

الإلكترونيات المعتمدة على الكربون Carbon -Based Electronics

(٦, ١) مقدمة

Introduction

لقد توجهنا إلى التفكير بأن المركبات العضوية هي مواد عازلة، لكن أوضحت البحوث أن المواد العضوية يمكن أن تكون أشباه موصلات، موصلات فلزية أو حتى موصلات فائقة التوصيل. لقد تم منح جائزة نوبل في الكيمياء عام 2000 إلى آلان هييجر Alan Heeger، هيدكي شيراكاوا Hideki Shirakawa وآلان ماك ديارمد Alan McDiarmid لاكتشافهم البوليمرات الموصلة، بولي إيثيلين أو البولي أستيلين $(-CH=)$ اعتماداً على أعمالهم في الستينات والسبعينات. باتباع هذا العمل تم اكتشاف بوليمرات موصلة أقل حساسية للهواء. إن البولي بيروول، على سبيل المثال، متاح تجارياً ويستخدم في مجسات الغاز. تشمل التطبيقات الأخرى لهذه المواد صمامات ثنائية للضوء أو باعثة للضوء (LEDs)، ونظراً لوزنها الخفيف وتكلفتها البسيطة، فقد تم اقتراحها للاستخدام كأطراف للحقائب.

تتكون الفلزات العضوية البلورية عامة من جزيئات عضوية، بأنظمة حلقة غير متمركزة بالإضافة إلى جزيء عضوي آخر أو أصناف غير عضوية. تكون هذه المواد موصلات كهربية وتظهر زيادة في الموصلية مع تناقص الحرارة - الطابع المميز لموصل فلزي. إن بعض هذه الفلزات العضوية تكون حتى مواد فائقة التوصيل عند درجات منخفضة.

على العكس من ذلك، للبوليمرات العضوية المستخدمة في بطاريات الليثيوم موصلية إلكترونية مهمة، لكن تكون موصلات أيونية.

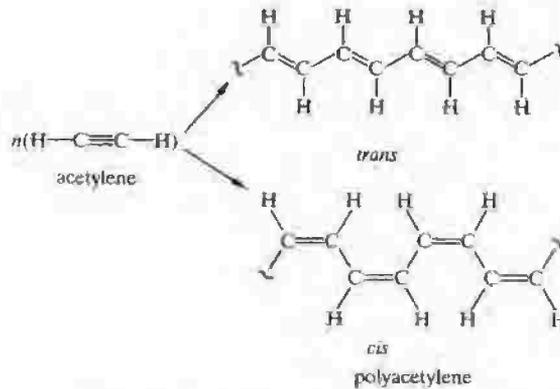
ننظر أخيراً إلى الكربون في حد ذاته في صورة جرافيت، الذي يجد استخداماً مكثفاً كإحدى قطب والصور المتأصلة المكتشفة حديثاً نسبياً، الفوليرينات fullerenes. سوف نبدأ ببولي أستيلين والبوليمرات ذات العلاقة.

(٦,٢) بولي أستيلين والبوليمرات ذات العلاقة

Polyacetylene and Related Polymers

The Discovery of Polyacetylene (٦,٢,١) اكتشاف البولي أستيلين

أدت امتداد فكرة الإلكترونات غير المتمركزة في الجزيئات العضوية المقترنة إلى اقتراح أن البوليمر المقترن قد يكون مادة موصلة كهربية أو شبه موصل. لقد نتج عن المحاولات الأولى لعمل البولي أستيلين والمواد الصلبة الشبيهة جزئيات قصيرة السلسلة، مساحيق لا بلورية غير قابلة للانصهار. في عام 1961 نجح هاتانو Hatano ومجموعته البحثية في طوكيو في إنتاج أغشية رقيقة في البولي أستيلين عن طريق بلمرة الإيثاين (أستيلين). يوجد البولي أستيلين في صورتين سيس وترانس *cis* and *trans*، كما هو موصوف في الشكل رقم (٦,١)، حيث تكون الصورة ترانس *trans* هي الأكثر ثباتاً. بعد عشر سنوات من عمل هاتانو، عمل شيراكاوا وأيكيدا شرائط من سيس-بولي أستيلين *cis*-polyacetylene التي يمكن تحويلها إلى الصورة ترانس *trans*. لقد أحرزا هذا بتوجيه تيار من غاز الإيثاين على سطح حفاز زيغلر - ناتا Ziegler-Natta (مخلوط من ثلاثي إيثيل الألومنيوم ورباعي يتتوأكسيد التيتانيوم). لعمل غشاء كبير يمكن للحافز أن يتشر في طبقة رقيقة على جدران إناء التفاعل (الشكل رقم ٦,٢) ومن ثم يسمح لغاز الإيثاين بالدخول. يكون للبولي أستيلين المنتج بهذه الطريقة سطح لامع وأملس على أحد الجوانب وتركيب أسفنجي الشكل. بالإمكان تحويله بالتسخين إلى صورة ترانس *trans* أكثر ثباتاً من الناحية الثرموديناميكية. يكون هذا التحول سريعاً إلى حد ما فوق 370 K بعد التحويل يكون الجانب الأملس من الغشاء فضي المظهر، ليصبح أزرق عندما يكون الغشاء رقيق جداً.



الشكل رقم (٦,١). سيس وترانس بولي أستيلين.



