C₆₀衍生物的光电导性能研究

李凤英 徐菊华 李玉良 范楼珍 任德原 朱道本

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 设计合成了2个C₆₀衍生物(化合物1和2). 通过循环伏安法研究它们的氧化还原性质, 并对这3个化合物掺杂PVK体系进行光电导性能研究, 测得了光致电荷衰减曲线, 以探讨C₆₀衍生物的还原性与光电导性之间的关系. 发现PVK经富勒烯及其衍生物掺杂后, 电荷产生效率有了很大的变化, 而且不同的掺杂体系, 电荷产生效率也有明显的差异, 这与掺杂剂的还原性质的强弱是一致的. 证明了富勒烯及其衍生物与PVK之间存在电荷转移过程.

关键词 C₆₀衍生物 PVK 还原性 光电导性能

光电导性是高分子体系在光响应方面具有商业意义的一种性质. 它是静电印刷及其许多相关过程的基础. 光电导包括光致载流子(电荷或空穴)的产生和载流子的传输两个方面. 在光致载流子产生过程, 为扩展其光谱响应范围和提高量子效率, 主要通过对高分子进行小分子掺杂和经典意义上的化学修饰来实现^[1].

- 9 Van D E, Nelson J C, Iglesias E S, et al. Comparative mapping in grasses, wheat relationships. *Mol Gen Genet*, 1995, 248: 744~ 754
- 10 Causse M A, Fulton T M, Cho Y G, et al. Saturated molecular map of the rice genome based on an interspecific backcross population. *Genet*, 1994, 138: 1 251~ 1 274
- 11 Lebreton C, Lazic J V, Steed A, et al. Identification of QTL for drought responses in maize and their use in testing causal relationships between traits. *J Exp Bot*, 1995, 46: 853~ 865
- 12 Hesham A S, Agrama, Mounir E, et al. Mapping QTLs in breeding for drought tolerance in maize. *Euphytica*, 1996, 91: 89~ 97
- 13 Kristin A, Schneider, Mary E B, et al. Marker assisted selection to improve drought resistance in common Bean. *Crop Sci*, 1997, 37: 51~ 60
- 14 Farquhar G D, Richards R A. Isotopic composition of plant carbon correlates with water use efficiency of wheat cultivars. *Aust J plant physiol*, 1984, 11: 539~ 552
- 15 Martin B J, Nienhuis J, King G, et al. Restriction fragment length polymorphisms associated with water use efficiency in tomato. *Science*, 1989, 243: 1 725~ 1 728
- 16 Handly L L, Eviatar N, John A R, et al. Chromosome 4 controls potential of water use efficiency ($\delta^{13}\text{C}$) in barley. *J Exp Bot*, 1994, 280: 1 661~ 1 663
- 17 Masle J, Farquhar G D, Wong S C. Transpiration ratio and plant mineral content are related among genotypes of a range of species. *Aust J Plant Physiol*, 1992, 19: 709~ 721
- 18 Mayland H F, Johnson D A, Asay K H, et al. Carbon isotope discrimination, and silicon as estimators of transpiration efficiency in crested wheatgrass. *Aust J Plant Physiol*, 1993, 20: 361~ 369
- 19 Mian M A R, Bailey M A, Ashley D D, et al. Molecular markers associated with water use efficiency and leaf ash in soybean. *Crop Sci*. 1996, 36: 1 252~ 1 257
- 20 Richards R A. Physiology and the breeding of winter grown cereals for dry areas. *Aust J plant Physiol*, 1987, 10: 654~ 662
- 21 张正斌, 山 仑. 小麦旗叶水分利用效率比较研究. *科学通报*, 1997. 42(17): 1 876~ 1 881

(1998-01-13 收稿, 1998-04-01 收修改稿)

对富勒烯分子进行化学修饰,在其骨架上引入合适的取代基以改变其还原能力,提高其在良溶剂,例如苯、甲苯及氯仿等的溶解度,将有利于较大地改善掺杂体系的光电导性能. 我们设计合成了 2 个 C_{60} 衍生物(化合物 1 和 2), 它们的电子接受能力: $1 > C_{60} > 2$. 本文对这 3 个化合物掺杂 PVK 体系进行光电导性能研究,以探讨 C_{60} 衍生物的还原性与光电导性之间的关系.

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-17-1817>

线. 光源为 30 W 钨灯, 光强为 400 lx.

2 结果与讨论

2.1 化合物的还原性

通过循环伏安法测定化合物的还原性. 由表 1 可以看到, 化合物 1 的第一还原半波电位较之 C_{60} 母体正移 170 mV, 而化合物 2 比 C_{60} 母体负移 110 mV. 说明化合物 1 比 C_{60} 母体具有更强的接受电子能力, 还原性优于 C_{60} 母体; 而化合物 2 接受电子能力不及 C_{60} 母体, 其还原性劣于 C_{60} 母体.

