



苏州大学

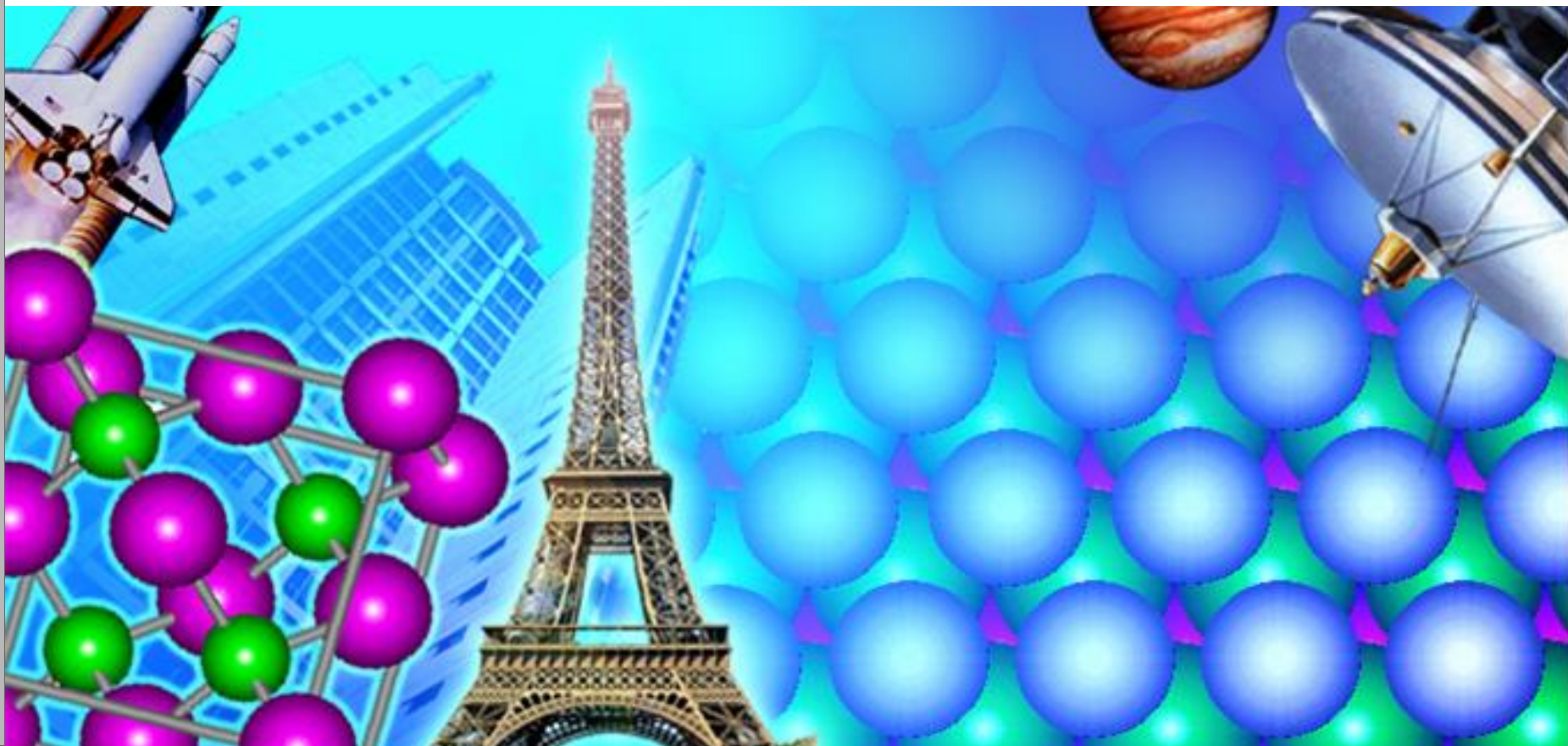
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第九章

樊建芬

第九章 分子结构与材料科学

Chapter 9 Molecular Structures and Materials Science





当今社会公认：

材料、能源和信息技术是现代文明的三大支柱。

新材料的开发正以每年 **5%** 的速度在高速发展。

无须人工清洗的**自洁玻璃**

新手术用线可**自行缝合伤口**

比钢还硬的**微纤维**

纳米管

人造胶原血管

纳米塑料

.....

材料从类别上分：

金属材料、无机非金属材料、
有机高分子材料、复合材料。

材料从性能上分：

导电材料、磁性材料、
非线性光学材料、纳米材料、超导材料。

§ 9.1 导电高分子材料

- 9.1.1 结构型导电高分子材料
- 9.1.2 复合型导电高分子材料
- 9.1.3 应用
- 9.1.4 导电高分子材料发展展望

§ 9.2 磁性材料

- 9.2.1 磁性基本概念
- 9.2.2 无机磁性材料
- 9.2.3 有机磁性材料
- 9.2.4 磁性材料应用

§ 9.3 非线性光学材料

- 9.3.1 概述
- 9.3.2 有机非线性光学晶体
- 9.3.3 应用



§ 9.1 导电高分子材料

众所周知，人们日常见到的人工合成有机聚合物都是不导电的绝缘体。但是自从两位美国科学家**A F Heeger**、**A G Macdiarmid**和一位日本科学家**H Shirakawa**发现**聚乙炔(polyacetylene)**有明显导电性质以后”，有机聚合物不能作为导电介质的这一观念被彻底改变了。

这一研究成果为有机高分子材料的应用开辟了一个全新的领域，上述三位科学家也因此获得了2000年诺贝尔化学奖。



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

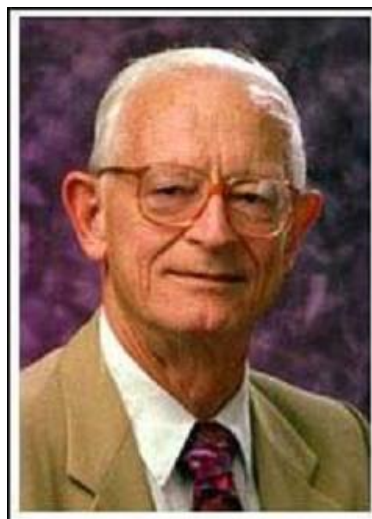
《结构化学》第九章

樊建芬

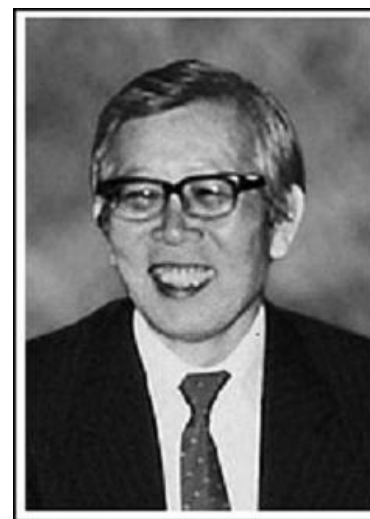
2000年诺贝尔化学奖得主



美国物理学家
Heeger



美国化学家
MacDiarmid



日本化学家
Shirakawa





目前，经加**碘掺杂的聚乙炔**的导电能力(电导率~ **10^5** 西门子/米) 已经进入金属导电范围，接近于室温下铜的电导率。可能是考虑到其导电机理和特征类似于金属导体，因此也有人称其为“**金属化聚合物**” (metallic polymer)，或者称“**合成金属**” (synthetic metals)。导电聚合物这一性质的发现对高分子物理和高分子化学的理论研究是一次划时代的事件。