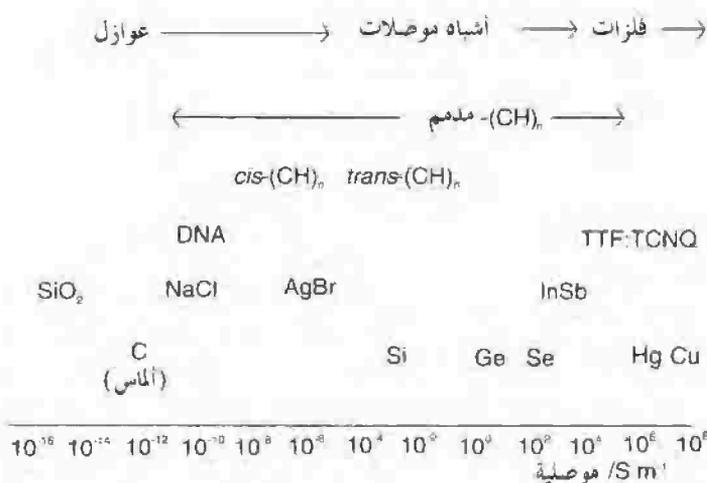
الشكل رقم (٦،٢). غشاء من بولي أستيلين يتكون فوق سطح داخلي لإناء تفاعل بعد مرور غاز إيثاين فوق جدران المحلول الحفزي. يتم انتزاع الشريحة الرفيعة من البولي أستيلين من الجدران قبل التدميم (Photograph by James Killkelly .Originally Published in *Scientific American*)

وجدت طريقة لتحسين الموصلية عندما زار شيراكاوا Shirakawa ماك دي أرميد McDiarmid وهيجر Heeger في بنسلفانيا لاحقاً في السبعينات. لقد عمل الأمريكيون على جزيئات مقترنة صغيرة التي أضفا إليها مستقبل إلكتروني لجعلها موصلة. لقد كانت خطوة طبيعية أن يتم تجربة هذا المدخل مع البولي أستيلين. لو أضيف مستقبل إلكترون مثل البروم إلى البولي أستيلين مكوناً $[(CH)^{0+}Br_8]_n$ فإن موصلية تكون أكبر من تلك للمادة غير المشابهة (غير المدعمة). أمثلة أخرى على المددمات التي يمكنها أن تؤكسد البولي أستيلين هي I_2 ، AsF_5 و $HClO_4$. إن تأثير هذه المددمات هو رفع الموصلية من $10^{-3} S m^{-1}$ إلى $10^5 S m^{-1}$ باستخدام كميات صغيرة من المدمم.

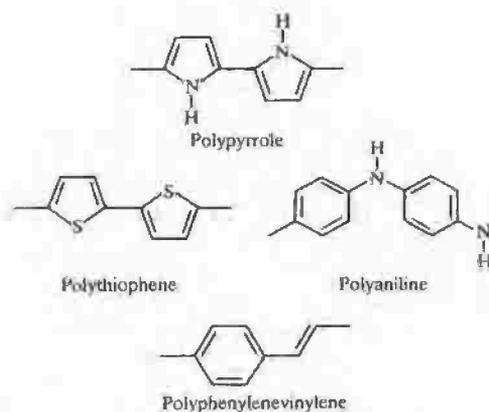
تزيد موصلية البولي أستيلين بالمددمات التي تكون مانحات إلكترون. على سبيل المثال، يمكن للبوليمر أن يدمم بفلزات ألقاء ليعطي $[Li^{0+}(CH)^6]_n$ على سبيل المثال. يوضح الشكل رقم (٦،٣) النطاق الواسع من الموصليات الناتجة بهذين الشكلين من التدميم (الإشابة).

يكون البولي أستيلين سريع التأثير للهجوم بأكسجين. يفقد البوليمر لمعانه الفلزي ويصبح هشاً عند تعرضه للهواء. توجد، من ناحية ثانية، بوليمرات مقترنة، بولي بيرول polypyrrole، بولي ثيوفين polythiophene، بولي أنيلين polyaniline، بولي فنيلين فنيلين polyphenylene vinylene (الشكل رقم ٦،٤)، وغيرها من البوليمرات المقترنة، المشابهة للبولي أستيلين من حيث الترابط والموصلية. تكون هذه البوليمرات، من ناحية ثانية، أقل حساسية للأكسجين وبمهاجمة جانب مناسب يمكن جعل السلاسل ذاتية في مذيبات عضوية غير قطبية، وبالتالي تكون أسهل في المعالجة. كما في البولي أستيلين تكون موصلية هذه البوليمرات حساسة للتدميم (الإشابة). يتم استئثار هذا في البولي بيرول كمجسات غاز، التي تعتمد على تغير موصلية غشاء رفيع من البوليمر عند تعرضه للغازات مثل NH_3 و H_2S .

يمكن للبوليمرات المدعمة الموصلة أن تستخدم أيضاً كاتصال فلزي في نيطات إلكترونية عضوية. إن أكثر التطبيقات التجارية الواحدة للبوليمرات المقترنة هي LED الموصوفة في المقطع (٦,٢,٣) باستخدام بوليمر غير مدمم.



الشكل رقم (٦,٣). موصليات البولي أستيلين المدمم. موصليات العوازل، أشباه الموصلات والمعادن معطاة للمقارنة.



الشكل رقم (٦,٤). وحدات متكررة من بعض بوليمرات توصيل.

(٦,٢,٢) الترابط في البولي أستيلين والبوليمرات ذات العلاقة

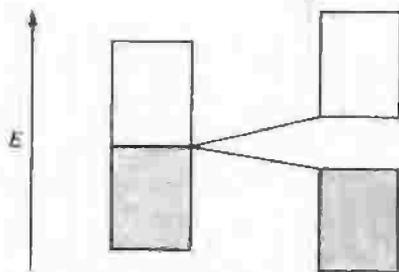
Bonding in Polyacetylene and Related Polymers

في الألكينات المتناوبة *conjugated alkenes* الصغيرة مثل البيوتادين بروابط أحادية وثنائية متناوبة تكون إلكترونات π غير متمركزة على الجزيء. لو أخذنا أوليفين متناوب طويل جداً، ستوقع أن نحصل على نطاق من مستويات π ، لو أن هذا النطاق يكون ممتلئاً جزئياً، ستوقع أن يكون لدينا موصل في بعد واحد. يكون البولي أستيلين

