

سولیتون، پلارون و بی پلارون در پلیمرهای رسانا

Soliton, Polaron, Bipolaron in Conducting Polymers

بهزاد پورهاس، علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز - دانشکده شیمی - آزمایشگاه پژوهشی پلیمر

واژه‌های کلیدی:

برانگیختگی، سولیتون، پلارون، بی پلارون، پلیمرهای رسانا

چکیده

پلیمرهای رسانا پلیمرهایی هستند که در ساختار زنجیرهای تک‌بندی آنها سیستم الکترونی π مزدوج وجود دارد. معمولاً، وابیجیدگی ساختار باعث می‌شود که پلیمرها با وجود ساختار الکترونی مناسب، یک نیمه‌رسانا باشند. این پلیمرها را می‌توان به روشهای مختلف دوبه کرد. دوبه کردن باعث به وجود آمدن برانگیختگیهای مختلف (سولیتون، پلارون و بی پلارون) در زنجیرها می‌شود. در این مقاله آثار این برانگیختگیها و روشهای شناسایی آنها مورد بحث قرار می‌گیرد. از آنجا که اغلب این بررسیها توسط فیزیکدانها به انجام رسیده، سعی شده است تا در حد امکان از مفاهیم پیچیده فیزیکی پرهیز شود و تنها نتایج به دست آمده مورد بررسی قرار گیرد.

مقدمه

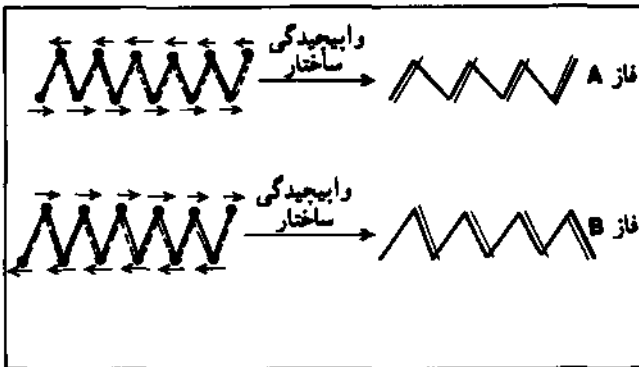
از آنجا که پلیمرها به طور نوعی عایق اند، اندیشه وجود پلیمرهای رسانا به دشواری مورد قبول واقع شد. این مطلب در مورد پلیمرهای کووالانسی صادق است، یعنی پلیمرهایی که در آنها هر چهار الکترون والانس کربن در پیوندهای کووالانسی درگیر است. ولی در پلیمرهایی که آرایش مزدوج دارند، وجود رسانایی الکتریکی چندان هم دور از واقعیت نیست. در پلیمرهای با آرایش مزدوج اتمهای کربن دارای هیبرید شدن SP^2 می‌باشند. هیبرید شدن SP^2 را می‌توان هیبرید شدن کربن SP^2 همراه با یک اوربیتال P_z جهت تشکیل پیوندهای π در نظر گرفت. بدین ترتیب، یک الکترون ناپیوندی در اوربیتال P_z وجود دارد که سیستم π مزدوج را در پلیمر به وجود می‌آورد.

در پلی استیلن، به عنوان مثال، این سیستم π مزدوج که از الکترونها ناپیوندی به وجود می‌آید، نیم‌پراست. در شبکه پلیمر، پیوندهای درون زنجیری قوی و برهم کنشهای بین زنجیری ضعیف است. به عبارت دیگر، الکترونها π تنها در طول زنجیر پلیمر نامستقر (delocalised) بوده و از این روست که از نظر الکترونی «شبه تک‌بندی» (quasi-one dimensional) می‌باشند.

اگر در ساختار زنجیرهای پلیمر، الکترونها π می‌توانستند آزادانه در تمام طول زنجیر حرکت کنند، یا به عبارتی تمام پیوندها طول

یکسانی داشتند (کوتاهتر از پیوند ساده و بلندتر از پیوند دوگانه)، آن گاه پلیمر می‌توانست مانند یک فلز رسانایی الکتریکی بالا داشته باشد، ولی وضعیت الکترونها π و طول پیوندها به این صورت نیست.

پیرلز (Pierls) در سال ۱۹۵۵ مطرح کرد که در چنین ساختارهای شبه تک بندی معمولاً یک وابیجیدگی* (distortion) ساختاری از اتمهای زنجیر به چشم می‌خورد [1]. در نتیجه، هر اتم کربن به اتم کربن همسایه نزدیکتر شده و همزمان از همسایه دیگر دورتر می‌شود. از این رو، یکسانی طول پیوندها از بین می‌رود و پیوندهای کوتاه و بلند یک در میان (مزدوج) به وجود می‌آید که پیوندهای کوتاهتر پیوندهای دوگانه و پیوندهای بلندتر پیوندهای ساده را تشکیل می‌دهد (شکل ۱).



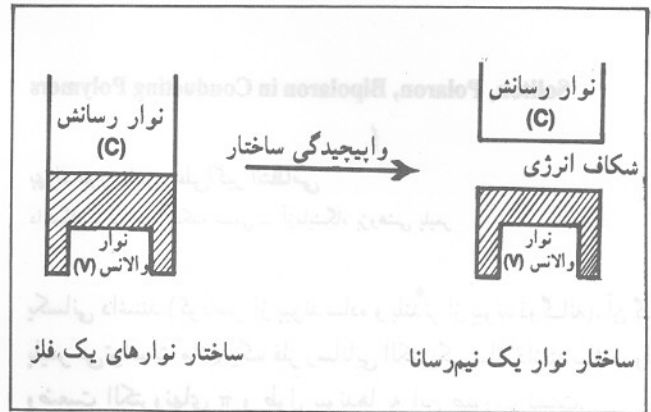
شکل ۱ - وابیجیدگی ساختاری و ایجاد پیوندهای یک در میان و مستقر.

در اثر این وابیجیدگی انرژی ترازهای π کاهش یافته و از سوی دیگر، انرژی کشسانی پلیمر افزایش می‌یابد. رقابت بین این دو عامل باعث می‌شود که طول پیوند به یک حد تعادلی برسد، که مثلاً برای پلی استیلن $1.34 - 1.36 \text{ \AA}$ است.

مستقر شدن الکترونها π و به وجود آمدن پیوندهای کوتاه و بلند * اعرجاج

Key Words: excitation, soliton, polaron, bipolaron, conducting polymers

باعث می‌شود که بین نوار رسانش و نوار والانس یک شکاف انرژی (energy gap) به وجود آید (شکل ۲).



شکل ۲ - اثر واپیچیدگی ساختار بر ساختار نوار.

در اثر ایجاد این شکاف انرژی، پلی استیلن برخلاف انتظار یک نیم‌رسانا می‌شود و دیگر نمی‌تواند همانند یک فلز باشد. اگر در زنجیر پلیمر آنها (یا مونومرها) را با شماره‌های ۱، ۲، ۳... مشخص کنیم، می‌توانیم پیوندهای π را به دو صورت مختلف در زنجیر قرار دهیم، یعنی: $1-2=3-4=5-6$ و $1=2-3=4-5=6$ را به ترتیب فاز A و فاز B می‌نامند (شکل ۱). روشن است که اگر مونومرها یکسان و طول زنجیر بی‌نهایت باشد، انرژی این ساختارهای پیوندی یکسان خواهد بود. به عبارت دیگر، در حالت پایه (ground state) دو تراز با انرژی یکسان وجود خواهد داشت.

در اوایل سال ۱۹۶۰ معلوم شد که در این نیم‌رساناها، به علاوه برانگیختگی (excitation) الکترون - حفره، نوع جدیدی از برانگیختگی نیز وجود دارد. این برانگیختگی همانند دیواره‌ای است که منطبقه مربوط به هر یک از فازهای A و B را در زنجیر پلیمر از هم جدا می‌کند. این برانگیختگی تازه «بی‌قوارگی» (misfit) نامیده شده است [2]. در ابتدا هیچ تحلیلی مبنی بر ضخامت این بی‌قوارگی ارائه نشد، ولی چنین استدلال می‌کردند که ضخامت این دیواره به حدود چند اتم می‌رسد [2]. بعدها مشخص شد که ضخامت واقعی این برانگیختگی در حدود $14a$ می‌باشد که a تصویر دو اتم کربن مجاور در امتداد زنجیر پلیمر است [3].

بزرگ بودن ضخامت این دیواره منجر به آثار کیفی مهمی می‌شود: (۱) تغییر انرژی شبکه در اثر حرکت مرکز این دیواره بسیار کم خواهد بود، یعنی این دیواره (بجز در ماهای خیلی پایین) در موادی که فاقد نقص ساختاری باشند برای حرکت کاملاً آزاد است. این حرکت در بی‌قوارگیهایی که ضخامتی در حد a دارند ممکن نیست، زیرا در این صورت برانگیختگی باید برای عبور از محلی به محل دیگر از یک سد بزرگ انرژی عبور کند یا به عبارتی این برانگیختگیها ناممتحرک می‌باشند. (۲) ضخامت بزرگ دیواره سبب می‌شود که جرم مؤثر این دیواره

بسیار کم، یعنی در حدود جرم الکترون و نه در حدود جرم یون باشد. بدین ترتیب، این دیواره در حقیقت یک ذره کوانتومی است [3] که درباره آن توضیح کاملتری خواهد آمد.

با توجه به این واقعیت که دیواره یاد شده یک برانگیختگی غیرخطی و حفظ‌کننده شکل است و در ضمن آزادانه حرکت می‌کند، می‌توان آن را یک «سولیتون» (soliton) نامید [4]. این اصطلاح کاملاً هم اختصاصی نیست، زیرا فرض بر این است که سولیتونها از روی یکدیگر عبور می‌کنند، ولی در عین حال شکل یکدیگر را حفظ می‌کنند. این عمل به طور مسلم در برانگیختگیهای دیواره‌ای صدق نمی‌کند. با وجود این، ماهیت ذره مانند (particle like) این دیواره‌ها غالب بوده و سولیتون یک اصطلاح استاندارد شده است.

