

物理学与化学交叉

——有机分子固体与聚合物的物理问题*

帅志刚[†] 朱道本

(中国科学院化学研究所有机固体实验室 北京 100080)

摘要 简略地回顾了有机固体领域中物理学与化学的交叉问题.从孤子、极化子、分数电荷理论到有机材料的光电应用,物理学与化学是紧密结合并且是互相促进的.交叉也会带来分歧,但科学的争论可提出更多、更深入的问题,更加促进学科的发展.

关键词 导电聚合物, 共轭体系, 光电应用, 孤子, 激子, 极化子

INTERACTION OF PHYSICS AND CHEMISTRY

——PHYSICAL ASPECTS OF ORGANIC MOLECULAR SOLIDS AND POLYMERS

SHUAI Zhi-Gang[†] ZHU Dao-Ben

(*Organic Solids Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract We briefly review some physical aspects of organic solids, which manifest the cross-linking of physics and chemistry. Form the theories of solitons, polarons and fractional charge to opto-electronics applications, of organic materials we find that there exists a strong interaction between physics and chemistry, which is mutually beneficial. This interdisciplinary cross-linking could also bring about controversy. However, scientific debates pose more and further questions to be answered, which is essential for the advancement of science.

Key words conducting polymer, conjugated system, opto-electronic application, soliton, exciton, polaron

1 引言

物理与化学的交叉历来就是最融洽的,并且经常是难以区分的.20世纪初,居里夫人用化学分离和纯制的方法,发现并制备了钋和镭,并且建立了放射性标准.因此,获得两次诺贝尔奖:1903年的诺贝尔物理学奖和1911年的诺贝尔化学奖.物理学家卢瑟福通过 α 粒子的散射实验建立了原子核模型,并研究了核衰变,于1908年被授予诺贝尔化学奖.其实,原子结构的测定无论对物理学还是化学都具有深远意义.因此,我们看到,一百年前,物理与化学的交叉已经是很紧密的.

我们再来看近几年的诺贝尔化学奖.1998年获奖者为瓦尔特·康(Walter Kohn)和约翰·玻泊(John Pople).康曾是加州大学圣巴巴拉分校的理论物理研究所主任,20世纪60年代建立了密度泛函理论.玻泊是剑桥大学的数学博士,后来曾在英国国家物理实验室工作.20世纪60年代末到70年代初,玻泊

对计算化学有杰出贡献,在美国的卡内基海隆大学领导开发了著名的量子化学软件包“高新”,被广泛地应用于化学、物理、生物等领域,稍后我们还会谈到他.1999年诺贝尔化学奖授予加州理工学院的泽威尔教授,获奖成就是用飞秒技术研究化学反应的超快过程.2000年诺贝尔化学奖授予有机导体领域的开创者希格尔(Heeger),麦克戴尔密(MacDiarmid)和白川英树(Shirakawa).我们看到这连续三年化学诺贝尔奖都与物理的进展密切相关.首先,密度泛函理论是从固体物理理论计算中发展出来的,到20世纪90年代,非常成功地应用于分子体系,至今已占领了量子化学的一半天地.该理论突破了传统的电子轨迹或本征态的描述,而将电子密度分布作为基本点.“高新”程序的成功很大一部分归功于加入了密度泛函理论.可调谐激光器的发展使探测分子的

* 中国科学院百人计划资助项目

2001-03-23 收到

[†] 通讯联系人, E-mail: zgshuai@infoc3.icas.ac.cn

不稳定态、分子激发态和化学反应的细致过程成为可能,从而使化学物理进入了一个全新的阶段.以下我们着重介绍 2000 年诺贝尔化学奖授予的有机固体领域中物理与化学的交叉.我们将发现物理与化学的交叉是互相影响的,对各个领域都起到积极的推动作用.

2 物理与化学的一个杰出交叉点:导电聚合物

在物质科学领域里,物理侧重于单一分子构成的固体或流体,而化学则侧重于分子.研究有机分子,特别是具有共轭结构的分子构成的固体,即有机固体,是门新兴交叉学科.固体的宏观性质既取决于分子的结构,又取决于固体的结构.这就已注定了其交叉的特点:具有共轭结构的分子,其 π 电子在分子内是离域的,就像半导体一样;具有高极化率和高迁移率,分子间以弱范德瓦耳斯力相互作用.在传统观念里,有机材料都是绝缘体,实现有机导体、有机超导体和良好的有机半导体长期以来成为科学家的奋斗目标.1965 年, Little 大胆地提出了有机室温超导设想:聚合物主链上的运输电子与支链上的基团交换激子(电子-空穴对激发),由于激子质量很小(与电子同量级),所以有望实现高临界温度^[1].我们不准备讨论 Little 的理论现实与否,但这个大胆设想推动了整个有机固体领域的发展.1970 年, Wudl 等合成了世界上第一个有机导体电荷转移盐 TTF-TCNQ,电子从给体分子 TTF 部分地转移到 TCNQ 分子上,形成部分填充的能带,具有金属性质.1977 年,希格尔,麦克戴尔密,白川英树等合成并成功地掺杂得到了第一个导电聚合物聚乙炔^[2].1979 年, Bechgaard 等制成了第一个有机电荷转移盐超导体,开拓了一个全新的超导物理领域^[3].