مثالاً على هذا البوليمر المتناوب طويل السلسلة. الآن، لو أن البولي أستيلين يتكون من سلسلة متباعدة بشكل مستوي ومنتظمة من ذرات الكربون، فإن نطاق الطاقة الأعلى الممتلئ، نطاق π سيكون نصف ممتلئ وسيكون البولي أستيلين موصلاً كهرياً. عملياً يظهر البولي أستيلين موصلية كهربية متواضعة مقارنة بأشباه الموصلات مثل السيلكون: يكون للشكل سيس موصلية من الرتبة 10^{-7} S m^{-1} وللشكل ترانس 10^{-3} S m^{-1} . من الصعب تحديد التركيب البلوري، بشكل فعلي أو دقيق، لكن تشير قياسات الحيود إلى حدوث تذبذب في طول الرابطة بحوالي 6 pm . إن هذا أقل بكثير مما هو متوقع للروابط الأحادية والثنائية المتبادلة ($C-C$ ، 154 pm في الإيثان؛ $C=C$ ، 134 pm في الإيثاين). رغم ذلك، لا يعني هذا أن الإلكترونات ستوجه إلى التمرکز في روابط ثنائية بدلاً من كونها موزعة بالتساوي على كل السلسلة. ما يحدث في الحقيقة هو تكوين نطاقين، رابطة وعكس رابطة مع فجوة نطاق حيث نتوقع مستويات غير رابطة. إذا ما توافرت إلكترونات لملء النطاق المنخفض، كما هو موضح في الشكل رقم (٦،٥)، يؤدي هذا إلى طاقة أقل عن النطاق المنفرد نصف الممتلئ.

إن نفاخ النطاق هو مثال على نظرية بيرلز Peierls التي تؤكد على أن الحالة الفلزية في بعد واحد تكون دائماً غير مستقرة إلكترونياً نسبة إلى الحالة اللافلزية - توجد هناك عدة طرق لفتح فجوة الطاقة وإنشاء شبه موصل. هكذا، وبالرغم من أن صورة ترابط بسيطة جداً لمثل تلك المواد الصلبة سوف تقترح نطاقاً نصف ممتلئ وموصلية فلزية، فإن أفضل ما يمكن توقعه هو شبه موصل بوليمري.

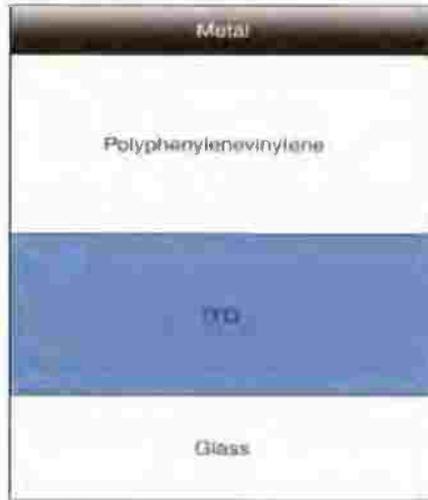
لو تم إضافة مستقبل إلكترون، سوف يأخذ الإلكترونات من نطاق الترابط π المنخفض. يكون للبولي أستيلين المدمم أو المشاب الآن ثقب في نطاق التكافؤ الخاص به، ومثل أشباه الموصلات نمط p - يكون له موصلية مرتفعة عن المادة غير المدمة. تضيف المدمات مانحة الإلكترون إلكترونات إلى نطاق π الأعلى، جاعلة هذا ممتلئاً جزئياً وبالتالي تنتج شبه موصل نمط n .



الشكل رقم (٦،٥). فجوة نطاقية في بولي أستيلين ناتجة بتبادل الروابط الطويلة والقصيرة.

Organic LEDs عضوية LEDs (٦,٢,٣)

تتطور الصمامات الثنائية الباعثة للضوء من البوليمر للاستخدام في اللوحة المسطحة للتليفونات المحمولة وأجهزة الحاسوب المتنقلة والتلفزيونات. يُبنى LED البوليمري المثالي على ركيزة زجاجية. عند القاع تكون هناك طبقة من موصل فلزي شبه نفاذة، عادة الأندسيوم المدمم بأكسيد القصدير (ITO) الذي يعمل كقطب (الشكل رقم ٦,٦). على السقف من هذا طبقة من بوليمر متناوب غير مدمم، مثل بولي فينيلين فينيلين polyphenylenevinylene، وعلى السطح من تلك فلز سهل التأين مثل Ca، Mg/Ag أو Al. يكوّن الفلز القطب الثاني. لكي يعمل LED يتم تطبيق جهد عبر القطبين بحيث تكون طبقة ITO مشحونة إيجابياً عند السطح البيني ITO/بوليمر، تتحرك الإلكترونات من البوليمر بداخل طبقة ITO المنجذبة بالشحنة الموجبة. يترك هذا فجوات في نطاق الطاقة المنخفض. في نفس الوقت، تتحرك الإلكترونات من القطب الثاني المشحون سلبياً بداخل البوليمر وتنتقل تجاه طبقة ITO. عندما يصل مثل هذا الإلكترون إلى منطقة من البوليمر حيث توجد شغرات في نطاق الطاقة المنخفض، فيمكنه أن يقفز أسفل إلى هذا النطاق مشعاً ضوءاً كما هو فاعل. يعتمد الطول الموجي للضوء كما في شبه الموصل LEDs (الفصل الثامن) على فجوة النطاق. يشع البولي فينيلين فينيلين LEDs ضوءاً أخضر/أصفر، يشع LEDs المعتمدة على بولي فينيلين ضوءاً أزرق وتشع بعض البولي ثيوفين ضوءاً أحمر.