易加工、耐腐蚀、密度小的有机高分子材料成为导体，攻破金属应用领域的最后一个重要堡垒？

导电聚合物按其结构特征和导电机理分：

结构型和复合型两大类。



9.1.1 结构型导电高分子材料

电子导电聚合物：载流子为电子

离子导电聚合物：载流子为正、负离子

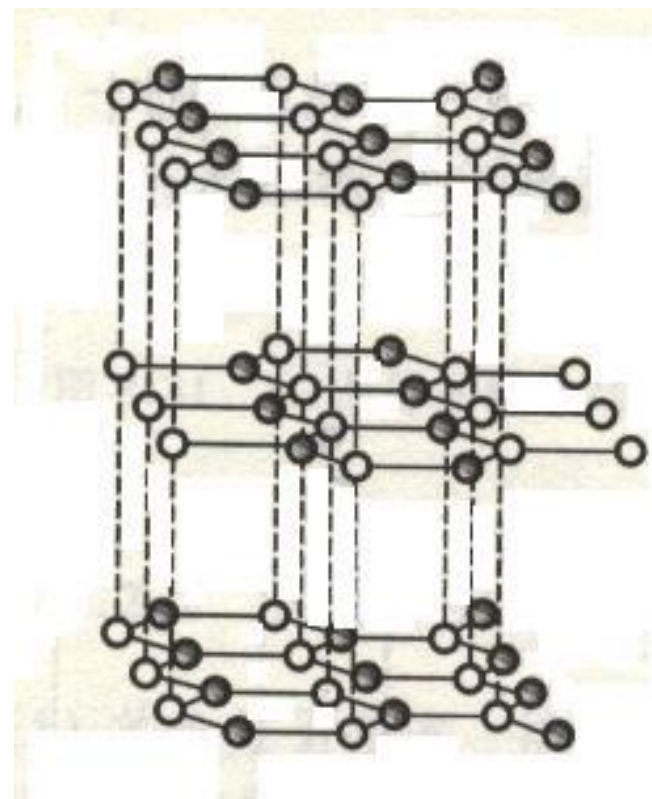
} 带电粒子

9.1.1.1 电子导电聚合物

线性共轭电子体系为其结构特征。

共轭结构足够大时，化合物即可提供自由电子。共轭体系越大，电子离域性越好！

例：石墨是天然的导电高分子。
具有典型的平面共轭结构。

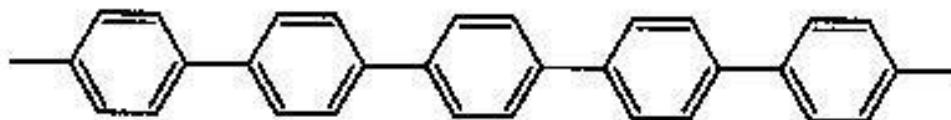




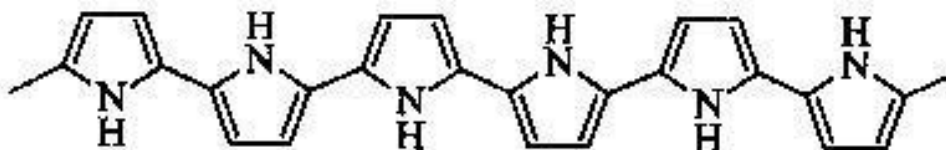
- ◆除了最早的聚乙炔（PA）外，主要有聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PTH)、聚对苯乙烯(PPV)、聚苯胺(PANI)以他们的衍生物。与聚乙炔相比，它们在空气中更加稳定，可直接掺杂聚合，电导率在 10^4S/m 左右，可以满足实际应用需要。
- ◆在1984年Wudl等合成了聚苯并噻吩，其能带能隙只有 1eV ，半导体（ $0.1\sim 2.0\text{ eV}$ ），绝缘体大于 4.5 eV 。
- ◆聚苯胺结构多样、掺杂机制独特、稳定性高技术应用前景广泛，在目前的研究中备受重视。



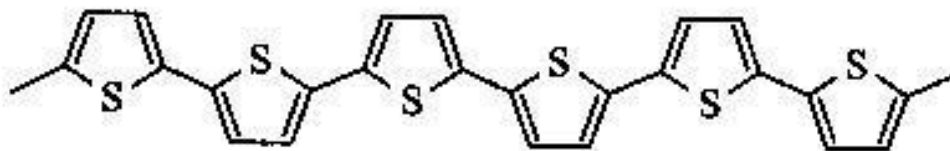
聚乙炔



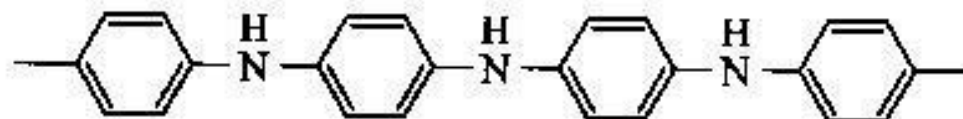
聚苯



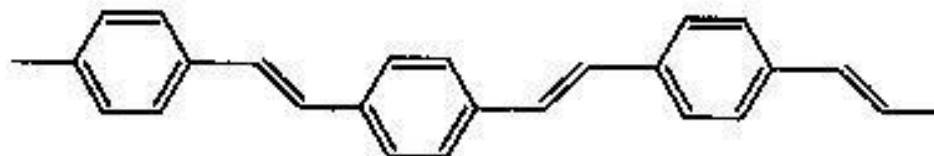
聚吡咯



聚噻吩



聚苯胺



聚苯乙炔

8

11

电子导电聚合物分子结构举例

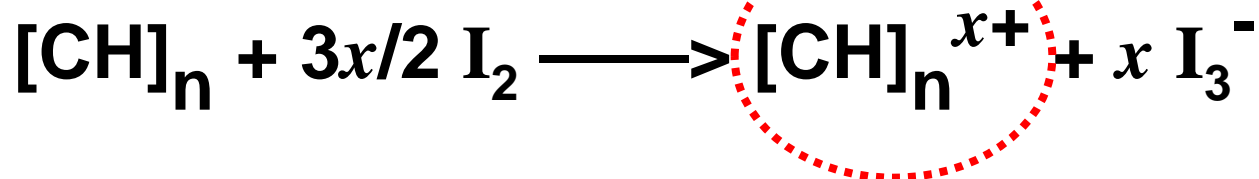


- ◆ 其中**聚乙炔**的所能达到的电导率在已发现的导电聚合物中是最高的，达到了 10^5 S/cm 量级，接近Pt和Fe的室温电导率。
- ◆ 导电聚合物最引人注目的一个特点是其**电导率**可以在绝缘体—半导体—金属态（ 10^{-9} 到 10^5 s/cm ）**较宽的范围里变化**。这是目前其他材料所无法比拟的。
- ◆ 导电聚合物是由具有共轭 π 键的聚合物经过**化学或电化学的掺杂**而形成的。
- ◆ 纯净的导电聚合物大都本身并不导电，必须经过掺杂才具备导电性。
- ◆ 掺杂是将部分电子从聚合物分子链中迁移出来从而使得电导率由绝缘体级别跃迁至导体级别的一种处理过程。