我们知道,多年来凝聚态物理的理论工作者一直在研究一维和二维固体模型,因为那里常常可以得到严格的结果,而相应的三维物理模型却难以找到解,如经典的伊辛(Ising)模型.这样,一维和二维材料的制备与测试成了非常有意义的研究领域.高聚物的链状结构是相当理想的准一维系统.因此,导电聚乙炔的发现使物理与化学的交叉达到了异乎寻常的紧密.一维模型中的电荷密度波、自旋密度波、孤子、极化子和双极化子理论得到了长足的发展,并广泛地得到实验验证.基本粒子物理中的分数电荷首次在有机固体中以凝聚态物理中的元激发形式出

现,大大推动了物理和化学的发展.下面我们简略介绍一下导电聚合物中物理与化学的交叉.

1958 年,诺贝尔化学奖得主 Natta 等合成了聚乙炔.不过得到的材料是不可溶的粉末,熔点很低.1974 年,白川英树等合成了性能良好的聚乙炔薄膜.1977 年,又与美国宾州大学的化学家麦克戴尔密和物理学家希格尔一道成功地进行掺杂,使其导电率提高了 13 个数量级,制成了第一个有机导电高聚物.希格尔对其物性研究起了主导作用,特别是提出了孤子导电模型.1987 年,德国科学家那曼(Naarmann)制备的有序拉伸聚乙炔薄膜,导电率已达到金属铜的水平.

另一方面,孤立水波最早于 1834 年被英国工程师罗素在运河中发现.孤立波解长期以来被当作无关紧要的非线性波动方程的特殊解.但是,数值计算发现,此类解具有碰撞不变型、不改变速度、无色散等刚性粒子的特点,这才引起广泛的重视.并取名为孤子.到 20 世纪 60 年代,反散射方法的发展系统地求解出一系列孤子解,被认为是 20 世纪数学物理的最伟大发现^[4].至今,孤子的概念已被广泛地应用到各个领域.以凝聚态物理为例,孤子被用于描述超流和超导体中的漩涡结构,铁磁体中的磁畴和铁电体中的电极畴,以及固体中的位错运动等.

聚乙炔是由长短交替的单双链构成的长链.派尔斯曾预言一维均匀排列的晶格会因电声子相互作用而导致二聚化,即长短交替结构会使系统能量更低.早在 20 世纪 30 年代,理论化学家休克尔(Hückel)就计算过共轭多烯分子的电子结构,聚乙炔可看成是无限长的多烯分子.1962 年,英国国家物理实验室的量子化学家玻泊和瓦姆斯利(Walmsley)提出长多烯分子链存在缺陷态,即长短交替与短长交替相遇,形成结构缺陷^[5].这个缺陷态在成键轨道(价带)与反键轨道中间形成一个非键轨道(non-bonding).并预言这样的缺陷态形成能量很低,在常温下材料中会有一定的缺陷存在.最重要的是,他们还预言这种缺陷可以在分子链上很快传播,并且对于中性分子,每个非键轨道带自旋 1/2.我们现在知道,这就是聚乙炔的中性的孤子,有自旋无电荷,并且能快速传播.1979 年,苏武沛(W. P. Su)、施里弗(Schrieffer)和希格尔(SSH)提出了聚乙炔中的孤子理论,引起极大轰动,并广泛地被其他实验所证实^[6].SSH 首先给出了描述聚乙炔的休克尔模型哈密顿量,将晶格位移(或键长变化)与电子态相耦合,并且用超正切 kink 形式解得出孤子的尺寸.玻泊和物理

瓦姆斯利提出的缺陷态只局域在两个原子范围内,不过他们定性地指出如果将缺陷态扩展开,其激发能更低.SSH发现孤子局域在15个原子范围内,孤子的激发能约为电子或空穴的60%,因此更易激发.在这里我们也简略地提一下玻泊的另一贡献,即1953年提出的PPP模型,比Hubbard模型早9年,后者被广泛地应用于电子关联体系.其实,Hubbard模型只是保留了PPP模型的在位项 U ,扔掉了角长程密度项 V .因此,我们看到,玻泊对化学和物理的贡献是多方面的,不仅仅是发展了量子化学而获得诺贝尔奖.