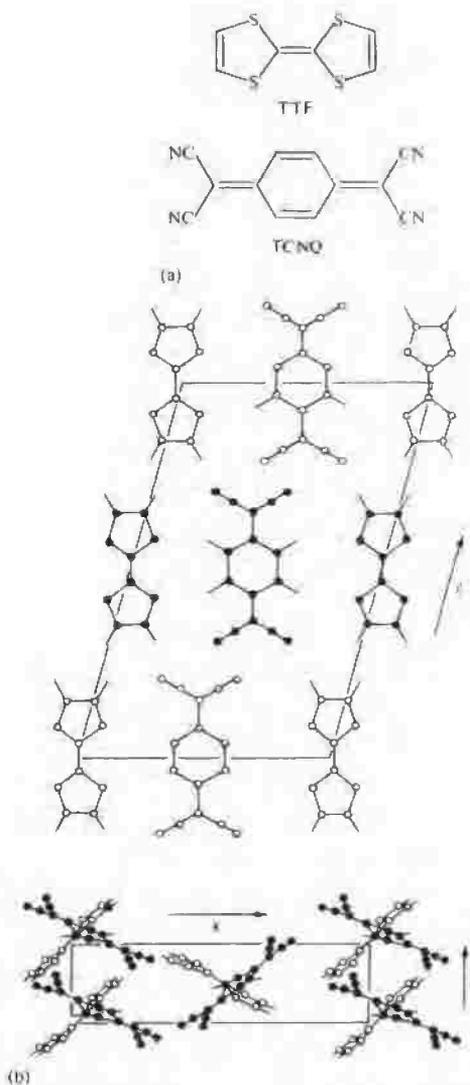
الشكل رقم (٦,٦). قطاع خلال بوليمر LED.

فلزات جزيئية (٦,٣)

Molecular Metals

One Dimensional Molecular Metals فلزات جزيئية في بعد واحد (٦,٣,١)

الفلزات الجزيئية هي جوامد جزيئية ذات موصلية كهربية فلزية. تحتوي معظم الفلزات الجزيئية على سلاسل في بعد واحد مكونة من حزم من جزيئات حلقة غير مشبعة مرتبة بالتناوب. كان النوع الأول المكتشف من هذه السلسلة هو TTF-TCNQ. الجزيئان الداخليان هما رباعي ثيافولافلين تتراثياfulvalene (TTF) ورباعي سيانوكوينون ثنائي ميثان (TCNQ) tetracyanoquinonedimethane. وهذه موصوفة في الشكل رقم (٦,٧)، الذي يُظهر كيفية تراصها في البلورة.



الشكل رقم (٦,٧). تراكيب من (a) TTF و TCNQ و (b) TTF-TCNQ صلب يظهر تراصاً متبادلاً من جزيئات TTF و TCNQ.

تكون الموصلية الكهربائية TTF:TCNQ من الرتبة 10^2 Sm^{-1} عند درجة حرارة الغرفة وتتزايد مع تناقص درجة الحرارة حتى حوالي 80 K حيث تنخفض الموصلية بانخفاض درجة الحرارة. يكون TCNQ مستقبلاً جيداً للإلكترون، ويمكنه على سبيل المثال، أن يستقبل إلكترونات من ذرات فلز قلوي لكي يكون أملاحاً أيونية. في TTF-TCNQ تتداخل الأعمدة من كل نوع من الجزئي لكي تكون مدارات غير متمركزة. تتحرك بعض الإلكترونات من النطاق الممتلئ الأعلى طاقة في TTF عبر نطاق ممتلئ جزئياً من TCNQ، بحيث يكون لكلا النوعين من الأعمدة نطاق ممتلئ جزئياً. يكون عدد الإلكترونات المتحولة أو المتقلبة مقابلاً لحوالي 0.69 إلكترون لكل جزئي. يحدث هذا الانتقال الجزئي فقط مع جزيئات مثل رباعي ثيوفولفين التي تكون مقدره منح إلكترون لا هي كبيرة جداً ولا صغيرة جداً. مع مستقبلات فقيرة لا يحدث انتقال شحنة. مع مانحات إلكترون جيدة جداً مثل فلزات الألقاء، يتم انتقال إلكترون واحد لكل TCNQ ويكون النطاق المستقبل ممتلئاً. هكذا، يكون $\text{K}^+(\text{TCNQ})^-$ مادة عازلة. عند درجات حرارة منخفضة، يعاني TTF-TCNQ تشوهاً دورياً وبالتالي تهبط موصليته.

(٦،٣،٢) فلزات جزيئية في بعدين Two Dimensional Molecular Metals

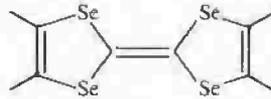
توصف البولي أستيلين و TTF-TCNQ جيداً على أنها موصلات إلكترونية في بعد واحد، بسبب حدوث تداخل ضئيل بين السلاسل في البلورة. توجد فئة أخرى من الفلزات الجزيئية التي بالرغم من أنها تشبه هاتين المادة الصلبتين، يكون من الأقل وضوحاً وصفها في بعد واحد.

على سبيل المثال، يكون رباعي ميثيل لينوفولفالين tetramethyl-tetraselenofulvalene (TMTSF) سلسلة من أملاح مع أنيونات لا عضوية (انظر الشكل رقم ٦،٨). تحتوي البلورات من هذه الأملاح على حزم من جزئ (TMTSF) وتحمل جزيئات TMTSF شحنة جزئية (+0.5). كما هو متوقع، يكون لهذه الأملاح موصلية إلكترونية عالية عند درجة حرارة الغرفة. بعكس TTF-TCNQ تبقى $(\text{ClO}_4)^-$ و $(\text{TMTSF})_2^+$ والأملاح المشابهة ذات توصيل مرتفع عند درجات الحرارة المنخفضة وتصبح بالفعل عند درجات حرارة منخفضة جداً مواد فائقة التوصيل. يبدو أن السبب في هذا هو حدوث تلاحم ملحوظ بين الحزم. تكون النتيجة أن نموذج البعد الواحد لا يكون صالحاً كما في TTF-TCNQ ولا تظل نظرية بيرلز بالأخص قائمة.

تشمل مواد من هذا النوع - بتداخل ملحوظ بين السلاسل $(\text{SN})_x$ و $\text{Hg}_{3-x}\text{AsF}_6$ ، يصبح كلاهما فائق التوصيل عند درجات حرارة منخفضة.