از آنجا که سولیتونها خاصیت توپولوژیک دارند و یک سولیتون متحرک فاز A را به فاز B (و برعکس) تبدیل می‌کند، سولیتونها تنها می‌توانند به صورت یک جفت به وجود آیند یا از بین بروند. به عبارت دیگر، اگر یک سولیتون فاز A را به B تبدیل کند سولیتون دوم دوباره فاز B را به A تبدیل می‌کند. از این رو، سولیتون دوم را ضد سولیتون می‌نامند.

چون سولیتون اثر قابل توجهی بر الگوی واپیچیدگی پلیمر می‌گذارد، به طور متقابل اثر ویژه‌ای بر طیف الکترونی پلیمر دارد. با توجه به کارهای انجام شده در زمینه شیمی کوانتوم [2] معلوم شده است که در اثر به وجود آمدن سولیتون، یک تراز الکترونی در نزدیکی مرکز شکاف انرژی به وجود می‌آید. این تراز در سولیتون خنثی با یک الکترون اشغال می‌شود. چون یک الکترون منفرد دارای اسپین $1/2$ است و بقیه ترازهای موجود در سیستم همگی اسپین جفت شده دارند، بنابراین سولیتون خنثی دارای اسپین $1/2$ می‌باشد. به عبارت دیگر، این ذره همانند یک رادیکال آزاد خنثی است با این ویژگی که در منطقه‌ای به وسعت $14a$ گسترده شده است. از نظر فیزیکی این برانگیختگی در واقع یک حالت خاص است، زیرا این تراز در شکاف انرژی یک پاسخ معادله شرودینگر است و می‌تواند توسط $1, 0$ یا 2 الکترون اشغال شود. یک سولیتون باردار که 0 یا 2 الکترون در تراز شکاف انرژی دارد به جای اینکه دارای اسپین $1/2$ باشد، بار $\pm e$ و اسپین صفر دارد. این رابطه معکوس بین اسپین و باریک‌ویژگی اساسی برای سولیتونهاست که نتایج تجربی نیز آن را تأیید می‌کند [5].

در پلیمرهای رسانا می‌توان با استفاده از روشهای مختلف سولیتونها را با چگالیهای دلخواه به شبکه پلیمر تزریق کرد. این عمل را دوپه کردن (doping) پلیمر می‌گویند. دوپه کردن می‌تواند به روشهای شیمیایی، الکتروشیمیایی و نورشیمیایی انجام گیرد. از این رو، می‌توان برای مطالعه سولیتونها آنها را به میزان دلخواه، در زنجیرهای پلیمری به وجود آورد. در این مقاله نتایج تجربی و نظری موجود برای سولیتونها در پلی استیلن و پلی تیوفن مورد بررسی قرار خواهد گرفت که نتایج به دست آمده را می‌توان به سایر سیستمهای پلیمرهای رسانا نیز تعمیم داد.

برای دوبه کردن نوع P می‌توان واکنش زیر را در نظر گرفت [6]:



در این واکنش (یا واکنشهای مشابه آن) NO^+ عامل اکسنده است و $[PF_6^-]$ بار مخالفی است که به درون ساختار پلیمر نفوذ می‌کند تا خنثی بودن بار الکتریکی تأمین شود. این واکنش در یک حلال مناسب قابل اجراست. به همین ترتیب دوبه کردن نوع n را می‌توان با استفاده از واکنش زیر انجام داد:



که در این واکنش (Naphth)* به عنوان عامل کاهنده و Na^+ به عنوان یون مخالف عمل می‌کند.

دوبه کردن الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد و پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می‌کند [11]. پلیمر از گراف مواد خارجی و به طریق الکتروشیمیایی اکسید یا کاهیده می‌شود، یعنی پلیمر الکترون می‌دهد یا می‌پذیرد. عمل خنثی‌سازی الکتریکی با استفاده از یونهای موجود در الکترولیت انجام می‌گیرد. به عنوان مثال، برای دوبه کردن الکتروشیمیایی پلی‌استیلن آن را به عنوان یک الکتروده و Li فلزی را به عنوان الکتروده مخالف قرار می‌دهند و از الکترولیت $(LiClO_4^-)$ حل شده در یک حلال مناسب استفاده می‌کنند.

معمولاً روش الکتروشیمیایی برای مطالعه آثار دوبه کردن انتخاب می‌شود، زیرا نادوبه شدن آسانتر است و میزان تفکیک بالایی در حدود ppm دارد و می‌توان آزمایشهای «در مکان» (in situ) را به راحتی در آن انجام داد. مهمتر از همه اینکه می‌توان سطح پتانسیل شیمیایی پلیمر (μ) را با استفاده از ولتاژ اعمال شده به پلیمر اندازه‌گیری کرد. به عبارت دیگر، ولتاژ سلول نسبت به الکتروده مرجع در اصل همان مقدار μ است. از این رو، می‌توان سطح دوبه شدن را با ولتاژ سلول به جای غلظت دوبه کننده کنترل کرد.

پلی‌استیلن، ساده‌ترین پلیمر مزدوج

پلی‌استیلن یک پلیمر خطی است که در آن زنجیرهای $(CH)_x$ با نیروی ضعیفی به هم ارتباط دارند که بدین ترتیب یک شبکه «شبه یک بعدی» را به وجود می‌آورند. زاویه ایده‌آل 120° بین این سه پیوند (هیبرید شدن SP_2) با دو آرایش مختلف ترانس $(CH)_x$ و سیس $(CH)_x$ ممکن می‌شود که هر یک به ترتیب دارای 2 و 4 مونومر $-CH_2-$ در واحد تکرار شونده می‌باشند (شکلهای 3- الف و ب). در هر یک از این ایزومرها الکترون

* تراز فرمی، سطحی از انرژی است که پایینتر از آن تمام سطح انرژی پر بوده و بالاتر از آن تمام سطح انرژی خالی است.

** پتانسیل شیمیایی مشابه تراز فرمی تعریف می‌شود و با افزایش برانگیختگیها در پلیمر، سطح آن ارتقا پیدا می‌کند.

پلی‌استیلن را می‌توان پس از سنتز با تعدادی از دوبه کننده‌ها در دمای اتاق دوبه کرد که رشته خاصی را در زمینه پلیمرهای رسانا تشکیل می‌دهد [6]. امروزه عمل دوبه کردن برای بسیاری از سیستمهای پلیمری به کار گرفته می‌شود [7]. به طور کلی پلیمرهایی که سیستم π مزدوج دارند، می‌توانند به طور برگشت پذیر و در دمای اطاق دوبه شوند. اصطلاح «دوبه کردن» مترادف «اکسایش» یا «کاهش» است و دوبه کردن پلیمر سبب می‌شود که:

الف - انتقال بار (توسط اکسایش یا دوبه کردن نوع p و کاهش یا دوبه کردن نوع n) صورت گیرد.

ب - یک بار مخالف به درون شبکه پلیمر (جهت خنثی شدن بار الکتریکی) نفوذ کند.

ج - بتوان به طور همزمان با عمل دوبه کردن، «تراز فرمی»* (Fermi level) یا پتانسیل شیمیایی** (μ) را کنترل کرد.

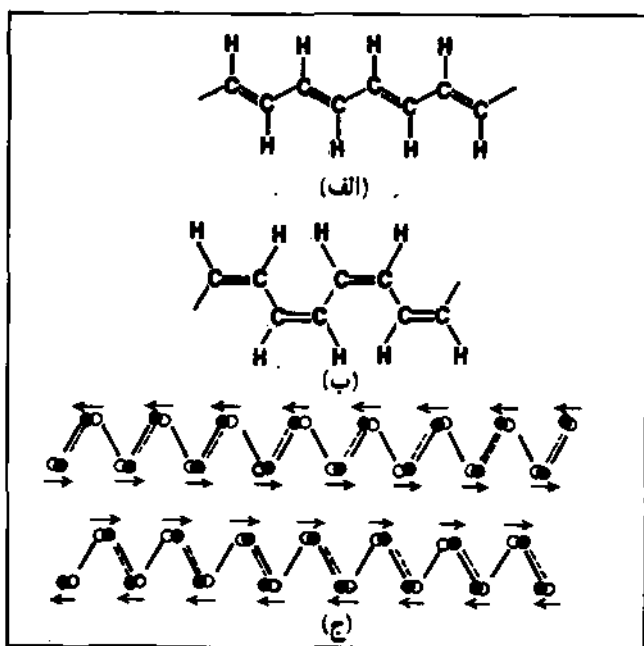
با استفاده از عمل دوبه کردن می‌توان خواص نوری و الکترونی پلیمرهای رسانا را از حد یک عایق تا یک فلز تغییر داد.

