低的现象称为减色效应。

(3) R 带、K 带、B 带和 E 带

根据电子跃迁的类型可将吸收峰分为不同的吸收带。 $n-\pi^*$ 跃迁所产生的吸收带称为 R 带， $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收带称为 K 带，其中苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收带称为 B 带，芳香族化合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁称为 E 带。

(4) 分子内电荷转移吸收带 (ICT 带)

当分子内存在离域 π 键，且在 π 键两端接上电子给体 (D) 和电子受体 (A) 后，可形成“D- π -A”、“D- π -D”和“A- π -A”型分子 (见图 1-10)。具有这种结构的有机分子受光激发后很容易发生分子内的电荷转移 (intra molecular charge transfer, ICT)，相应的吸收带必定位于吸收光谱的长波长区域，具有明显红移并伴随增色效应，这种吸收带称作 ICT 吸收带。

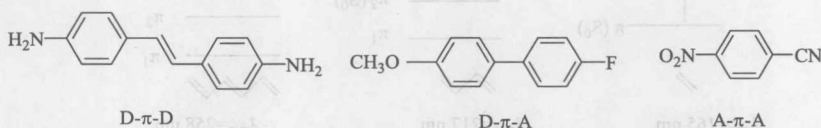


图 1-10 D- π -A”、“D- π -D”和“A- π -A”型分子示例

电子给体 (D, donor) 是指那些能活化苯环的取代基，通常为第一类定位基 (即邻、对位定位基，也为斥电子基)，如 NR_2 、 OH 、 OR 和 R 等。

电子受体 (A, acceptor) 是指那些钝化苯环的取代基，通常为第二类定位基 (即间位定位基，也为吸电子基)，如 COOH 、 NO_2 、 CHO 和 CF_3 等。

图 1-11 为苯并噻二唑衍生物的紫外-可见吸收光谱，在紫外光谱区的两个吸收带的峰位 (λ_{max}) 分别在 256 nm 和 304 nm 处，摩尔吸光系数 (ϵ) 分别为 $8670 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $9130 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，前者可归属为苯的吸收，后者归属为三苯胺的吸收；在可见光谱区的吸收带在 458 nm 处，摩尔吸光系数 (ϵ) 为 $3453 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，此吸收带即为分子内电荷转移吸收带 (ICT)。由于三苯胺-苯并噻二唑化合物具有电子给体 (二苯氨基团) 和电子受体 (噻二唑基团)，与苯环构成离域共轭体系，属于“D- π -A- π -D”型分子，具有显著的分子内电荷转移特性，其 ICT 吸收带红移至可见光谱区，该化合物具有鲜艳的红色。

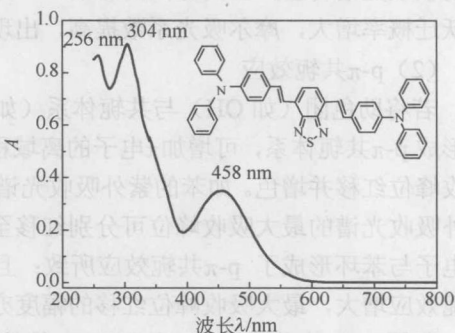


图 1-11 苯并噻二唑衍生物的紫外-可见吸收光谱
(溶剂: 二氯甲烷; 浓度: $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

1.4.2 共轭效应

(1) $\pi-\pi$ 共轭效应

分子的吸收峰位和摩尔吸光系数与分子结构有着密切关系，有机分子随着共轭程度

提高, π 电子的离域作用增大, 使得吸收带的峰位红移并伴随增色效应, 这种现象称作 π - π 共轭效应 (conjugation effect)。

π - π 共轭效应对分子的吸收光谱的影响可从图 1-12 中清楚地看出: 如含有 1 个 C=C 的乙烯分子, 其 π - π^* 跃迁对应的吸收出现在远紫外区 (165 nm); 含 2 个 C=C 的 1,3-丁二烯, 其离域 π - π^* 跃迁的吸收峰则红移至近紫外区 (217 nm); 含 3 个 C=C 的 1,3,5-己三烯, 其 π - π^* 共轭效应进一步提高, 吸收峰位也发生更大红移 (258 nm)。

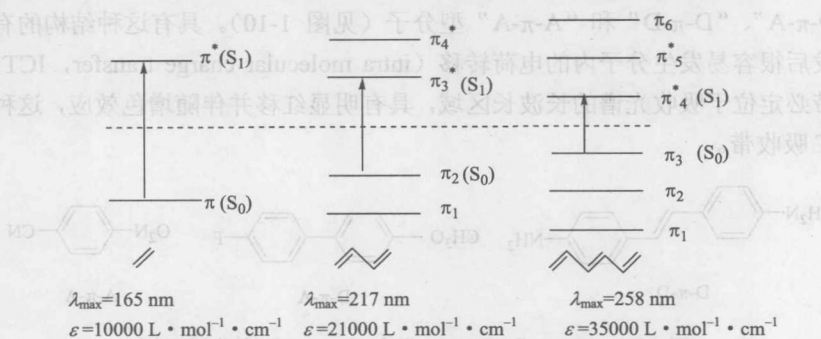


图 1-12 π - π 共轭效应与吸收峰位红移关系

由于随着 π 电子的离域程度依次增大, 分子的最高占有轨道 (HOMO) 能级逐渐升高, 同时最低未占有轨道 (LUMO) 能级逐渐降低, 结果使得 HOMO 与 LUMO 之间的能量 (级) 差 (ΔE) 依次减小。从图 1-12 可以看出, 乙烯、丁二烯和己三烯的 ΔE 分别为 π - π^* 、 π_2 - π_3^* 和 π_3 - π_4^* , 可见, 三者的能级差 ΔE 在逐渐地减小。能级差 (ΔE) 减小对分子的吸收光谱将会产生两方面的影响: 一是导致电子跃迁对应的吸收峰位明显红移; 二是跃迁概率增大, 摩尔吸光系数提高, 出现增色效应。

(2) p- π 共轭效应

若将助色团 (如 OH) 与共轭体系 (如苯环) 连接, 助色团中的孤对电子与共轭体系形成 p- π 共轭体系, 可增加 π 电子的离域程度, 降低基态与激发态的能级差, 结果也使吸收峰位红移并增色。如苯的紫外吸收光谱的最大吸收峰位在 254 nm, 而氯苯和碘苯的紫外吸收光谱的最大吸收峰位可分别红移至 257 nm 和 259 nm 处, 这是由于卤原子的孤对电子与苯环形成了 p- π 共轭效应所致; 且随着卤原子半径的增大, 卤原子与苯环 p- π 共轭效应增大, 最大吸收峰位红移的幅度亦增大。

如图 1-13 中化合物 T1 在 303 nm 处的吸收带归属于三苯胺的电子跃迁, 在 363 nm 处的吸收带可归属于分子的 ICT 吸收。T1 分子内存在着两类 p- π 共轭, 分别是氧原子、氮原子孤对电子与苯环的 p- π 共轭, 这些都增加了 π 电子的离域程度, 降低了基态与激发态的能级差, 使 ICT 吸收发生在 363 nm 处。化合物 T2 和 T3 分子结构中正丁氧基的数目依次增多, 其 p- π 共轭程度依次增大, 分子的 ICT 吸收带明显发生红移, 其吸收峰位红移至 384~386 nm, 且吸光度明显增强, 出现增色效应。

(3) 超共轭效应

当分子共轭体系中存在烷基时, 烷基中 C-H 键的 σ 电子可与共轭体系的 π 电子产生