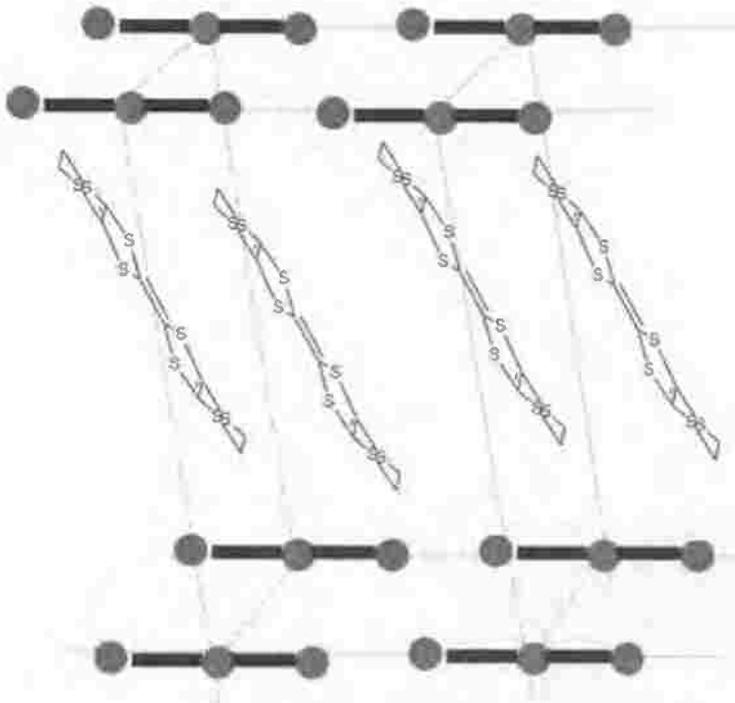
مركبات أخرى مشابهة، بدلاً من أن تحتوي على حزم تشبه السلسلة من جزيئات عضوية، فإنها تحتوي على مركبات مسطحة عضوية الحلقة تتراكم بحث تتداخل المدارات الجزيئية على الجزيئات المختلفة لتكوين نطاقات. تكون

المركبات العضوية مستويات مفصولة بطبقات من الأنيونات. تكون الإلكترونات غير متمركزة فوق مستويات الجزئيات العضوية. مثال تقليدي هو (ثنائي إيثيلين داي ثيو) رباعي ثيو فولفالين bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene (BEDT-TTF).



الشكل رقم (٦,٨). تركيب tetramethyl-tetraselenofulvalene (TMTSF).

يُكوّن هذا فلزات جزيئية $(BEDT-TTF)_2X$ مع تنوع من الأنيونات $[Cu(NCS)_2]^-$ ، I_3^- ، AuI_2^- ، IBr_2^- (Br) أو $[Cu(N(CN)_2)X]^-$ ، $[Cu(CN)_3]^-$ ، $GaCl_4^-$ و $SF_3CH_2CF_2SO_3^-$.
يختلف ترتيب التراص مع الأنيون. يصف الشكل رقم (٦,٩) الترتيب لـ $\beta-(BEDT-TTF)_2I_3$ ، الذي يحتوي على طبقات من أيونات I_3^- .



الشكل رقم (٦,٩). تركيب $\beta-(BEDT-TTF)_2I_3$.

بسبب وجود الأيونات، تكون طبقات BEDT- TF مشحونة إيجابياً مع شحنة شكلية بمقدار 0.5 لكل جزيء. هكذا، يكون النطاق المشغول الأعلى طاقة ممتلئاً جزئياً فقط وستُوصَل البلورات الكهربائية. عديد من هذه البلورات تصبح فائقة التوصيل عند درجات حرارة منخفضة. (عادة من 2 K - 12 عند درجات الحرارة العادية). رغم قيم درجات الحرارة الحرجة المنخفضة، تكون موصلية هذه المواد من نفس النوع مثل الموصلات فائقة التوصيل عند درجات الحرارة المرتفعة (انظر الفصل العاشر).

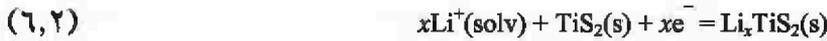
(٦، ٤) البوليمرات والتوصيل الأيوني - بطاريات الليثيوم القابلة للشحن

Polymers and Ionic Conduction -Rechargeable Lithium Batteries

طور وتنجهم في السبعينيات بطارية تعمل عند درجة حرارة الغرفة معتمدة على تداخل Li في TiS_2 . في بطارية ليثيوم/ ثنائي كبريتيد التيتانيوم، أحد الأقطاب هو فلز الليثيوم والآخر هو ثنائي كبريتيد التيتانيوم مرتبطاً ببوليمر مثل التيفلون. يكون الإلكتروليت هو ملح ليثيوم مذاب في مذيب عضوي، عادة يكون المذيب هو مخلوط من ثنائي ميثوكسي إيثيلين (DME) و (THE) رباعي هيدروفوران. يوضح الشكل رقم (٦، ١٠) تركيبة النظام. عندما تكون الدائرة مكتملة، يذوب فلز الليثيوم من قطب الليثيوم معطياً أيونات مذوبة، وترسب الأيونات المذوبة في ثنائي كبريتيد التيتانيوم. تكون هذه الأيونات مقحمة بداخل الكبريتيد الثنائي، وتتعادل الشحنة بالكترولونات من الدائرة الخارجية. هكذا يكون تفاعلا القطبين هما:



و



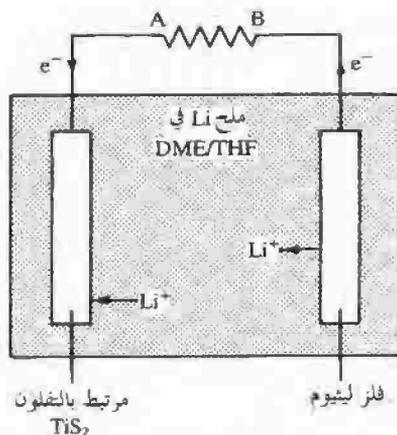
معطيان تفاعلاً كلياً:



يكون لمركب الإقحام طبقات من عدد متغير من أيونات الليثيوم بين طبقات الكبريتيد كما هو معطى في

الشكل رقم (٦، ١١).