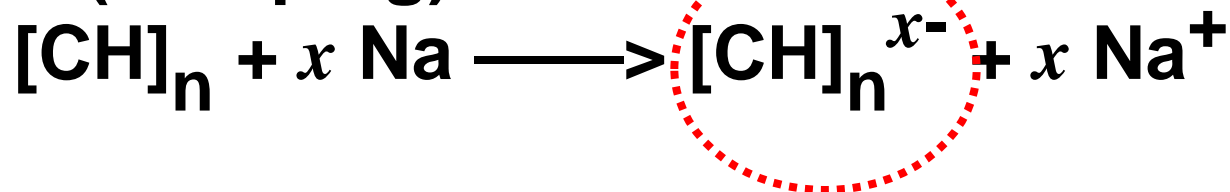


导电高分子材料的掺杂途径

氧化掺杂 (*p*-doping):



还原掺杂 (*n*-doping):



添补后的聚合物形成盐类，产生电流的原因并不是碘离子或钠离子，而是共轭双键上的电子移动。



掺杂导电高分子材料的导电机理

聚乙炔分子形成带正电荷的自由基阳离子，在外加电场作用下双键上的电子可以非常容易地移动，结果使双键可以成功地延着分子移动，实现其导电能力。



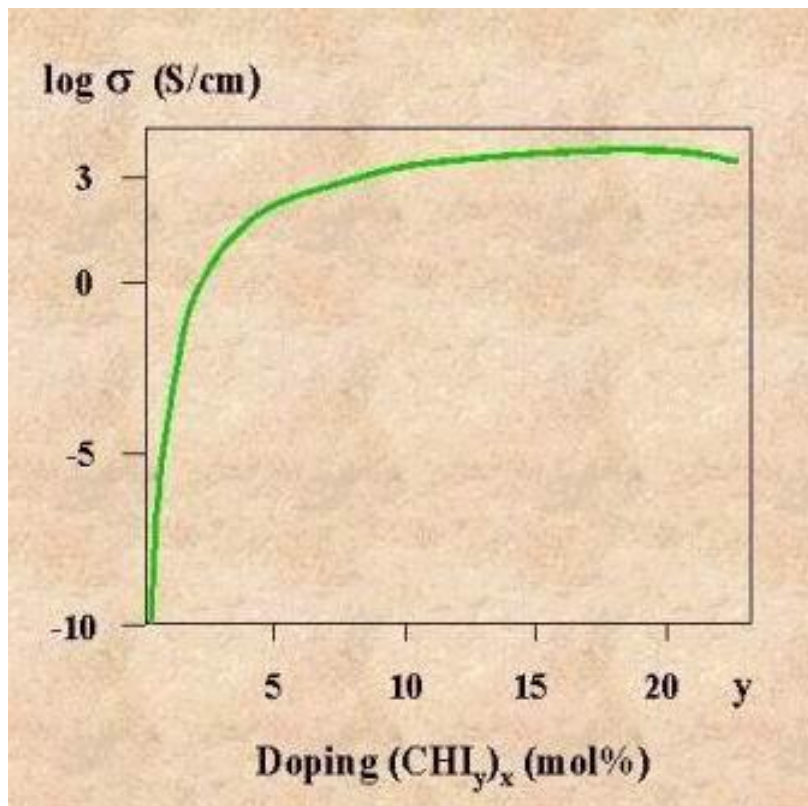
碘分子从聚乙炔抽取一个电子形成 I_3^-



掺杂方法	掺杂剂	电导率, S/m
未掺杂型	顺式聚乙炔	1.7×10^{-7}
	反式聚乙炔	4.4×10^{-3}
p-掺杂型 (氧化型)	碘蒸汽掺杂	5.5×10^4
	五氟化二砷掺杂	1.2×10^5
	高氯酸蒸汽	5×10^3
	电化学掺杂	1×10^5
n-掺杂型 (还原型)	萘基钾掺杂	2×10^4
	萘基钠掺杂	$10^3 \sim 10^4$