دو خاصیت ساختاری مهم در پلیمر وجود دارد که عمل دوبه کردن پلیمر را آسان می‌سازد: 1) فضای شکل شناختی (morphologic) زیاد و نیروهای بین زنجیری ضعیف، نفوذ یون دوبه کننده را به میان زنجیرهای پلیمر ممکن می‌سازد. به عنوان مثال قطر شکل شناختی الیاف پلی‌استیلن «شیراکاوا» (Shirakawa) که حدود 200 \AA است، اشاره بر این دارد که مولکول دوبه کننده به مسافتی کمتر از 100 \AA نیاز دارد تا به زنجیر پلیمر برسد (در نتیجه عمل دوبه کردن از لحاظ سینتیکی سریع خواهد بود). 2) به دلیل قوی بودن پیوندهای درون زنجیری، پلیمر در حین فرایند نفوذ دوبه کننده تغییر شکل نمی‌دهد و از این رو، عمل دوبه کردن یک عمل برگشت پذیر خواهد بود. برگشت دادن فرایند دوبه کردن یا به اصطلاح نادوبه کردن (undoping) را می‌توان با اندازه‌گیری ضریب جذب کنترل کرد [8]. نتایجی که از پلی‌استیلن دوبه شده نوع n و p در این مورد به دست آمده است، مشابه هم می‌باشند. بدین ترتیب که پس از خنثی‌سازی شیمیایی [9] یا الکتروشیمیایی [8] نمونه‌های دوبه شده نوع n یا p، دوباره طیف مربوط به ترانس $(CH)_x$ دوبه نشده را نشان می‌دهند.

حاملینی که به علت دوبه کردن در $(CH)_x$ به وجود می‌آیند، در اثر فرایند انتقال بار تولید می‌شوند [10]. اگر انتقال بار از پلیمر به یک پذیرنده (A) صورت گیرد، طی این عمل زنجیر پلیمر مانند یک پلی (کاتیون) در حضور گونه‌های A عمل می‌کند و در برابر دهنده‌ها (D)، زنجیر پلیمر نقش یک پلی (آنیون) را به عهده می‌گیرد و در ضمن یونهای مخالف D^- یا A^- در بین زنجیرهای پلیمر باقی می‌مانند. دوبه کردن را می‌توان با قرار دادن پلیمر در بخار یک الکترون پذیر (نظیر AsF_5) یا یک الکترون ده (نظیر یک فلز قلیایی) انجام داد یا در فاز محلول و با انتقال بار شیمیایی یا با اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی عملی کرد. البته، روش دوبه کردن در فاز محلول آسانتر است.

والانس باقیمانده در اوربیتال $2P_z$ قرار می‌گیرد که این اوربیتال عمود بر صفحه‌ای است که از سه پیوند دیگر ایجاد می‌شود. از نظر انرژی پیوندی پیوندهای σ پیوندهایی با انرژی کم و کاملاً برمی‌باشند، در حالی که پیوندهای π نیمه پرند و نوار انرژی ویژه‌ای را به وجود می‌آورند که علت خاصیت الکترونی مهم این پلیمر می‌باشد.

اگر تمام پیوندها طول یکسانی داشتند، ترانس- $(CH)_x$ خالص می‌توانست، یک شبه فلز تک بندی، $1D$ (1-Dimensional)، با نوار نیمه پر به شمار آید. ولی چنین سیستمی با توجه به «وابستگی ساختاری» ناپایدار است، به طوری که ناپایداری پیرلز و حرکت CH های مجاور به سمت یکدیگر باعث می‌شود که پیوندهای کوتاه‌تر (دوگانه) و بلندتر (ساده) متوالی در زنجیر به وجود آید [1,2] و در نتیجه انرژی سیستم پایین رود (شکل ۳-ج). روشن است که پیوندهای دوگانه و ساده می‌توانند با هم جابه‌جا شوند، بدون اینکه انرژی سیستم تغییر یابد. بدین ترتیب، در حالت پایه دو تراز با انرژی یکسان، هم تراز $(degeneracy)$ ، وجود دارد که در واقع همان فازهای A و B است که ساختارهای پیوندی مختلف ولی انرژی یکسانی دارند. این هم تراز منجر به یک حالت برانگیختگی توپولوژیک غیرخطی [3] با به عبارتی دیواره‌هایی می‌شود که فازهای مختلف در زنجیر را از هم جدا می‌کند. این دیواره‌ها را سولیتون می‌نامند که می‌تواند علت خواص مشاهده شده در ترانس- $(CH)_x$ باشد. درسیس- $(CH)_x$ تقارن به حدی نیست که دو حالت پیوندی مختلف زنجیر انرژی یکسانی داشته باشند. در نتیجه در حالت پایه آن، دو ایزومر پیوندی مختلف با سطوح انرژی متفاوت وجود خواهد داشت.



شکل ۲ - شکلهای ساختاری پلی‌استیلین: (الف) سیس- $(CH)_x$ ، (ب) ترانس- $(CH)_x$ و (ج) دو حالت پایه هم انرژی در ترانس- $(CH)_x$ [18].

* نفتالید Naphthalide

پلی‌استیلین سیس و ترانس نخستین بار توسط شیراکاوا و همکارانش تهیه شد [13]. این پلیمر را می‌توان به صورت فیلمی نازک روی برخی مواد پایه، نظیر شیشه و فلز، با ضخامتی بین 10^{-5} تا 10^{-6} cm تهیه کرد. ایزومر ترانس- $(CH)_x$ از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است و نسبت بین ایزومرهای سیس و ترانس را می‌توان در دماهای پایین حفظ کرد ولی در دماهای بیش از $150^\circ C$ در مدت چند دقیقه ایزومر شدن کامل سیس به ترانس اتفاق می‌افتد.

بررسیهای شیراکاوا با میکروسکوپ الکترونی روی فیلم در حال رشد پلی‌استیلین [13] نشان می‌دهد که زنجیرهای $(CH)_x$ از الیاف بی‌نظمی، عموماً با قطری حدود 200 \AA ، تشکیل می‌شوند. برای افزایش نظم الیاف پلیمر می‌توان نمونه پلیمر را در جهت زنجیرها مورد کشش قرار داد. در اثر این عمل طول نمونه تا ۳ برابر افزایش می‌یابد و چگالی آن از 0.4 به 1.2 g/cm^3 می‌رسد.

روشهای گوناگونی برای تهیه پلی‌استیلین به کار گرفته شده است که در این میان روش مورد استفاده در دانشگاه دورهام (Durham) دارای مزایای ویژه‌ای است [6]. در روش تهیه دورهام از پیش پلیمرهایی استفاده می‌شود که در نهایت به پلی‌استیلین تبدیل می‌گردند. پلی‌استیلین دورهام را می‌توان در شکل بی‌ریخت (آمورف) آن، یعنی در هنگام رشد، مورد مطالعه قرار داد. همچنین می‌توان آن را به صورت فیلمهای مستقل و ناهمسان (anisotrope) تهیه کرد. شکل شناسی پلی‌استیلین دورهام با پلی‌استیلین «شیراکاوا» متفاوت است، به حدی که پلی‌استیلین دورهام دارای آن چنان چگالی بالایی است که با میکروسکوپ الکترونی نمی‌توان ساختار الیاف آن را تشخیص داد.

وجود پیوندهای دوگانه مزدوج گرچه مسئله مهمی در شیمی کوانتومی به حساب می‌آید، ولی امروزه با استفاده از مطالعات مستقیم شواهدی دال بر وجود این پیوندهای مزدوج ارائه شده است.

همچنین با تحلیل پراش اشعه ایکس ساختار بلوری ترانس- $(CH)_x$ مشخص شده است (شکل ۴) گروه فضایی آن از نوع $P1_1$ است و دو زنجیر در هر واحد ساختاری وجود دارد.

فاصله بین ابتدای نوار والانس و انتهای نوار رسانش، W ، در پلی‌استیلین حدود 12 الکترون ولت است و به دلیل وجود تناوب پیوندها در پیکره پلیمر، ترانس- $(CH)_x$ یک نیمه رسانای به شدت ناهمسان با شکاف انرژی (E_g^D) در حدود 1.8 eV می‌باشد.

سولیتونها در ترانس- $(CH)_x$

بر اساس محاسبه‌های انجام شده انرژی تولید سولیتون (E_s) از لحاظ نظری حدود 0.63 eV - 0.42 ، یعنی کمتر از نصف شکاف انرژی (Δ) می‌باشد، چون $E_g = 2\Delta = 1.8 \text{ eV}$ است. از آنجا که سطح پتانسیل شیمیایی مواد دوپه نشده در وسط شکاف انرژی قرار دارد، این نتایج نظری نشان می‌دهد که سولیتونها با انرژی کمتری نسبت به یک الکترون - حفره تولید می‌شوند. به همین دلیل وقتی الکترون یا حفره در اثر دوپه

سولیتونهای خنثی (S^0) که اسپین $\frac{1}{2}$ دارند، مشابه رادیکالهای آزاد و سولیتونهای باردار (S^{\pm}) نیز مشابه یونهای بدون اسپین می‌باشند. با وجود این، اگر از حرکت سولیتونها جلوگیری نشود درست برعکس مشابههای شیمیایی خود به آزادی حرکت می‌کنند. از نقطه نظر فیزیکی نیز در واقع چنین است که یک رابطه معکوس بین اسپین و بار در سولیتونها وجود دارد و این رابطه برعکس رابطه‌ای است که برای حفره و الکترون موجود است. به عبارت دیگر، یک سولیتون بار دار (S^{\pm}) فاقد اسپین است در حالی که الکترونها و حفره‌ها اسپین $\frac{1}{2}$ دارند.

ویژگی دیگر سولیتون جرم جنبشی آن (μ_s) است. جرم جنبشی سولیتون بر اساس محاسبات انجام شده نسبت عکس با پهنای سولیتون (4) دارد و با توجه به اینکه در مورد پهنای سولیتون رابطه: $14a \approx 24$ برقرار است، خواهیم داشت:

$$\mu_s \approx 6 me$$

که me جرم الکترون است. کوچکی μ_s بیان می‌کند که در اثر عبور سولیتون، هسته انرژی جنبشی اندکی به خود می‌گیرد و همچنین اشاره بر این دارد که سولیتونها در واقع ذرات کوانتومی می‌باشند.