عندما يتم تفريغ كبريتيد التيتانيوم تماماً، فإن تطبيق جهد عبر AB يمكنه إعادة شحن البطارية. إن جهداً بالقدر الكافي للتغلب على الطاقة الحرة لتفاعل الخلية سوف يجعل أيونات الليثيوم تعود إلى المذيب وترسب الليثيوم على قطب الفلز، وبالتالي إعادة تخزين البطارية إلى وضعها الأصلي. تعتمد الاستفادة من قطب الليثيوم/ ثاني كبريتيد التيتانيوم على كون مادة القطب موصلاً جيداً، وعلى كون تفاعل القطب انعكاسياً. يكون Li_2TiS_2 موصل كهربي جيداً بصفة خاصة، ليس فقط بسبب أن الموصلية الأيونية تتزايد بإعطاء إلكترونات إلى نطاق التوصيل، لكن أيضاً بسبب أن أيونات الليثيوم نفسها تعمل كحوامل تيار وبالتالي يكون المركب موصلاً إلكترونياً وأيونياً. (نُوقشت الموصلات الأيونية في الفصل الخامس). لقد أثبتت مركبات أخرى أنها أكثر فائدة للبطاريات التجارية، على سبيل المثال، في 1995 سوّقت شركة سوني بطارية لتصوير وتسجيل شريط فيديو اعتماداً على LiCoO_2 كقطب.



الشكل رقم (٦, ١٠). بطارية Li-TiS_2 أثناء طور تفريغ.



الشكل رقم (٦, ١١). نموذج إشغال لفجوات ثمانية بين طبقات عكمة التراص من ذرات الكبريت في LiTiS_2 .

تكون بطاريات بوليمر الليثيوم مماثلة من حيث المبدأ لبطاريات الليثيوم الموصوفة عاليه، لكن يكون الإلكترونيات بوليمر. تكمن ميزة هذه البطاريات في غياب سائل في الخلية وبالتالي لا تكون هذه البطاريات قابلة

للرشح أو التسريب. يكون الإلكتروليت البوليمري عبارة عن معقد بوليمر - ملح فلز. تكون الإلكتروليتات المعروفة أكثر هي معقدات من أكسيد بولي الإيثيلين (PEO) poly(ethylene).

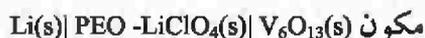


تم فحص poly(ethylene imine)، poly(epichlorohydrin)، poly(ethylene)succinate، poly(propylene)oxide كقواعد بوليمرية محتملة للإلكتروليتات البوليمرية. تكون هذه جميعها بوليمرات تحتوي على عناصر سالبة التكهرب، أكسجين، نيتروجين، في السلسلة التي سوف ترتبط محورياً مع كاتيونات الفلز. يتم إحداث التيار الكهربائي بالأيونات من الأملاح التي تتحرك خلال البوليمر. تعتمد الموصلية على الوزن الجزيئي للبوليمر وعلى نسبة البوليمر: الملح، ونقترح التجارب أن الجزء اللابلوري (المسحوق) من البوليمر ينتج موصلية أيونية عالية. يعطي الجدول رقم (٦، ١) بعض قيم موصلية Li^+ في معقدات بوليمر - ملح ليشيوم متنوعة. تكون الموصلية بحوالي $10^{-5} S m^{-1}$ مناسبة للبطاريات.

الجدول رقم (٦، ١). موصليات معقدات بوليمر - ملح فلز.

نطاق درجة الحرارة /K	موصلية $S m^{-1}$	ملح	كتلة جزيئية	بوليمر
298 - 450	$3.1 \times 10^{-4} - 3.1 \times 10^{-5}$	$LiBF_4$	400	PEO
298 - 450	$10^{-5} - 10^{-7}$	$LiBF_4$	5×10^6	PEO
298 - 420	$3.16 \times 10^{-4} - 10^{-9}$	CH_3COOLi (O/Li = 4)	4×10^6	PEO
298 - 420	$10^{-4} - 10^{-9}$	CH_3COOLi (O/Li = 9)	4×10^6	PEO
194 - 420	$10^{-4} - 10^{-8}$	CH_3COOLi (O/Li = 18)	4×10^6	PEO
253 - 273	$10^{-2} - 10^{-9}$	$LiClO_4$	3000	ارتباط متصلاب PEO
253 - 273	$10^{-8} - 10^{-11}$	$LiClO_4$	3000	خطي PEO

في بطاريات بوليمر ليشيوم يكون أحد الأقطاب هو رقيقة معدنية من الليثيوم أو في بعض الأحيان مادة أخرى موصلة للكهرباء مثل الجرافيت، ويكون الآخر هو مركب إقحام انعكاسي كما في بطاريات ليشيوم بإلكتروليت سائل. تشمل المركبات المستخدمة كأقطاب إقحام $LiCoO_2$ و V_6O_{13} . كانت الخلية المطورة في مشروع أنجلو - دانس Anglo-Danish الذي طبق من عام 1979 إلى عام 1995:



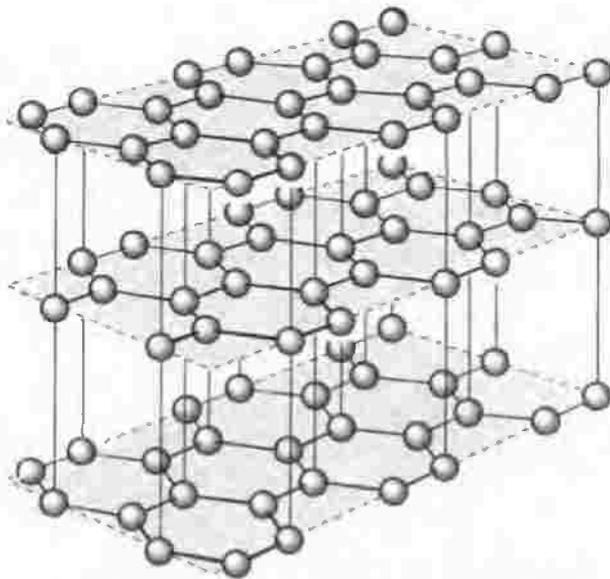
أحرزت بطاريات التجربة التي اشتغلت بين 80 و 140 °C حوالي 100% من السعة النظرية أثناء الدورات الأولى، لكن هبط الإنجاز عند إعادة التدوير. تسوق حالياً العديد من الشركات بطاريات بوليمر ليثيوم للاستخدام في التليفونات، على سبيل المثال.