电导率是指单位长度、单位截面的某种物质的电导，为电阻率的倒数，单位为西门子/米。

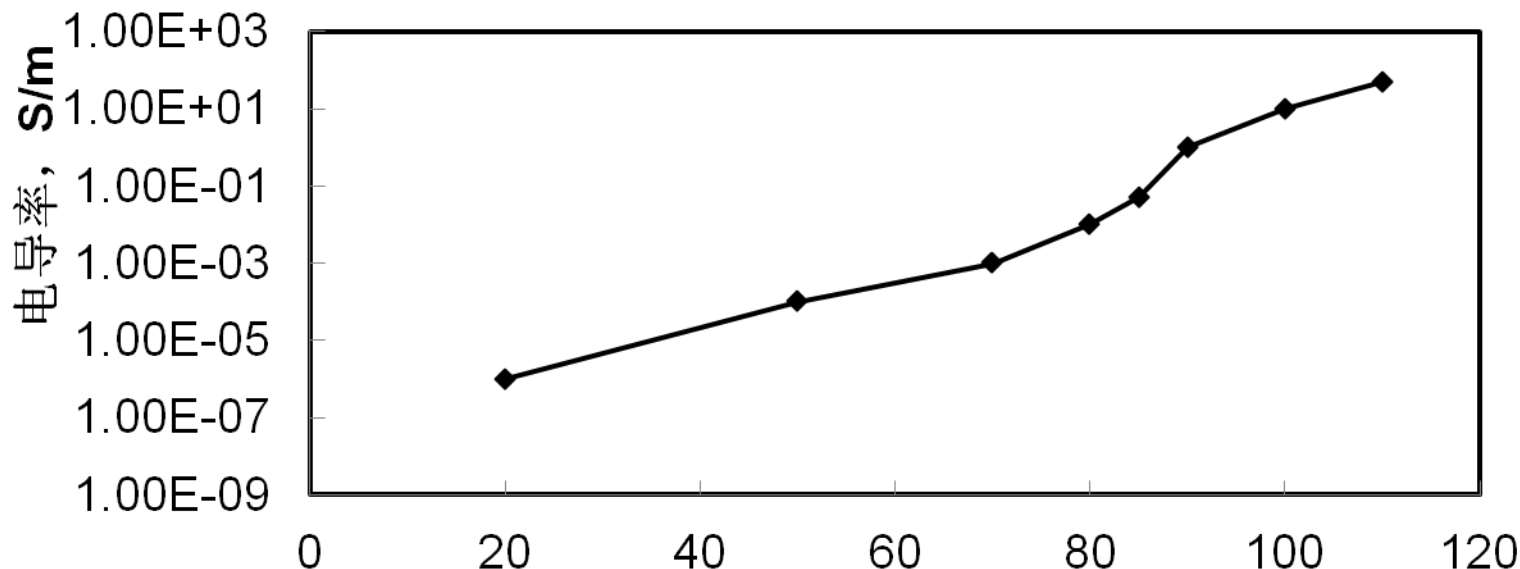
掺杂率对导电高分子材料导电能力的影响



掺杂率小时，电导率随着掺杂率的增加而迅速增加；当达到一定值后，随掺杂率增加的变化电导率变化很小，此时为饱和掺杂率。



共轭链长度对导电高分子材料导电能力的影响



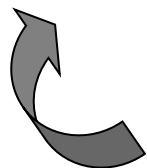
聚乙炔的共轭度（掺碘率3.5%，室温测试）

π 电子运动的波函数在沿着分子链方向有较大的电子云密度，并且随着共轭链长度的增加，这种趋势更加明显，导致聚合物电导率的增加。



9.1.1.2 离子导电聚合物

◆通过**离子**的定向运动来实现导电过程。



加入无机盐类分子

◆由于离子的体积远比电子大，所以离子的体积是影响导电能力的因素之一。大多采用**小体积离子**。

◆绝大部分离子导体是液体。高聚物分子与离子形成**溶剂合离子**。离子导体的两个基本特征：

★ (1)具有能定向移动的离子；

★ (2)具有溶剂合能力。



常见离子导电聚合物：**聚醚、聚酯、聚亚胺。**

名 称	缩写符号	作用基团	可溶解盐类
聚环氧乙烷	PEO	醚基	几乎所有阳离子和一价阴离子
聚环氧丙烷	PPO	醚基	同上
聚丁二酸乙二醇酯	PE succinate	酯基	LiBF ₄
聚癸二酸乙二醇	PE adipate	酯基	LiCF ₃ SO ₃
聚乙二醇亚胺	PE imine	胺基	NaI

例如：聚环氧乙烷与碱金属CsS、NaI等形成的配合物，电导率达 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$ 。



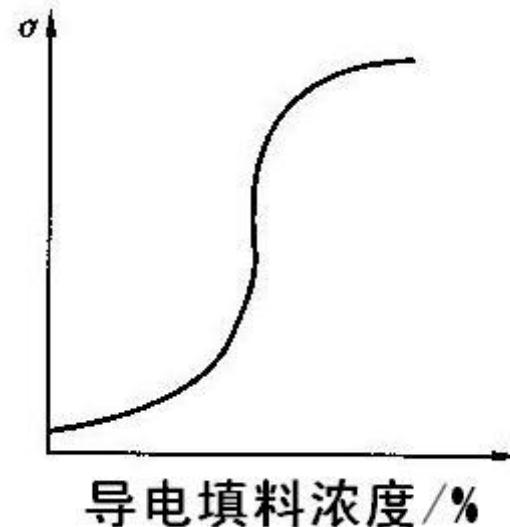
9.1.2 复合型导电高分子材料

聚合物基质：高分子材料（塑料、橡胶、胶粘剂等）

导电填料：金属粉、碳黑、碳化钨、碳化镍等。

影响此类材料导电性的因素：

填料、聚合物类型、
加工方法、环境等





9.1.3 应用

导电聚合物特殊的结构以及优异的物理化学性能，使得其在能源（二次电池、**太阳能电池**、固体电池），**光电器件**，晶体管，镇流器，发光二极管（LED），传感器（气体和生物），电磁屏蔽，**隐身技术**以及生命科学等方面都有诱人的应用前景。

◆已经实现商品化的： $\text{Li-Al}(-) / \text{LiBF}_4$ 在聚碳酸酯(PC)+DME(二甲氧基乙烷)(电解液) / $\text{PAn}(+)$ 的箔型聚合物**二次电池**，有3V级池电压、3mAh容量、千次以上的充放电寿命和可长期保存等特点，可期用于不需维护的电源。



- ◆ 劳斯阿拉莫斯国家实验室发明了**在绝缘体基底上镀金属的新方法**，即将导电高分子如聚吡咯或聚苯胺沉积在绝缘的印刷线路孔的内壁上，继而通过电化学法将铜镀在导电高分子层上。
- ◆ 美国密里肯公司通过控制现场聚合条件将聚吡咯与纤维复合，制备了商品名为Contex和Intrigue的导电纤维，并制成了轻型伪装网，美国国防部已经将其用于隐形轰炸机的**隐身涂料**。



9.1.4 导电高分子材料发展展望

- ◆ **具有半导体及导体双重特性**，可低温加工、可大面积化、具有塑料的拉伸性、弹性和柔韧性等，所以制作成本低，组件特性优越，对未来电子及信息工业将产生巨大影响。
- ◆ 作为**分子器件**研究的重要组成部分，导电聚合物研究的重大突破将直接带来分子器件研究的重要进展。
- ◆ 被IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）列为21世纪化学研究的重要内容。
- ◆ 经过25年的发展，已经取得了令人瞩目的成绩。



导电高分子材料面临的挑战

◆综合电学性能与铜相比还有差距，理论上还沿用无机半导体理论和掺杂概念；导电聚合物的自构筑、自组装分子器件的研究也存在很多问题；加工性能和力学性能以及稳定性上也需要改进。