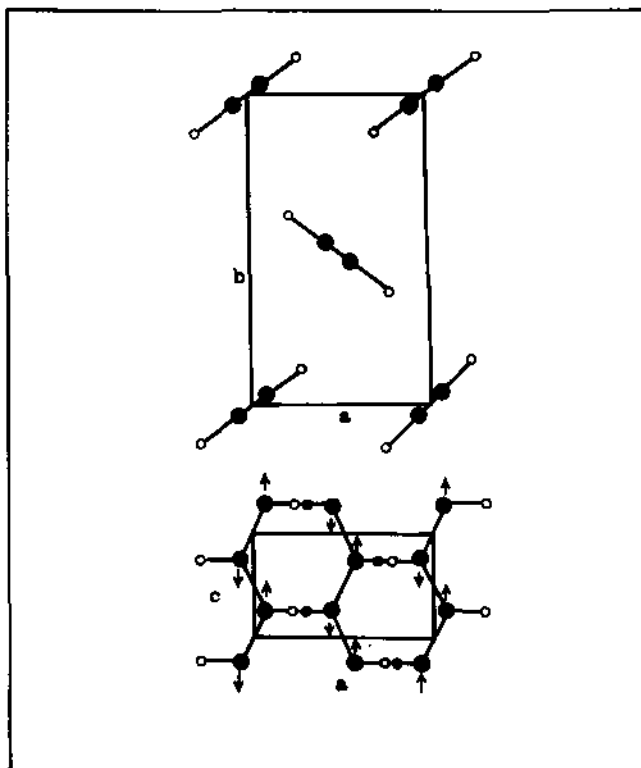
خلاصه‌ای از نتایج تجربی

مطالعات تجربی روی سولیتونهای خنثی در ترانس- $(CH)_x$: سولیتونهای خنثی در اثر ایزومر شدن (از سیس به ترانس) به وجود می‌آیند. اسپین جفت نشده سولیتون خنثی امکان انجام مطالعات رزونانس مغناطیسی را فراهم می‌سازد که با استفاده از نتایج به دست آمده می‌توان برخی خواص مهم از قبیل مغناطیس پذیری (*magnetic susceptibility*) و بستگی آن به دما و گسترش فضایی تابع موج را تعیین کرد.

این گونه‌های با اسپین $\frac{1}{2}$ در مرحله نخست به عنوان نقصی در گسترش الکترونهای π می‌باشند که به طور تقریب یکی به ازای هر 3000 اتم کربن در زنجیر ترانس $\frac{1}{2}$ $(CH)_x$ وجود دارند [14].

برای تعیین اینکه گونه‌های با اسپین $\frac{1}{2}$ از لحاظ الکتریکی خنثی می‌باشند یا باردار، چندین آزمایش انجام شده است. اگر پلیمر با آمونیاک خنثی شود تعداد کل اسپینها تغییری نمی‌کند، ولی رسانایی الکتریکی به مقدار زیادی افت پیدا می‌کند که می‌تواند در اثر کاهش تعداد حاملین بار یا کاهش تحرک آنها باشد. از آنجا که مشخص شده است تحرک حاملین بار تغییر نمی‌کند، از این رو تعداد حاملین بار کاهش یافته است. ولی، چون تعداد اسپینها ثابت مانده است، نتیجه‌گیری می‌شود که بار و اسپین مستقل از یکدیگرند.

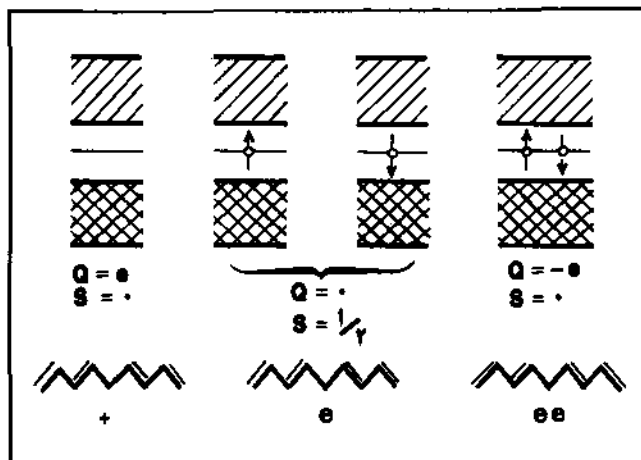
از سوی دیگر، در طیف IR نمونه‌های دارای مقادیر حداقل 0.3 درصد مولی از نقصهای باردار یک پیک در 1370 cm^{-1} وجود دارد، ولی چنین پیکی برای نمونه‌های دارای گونه‌های با اسپین $\frac{1}{2}$ دیده نمی‌شود. بدین ترتیب، این نمونه‌ها فاقد نقصهای بار دارند. در نتیجه، سولیتونهای خنثی دارای اسپین $\frac{1}{2}$ و بار صفرند.



شکل 4 - دو تصویر نمایشی از ساختار ترانس- $(CH)_x$. در این تصویر $a = 2/22^{\circ}A$, $b = 7/22^{\circ}A$, $c = 2/22^{\circ}A$ و پیکانها نشان دهنده جهت جابه‌جایی آنها به هنگام ایجاد پیوندهای مزدوج است [12].

کردن به روش نوری یا گرمایی نمونه تزریق می‌شود، سولیتونها خود به خود به وجود می‌آیند.

سولیتونها در مرکز شکاف انرژی یک تراز انرژی دارند که می‌تواند توسط 10 یا 2 الکترون اشغال شود. این تراز انرژی و نمایشی از پیوندهای شیمیایی مستقر در شکل 5 نشان داده شده‌اند.



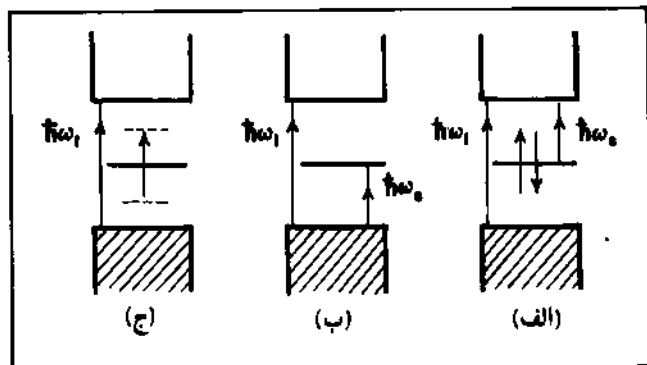
شکل 5 - ساختارهای الکترونی که منجر به ایجاد بار (e) های مختلف و اسپین (S) در یک سولیتون می‌شود [19].

با استفاده از نتایج مطالعات رزونانس دوگانه الکترون و هسته (ENDOR) [Electron-Nuclear Double Resonance] توزیع فضایی تابع موج گونه‌های با اسپین $s = 1/2$ به دست آمده و مشخص شده است که این گونه‌ها دارای $g = 2$ می‌باشند.

برای بررسی تحرک سولیتونهای خنثی از روشهای ESR و قطبش هسته‌ای دینامیک، (DNP) (Dynamic Nuclear Polarization)، استفاده شده است. کاهش پهنای پیک ESR در اثر حرکت گونه‌های دارای اسپین، نشان می‌دهد که این گونه‌ها متحرک می‌باشند. همچنین از بررسیهای DNP برداشت می‌شود که سولیتونهای خنثی در دماهای پایین غیرمتحرک و در دماهای بالا خیلی متحرک می‌باشند. برطبق این آزمایشها، سولیتونهای خنثی بین دماهای ۱۰ تا ۱۰۰ K به تدریج از سولیتونهای ثابت به سولیتونهای متحرک تبدیل می‌شوند.

مطالعات تجربی روی سولیتونهای باردار در ترانس - $(CH)_x$ ؛ سه اثر ویژه به هنگام تولید سولیتونهای باردار وجود دارد که برای آنها تحلیلهای دقیق نظری و شواهد تجربی ارائه شده است.

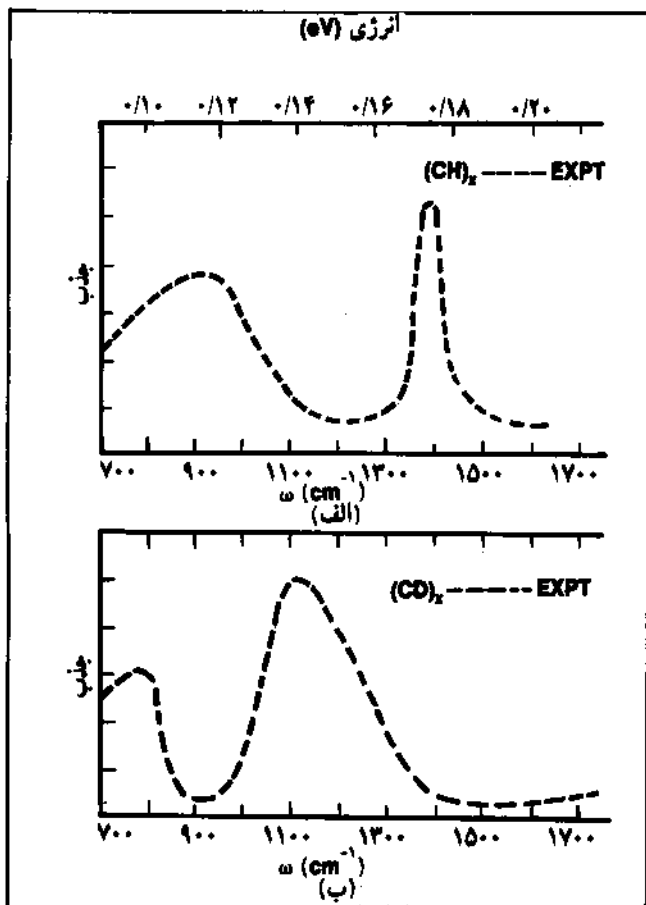
الف - ایجاد واپیچیدگی ساختاری مستقر همراه با گونه‌های ارتعاشی مستقر (localized) فعال در IR، IRAV (Active Vibration) (Infra-Red). این گونه‌های ارتعاشی را می‌توان در ناحیه متوسط فرکانسهای IR که مخصوص ارتعاشهای مولکولی است، مشاهده کرد. ب - به وجود آمدن یک تراز در وسط شکاف انرژی و انتقالهای الکترونی مربوط به آن، $\hbar\omega_0 \approx \hbar\omega_1$ (شکل ۶). این انتقالها را می‌توان در ناحیه IR نزدیک مشاهده کرد.



