

有机体系的特殊电磁性质

陈春先 郝柏林

具有饱和电子内壳层的原子形成自旋配对的共价键，是有机化合物结构的基本特点。因此，绝大多数有机固体就电性来看是绝缘体，论磁性是逆磁体。这是通律。但是不少天然与合成的有机物质具有反常的、特殊的电磁性质，即具有较高的电子电导和顺磁性。从各个不同的角度分别地研究这类物质，在国际上已经有一段历史。最近几年，对各种电磁性质“反常”的有机体系的兴趣迅速增长，人们设想由此进而阐明生物体内一些能量转换和信息传递过程的机理，也期望为这类具有特殊结构和电磁性能的有机物质找到具体的技术应用。但就总的发展水平看，这一研究领域目前还处在积累经验事实，酝酿理论概念的初期。

各种有机化合物具有不同的化学和物理性质。它们的“个性”是经典化学的主要研究内容。通过化学结构式的千变万化，个性的描述达到了高度的概括和抽象。本文将讨论若干种有机体系，它们都具有特殊的电子性质，主要是电导和顺磁性。这些电子性质之所以特殊，正因为它们是一类相当普遍的有机物的“共性”。研究“共性”，看来就必须逾越经典结构图式的局限，和固体物理的思想方法接近，而在物理学与化学之间形成一个新的边缘方向。

多数电磁性质特殊的有机体系是由具有

共轭双键系统的分子形成的。但这些有机固体的整体性质在很大程度上取决于分子间的作用和有序排列，分子内的共轭系统只提供了出现特殊电磁性质的必要条件。可以说，这是一类新的、更广义的共轭体系。我们将采用“广义共轭体系”一词作为这类物质的通称。

本文拟简要介绍和评述广义共轭体系电子性质研究工作的发源、现状和动向。由于学识和篇幅所限，从可能涉及的大量问题中只选取了作者感到兴趣的几个。因此，这不是一篇全面和客观的总结。

“共轭效应”

测定有机化合物的物理参数，作为一种物理化学方法，一直是有机结构研究的辅助工具。上世纪以来积累了大量电磁性质的数据，总结出一些经验规律（例如某些物理性质所遵循的相加法则）。同时在一些物质中发现了显著和系统的偏离规律的趋势。最重要的偏离是由能在相当范围内“自由”运动（非定域化）的 π 电子引起的，即所谓共轭效应。共轭问题多年来一直处于有机结构理论的中心地位。广义共轭体系的研究使人们能从另一高度再审视一下这些问题。我们将看到广义共轭体系中出现了一些本质上新电子现象，但不少物理效应的暗示早就包括在

对一般规律的系統偏离中。解剖高級形态常常是解剖低級形态的关键。在討論这些共軛系統研究的現代发展时，略为温习某些經典的已知事实是不无教益的。

过去研究得較多的共軛系統大致有三种类型：芳香族化合物及其衍生物，多烯类化合物(二苯多烯、类叶紅素等)和卟吩族化合物(酞菁、叶綠素、血紅素等)。它們的物理和化学性質各异，但又具有不同程度的共同物理特点，例如电子吸收光譜限的长波位移和生色效应、逆磁各向异性等等。但共軛效应最重要和普遍的表现是：許多饱和碳氢化合物遵守得很好的相加法則(如燃烧热、逆磁磁化率、分子折光率等)在具有共軛体系的化合物中都有显著的偏离，并与共軛結構的发达程度有系統的联系。

例如，逆磁磁化率的相加性(Pascal 法則)是最好的相加法則之一，然而对于电子非定域化較显著的結構必須引入相当大的正的、順磁性的修正項。試比較下列数据：

結 构	修正項($\times 10^6$)
环己烷 	+ 2.98
环己烯 	+ 6.91
环己二烯 	+10.56
苯核 	- 0.24

苯的共軛系統閉合，因而出現了新的效应：“环电流”的逆磁性超过了非定域化电子的順磁貢獻。下面我們將看到，在一些共軛体系更发达的分子晶体和高聚物中順磁效应尤为显著，能給出順磁共振吸收訊号，有时甚至超过逆磁項，使物质成为順磁体。B.