§ 9.2 磁性材料

9.2.1 磁性基本概念

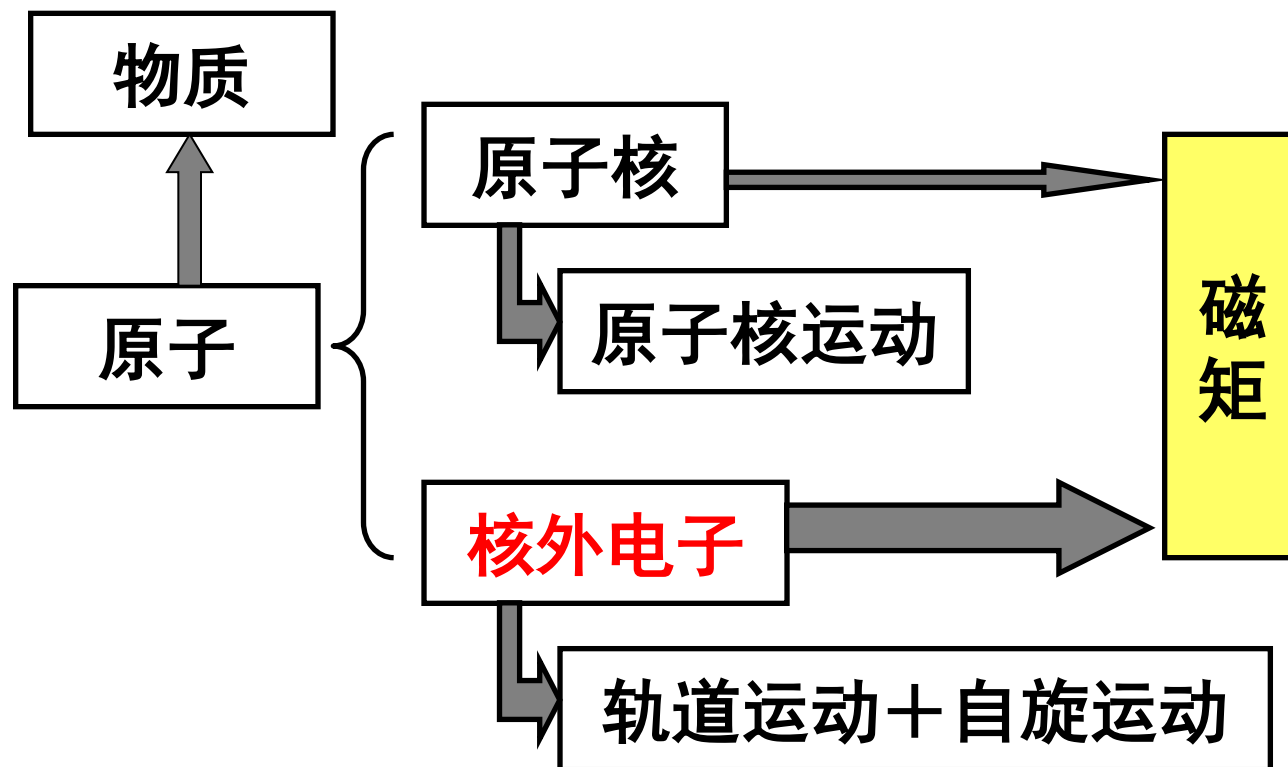
磁性是物质的基本属性之一，
通常指物质本身的固有磁矩。



詹姆斯·克拉克·**麦克斯韦**
电磁理论的鼻祖



奥斯特
丹麦物理学家。



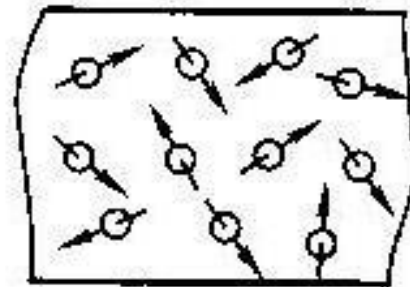
物质的磁矩来自于原子的磁矩；

原子磁矩主要来自于核外电子的轨道磁矩和自旋磁矩。



物质的磁性取决于各个原子磁矩的矢量和。

磁化强度(M)——单位体积的磁矩。
描述物质磁性的强度和方向。



磁化强度 \vec{M} 除了与物质的本性有关外，
与外磁场强度 \vec{H} 存在如下关系：

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

χ ——相对磁化率。



按 χ 值，物质分：抗磁、顺磁、铁磁三类。

(1)抗磁性物质： $\chi < 0$,

即该类物质置于外磁场时，会产生与外磁场相反的内部磁场。如：石墨、金、银等物质。

抗磁性是普遍存在的，它是所有物质在外磁场作用下毫无例外地具有的一种属性。大多数物质的抗磁性因为被较强的顺磁性所掩盖而不能表现出来，只有在不具有固有原子磁矩的物质中才能表现出来。

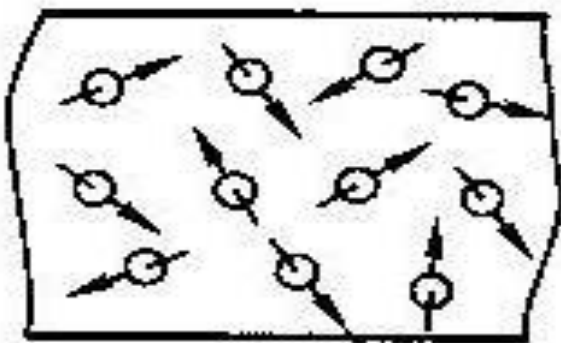


(2) 顺磁性物质: $\chi > 0$

此类物质置于外磁场时, 会产生与外磁场同向的内部磁场。

如: O_2 、Li、Na等。

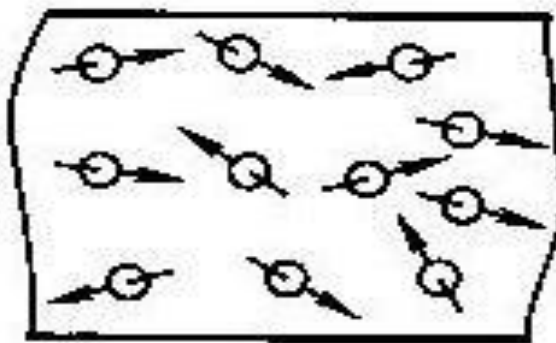
$T \geq 0 \text{ K}$



$H=0$

原子磁矩
无序分布

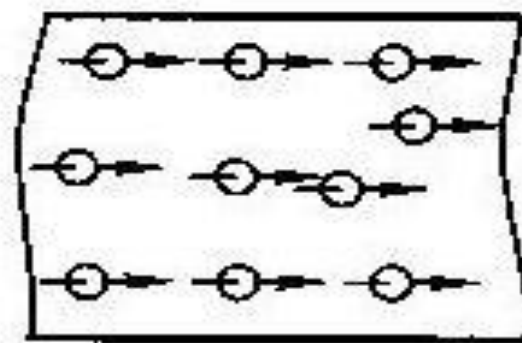
$T \geq 0 \text{ K}$



$\longrightarrow H$

沿磁场方向呈现一
定的正的总磁矩
室温下, 难饱和。

$T \approx 0 \text{ K}$



$\longrightarrow H$

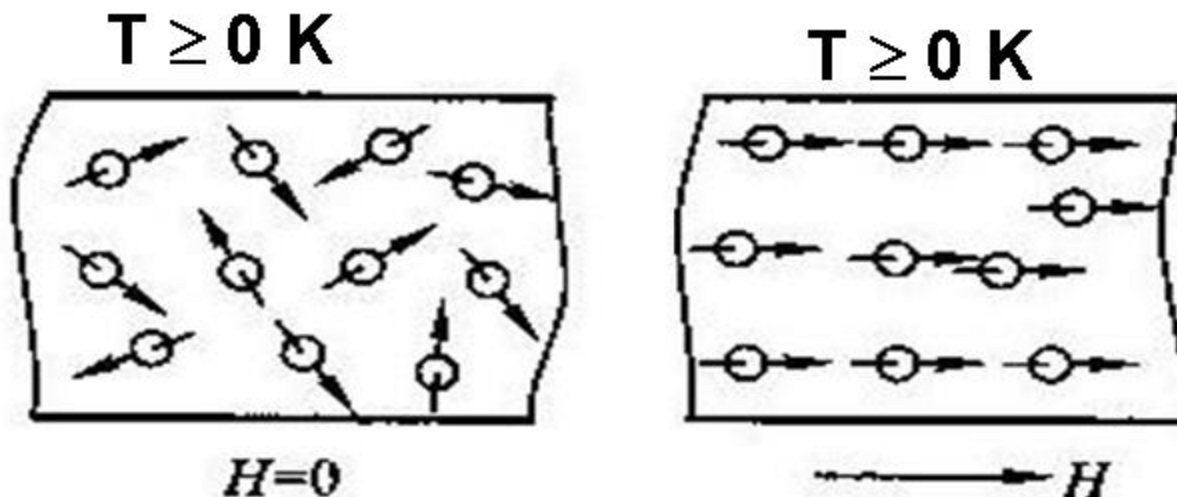
低温下, 可达磁饱和;



(3)铁磁物质: $\chi > 0$

与顺磁性物质相比, 常温下, 易达到磁饱和。

如: Fe、Co、Ni、Gd等。



室温下,
可达磁饱和。

磁各向异性:

磁性材料在不同方向具有不同磁性的特性。



9.2.2 无机磁性材料

物质磁性是不配对电子的自旋磁矩的宏观反映。

研究周期表中各个元素，可以发现磁性与电子结构的关系。

无机磁性材料中，磁性取决于金属原子中未充满的 d 轨道或 f 轨道上的电子之间的自旋相互作用。大多属于铁磁性材料。





◆所有能组成强磁性材料的元素都属于过渡元素及稀土元素：

◆过渡族共有三个：

从钪Sc($z=21$)到Ni ($z=28$) 的3d元素

从钇Y($z=39$)到铑Rh ($z=45$) 的4d元素

从镧Lu($z=71$)到铂Pt($z=78$)的5d元素

◆稀土族：

从镧La($z=57$)到铥Tm ($z=69$)具有不满的4f壳层的元素



这些元素的特点：**都有不满的内部子壳层。**

如3d子壳层最多可以容纳10个电子，在铁族元素中，3d壳层电子不到10个，而4s壳层中已有1个至2个电子。但是，对于一般元素来说，它们内部的子壳层是完全填满的，只有最外面的子壳层才有未填满的空位。具有未被电子填满的内壳层元素对磁性材料是极其重要的，如果没有这些元素，强磁性材料就不会存在。



11个具有铁磁性的纯元素：

3d元素：

26铁 ($3d^6 4s^2$) 、 **27钴** ($3d^7 4s^2$) 、 **28镍** ($3d^8 4s^2$)

4f元素（镧系元素）：

64钆 ($4f^7 5d^1 6s^2$) 、 **65铽** ($4f^9 6s^2$)

66镨 ($4f^{10} 6s^2$) 、 **67钬** ($4f^{11} 6s^2$)

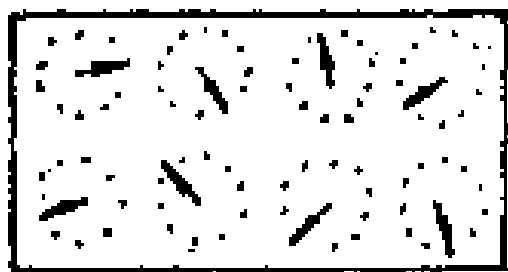
68铒 ($4f^{12} 6s^2$) 、 **69镱** ($4f^{13} 6s^2$)

59镧 ($4f^3 6s^2$) 、 **60钕** ($4f^4 6s^2$)

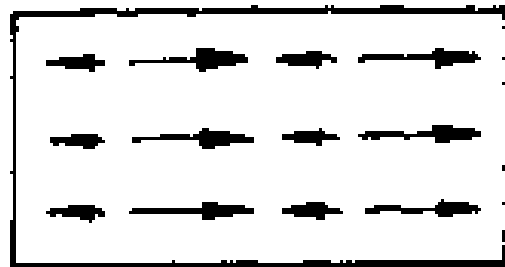




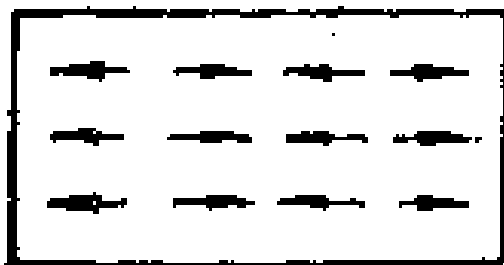
对于含过渡元素、稀土元素的磁性材料，按原子磁矩间交换作用的性质分，可分以下几种：



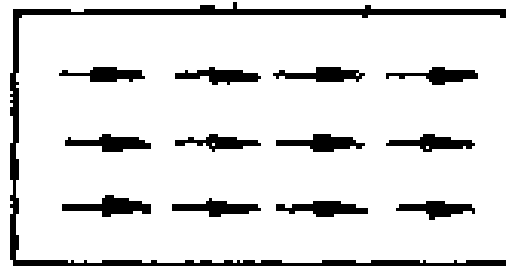
(a)



(c)



(b)



(d)

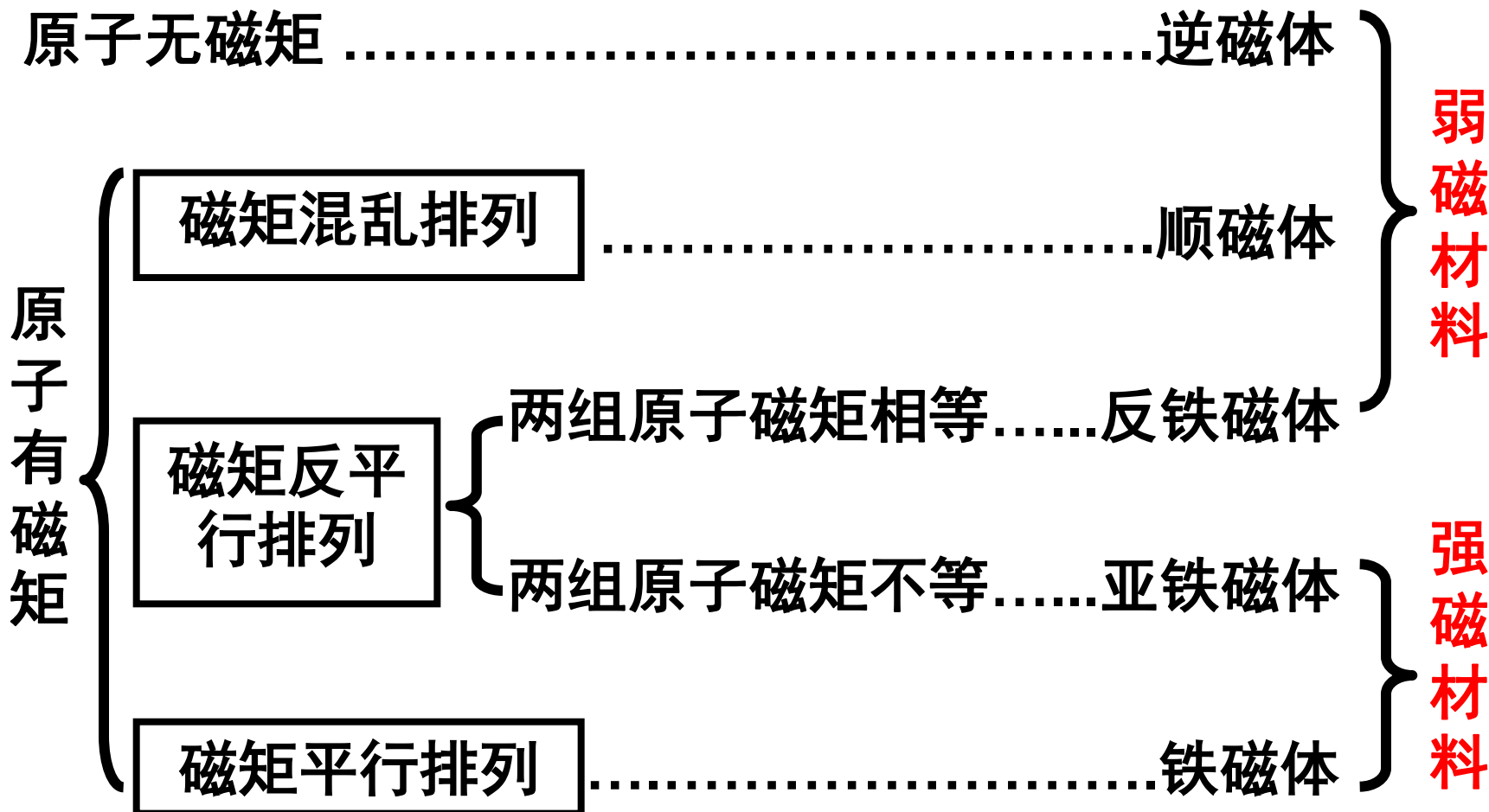
图 3-4 含有过渡元素、稀土元素的大块材料中，磁矩的各种排列情况。

(a) 顺磁体 (b) 反铁磁体 (c) 亚铁磁体 (d) 铁磁体

从磁性的强弱来看，(a)、(b)属弱磁性，(c)、(d)属强磁性。



磁性分类如下:





铁氧体: 一种新型的磁性材料, 也称磁性瓷, 主要成分是四氧化三铁, 可制造半导体收音机的天线磁棒、录音机的磁头等, 属软磁性材料。

稀土永磁材料:

第一代 SmCo_5 (60年代) ; 第二代 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (70年代) ;
第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (80年代) ; 第四代稀土永磁?