شکل ۶ - ساختار نوار که نشان دهنده تراز واقع در وسط شکاف انرژی یک سولیتون و انتقال بین نواری $(\hbar\omega_1)$ و انتقال وسط شکاف انرژی $(\hbar\omega_0)$ است: (الف) سولیتون خنثی، (ب) سولیتون مثبت و (ج) سولیتون منفی [28].

ج - وجود رابطه معکوس بین اسپین و بار، یعنی وجود بار در سولیتونهای فاقد اسپین که این اثر را می‌توان به طور مستقیم با استفاده از رزونانس اسپین الکترون بررسی کرد. به این ترتیب که در واقع تعداد احببها (N_p) نسبت به تعداد بارها (N_{ch}) خیلی خیلی کوچکتر از ۱ بوده و به صفر نزدیک است: $(\Rightarrow) N_p/N_{ch} \ll 1$ [15, 16].

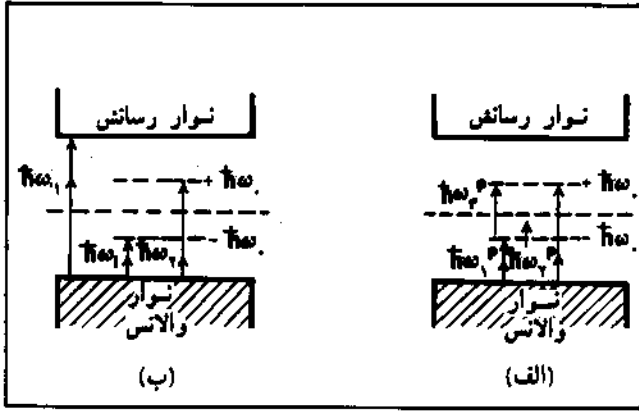
سولیتونها در ترانس - $(CH)_x$ ؛ دوبه کردن با انتقال بار گونه‌های ارتعاشی فعال در IR، IRAV؛ گونه‌های ویژه IRAV در نخستین بررسیهای طیف نگاری انجام شده نمونه‌هایی که به میزان کم دوبه شده بودند، به ثبت رسیده است [17]. گونه‌های اصلی IRAV عبارت اند از: $900 \approx 1260$ و 1370 cm^{-1} به علاوه یک گونه ضعیف در 1215 cm^{-1} . جذبهایی به وجود آمده در اثر دوبه کردن پلیمر به طور قابل ملاحظه‌ای شدیدند (که در توافق با قدرت نوسانگر پیش‌بینی شده برای دیواره‌های متحرک است) و همچنین نسبت به اثر ایزوتوپ حساس می‌باشند [17]، به ترتیبی که جا به جایی مربوط به تبدیل $(CH)_x$ به $(CD)_x$ را نشان می‌دهند. گونه‌های IRAV به وجود آمده در اثر دوبه کردن، برای $(CH)_x$ و $(CD)_x$ در شکل ۷ ارائه شده است. شدت گونه‌های IRAV متناسب با غلظت دوبه کننده است [17]، ولی فرکانسها اصولاً مستقل از گونه‌های دوبه کننده می‌باشند. به علاوه، جذب در امتداد استخوانبندی پلیمر، قطبیده است که از بررسیهای انجام شده روی نمونه‌های به شدت جهت داده شده، مشخص شده است [12]. بنابراین، وجود این آثار ویژه در طیف IR به روشنی مشخص می‌کند که گونه‌های باردار مربوط به واپیچیدگی ساختاری در اثر دوبه کردن پلیمر به وجود می‌آیند.



شکل ۷ - گونه‌های ارتعاشی فعال در IR که در اثر دوبه کردن در ترانس - پلی استیلین به وجود می‌آیند: (الف) ترانس - $(CH)_x$ و (ب) ترانس - $(CD)_x$ [17].

جذب شدید و پهن در 900 cm^{-1} ، به نام گونه صفر گلدستون (Goldstone) خوانده می شود. ناحیه جذبی آن، به علت ثابت شدن سولیتونهای باردار در اثر نیروی کولمبی به یون مخالف، جا به جا شده است. پهنایی که در جذب مشاهده می شود به سبب غیر یکتواختی این ثابت شدگی است. به دلیل توزیع فضایی بار سولیتون ($14\text{Å} \approx 24$) فرکانس ثابت شدن تا حدودی به اندازه و ساختار یون مخالف غیر حساس می باشد. این نظریه که گونه 900 cm^{-1} همان گونه گلدستون ثابت شده می باشد، با مقایسه طیف IR نمونه های تایید می شود که سولیتونها در آنها در اثر تحریک نوری به وجود آمده اند. در این نمونه ها، گونه گلدستون در حدود 500 cm^{-1} ظاهر می شود، زیرا در اینجا میدان کولمبی ناشی از یون مخالف (دوبه کننده) وجود ندارد.

باشند و همان طور که در بالا اشاره شد، جفت سولیتون متصل به هم می تواند پلارون یا بی پلارون تلقی شود. این حبس شدگی سبب می شود که بی پلارونها به عنوان کم انرژی ترین آرایش انتقال بار در چنین زنجیرهایی به حساب آیند. انرژی تولید بی پلارونها اندکی بیش از $4\Delta/\pi$ است (با میل کردن این حبس شدگی به سمت صفر، انرژی تولید آنها به $4\pi/\Delta$ می رسد). نمودار سطوح انرژی برای یک بی پلارون مثبت در شکل ۸ ارائه شده است. دو تراز موجود در شکاف انرژی، در بی پلارون مثبت خالی (بار $2e$ +) و در بی پلارون منفی پرند (بار $2e$ -) [18].



شکل ۸ - ساختار نوار بی پلارونها و پلارونها و ترازهای وسط شکاف انرژی و نحوه پر شدن آنها: (الف) بی پلارون که ترازهای شکاف انرژی، انتقال بین نوری ($h\nu$) و انتقالهای فرعی ($h\nu_1$ و $h\nu_2$) نشان داده شده اند. (ب) پلارون که ترازها به طور جزئی پر شده اند (به عنوان مثال، الکترون در تراز پایینی در پلارون مثبت وجود دارد که باعث به وجود آمدن سوسین جذب فرعی پس از ایجاد پلارون می شود) [8].

محاسبات شیمی کوانتوم می، در مورد ساختار الکترونی بی پلارونها در برخی سیستمهای پلیمری مانند پلی پارافیلین، پلی پیرول و پلی تیوفن به انجام رسیده است [20]. نتایج این محاسبات طرحی از منبع به وجود آمدن بی پلارونها را نشان می دهد. از آنجا که با خارج شدن بار از حلقه سبزی، حالت کینون مانند (*quinoid*) بر حالت بنزن مانند (آروماتیک) ترجیح دارد، بنابراین می توان بی پلارون را همانند یک قسمت کینون مانند در نظر گرفت که در اثر انتقال بار به طور فضایی در قسمتی از زنجیر به وجود می آید (شکل ۹ - الف).

چنین حالتی را می توان برای پلی تیوفن نیز در نظر گرفت (شکل ۹ - ب). اگر ناچورتی گوگرد در پلی تیوفن کنار گذاشته شود، آن گاه ساختار یک زنجیر پلی انی باقی می ماند که از قطعاتی دارای چهار اتم کربن با هیبرید شدن SP^2 تشکیل شده است. در این ساختار همگی آنها ترانس بوده و از طریق واحدهای سیس به هم متصل شده اند.

در چنین ساختاری دو حالت پایه غیر هم انرژی می باشند (شکل ۱۰). با وجود این، انتظار می رود که مقدار $\Delta E/I$ برای آن کوچک باشد یا به عبارت دیگر مقداری بزرگتر از صفر داشته ولی به مقدار $\Delta E/I$ برای سیس - $(CH)_2$ نزدیک باشد. پلارونها می توانند به عنوان برانگیختگیهای معتبر،

از بین رفتن هم ترازهای حالت پایه و برانگیختگیها خلاصه ای از نتایج نظری در مورد حالت پایه و برانگیختگیها از میان رفتن هم ترازهای حالت پایه، منجر به تغییرات مهم در خواص حالت پایه و برانگیختگیها می شود که به قرار زیر است:

۱ - در این حالت شکاف انرژی فقط به دلیل ناپایداری ذاتی پیرلز (Δ_1) به وجود نمی آید، بلکه مقدار Δ_2 یا پتانسیل بلوری تک الکترون (*one-electron crystal potential*) نیز در آن سهم است [18]:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$$

۲ - سولیتونها دیگر برانگیختگیهای مناسب سیستم نیستند و حالتی پایه غیر هم انرژی جفتهای سولیتون - ضد سولیتون را به بی پلارونها (*bipolarons*) محدود می سازد. ولی پلارونها (*polarons*) می توانند همچنان به عنوان برانگیختگیهای معتبر باقی بمانند. بی پلارونها می توانند جفت سولیتونهای باردار حبس شده (*confined*) تلقی شوند و پلارونها نیز به نوبه خود می توانند مانند سولیتونهای باردار متصل به سولیتونهای خنثی (از طریق حبس شدگی) به حساب آیند [30].