В. Воеводский 观察到随着聚合度的增长由逆磁到順磁的过渡。

从現有事实看来，对 Pascal 法則的順磁修正和广义共軛体系的順磁性确似有一定联系。此外，一种簡單估計表明，在大共軛結構中可能出現某种与温度无关的、类似金属包里順磁的磁效应。

又如，分子折光率也是随共軛系統的增加而漸漸失去相加性。苯分子折光率的观测值偏离相加法則約百分之二十，而丁省(四駢苯)已差百分之四十左右。

許多共軛分子的聚集态有显著的电导与光电导(有机半导体)，这也可以看成一种广义的共軛效应。

某些共軛效应(如吸收綫紅位移，生色效应、逆磁各向异性、分子折光率增量等)是有理論解釋的。然而这些解釋實質上都基于与定域化的“化学鍵”背道而馳的概念，即 π 电子的非定域化(“自由电子模型”、“金属模型”)。

其实，經典有机結構理論中的相加图式，从价鍵符号到各种物理性質的相加法則，反映了十九世紀曾在自然科学中占統治地位的形而上学的思想方法。当时有远見的化学家(如 Бутлеров 和 Марковников)都已清楚地知道它的局限性。可是直到今日，尙时而有个别学者从相加法則得出过于深远的結論，因此討論和批判相加图式，尙未失去其现实意义。有机物特殊电磁性質的研究为認識各种未考虑在簡單化学鍵图式內的相互作用提供了新的事实，有助于丰富和发展物质結構理論中的唯物辯証思想。

有机半导体

蒽分子晶体的光电导和暗电导分别发现

于1906年和1910年。苏联 Теренин 院士的学派研究了有机染料分子对照象感光化学过程的敏化作用与光电导的密切联系，并在1940年以后二十多年来测量了大量有机染料分子的电导和光电导。这是最早的有机物半导性的系统研究。最近十余年来，世界各国在这方面作了不少工作，研究了大量有机物的半导性。由于已经发表了一些比较全面或深入的总结性文献，我们将不比较数据，而只略作介绍。

所谓有机半导体普遍具有显著的光电导、較低的电阻率和电导激活能。这里包括许多芳香族的稠环和杂环化合物及其酮类衍生物、各种有机染料、卟啉族和多烯类化合物。它们的分子内部都有比较发达的共轭键系统，而电导和光电导却是宏观样品的总体性质，不能简单地从分子结构说明。某些宏观样品电导参数和分子光谱数据的关联，例如光电导和三重态的关系、暗电导和单重激发态的关系，看来已是比较可靠的事实，但远未从理论上得到阐释。研究过的样品大都是分子晶体、单晶或多晶，也有少数例外（玻璃态的 β -叶红素）。

对有机半导体物理性质的研究尚作得很不全面。然而已经有一些研究结果说明，半导性并不是孤立出现的物理性质，它和特殊磁性及其它共轭效应有密切联系。紫萘酮的逆磁磁化率中包含着相当大的顺磁修正，而三苯甲烷类染料的代表——结晶紫在晶态给出与共轭高分子类似的窄顺磁共振吸收峰，它在溶解后消失。共轭分子晶体光谱中的集体效应是知道得更早的事实。如果除电导率外，对其它电磁性质（尤其是静磁磁化率）作更广泛和细致的测量，一定会积累大量新的事实。我们认为，目前在这方面的认识和努

力是不足的。

最近对各种类型分子络合物的研究发现，它们的电导和磁性的异常表现得更为突出和多样化。看来，这类有机固体就电子性质而论已越出了半导体的范畴。根据现有的概念，这种络合物由电子施主分子（碱金属、稠环、芳胺）和电子受主分子（芳环、卤代醌、卤素等）组成，由比较弱的电荷转移键联系着。作为有机固体看待时，不能只讨论两个分子间的电荷转移键。施主受主的相间排列常使电荷转移更为容易，而形成某种较弱的一维“离子晶格”，然后再由这些一维体系堆砌成三维晶体。有些简单分子络合物（例如苯溴络合物）的伦琴射线衍射分析也证明存在着这种一维比较发达的有序。这种有序排列与电子性质关系很密切，因此许多讨论广义共轭体系的模型都是从大同小异的“离子对”出发。分子络合物的电导较高，顺磁较显著。例如对苯二胺和四氯苯醌的络合物室温电阻率为 10^7 欧姆·厘米，温差电动势率高达1,100微伏/每度，同时给出遵循居里定律的窄顺磁共振吸收峰。又如氮萘和四腈基醌二甲烷(TCNQ)形成的离子型分子络合物，室温电阻率仅及百分之一欧姆厘米，是有机固体中电导最高的。最近更发现，开键的 β -叶红素也能和碘组成稳定络合物，其室温电阻率为 10^8 欧姆厘米，并且给出与温度无关的顺磁共振吸收峰。分子络合物特殊电磁性质的研究工作正方兴未艾，与日俱增。现在还没有对它们作出系统的概括和分类。