9.2.3 有机磁性材料

有机磁性材料大致上分三类：

◆ 纯有机磁性材料

指不含金属离子而显示出磁性的一类有机化合物，通常含电子自旋未配对的自由基，同时存在铁磁耦合。如 $[TDAE]C_{60}$ ($T_c=16K$)， C_{60} 经光辐照 $T_c \sim 800$ 。

◆ 磁性络合物

通常络合物中含有磁性离子并相互铁磁耦合。

如： $C_{24}H_{22}Mn_3N_{28}$ ； $C_{24}H_{24}ClMn_2N_{21}O_5$ ；

◆ 磁性聚合物（金属、无机磁性材料/有机）



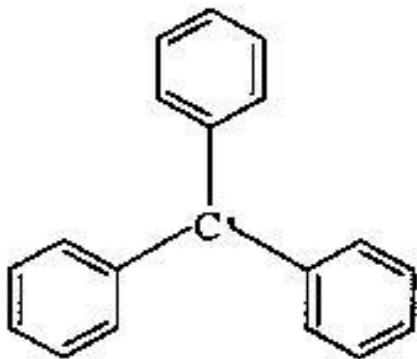
合成**有机和高聚物磁性材料**以代替通用的无机铁磁性材料，是目前重要的发展方向。

通常，稳定的高聚物分子中电子处于低自旋态(两两配对)，是电的绝缘体和抗磁性物质。

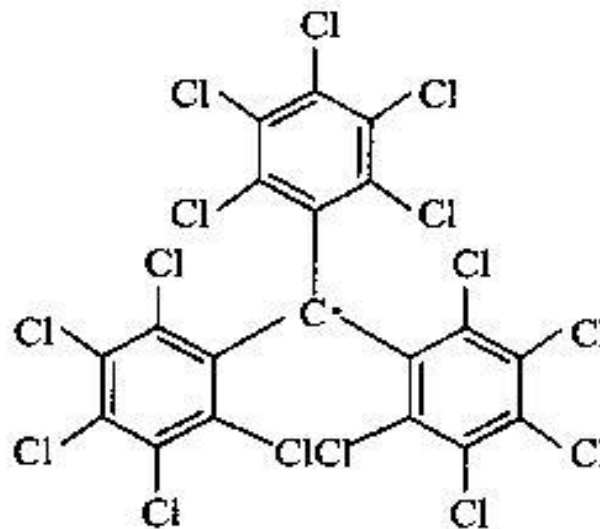
具有开壳层结构、含有未成对电子的自由基类有机高聚物才可能具有磁性。

有机铁磁体的先决条件是：**高自旋分子。**

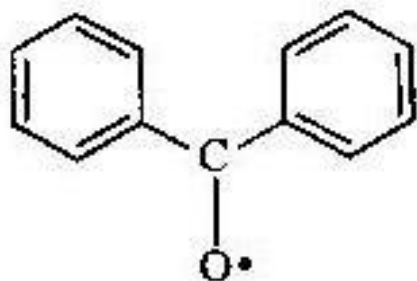
目前，有机铁磁体尚处于探索阶段，没有达到实际应用水平。有机铁磁体将是一种应用潜力很大的密度低、质量轻的磁性材料。



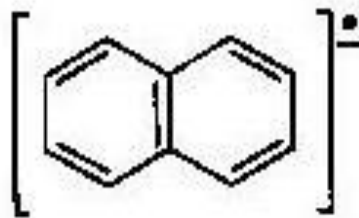
三苯甲基自由基



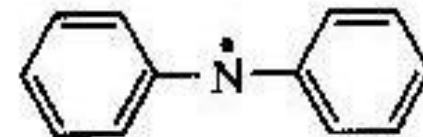
全氯取代三苯甲基自由基



羰基自由基



芳香族阴离子自由基



二芳氨基自由基



9.2.4 磁性材料应用

磁性材料广泛地应用于电子工业、电气工业以及通讯、测量、印刷、计算机等方面。近年来已深入研究了磁光、磁电、压磁和磁致伸缩灯光功能转换材料，不断开发出各种**磁转换器件**。

如：磁性吸波材料用于 **“隐形飞机”** ；
新型 **“电磁武器”** 的开发研究；
铁磁和亚铁磁材料制作变压器和马达的磁芯；
信息存储磁性材料。



§ 9.3 非线性光学材料

9.3.1 概述

1961年, P. A. Franken等人发现石英晶体具有倍频效应, 次年, 用红宝石激光器首先在方解石 (CaCO_3) 中观察到光学二次谐波, 从而宣告了非线性光学的诞生。

外辐射场的作用下, 分子中的原子外电子云发生变形, 感生出电偶极子的过程成为**极化**。

单位体积内电偶极子的偶极矩总和称为介质的**极化强度 P** , 它表征了介质对入射辐射场作用的物理响应。

当辐射场强度 E 不太大时, $P = \chi E$



当辐射场强度 E 很大时,

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \Lambda$$

显然, 此时, P 与 E 并非线性相关。

$\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ —— 物质的一级、二级、三级极化率。
超级极化率

非线性光学材料就是那些光学性质依赖于入射光强度的材料, **非线性光学性质也被称为强光作用下的光学性质。**一般而言, 凡是能产生非线性光学效应的材料, 不论是气体、液体或固体, 都可称之为非线性光学材料。但通常指的是具有较高**二阶或三阶非线性极化率**的光学材料。



基于物质宏观的极化 P 乃是微观分子极化 P 的统计平均。

在微观层次，分子极化 P 与外辐射场 E 的关系如下：

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \Lambda$$

α 、 β 、 γ ——分子的一级、二级、三级极化率。

制备非线性光学材料的关键在于用具有高 β 、 γ 值的分子来设计。

9.3.2 有机非线性光学晶体

酰胺类晶体、苯基衍生物晶体、酮衍生物晶体等。



9.3.2.1 二阶非线性光学材料

具有较大微观倍频系数 β 的有机分子一般具有较大的 π 共轭体系，体系两端分别有推电子基团和拉电子基团 (D-A型双受体结构)，形成分子内的电荷转移。

大 β 值的有机分子设计：

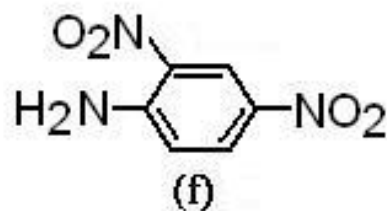
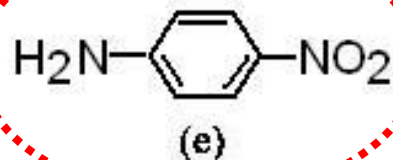
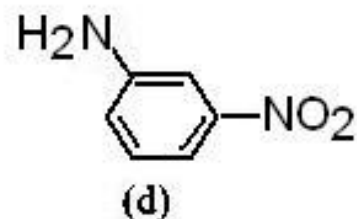
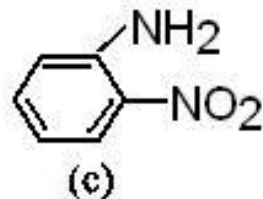
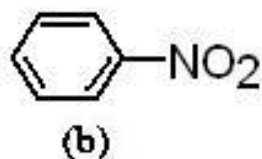
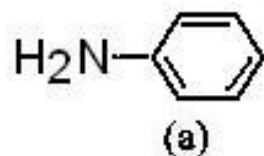
- (1)不具有对称中心的分子，否则 $\beta = 0$ ；
- (2)具有电荷转移(CT)结构的分子；
- (3)长碳链 π -共轭分子体系。