منبع اصلی این حبس شدگی را می توان به سادگی با ارائه مثالی توضیح داد [31]: ساختار سیس - پلی استیلن در شکل ۳ - الف را در نظر بگیرید. در چنین ساختاری حالتی پایه غیر هم انرژی می باشند. اختلاف انرژی بین دو حالت پایه به ازای هر پیوند ($\Delta E/I$) می تواند یک مقدار مشخص باشد. یک نتیجه روشن از عدم هم ترازهای حالتی پایه این است که در چنین ساختاری برانگیختگیهای سولیتونی آزاد و پایدار نمی توانند جدا از هم وجود داشته باشند، زیرا تولید یک جفت سولیتون در فاصله d از هم، مقدار انرژی $d(\Delta E/I)$ را مصرف خواهد کرد. یعنی، سیستم در فاصله بین این دو پیچ خوردگی (*kink*) در آرایش پر انرژی (*high energy*) خواهد بود. بنابراین، ترجیح داده می شود که جفت سولیتون در حداقل فاصله از یکدیگر قرار گیرند، یعنی $d=0$ باشد که همان مفهوم حبس شدگی است. به عبارت دیگر ارجح است که جفت سولیتون به هم متصل

تولید پلارون، E_p ، توسط معادله زیر داده می‌شود:

$$E_p = 2^{1/2} (2\pi/\delta) = \frac{1}{4} E_s$$

به طوری که به عنوان مثال می‌توان نوشت:



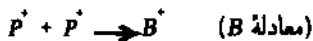
که در آن P^+ نشان‌دهنده پلارون مثبت و S^+ و S^- نماینده سولیتون و ضد سولیتون یازدار است.

در این سیستمها سطوح انرژی، شکل ۸- ب را خواهد داشت. در پلارونها، ترازهای شکاف انرژی به طور جزئی پر شده‌اند، به عنوان مثال در پلارون مثبت یک الکترون در تراز پایینی وجود دارد که سومین جذب فرعی در شکاف انرژی را پس از تشکیل پلارون سبب می‌شود.

هنگامی که هم ترازهای حالت‌های پایه از بین می‌رود، محدودیت انرژی سبب می‌شود که ترازهای انرژی به صورت ترازهای شکل ۸- الف درآیند. در این حالت اگر چه انرژی بی‌پلارون بیشتر از انرژی دو سولیتون است (به دلیل حبس شدگی)، ولی انرژی تولید یک جفت سولیتون حبس شده (بی‌پلارون) کمتر از انرژی تولید دو پلارون خواهد بود، یعنی خواهیم داشت [18]:

$$E_B < 2E_p \quad (\text{نابرابری } A)$$

مانند:



آرایش الکترونی بی‌پلارون مشابه پلارون است، با این تفاوت که ترازهای شکاف انرژی در آن کاملاً پر یا کاملاً خالی می‌باشند.

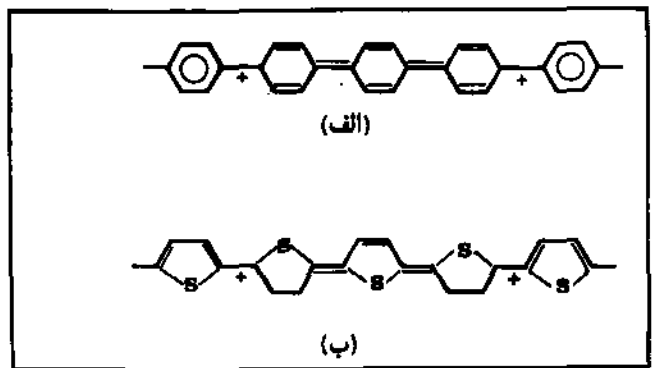
بنابراین، بی‌پلارونها حاملینی فاقد اسپین می‌باشند که بار دوگانه دارند و نقش اساسی را در پلیمرهای مزدوج با حالت‌های پایه غیر هم انرژی، به عهده می‌گیرند.

به دلیل مشکلات تسویولوژیک، پرش سولیتون از یک زنجیر به زنجیر مجاور غیر ممکن است، ولی این امر برای پلارونها و بی‌پلارونها امکان‌پذیر است. بنابراین، پرش پلارون یا بی‌پلارون اهمیت خاصی در انتقال بار در سه بعد دارد.

بی‌پلارونها در پلی‌تیوفن، خلاصه‌ای از نتایج تجربی

همان‌گونه که قبلاً اشاره شد از بین رفتن هم ترازهای حالت‌های پایه، منجر به حبس شدن جفت‌های سولیتون - ضد سولیتون به بی‌پلارونها می‌شود که دارای ترازهای انرژی نشان داده شده در شکل ۸- الف می‌باشند. ناهمابری A و معادله مربوط به آن (معادله B) از اهمیت خاصی برخوردار است. تولید بی‌پلارونها (و نه پلارونها) در صورتی امکان‌پذیر است که این رابطه‌ها صادق باشند. در این مورد نیز سه شاهد تجربی، دال بر ایجاد بی‌پلارونها موجود است:

۱ - به وجود آمدن و اسپیجیدگی ساختاری مستقر و گونه‌های ارتعاشی مربوط به آن (گونه‌های IRAV).

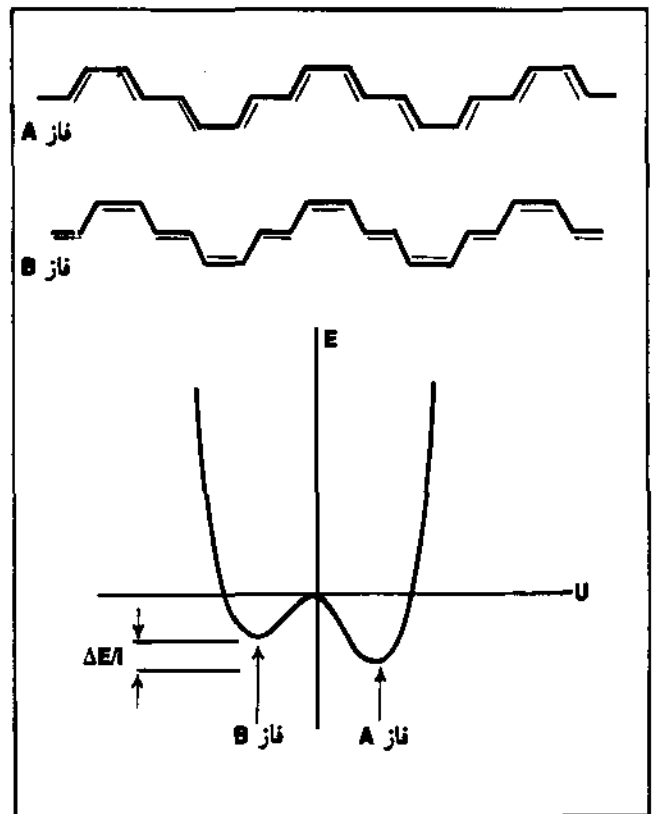


شکل ۹ - ساختار نمایشی بی‌پلارونها:

(الف) بی‌پلارون دو مثبت در زنجیر پلی (پارا-فنیلن) (ب) بی‌پلارون دو مثبت در زنجیر پلی تیوفن [20].

هم در سیستم‌هایی با حالت‌های پایه هم‌انرژی و هم در سیستم‌هایی با حالت‌های پایه غیر هم انرژی، وجود داشته باشند.

در شرایطی که حالت‌های پایه هم انرژی باشند، انرژی لازم برای



شکل ۱۰ - دو ساختار بی‌یونسی از یک پلی‌ان مشابه سیس - $(CH)_2$: فاز A آرایش سیس - ترانس مانند و فاز B آرایش پراثری ترانس - سیس مانند. آرایش فاز B دارای انرژی بیشتری به ازای واحدهای CH است. شکل پایین نشان‌دهنده دو کمینه مربوط به دو آرایش غیر هم انرژی است [20].

۲- ایجاد ترازهای انرژی متقارن نسبت به مرکز شکاف انرژی و انتقالهای الکترونی مربوط به آنها (شکل ۸-ب). این انتقالهای مخصوص بی‌پلارون را می‌توان در زیر قرمز نزدیک مشاهده کرد.

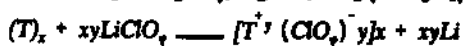
۳- رابطه معکوس بین یار-اسپین، یعنی باردار بودن بی‌پلارونهای فاقد اسپین.

این شواهد تجربی در مورد پلی‌تیوفن دوبه شده و تحریک شده نوری بررسی شده است [21].

بی‌پلارونها (و پلارونها) در پلی‌تیوفن، دوبه شدن با انتقال پار گونه‌های ارتعاشی فعال در IR: نخستین آزمایشهای دوبه شدن چهارگونه اصلی را به ترتیب در ۱۲۰۰، ۱۱۲۰، ۱۰۲۰ و ۱۳۲۳ cm^{-1} و همچنین گونه‌های ضعیفتری در ۶۴۰، ۶۸۰ و ۵۷۰ cm^{-1} نشان داده است [33]. همانند پلی‌استیلن، مقایسه گونه‌های IRAV که در اثر دوبه کردن به وجود می‌آیند با آنها که در اثر تحریک نوری ایجاد نمی‌شوند اهمیت ویژه‌ای دارد. دوباره مشاهده می‌شود که وجود گونه‌های IRAV دلیلی بر به وجود آمدن و اپیچیدگی ساختاری در اطراف آرایشهای باردار در پلی‌تیوفن می‌باشد.

ترازهای متقارن در شکاف انرژی و انتقالهای الکترونی مربوط به آنها: شکل ۱۱ مجموعه‌ای از طیفهای جذبی به دست آمده حین دوبه کردن الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد [22].