表 1 C_{60} 及其衍生物的还原半波电位(CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ TBAPF₆ 为支持电解质)

化合物	$E_{1/2}(\text{V vs. SCE})$		
	1 st	2 nd	3 rd
1	- 0.44	- 0.97	- 1.42
C_{60}	- 0.61	- 1.02	- 1.46
2	- 0.72	- 1.11	- 1.61

2.2 光电导性

图 1 清楚地显示出, 在光强为 400 lx 的 30W 钨灯的白光照射下, PVK 几乎不产生表面漏电, 而掺杂 1.6% 化合物 1 后, 光电导性有了极大的提高. 其放电迅速、完全, 而且暗导小. 表 2 列出了 PVK 经 C_{60} 及其衍生物(1 和 2) 分别掺杂后, 由其光致电荷衰减曲线获得的数据. 表中 $V_{\max}$ 为充电电位, 表示光电导体接受电荷的能力; $V_{\min}$ 为残余电位, 表示光电导体的放电能力; s 是光电导体的灵敏度, 为半衰期与光照强度的乘积, 它是衡量光电导体性能优劣的重要参数; $(dV/dt)_{t=0}$ 指曝光时表面电位的衰减速率, 它与光电导体的电荷产生效率呈正比. 表 2 数据指出 PVK 经 C_{60} 及其衍生物(1 和 2) 分别以 1.6% 掺杂后, 电荷产生效率有了极大的变化: $PVK/1 > PVK/C_{60} > PVK/2 \gg \text{pure PVK}$. 这与它们的还原性($1 > C_{60} > 2$) 一致. 1 的还原性最大, 接受电子能力最强, 能较好地与 PVK 分子之间发生电荷转移, 因此, 光导性最好; 2 的接受电子能力最弱, 与 PVK 分子之间难以产生电荷转移过程, 因此, 光导性最差.

C_{60} 及其衍生物作为掺杂物以提高高分子的光导性具有极大的潜力. 目前由于溶解度的限制, 掺杂量很低. 因而制备含有合适取代基的 C_{60} 衍生物, 使其电化学行为具有较强的还原性且又能提高其溶解度, 使得有足够量的富勒烯衍生物溶于高分子中, 浓度能超过渗透阈值,

图 1 1.6% 化合物 1 掺杂 PVK 膜和纯 PVK 膜的光致电荷衰减曲线

一类对偶扩张代数的 Ringel 对偶

张跃辉

(海南大学数理系, 海口 570228)

摘要 确定了有最大元的树型偏序集的对偶扩张代数的 Ringel 对偶, 证明了它是零关系代数.

关键词 对偶扩张 通常箭图 Ringel 对偶

本文总设 K 是代数闭域; 所涉及的代数均指 K 上有限维代数; 模均指有限生成右模. 为节省篇幅, 本文将自由使用拟遗传代数的基本术语和性质, 参见文献[1, 2].

对偶扩张代数是由 Xi (惠昌常) 1994 年引入的^[3]. Deng 与 Xi 在文献[4]与[5]中对此类代数做了深入的研究, 作者在文献[6]中推广了文献[4]与[5]中的结果. 本文将讨论其中一类由偏序集定义的对偶扩张代数.

设 X 是偏序集. $x, y \in X$, 符号 $x < \bullet y$ 表示 $x < y$ 且无 $z \in X$ 使 $x < z < y$. 以 X 为顶点集 H_0 , $\{x \leftarrow y \mid x < \bullet y, x, y \in X\}$ 为箭向集 H_1 的图 $H = (H_0, H_1)$ 称为 X 的 Hasse 图. 以 H 为通常箭图的代数称为 X 的关联代数, 记为 $I(X)$.

本文总假定 X 是有限树型(即 X 的 Hasse 图是树)偏序集. 此时 X 的关联代数是有限维

这样就能够大大提高电荷产生效率. 就技术而言可以产生一种新型功能高分子光电导体系统. 这是该领域未来的研究方向.

表 2 光电导膜的光电导性

掺杂膜	$V_{\max}/V$	$V_{\min}/V$	$s/\text{lx}\cdot\text{s}$	$\frac{dV}{dt}/V\cdot\text{s}^{-1}$
PVK/1	420	5	70	875
PVK/C ₆₀	510	16	130	520
PVK/2	550	320	> 500	120
PVK	490	-	> 2 000	5

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 29671030)资助项目.

参 考 文 献

1 Gibson H W. Polymer reviews control of electrical properties of polymers by chemical modification. Polymer, 1984, 25: 3~27
2 Wang Y. Photoconductivity of fullerene_doped polymers. Nature, 1992, 358: 585~ 587
3 Wang Y, Suna A. Fullerenes in photoconductive polymers. Charge generation and Charge transport. J Phys Chem B, 1997, 101: 5 627~ 5 638
4 Xu J H, Li Y L, Zheng D G, et al. An unexpected reaction: [2+ 1] cycloaddition of [60] Fullerene with 4, 4, 5, 5_tetramethyylimidazoleine_2_Thione and DL_valine. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 6 613~ 6 616

(1998-02-05 收稿, 1998-06-10 收修改稿)