聚乙炔中孤子奇特的电荷-自旋关系是由于非键缺陷态一半由导带一半由价带贡献而成.对中性聚合物链,不带电荷,非键态占据了一个电子,自旋 $1/2$,同时价带全填满,自旋全配对,因此系统不带电但带自旋.若加入一电子,则整体自旋为0,但带一负电.因此孤子作为一种非线性元激发具有独特的电荷-自旋分离关系.这种电荷与自旋激发分离的概念还被推广应用到高温氧化物超导和分数量子霍尔效应的强关联电子理论.对当代凝聚态物理具有重大的影响.孤子激发理论能满意地解释如下几点事实:(1)未掺杂聚乙炔样品的电导率只有 10^{-12} S/cm,但能观察到电子自旋共振信号,因为热激发产生的中性孤子带有高迁移的自旋;(2)掺杂使聚乙炔的电导率急剧上升十几个数量级,与此同时,自旋共振信号几乎不变,因为掺杂产生的带电孤子不带自旋;(3)与掺杂伴生的红外振动模与掺杂物无关,因此是聚乙炔的本征模,而不是掺杂物的振动模,并且同样的红外模在光生孤子中也出现.我国物理学家孙鑫等对孤子的红外模研究做出了瞩目的贡献,为国际同行广泛接受.既然孤子作为一种非线性元激发参与导电,那么也必将对材料的光学性质带来独特的贡献.苏武沛与施里弗最早提出光生电子空穴对会衰变为正负电孤子对.苏肇冰和于泳发展了黄昆的多声子理论,系统地计算了孤子产生率;伴随着孤子产生,晶格会发生非线性畸变,因此一定伴随着多声子发射或吸收.

由于聚合物中孤子取决于简并基态的存在,到目前已确认只有两种聚合物中存在孤子,即聚乙炔和聚苯胺.聚乙炔是因为单双单双交替与双单双单交替结构简并,而聚苯胺的掺杂态(其结构如图1所示)是由于相邻苯环平面有一定的夹角,夹角正负交替就像聚乙炔中的键长的交替,因此也存在简并基态.

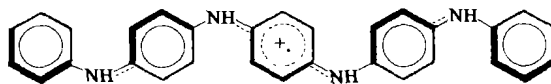


图1 聚苯胺掺杂态 pernigraniline 中的孤子

大量的光物理探测已证实了聚苯胺掺杂态中夹角缺陷态的孤子的存在.除此之外,到目前为止所发现的其他共轭聚合物都不具备简并的基态.比利时科学家布雷达(Bredas)将极化子与双极化子理论应用到这一大类非简并聚合物中.以聚对苯为例,苯环结构(A相)比其对应的共振结构醌环(B相)能量低.若对中性聚对苯掺杂一个电荷,将引起晶格局域变形,形成极化子,使链中一小段苯环略带醌环的特性(A-B-A结构),并在能隙中产生两个分立的浅能级,导致光吸收谱中多出三个亚带峰.对重掺杂,聚对苯链上可带两个电荷,使畸变的苯环更具有醌环特性,并且使两个分立能级变深,导致光谱中多出两个亚带吸收峰.这就是双极化子.极化子可形成能带参与导电.

毫无疑问,孤子理论取得了巨大的成功,这是物理与化学交叉的一个典范.当然,任何高聚物体系用一条直链来描述都是过于简化.即使对聚合物的电导率至今也未有统一的描述,理论电导率与温度和掺杂量的关系仍然与实验有差距.特别是聚合物中的光激发过程,各种激发态相互交错,加上样品制备的差别和外来杂质,使得共轭聚合物的光探测成为近10年来争论最为激烈的领域.由于其广阔的工业应用背景,共轭有机材料研究在各种争论中得到长足的发展.特别是在光电子学和磁学领域内,有机材料具有广泛的应用前景.

3 有机光电材料研究中的物理与化学的交叉

20世纪物理学的最重要成就之一的量子论导致了半导体及其器件的诞生,引发了信息产业革命.大自然赋予人类最丰富的资源硅一直是半导体材料的最主要来源.固体物理学家也一直在寻找更优越的半导体材料,如作为开关器件,砷化镓比硅的响应速度快千倍.由于计算机技术的高速发展,可以预见,在21世纪内,电脑将进入人们生活的各个角落,硬件和软件技术将非常成熟地捆绑为一体.人类与电脑打交道只需通过适当的界面.因此,显示材料将扮演十分重要的角色.从晶体硅的能带计算发现,硅