1. 电荷转移(CT)结构：

分子内同时存在给电子基(D)和受电子基(A)。



- ◆常用的**电子给予体**是：氨基、氧、硫。
- ◆常用的**电子接受体**是：硝基、腈基、羰基、砒、氮磺酰。
- ◆对于具有共轭结构的分子，给体—受体强度越大，越有利于体系形成电荷转移的共振态，扩大 π 电子的流动范围，使分子在外场中更易发生分子内电荷转移而有利于增强分子的微观倍频效应。



β 的计算值与实测值(单位: 10^{-30} esu)

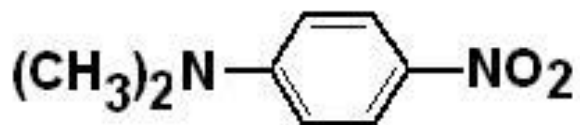
分 子	计 算 值	测 量 值
(a) 苯胺	1.556	1.2
(b) 硝基苯	-2.268	-2.2
(c) 邻硝基苯胺	10.309	9.6
(d) 间硝基苯胺	6.990	6.3
(e) 对硝基苯胺	31.951	34.5
(f) 2,4-二硝基苯胺	21.300	21.0



共轭长度、共轭骨架及其共面性等因素对分子的非线性极化率都有影响。

◆首先共轭长度的增加、共轭体系的扩展，有利于电子在更大范围内发生转移，偶极矩变化更大，对增大非线性极化率有利。

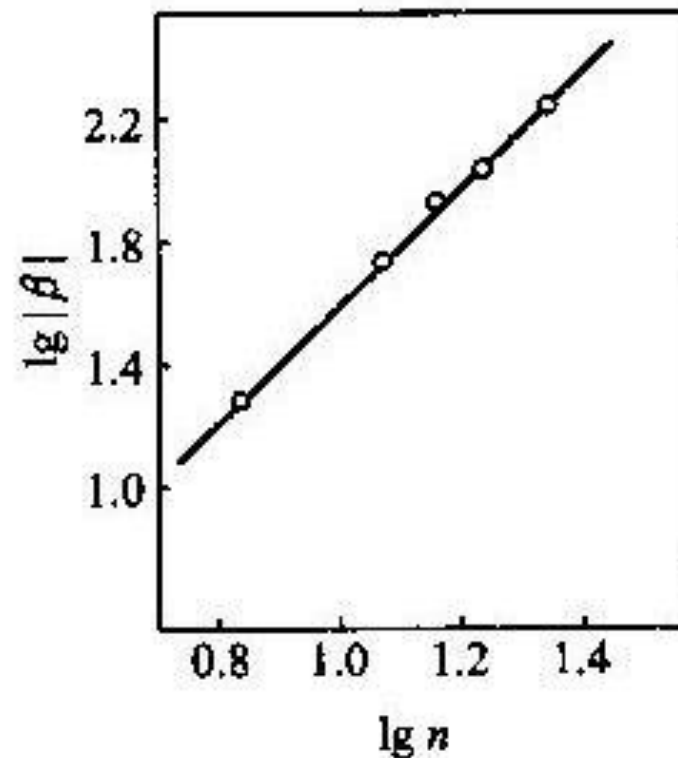
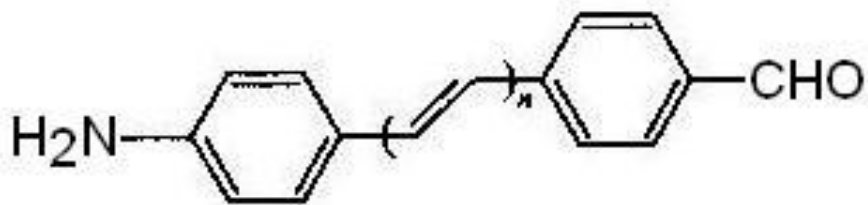
◆随着**共轭长度的增加**， $\pi-\pi^*$ 跃迁能降低，电子在分子内的离域程度增大，所以 **β 值增大**。但并不是共轭链越长，非线性极化率越大，共轭长度对分子的光学非线性**具有饱和性**，共轭长度与非线性极化率的关系比较复杂，目前尚未有明确的定量关系。



$$\beta = -23.041 \times 10^{-30} \text{ esu}$$



$$\beta = -47.590 \times 10^{-30} \text{ esu}$$





- ◆其次，**共轭骨架**对分子的光学非线性有重要影响，**分子共轭链内增加苯环**，可改善分子的共轭性能，使 β 值增大。
- ◆第三，**共轭体系共平面程度**对 β 值的影响也很大，若 π 共轭体系不在一个平面上，不能有效实现分子内部的电荷转移， β 值减少。



一般说来，二阶非线性光学材料的设计原则为：

- ◆设计和选择基态偶极矩小，激发态偶极矩大的分子，吸、供电基不要选择电负性相差悬殊的基团；
- ◆降低分子的中心对称性，引入手性原子；
- ◆分子内引入氢键的基团使分子在氢键的作用下定向、非中心对称排列；
- ◆分子成盐，盐中分子间库仑力的作用要大于偶极作用，阳离子分隔屏蔽了有极性的发色团之间的作用。成盐提高二阶非线性光学系数，尤其适用于极性大的分子；
- ◆形成包结络合物。



晶体的宏观倍频系数是组成这一晶体的所有分子微观倍频系数的矢量和，因此，有些有机分子虽然 β 值很大，但在形成晶体时由于分子间偶极-偶极的静电作用形成了有中心对称的晶体空间群，所有分子的微观倍频系数矢量和趋于零，最后显示出的 $\chi^{(2)}$ 为零。

因此，**有机二阶非线性光学晶体应具备非中心对称的晶体结构**，此外，为弥补有机晶体的转换效率不高的弱点， $\chi^{(2)}$ 达到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ esu始可考虑应用。



9.3.3 应用

◆利用非线性光学晶体的倍频、和频、差频、光参量放大和多光子吸收等非线性过程可以得到频率与入射光频率不同的激光，从而达到光频率变换的目的。这类晶体广泛应用于**激光频率转换**、四波混频、光束转向、图象放大、光信息处理、**光存储**、光纤通讯、水下通讯、激光对抗及核聚变等研究领域。