有机半导体研究的主要动力来自生物化学。早就有一些生物化学家强烈地感到经典化学的概念不足以全面说明生物体内特定的反应系列的机理，尤其是联系到各种能量形

式之間的轉換過程。與生命現象相聯系的能量過程包括三個主要環節：(1) 輻射能轉變為化學鍵的“位能”(光合作用)；(2) 化學鍵能的轉移(中間代謝過程)；(3) 化學鍵能轉變為生命的“動能”形式(機械能、電能、光能等)。近代生物化學在研究中間代謝過程中的能量轉移的經典化學反應形式中獲得很大成功，相當細緻地弄清了高能磷鍵的形成、轉移和能量釋放過程。然而對第一、三兩步卻了解得很少。有的科學家認為“位能”和“動能”之間的相互轉換，原則上不能用經典化學反應圖式描寫。科學界逐漸注意到，在實現這些關鍵性的換能過程的生物組織中，都有具有發達共軛體系分子組成的精微有序結構，即上面提到的廣義共軛體系的特有結構。很難想象，這些結構是毫無意義的奢侈品。1941 年，A. Szent-Geörgyi 提出了一種大膽的假設：他認為許多生化反應中的能量轉移過程可能是通過電子在蛋白質分子有序結構的導帶中的運動而實現；在更廣泛的意義上，他認為解開生命現象中換能之謎的鑰匙，在於了解電子激發態能量在有序結構中的轉移過程。這種思想對有機體系電子性質的研究起了很大的推動作用。五十年代以後對許多重要生物分子與具有生物活性的物質，以及它們的簡單模型分子的聚集態的電子性質，作了不少系統的研究。研究得最多的性質是，螢光和磷光光譜、電子吸收光譜、電導和光電導。為了解釋光合作用的元發機構，尤其是光化學反應的不可逆性，1955 年，M. Calvin 在葉綠體結構的電子顯微鏡圖象的基礎上，提出了一種假說：葉綠體中由蛋白質和葉綠素分子構成的有序片層結構起着類似半導體日光電池中阻擋層的作用。這種假說引起了一系列對有機半導體，

尤其是卟吩族化合物的深入研究。網膜結構和視覺機制的研究，也是探討共軛分子和蛋白質組成的複雜體系在光電轉換和信息傳遞中的作用。

其實，遠較生物化學過程為簡單的化學反應的電子機制，也提出了從另一角度研究廣義共軛體系的迫切要求。

化學反應中的電子機制

三十年代以來，不少科學家注意到電子的活動在許多化學反應中起十分重要的作用。這裡首先是氧化還原類型的一些反應和各種光化學、輻射化學反應。通過電子激發態(尤其是三重態)的能量轉移和電子轉移過程的研究，已經在化學動力學中占相當重要的地位。具有共軛鍵系統的分子電子激發所需能量較低，在反應中活性大，因此就成為這方面的主要研究對象。上面提及的 Теренин 學派的工作就是一例。

經典化學動力學用“碰撞”來描寫分子間的相互作用。這是氣體動力論的思想方法。在粒子無規則熱運動為主的情況下，它是完全合理的。但是當相互作用的影響超過無規則運動，有序化過程大於无序化的趨勢時，就必須考慮新的概念和圖象了。

Н. Н. Семенов 去年在國際高分子化學會議上就低溫下聚合反應與輻射化學反應中大量與一般動力學概念矛盾的事實作了較深刻的概括，提出了一種電子集體化的反應機理。他所列舉的事實可以歸納為四個方面：(1) 低溫下晶態单体在熔點附近爆發式的聚合反應；(2) 低溫下单体液相聚合速度常比阿累尼烏斯公式給出的高 10—15 倍；(3) 固態单体輻射聚合中的反常現象（反應速度快，後效應等）；(4) 輻射聚合和發光