(٦,٥) كربون

Carbon

(٦,٥,١) الجرافيت Graphite

الجرافيت مادة مشهورة باستخدامات عديدة. الرصاص في أقلام الرصاص هو جرافيت وتستخدم أشكال مطحونة بدقة من الجرافيت لامتناس الغازات والمواد المذابة. لقد وجدت خواصه الامتناسية نطاقاً واسعاً من التطبيق من كميات الغاز إلى إزالة الألوان من الطعام. يكون الجرافيت المتكون بالتحلل الحراري لبوليمرات عضوية موجهة هو أساس ألياف الكربون. يستخدم الجرافيت أيضاً كدعامة للعديد من المواد الحافزة المهمة صناعياً. تستثمر موصليته الإلكترونية في طرق تحلل كهربائية صناعية عديدة، حيث تم استخدامه كقطب. تكون بلورات الجرافيت، من ناحية ثانية، موصلات جيدة فقط في بعدين، وهذا البعد الثنائي هو ما سوف نركز عليه هنا. تحتوي بلورات الجرافيت على طبقات من سداسيات الأوجه متشابكة كما نوقش في الفصل الأول وأعيد إنتاجها الشكل رقم (٦,١٢).

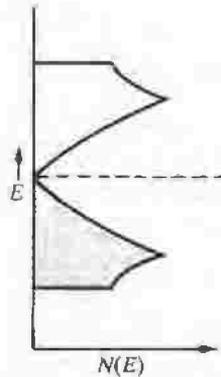


الشكل رقم (٦,١٢). تركيب سداسي لطبقات جرافيت.

يوضح هذا الشكل الصورة الأكثر ثباتاً التي ترص فيها الطبقات ABAB مع الذرات في كل طبقة بالتبادل تقع مباشرة فوق بعضها البعض، تحتوي صورة أخرى على طبقات من سداسيات أوجه متشابكة لكن تكون الطبقات مترابطة بنظام ABCABC.

يمكن اعتبار كل ذرة كربون لها ثلاثة روابط أحادية مع ذرات الكربون المجاورة. يترك هذا إلكترون تكافؤ واحد لكل ذرة كربون في مدار p عند زاوية قائمة لمستوى الطبقة. تتحد مدارات p هذه لكي تكون مدارات غير متمركزة تمتد فوق كل الطبقة. لو احتوت الطبقة على عدد n من ذرات الكربون، من ثم يتكون n من المدارات ويكون هناك n إلكترونات متاحة لشغلها. بالتالي يكون نصف المدارات غير المتمركزة ممتلئة. لو كانت المدارات طبقة واحدة، سوف يفسر هذا موصلية الجرافيت بشكل جيد بسبب أنه سيكون هناك نطاق نصف ممتلئ محدد لهذه الطبقات. يكون الوضع قريباً إلى هذا، لكن ليس بهذه البساطة. تكون النطاقات غير المتمركزة في الواقع نطاقين، نطاق رابط وآخر عكس رابط. (يذكرنا هذا بالأماس، الذي نوقش في الفصل الرابع، حيث يتفسخ نطاق $s-p$ مع فجوة حيث تقع المدارات غير الرابطة). يكون النطاق المنخفض ممتلئاً والنطاق الأعلى فارغاً. يكون الجرافيت موصلًا بسبب أن الفجوة النطاقية صفر وتكون الإلكترونات هكذا جاهزة للترقي إلى النطاق الأعلى. يوضح الشكل رقم (٦، ١٣) تركيب النطاق للجرافيت.

بسبب أن كثافة الحالات تكون منخفضة عند مستوى فيرمي، لا تكون الموصلية مرتفعة مثل تلك لفلز عادي أو تقليدي. بالإمكان زيادتها كما سوف نشاهد الآن.



الشكل رقم (٦، ١٣). تركيب نطاق للجرافيت.

(٦، ٥، ٢) مركبات الإقحام للجرافيت Intercalation Compounds of Graphite

بسبب أن الترابط بين الطبقات في الجرافيت يكون ضعيفاً، فإنه من السهل أن نغرس جزيئات أو أيونات بداخل الفراغات بين الطبقات. وتسمى المواد الصلبة الناتجة بالغرس الانعكاسي لمثل تلك الجزيئات المضيئة بداخل الشبكيات بمركبات الإقحام. وبالرغم من أنها كانت مطبقة في الأصل للمواد الصلبة الطباقية فقد أخذ المصطلح الآن ليشمل مركبات صلبة أخرى بتداخلات عائل - مضييف. تم الاهتمام بمركبات الإقحام منذ الستينيات بسبب الأهمية المحتملة كمواد حافزة وكأقطاب لبطاريات عالية الطاقة والكثافة.

تكون عديد من المواد الصلبة الطباقية مركبات إقحام، لكن يكون الجرافيت مثيراً بوجه خاص بسبب أنه يكون مركبات بمانحات ومستقبلات إلكترون على حد سواء. من بين مانحات الإلكترون، إذا ما تمت دراسته بكثافة هي فلزات الألقاء. تدخل فلزات الألقاء الجرافيت بين الطبقات وتنتج مركبات صلبة ملونة تكون فيها الطبقات من ذرات الكربون قد تحركت بعيداً إلى حد ما. على سبيل المثال، يكون البوتاسيوم مركباً ذهبياً KC_8 تزيد فيه المسافة بين الطبقات بحوالي 200 pm. يعطي البوتاسيوم إلكترونات إلى الجرافيت (مكوناً K^+) وتزيد موصلية الجرافيت الآن لأن له نطاق عكس رابط ممتلئ جزئياً.