的能隙是间接的,也就是说,导带底与价带顶具有不同的晶格波矢.光子的动量接近于零,动量守恒定理限制了导带底电子与价带顶空穴复合发光.因此,晶体硅不能用于发光显示材料.有机材料价格低廉,性能可调,资源丰富,可望成为大面积发光等光电应用领域的重要资源.围绕着有机分子与聚合物的光电应用研究,物理与化学又紧密地交叉.物理学家具有十分成熟的光电器件制备与分析技术,而化学家专长于分子及聚合物的合成和各种性能调控.剑桥大学卡文迪许实验室的物理学家弗朗德与大学化学实验室的荷尔姆斯(Holmes)长期合作,并于1990年做成第一个聚合物(聚对苯乙烯)发光二极管,开创了聚合物发光领域^[7].基于此项技术,他们成立了CDT(Cambridge Display Technology)公司,电子工业大王飞利浦公司采用此专利,第一个做成工业化的聚合物发光二极管生产线.弗朗德等又利用聚合物自组织将聚噻吩体系的载流子迁移率提高了5个数量级,已接近无机半导体,可应用于场效应管.为此,他们成立了另一家公司,Plastic Logic.这样,他们各自的实验室仍做基础研究,而将应用研究转移到两个公司里.最近,贝尔实验室取得了一系列突破,用分子固体及聚合物制成了高迁移率的场效应管,发现了分子固体中的超导及量子霍尔效应,发现了电泵有机激光,用分子填充固体富勒烯得到了高临界温度(117K)有机超导体,并且首次制备出分子三极管等.这一系列重大突破都是物理的高精尖光电器件制备与测试加上化学材料合成的高度结合.

当然,学科的交叉也几乎不可避免地会带来冲突.物理学家最早发现了电子空穴的束缚态,即激子.这纯粹是电子关联效应,因为在单电子理论中,电子与空穴各自在其平均场中运动,它们之间没有相互作用.在一般半导体中,激子的束缚能约为几个毫电子伏特,非常小,因为电子与空穴的距离很大.因此,是弱耦合体系,能带理论很成功.而化学家很早就发现在有机分子固体中,激子的束缚能可以高达几个电子伏特,这是因为电子空穴距离很近,因此是强耦合体系.对于共轭聚合物,其长链的共价结构类传统的半导体,而链间的范德瓦耳斯力使得聚合物又像一般的有机分子固体.到底是弱耦合的半导体还是强耦合的分子固体,物理学家倾向于前者,而化学家倾向于后者,近10年来,每次国际大会都会发生激烈争论.最早,物理学家希格尔发现聚对苯乙烯样品中光生电流谱与光吸收谱的阈值几乎相

等,计及温度因素,他们认为激子的束缚能不超过60meV.因此聚合物就是一维半导体,属于电子弱关联体系.我们知道,在半导体中,光生电流只能由自由载流子贡献,电子空穴对(激子)是电中性,不产生电流,但产生光吸收.电场会拆散激子,导致荧光猝灭,据此,几个研究组测出激子的束缚能约为300—400meV.而另一个小组也做光电流,并结合电致吸收光谱分析,得出聚对苯乙烯的激子束缚能为1eV,因此是强电子关联的分子固体.弗兰德等人仔细研究了各种光电流谱,发现其与吸收光谱有一一对应的关系,因此否定了从光电谱得到束缚能的结果.到底是强耦合还是弱耦合目前仍无定论.不同的实验得出不同的结果,这对于新的交叉领域并不奇怪.

从聚合物的激发态超快过程的光探测实验,各研究小组对光激发是发生在链上还是链间也得出不同的结论.光激发的电子空穴态到底是在同一链上还是在不同链上,这对聚合物光电器件的机理研究很有意义.另一方面,共轭聚合物,特别是聚乙炔的光学非线性响应不仅快,而且响应系数也很大.物理学家提出了一维半导体的模型,特别是孤子机理:光生孤子提高非线性响应.而同时,化学家认为是电子关联导致的特殊的激发态结构引起的.到目前为止,聚合物到底是半导体还是分子固体并没有一致结论,还有待于物理学家与化学家进一步合作.

毫无疑问,物理学与化学在许多领域中紧密交叉,特别要提到的是近年来纳米科学与技术的发展.由于量子尺寸效应,纳米材料的许多物理性质,如光、电、磁、热学性能与一般材料不同,会带来许多新现象,更需要物理学家与化学家合作.

本文只是从有机固体领域的发展讨论与回顾了几个重大问题.还有许多方面我们未涉及到.我们只是从这几个特别的方面强调,物理学与化学的联系是非常密切的,并且是互相促进的.随着研究的深入,这种交叉会更加密切.

参 考 文 献

- [1] Little W A. Phys. Rev. A, 1964, 134: 1416
- [2] Shirakawa H *et al.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, 578
- [3] Jerome D *et al.* J. Phys. Lett., 1980, 41: 95
- [4] Gardner C S, Greene J M, Kruskal M D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1967, 19
- [5] Pople J A, Walmsley S H. Mol. Phys., 1962, 5: 15
- [6] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1698
- [7] Burroughes J H *et al.* Nature, 1990, 347: 539