猝灭中的一些能量长程转移现象,尤其是当单体和聚合物中有共轭键系统时。H. H. Семенов 提出了一个假说:具有不饱和键的单体分子在晶体中有序排列,构成某种准共轭体系。这个体系的激发态能级是集体的,而基态也可能在一定程度上集体化。加成反应元作用中释放出来的能量将电子激发到公有化能级,使整个有序区内的单体分子瞬刻聚合。这实际上是通过激子的能量链锁反应的假设,是分子晶体中激子理论的一个新方面。

此外,非均相半导体催化也提供了化学反应中电子集体现象的另一例子。根据现有观念,被吸附分子与半导体中载流子组成统一电子系统。由于晶体表面自由价键在被吸附分子附近局域化,后者就处于自由基或离子自由基状态,从而加速了反应。化学反应速度常数也就和半导体内载流子浓度、费米能级等参数联系起来了。最近合成的具有共轭系统的高分子大都具有这类催化活性,是值得注意的。

这些有关化学反应电子机制的问题虽与特殊电磁性质无直接联系,但它们可能有共同的原因,而且可能在生物现象中有共同归宿。因此,我们认为作为广义共轭体系电子性质的一种表现来考虑这些现象是必要的。

具有共轭系统的高聚物

高分子材料和半导体材料的技术应用,到了五十年代末已经达到了高度成熟,形成了从实验室研究到工业生产的完整体系。正是在这一背景上,1956年以后高分子化学家们先后提出了人工合成高分子半导体的课题。最初设想,这类材料应该既象一般高分子材料一样有丰富的原料来源和许多工艺上

的优良综合性能(容易加工成型,可以制成薄膜、纤维等),又具有技术半导体的电学性能。这无疑是一个美好的理想。因此,在苏联、美国和其它国家短期内就有大量优秀的高分子合成力量投入工作,并已发表了很多初步尝试的结果。去年莫斯科国际高分子化学会议上,Каргин 等几位科学家认为,合成具有特殊电磁性能的高分子是高分子化学最有希望的发展前途之一。

由于小分子有机半导体的启示,现在高分子半导体合成工作中的基本指导思想是获得具有发达共轭体系的高分子材料。两三年来的尝试,虽然取得了一些成就,但是在前进的通路还有关键性的困难。首先,合成共轭系统的高分子本身就是一个未解决的化学问题,这里不但没有可靠的鉴定方法,而且从动力学上考虑,可能还有原则性的困难。如果不算石墨和碳类物质,自然界中最长的共轭体系只有7—12个双键(类叶绿素)。更严重的是在现阶段所制备的共轭高分子材料都是不溶不熔、不能加工成型的粉末,电学性能和分子的优良综合技术性能有本质性的矛盾。此外,这些材料虽然可以认为是半导体,但是就其电子结构和电导机理说来,是与锗、硅等技术半导体材料根本不同的,因而也必有不同的技术应用前途。现在国际上很多科学家使用“特殊电磁性能高分子材料的研究”来代替“高分子半导体”这一名称。作者十分同意这种提法。因为这一方面更全面地概括了研究方向的内容和范围,同时又可避免对现阶段的水平和任务的误解。

总的看来,目前的基本状况是:制取有技术应用的高分子半导体仍是一个诱人的科学方向,无论合成思想和应用途径都有待关

鍵性的突破；但具有共軛系統高聚物的研究却开辟了一个新的、更广泛的探索性領域，它已經超乎半导体的范围，而提出了广义共軛体系电子性质这个更一般的課題。

全部具有共軛鏈（包括 π - π 共軛和 p - π 共軛）的高分子化合物都不是良好的絕緣体与逆磁体。

它們的电阻率一般低于 10^{11} — 10^{12} 欧姆厘米。值得注意的是，电导激活能 E 和指数前的系数 σ_0 似乎有所联系。1955 年 Many 等人綜合分析了 28 种小分子有机半导体的实验数据，就已观察到这种趋势。去年苏联化学物理所研究了大量共軛高分子和小分子有机半导体的电阻温度关系，发现在 σ_0 变化六十个数量級时都存在着这种“补偿效应”。果如此，将是一个出乎意料的事实。因为它表明，这类高聚物的电阻温度关系中只剩下一个参数，而且在某一特別温度 T_0 时，一切样品，不論其化学结构与制备方法如何，都具有相同的电阻率。看来这不是准确的直線或简单函数关系，而仅是 E 和 σ_0 之間的关联。目前有一些解释“补偿效应”的定性想法，还没有定量的理論。