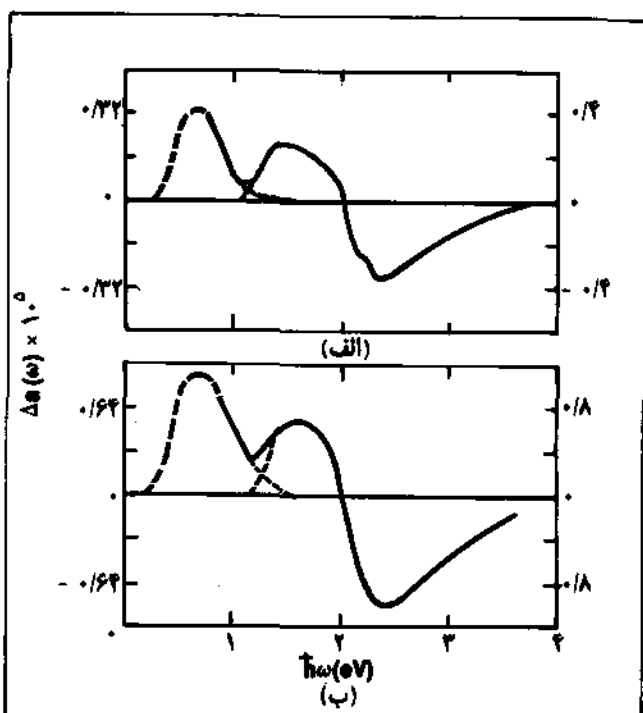
با پیشرفت چرخه واکنش دوبه کردن زیر:



شدت انتقال بین نواری به طور پیوسته کاهش می‌یابد و پیک جذبی آن به سمت انرژیهای بالاتر جابه‌جا می‌شود. علاوه بر این، دو گونه جذبی جدید در زیر این پیک ظاهر می‌شود که شدت آنها با افزایش میزان دوبه‌کننده افزایش می‌یابد.

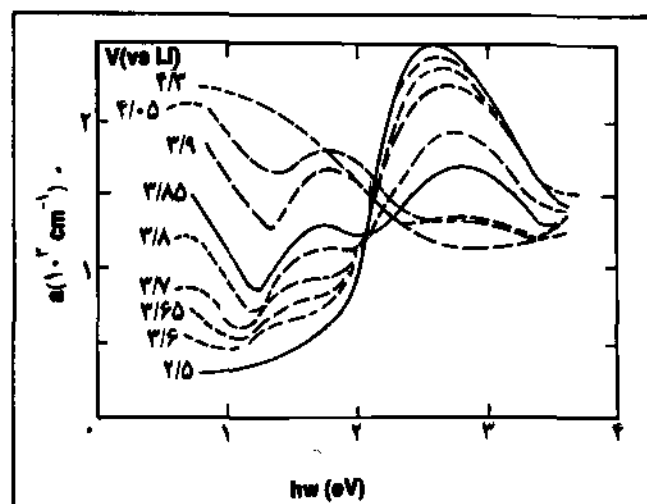
همچنین پیک با انرژی بالاتر، با افزایش میزان دوبه‌کننده به سمت انرژیهای بالاتر جابه‌جا می‌شود، در حالی که پیک با انرژی کمتر در همان انرژی (۰/۶۵ eV) باقی می‌ماند. برقی به دست آوردن صحت بیشتر می‌توان از طیفهای دیفرانسیلی (differential spectra) استفاده کرد [22]. در شکل ۱۲ دو نمونه در غلظتهای دوبه‌کننده $y = 0.04$ (یا ۱٪ به ازای هر کرین) و $y = 0.12$ (یا ۳٪ به ازای هر کرین) دیده می‌شود. در ناحیه IR، دو پیک در $\lambda = 0.165$ و $\lambda = 0.15$ به وضوح دیده می‌شود.

با بررسی شکل‌های ۱۱ و ۱۲ مشخص می‌شود که قدرت نوسانگر این پیکهای جذبی در حدود همان جذب وسط شکاف انرژی است که در پلی‌استیلن وجود داشت. بنابراین، نتیجه می‌شود که این دو جذب از انتقالهای الکترونی بین نوار والانس و دو تراز مستقر در شکاف انرژی که در اثر دوبه کردن به وجود می‌آید، ناشی می‌شود که با فرضیه باردار بودن بی‌پلارونها نیز توافق دارند.



شکل ۱۲- طیف دیفرانسیلی که از شکل ۱۱ به دست آمده است: (الف) $y = 0.04$ و (ب) $y = 0.12$ [22].

علاوه بر پلی‌تیوفن، پلی (۳-متیل تیوفن) نیز در غلظتهای پایین دوبه‌کننده (یعنی در $y < 0.1$) مورد بررسی دقیق قرار گرفته است [23].



شکل ۱۱- منحنیهای جذبی حین دوبه کردن الکتروشیمیایی پلی‌تیوفن با ClO_4^- و لیتاژ اعمال شده نسبت به Li (V vs Li) در سمت چپ منحنیها نوشته شده است و غلظتهای معادل دوبه‌کننده (بر حسب درصد مولی به ازای حلقه تیوفن) به قرار زیر است:

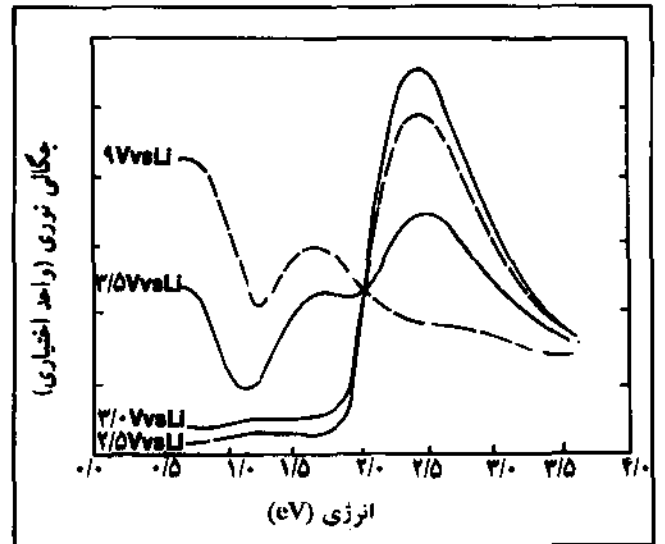
$2.106V$ ($y = 0.028$), $2.165V$ ($y = 0.04$), $2.170V$ ($y = 0.054$), $2.180V$ ($y = 0.096$), $2.185V$ ($y = 0.12$), $2.190V$ ($y = 0.14$) و $2.105V$ ($y = 0.20$) [22].

در این بررسی اثری از سومین پیک جذبی مشاهده می شود که حاکی از تولید پلارون (شکل ۸) در این غلظت‌های پایین است. با افزایش غلظت دوبه‌کننده، تولید پلارون‌ها به تولید بی‌پلارون‌ها می‌انجامد. به عبارت دیگر، در غلظت‌های پایین، هم نابرابری A نادرست است و هم ماتی برای انجام معادله B وجود دارد که شاید به دلیل بی‌نظمی و محدود بودن طول زنجیر و... باشد.

باید به خاطر داشت که تزریق یک بار منفرد به زنجیر باید از راه ایجاد یک پلارون صورت گیرد و بی‌پلارون‌ها می‌توانند از معادله B به وجود آیند. بنابراین، حتی اگر نابرابری A برقرار باشد (با هنگامی که صورت تساوی آن صادق باشد)، در غلظت‌های خیلی پایین، به ویژه در نمونه‌هایی که بی‌نظمی زیاد است و نمونه‌هایی که جرم مولکولی پایین دارند (تعداد حلقه‌های تیوفن در هر زنجیر کمتر از 10^3 است)، می‌توان انتظار پلارون‌ها را داشت [24].

طیف جذبی پلی (۳-متیل تیوفن) که در حین عمل دوبه کردن الکتروشیمیایی به دست آمده است [23] در شکل ۱۳ دیده می شود. طیف پلیمر خنثی (در $2/25$ ولت نسبت به Li) شکاف انرژی در حدود $2/1eV$ به دست می‌دهد که تقریباً برابر شکاف انرژی پلی تیوفن است.

در سطوح بالای دوبه کردن (بالاتر از ۳ ولت نسبت به Li)، دو جذب فرعی در شکاف انرژی مشاهده می‌شود که یکی در حدود $0/5eV$ و دیگری در حدود $1/5eV$ قرار دارد. همچنین در سطوح دوبه کردن زیر ۳ ولت، یک گونه ضعیف در نزدیکی $1/2 eV$ ظاهر می‌شود. طیف دیفرانسیلی اطلاعات اخیر را برای این سیستم تأیید می‌کند [25].



شکل ۱۳ - طیف جذبی پلی (۳-متیل تیوفن) به دست آمده حین دوبه کردن الکتروشیمیایی [23].

برای بررسی اینکه گونه‌های به وجود آمده در اثر دوبه کردن اسپین دارند یا نه، اندازه‌گیری ESR حین عمل دوبه کردن به کار گرفته شده است [21]. در این آزمایش‌ها، مغناطیس‌پذیری (χ) نسبت به ولتاژ

سلول (یا پتانسیل شیمیایی، μ) اندازه‌گیری می‌شود. در حوالی نقطه خنثی، یک علامت ESR ضعیف در $10^{-4} emu/mole < \chi$ مشاهده می‌شود. این مقدار معادل یک اسپین به ازای 10^3 کربن در استخوانبندی پلیمر یا کوچکتر از $0/25 mole$ درصد به ازای هر حلقه تیوفن است. اگر ولتاژ سلول برای چندین روز در $2/5 V$ ثابت نگه داشته شود، این مقدار به آهستگی کاهش می‌یابد. با انجام عمل دوبه کردن در حدود $3 V$ نسبت به Li، یک بیشینه در مغناطیس‌پذیری مشاهده می‌شود که حدود $emu/mole 10^{-4}$ می‌باشد. در بالاتر از $3/27 V$ نسبت به Li، مغناطیس‌پذیری تا کمتر از $emu/mole 5 \times 10^{-4}$ کاهش می‌یابد. و سرانجام نتیجه حاصل این است که بی‌پلارون‌های به وجود آمده فاقد اسپین می‌باشند.