1959 年，苏联化学物理所 Блюменфельд 等在具有发达共軛体系的高聚物中发现了一类新的磁現象，即异常的順磁性。只要分子量足够大，所有共軛高分子的靜态磁化率都大于零，而且随磁場增加有所降低，其温度依賴性是不明显的。它們都給出一类窄的順磁共振吸收譜綫，少数化合物还給出类似反鉄磁体的寬順磁共振吸收譜綫。所謂“窄譜綫”的寬度一般不超过二十奧，其 g 因子与自由电子数值大致相等，对应的順磁粒子浓度約为每克 10^{17} — 10^{19} 。这种譜綫是对称的，沒有超精細結構，其强度变化似乎遵

循居里定律。窄譜綫的形状和强度在样品溶解后都不变化，看来是与分子内非定域化的 π 电子相联系的。所謂“寬譜綫”的寬度达数百乃至上千奧，它极不对称，零場方面有很强的吸收，而 g 因子与自由电子相差很远（似有各向异性），强度和温度几乎无关，就对应的“順磁粒子”浓度 10^{21} /每克和温度关系看，与靜磁測量結果比較一致。从上述补偿效应分析看，寬譜綫对应在室温时較高的电导率。这类譜綫在溶解后消失，因而和共軛高分子的相互作用和有序排列有关，并且似乎还反映出显著的內場作用和电子的非定域化。

經過相当細致的比較实验，可以肯定这两类順磁共振吸收訊号不是自由基或其它已知共振机构所引起的，从而証实这确是一类新現象。理論解释的尝试还停留在一般設想阶段。

除了电导和順磁性，这些高聚物的其它性质（色态、溶解度、耐热性、催化活性、化学反应能力等）都有特別之处。这也是很自然的，因为这里提及的各种性质归根到底决定于有机体系的电子結構。

不少共軛高聚物的特殊电磁性质与某些生物高分子类似，因此有希望把它們作为简单的模型加以研究。这是对具有共軛系統的高聚物发生兴趣的另一重要原因。

生 物 高 分 子

最近十余年，关于若干重要生物高分子（核酸、几种蛋白质）结构的科学知識长进甚快。全面地研究这些化合物的化学和物理性质，以及尝试人工合成或模拟，从而一方面闡明其性质与結構特点的联系，一方面为理解它們在生命过程中的作用提供綫索——

这已经是当代自然科学中公認的最重要最深刻的課題之一。

五十年代里，对蛋白質的电学性質已經作了不少研究，証明它們是一种有机半导体。

1959年，Л. А. Блюменфельд 及我国盛沛根等人在苏联发现了核糖核酸、脫氧核糖核酸，以及核糖核酸和几种白朊的絡合物具有反常磁性。这种反常磁性的表現是：

- (1) 出現前面描述过的寬順磁共振譜綫，
- (2) 靜态磁化率大于零，且随磁場增加而減少，因此在相当弱的磁場里就达到飽和磁化，但磁場不存在时又沒有自发磁化。基于这两个特点，Блюменфельд 把这种反常磁性叫作“准鉄磁性”。

最近更直接观察到酵母菌在細胞分裂期間給出同样的寬順磁共振訊号，說明細胞分裂过程中会出现反常磁性。

繼准鉄磁性之后，法国科学家 Sadron 等人发现核酸及其某些盐类具有真正的鉄电性，其介电常数甚至超过最好的鉄电材料——鈦酸鋇。在相变点附近鈦酸鋇的介电常数約为 18,000，而脫氧核糖核酸的介电常数竟达 120,000 以上。这是目前已知的介电常数最高的物質。此外，还观察到了相当典型的电滯迴綫。

核酸的反常磁性和鉄电性的发现是有机体系特殊电磁性質研究目前达到的頂点，有人認为这是現代自然科学中最重要的发现之一。現在还没有解释这种异常性質的可靠理論，只从各种角度作了一些定性討論。