بی‌پلارون‌ها و پلارون‌ها در پلی تیوفن، تحریک نوری تولید مستقیم بی‌پلارون‌های باردار از راه تحریک نوری بدون شک غیرممکن است. پس از ایجاد حفره - الکترون از طریق تحریک نوری، محدودیت ناشی از یکسان نبودن انرژی حالت‌های پایه سبب تشکیل سریع بی‌پلارون‌های خنثی می‌شود، یعنی یک برانگیختگی خنثی با ترازهای شکل ۷ که یک الکترون در تراز بالای و یک الکترون در تراز پایین دارد. انتظار می‌رود که این بی‌پلارون‌های خنثی، به سرعت دچار تجزیه توام با نشر نور شوند که مشاهده لومینسانس سریع، ns ، درست در زیر شکاف انرژی ($1/9 eV$) این مکانیسم را تأیید می‌کند.

نتیجه‌گیری

پلیمرهای رسانا پلیمرهایی هستند که در استخوانبندی آنها سیستم الکترونی II مزدوج طولی وجود دارد که پلی استیلن و پلی تیوفن دو نمونه از آنها می‌باشند.

این پلیمرها برخی دو حالت پایه هم انرژی (مانند پلی استیلن) و بعضی دو حالت پایه غیر هم انرژی (تیوفن) دارند. رسانندگی این پلیمرها را می‌توان در اثر دوبه کردن افزایش داد. عمل دوبه کردن باعث اکسایش یا کاهش استخوانبندی پلیمر می‌شود یا به عبارتی پلیمر دارای بار مثبت یا منفی می‌شود و برای خنثی شدن بار الکتریکی یک یون مخالف به درون زنجیرهای پلیمر نفوذ می‌کند. بارهای ایجاد شده در پلیمر در یک آرایش ساختاری در گسترش پیوندهای II مزدوج جای می‌گیرند. این آرایش ساختاری به عنوان یک برانگیختگی در الکترون‌های II تلقی می‌شود که دارای پهنای، جرم جنبشی و انرژی ویژه می‌باشد. هرگاه دو حالت پایه پلیمر هم‌انرژی باشند، این آرایش یک سولیتون است. پهنای سولیتون (۲۴) معادل $14a$ (a تصویر فاصله دو کربن مجاور در امتداد زنجیر است) و جرم جنبشی آن حدود ۶ برابر جرم الکترون است. انرژی تولید سولیتون اندکی کمتر از نصف شکاف انرژی است. سولیتون‌ها در ساختار نوار پلیمر یک تراز در وسط شکاف انرژی دارند که می‌تواند با صفر، ۱ یا ۲ الکترون اشغال شود. هرگاه هیچ الکترونی در این تراز نباشد، سولیتون بار مثبت

- [7] Formmer, J.E., and Chance, R.R., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Wiley, New York), Vol 5, P 462, 1986.
- [8] Feldblum, A., Kaufman, J.H., Etemad, S., Heeger, A.J., Chung, T.C. and Mac Diarmid, A.G., Phys. Rev. B. 26, 815, 1982.
- [9] Chiang, C.K., Gan, S.C., Fincher, C.R., Park, Y.W., Mac Diarmid, A.G., Heeger, A.J., Appl. Phys. Lett, 33, 18, 1978.
- [10] Chiang, C.K., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J. and Mac Diarmid, A.G., J. Chem. Phys, 69, 5098, 1978.
- [11] Mac Diarmid, A.G. and Kaner, C., Hand book of Conducting Polymers, Edited by Skotheim, T.A., (Dekker, New York/Basel), Vol. 1, P. 689, 1986.
- [12] Fincher, C.R., Chen, C.E., Heeger, A.J., Mac Diarmid, A.G., Phys. Rev. B 19, 4140, 1979.
- [13] Shirakawa, H. and Ikeda, S., Synth. Met. 1, 175, 1979/1980.
- [14] Weinberger, B.R., Ehrenfreund, E., Heeger, A. J. and Mac Diarmid, A. G., J. Chem. Phys. 72, 4749, 1980.
- [15] Flood, J.D., Chung, T.C., Moraes, F., and Heeger, A. J., Phys. Rev., B 19, 2341, 1984.
- [16] Chen, J., Chung, T.C., Moraes, F. and Heeger, A.J., Solid State, Commun. 53, 757, 1985.
- [17] Etemad, S.A. Pron. Heeger, A. J., Mac Diarmid, A.G., Mele, E.J. and Rice, M.J., Phys. Rev. B 23, 5137, 1981.
- [18] Brazovskii, S. A. and Kirova, N., Dis'mazh, Eksp. Teor. Fiz. 33, 6 [JETP Lett, 33, 4 (1981)].
- [19] Heeger, A.J., Comments Solid State Phys, 10, 53, 1981.
- [20] Bredas, J.L., Chance, R.R. and Silbey, R., 1981 a, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 79, 319.
- [21] Chen, J. and Heeger, A.J., Solid State Commun, 58, 251, 1986.
- [22] Chung, T.C., Kaufman, J.H., Heeger, A.J. and Wudl, F. Phys. Rev, B 30, 702, 1983.
- [23] Harbeke, G., Meier, E., Kobel, W., Egli, M., Kiess, H. and Tassahi, E., Solid State Commun, 55, 419, 1985.
- [24] Colaneri, N., Nowak, M., Spiegel, D., Hotta, S. and Heeger, A. J., Phys. Rev., B 36, 7964, 1987.
- [25] Chung, T. C., Feldblum, A., Heeger, A.J. and MacDiarmid, A. G., J. Chem. Phys., 74, 5504, 1981.
- [26] Suzuki, H., Ozaaki, M., Etemad, S., Heeger, A. J. and Mac Diarmid, A. G., Phys. Rev. Lett., 45, 1209, 1980.

و اسپین صفر دارد. اگر این تراز با یک الکترون اشغال شود، دارای بار خنثی و اسپین $\frac{1}{2}$ و هرگاه با دو الکترون پر شود، دارای بار منفی و اسپین صفر است. سولیتونها به دلیل دارا بودن خاصیت تیپولوژیک تنها می‌توانند به صورت جفتی تولید شوند یا از بین بروند. به عبارت دیگر، ایجاد یک سولیتون همراه با ایجاد یک ضدسولیتون است.

در پلیمرهایی که دو حالت پایه آنها غیر هم انرژی است (تیوفن) آرایشهای باردار پلارونها یا بی‌پلارونها می‌باشند. پلارون همانند یک سولیتون خنثی و یک سولیتون باردار چسبیده به هم و بی‌پلارون مانند دو سولیتون باردار چسبیده به هم است. در اصل نابرابری انرژیهای حالتیهای پایه باعث به هم چسبیدن سولیتون و ضدسولیتون به یکدیگر می‌شود. پلارونها و بی‌پلارونها هر یک دو تراز در شکاف انرژی دارند، با این تفاوت که در بی‌پلارونها، ترازها کاملاً پر (بی‌پلارون دو منفی) یا کاملاً خالی (بی‌پلارون دو مثبت) می‌باشند ولی در پلارونها ترازها به طور جزئی پر شده‌اند. ترازهای انرژی پلارونها و بی‌پلارونها نسبت به وسط انرژی متقارن‌اند.

سولیتونها، پلارونها، بی‌پلارونها و همچنین ترازهای انرژی هر کدام را می‌توان با استفاده از ابزارهای گوناگون شناسایی کرد. از آنجا که هر کدام از آنها به عنوان نقصی در گسترش الکترونیهای II می‌باشند، اثر ویژه‌ای بر طیف IR پلیمر دارند، بدین ترتیب که هر یک از آرایشهای سولیتون، پلارون و بی‌پلارون اثر بخصوصی بر طیف IR نمونه می‌گذارد. همچنین با استفاده از طیف‌نگاری الکترونی می‌توان سطح انرژی ترازهای مربوط به هر یک از گونه‌های فوق را به دست آورد. در مواقعی که الکترون منفرد در ترازها وجود دارد (مانند سولیتون خنثی و پلارونها) می‌توان از روشهای ESR، ENDOR و DNP برای بررسی پهنای گسونه‌ها و جرم جنبشی آنها استفاده کرد.

از نظر انرژی تولیدی، انرژی تولید پلارونها کمتر از سولیتونها و بی‌پلارونهاست، ولی یک پلارون تنها می‌تواند به صورت منفرد پایدار باشد و در حضور پلارون دیگر ناپایدار است. هرگاه دو حالت پایه پلیمر هم انرژی باشد، دو پلارون تبدیل به یک جفت سولیتون و ضدسولیتون می‌شود، ولی اگر حالتیهای پایه پلیمر غیر هم انرژی باشند، دو پلارون تبدیل به یک بی‌پلارون خواهد شد.



- [1] Peierls, R.E., Quantum Theory of Solids (Clarendon, Oxford), 1955.
- [2] Longuet, Higgins, H.C., and L. Salem, Proc. R. Soc. London Ser. A, 251, 172, 1959.
- [3] Rice, M.J. Phys. Lett, 71, 152, 1979.
- [4] Zabusky, N.J., and M.D. Kruskal, Phys. Rev. Lett, 15, 240, 1965.
- [5] Jackiw, R. and Rebbi, C., Phys. Re. D13, 3398, 1976.
- [6] Edwards, J.H, and Feast, W. J., Polymer, 21, 595, 1980.