“广义共軛体系”

我們引入了“广义共軛体系”一詞作为具有特殊电磁性質的有机体系的通称，这不但

是因为在这些体系中观察到了以电导和順磁为主要特征的共同物理現象，而且更主要的是因为这些物質的微观結構有一些共同特点。这些特点是：在比原子距离为大的小区域内（它們的尺寸有时已介乎微观与宏观之間）电子公有化（非定域化），电子之間是成鍵的強作用，它在微观范围内保持着远程序或严格对称；在这些区域之間电子密度很小，存在着范德瓦耳斯型的弱作用，后者一般只能在“宏观”范围内維持着近程序。簡言之，两种結構单元，两种作用力，两种有序是天然与合成有机体系的普遍結構特点，而上述微观結構的差別（“子系”中电子公有化和“子系”間的特殊相互作用）則是具有特殊电磁性質的有机物的标帜。因此，我們感到引入“广义共軛体系”的概念来反映这类有机体系的共性是很有必要的。

上面提及的几种系統：共軛小分子和单体分子的晶体、分子絡合物晶体、共軛高分子的鏈束，都具有这种二重性。小分子内不飽和鍵或共軛鍵系統、分子絡合物内电子施主和受主分子在一定方向借电荷轉移鍵形成的某种一維的“离子晶体”，共軛高分子本身——这都是非定域化电子密度較高、相互作用強、有序度較高的“子系”，而这些“子系”之間是作用力弱，有序度低的。

还可以再举一些例子。石墨的每一片层是二維发达的子系，諸片层借更弱的作用組成晶体。高聚物和高度分散的金属形成的混合体系，甚至导电橡膠，也可能接近这种广义共軛体系。

固体物理中最习以为常的有序是长程的周期性和严格的对称性，其实它們对应着更簡單、更低級的物質运动和存在的形式，而且是高度抽象了的形式。广义共軛体系中对

应于弱作用的有序从“經典”固体物理的角度看是不理想的近程序，实际上对应着物質的比較高級、比較复杂的存在和运动形式，而且是更为具体的形式。这种存在形式在有机自然界占統治的地位。正因为如此，简单地套用固体物理和量子化学的概念去研究这些复杂系統的子系时，并不出現新的原則性困难。但是討論子系之間的作用和电子跃迁时就会感到概念不足。这正是目前理論和实验工作的薄弱之处，也是关键之处。

討論这类有序时，不禁令人想起列宁在論述脑髓、神經、网膜的作用时曾反复写过的“以一定方式組織起来的物質”，“以特殊形式組織起来的物質”等等。自然科学正以其长期和艰苦的发展逐步接近这些更复杂和特殊的物質組織形式，从而日益深刻地証实着这些馬克思列宁主义哲学的經典論断。

展 望

广义共軛体系的研究有其学科的渊源和技术的背景。短期内积累的大量經驗事实表明，一个介于化学、物理学和生物学之間的新的探索性方向正在形成。这是一項包括化学合成、物理測量、結構分析和理論探討的

綜合性基础研究。而且基本研究的每一方面都提出了一些亟待解决的任务和課題。要研究大共軛系統的反应能力和动力学，探求获得規整共軛聚合物的途径，从合成上統一特殊电磁性質和其它綜合技术性能的矛盾；应当制备和研究一些更簡單的模型物質；要在更广泛和严格的条件下进行測量，全面比較与研究各种电磁参数，甚至样品成型和电极的制备，測量方法的选择等等，看来都并不是无重大意义的瑣碎枝节；結構分析方面应当綜合利用各种經典和現代的、物理和化学的工具，才能深入这些复杂系統的内部；理論工作必須从正确处理“子系”間的作用和有序出发，說明聚集态样品宏观性質和微觀結構的联系。

研究广义共軛体系将为理解更复杂更高級的自然現象（如生物体内的能量轉換和信息传输）和物質結構更普遍更深刻的規律提供綫索。这个方向的长远科学意义是重要的，在研究过程中也可能带来一些具体的技术应用。究竟在那一方面会在近期内开辟实际应用有机体系特殊电磁性能的途径，今日还比較难于預料。通过这篇簡短的介绍，希望引起我国学术界有关方面的注意。