تم عمل أول مركب إقحام في عام 1841. احتوى هذا على الكبريتات كمستقبل إلكترون. منذ ذلك الحين، تم عمل عديد من مركبات الإقحام مستقبلات إلكترون، مع NO_3^- ، CrO_3 ، Br_2 ، $FeCl_3$ و AsF_5 ، على سبيل المثال. في هذه المركبات تعطي طبقات الجرافيت إلكترونات إلى جزيئات أو أيونات منغرسه، منتجة بالتالي نطاقاً رابطاً ممتلئاً جزئياً. يزيد هذا من الموصلية، ويكون لبعض من هذه المركبات موصلية كهربية تقارب الألومنيوم.

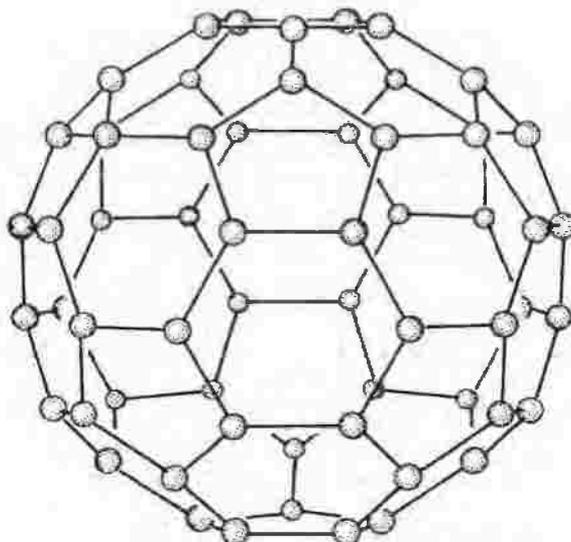
في الجرافيت، يتم حمل التيار خلال الطبقات بإلكترونات p غير متمركزة. تكون التراكيب الطباقية التي يتم فيها حمل التيار بواسطة إلكترونات d شائعة في مركبات العناصر الانتقالية. مثل ثنائي الكبريتيدات من Hf ، Zr ، Ti ، V ، Nb ، Ta ، Mo ، و W ، وأكاسيد فلز ليثيوم مختلطة. كان هناك اهتمام في وقت ما بالكبريتيدات بسبب أن بعض من مركبات الإقحام لها وجد أنها مواد فائقة التوصيل عند درجات حرارة منخفضة. كان من المأمول أنه بتعديل مسافة الفصل قد نحصل على مركب يكون فائق التوصيل عند درجات حرارة أعلى. لسوء الحظ، ظهر أن تعديل المسافة بواسطة غرس جزيئات كان له تأثير ضئيل جداً على درجة الحرارة التي ظهرت عندها الموصلية. تم التوصل إلى النتيجة بأن الموصلية كانت محددة للطبقات. عندما تم اكتشاف مواد فائقة التوصيل عند درجة حرارة عالية، كانت هكذا أيضاً تراكيب طباقية. كما نوقش في الفصل العاشر، كان المقوم المحوري هو طبقة CuO .

Buckminster Fullerene بوكمنستر فوليرين (٦,٥,٣)

تم اكتشاف هذا النوع من الكربون فقط في عام 1985 بواسطة السيد هاري كروتو Sir Harry Kroto بجامعة سيسكس Sussex بينما كان يبحث عن سلاسل الكربون. لقد تم عمله بواسطة إمرار قوس كهربي بين قطبي كربون في جو جزئي من الهيليوم. حصل كروتو على جائزة نوبل في الكيمياء في 1996 مع باحثين أمريكيين (روبرت. ف. كيرل ج. روريتشارد إ. سماللي Robert F. Curl Jr and Richard E. Smalley). للجزء الصيغة C_{60} وله نفس الشكل مثل كرة القدم - مجسم عشري الأوجه مقطوع: لقد أخذ الاسم من المهندس والفيلسوف بوكمنستر فولير الذي اكتشف المبدأ المعماري للقبة الجيوديسية المجوفة التي يماثلها هذا الجزئي (تم بناء القبة الجيوديسية لـ EXPO 67 في مونتريال) يصف الشكل رقم (٦,١٤) التركيب.

يكون الجزئي عالي التماثل إلى أقصى حد مع كل ذرة كربون في بيئة نموذجية؛ إنه يتكون من 12 خماسي الأوجه من ذرات الكربون متصلة بـ 20 سداسي الأوجه. تكون المسافات كربون - كربون بين السداسيات المتجاورة 139 pm وعندما يتصل السداسي مع الخماسي تكون المسافة كربون - كربون هي 143 pm مماثلة لتلك الموجودة في طبقات الجرافيت. حقيقة، يمكن التفكير في هذا التركيب على أن لوح من الكربون مع ترابط غير مترکز نمط الجرافيت الذي يتقوس خلفاً على نفسه لتكوين عديد الأوجه. (هناك فوليرينات أخرى معروفة، مثل C_{70} ، يكون لجميعها 12 خماسي الأوجه من ذرات الكربون متصلة بأعداد مختلفة من سداسي الأوجه). تسمى الجزئيات بصفة عامة، كرات بكي bucky balls تُحزم معاً في ترتيب مكعب محكم التراص في البلورات. أصبحت كيمياء الفوليرين الآن مادة نشطة جداً للبحث. لقد تم اقتراح استخدام الفوليرين للنبيطات الإلكترونية وحتماً في العلاج الإشعاعي للسرطان. واحد من السمات المميزة هو تكوين أملاح مع فلزات الألقاء التي تعرف على أنها بوكيدات buckids. على سبيل المثال، يكون بوكيد البوتاسيوم (K_3C_{60}) ترتيب ccp من كرات bucky، مع كل الفجوات الثمانية والفجوات الرباعية ممتلئة بالبوتاسيوم: يكون هذا مادة فلزية تصبح مادة فائقة التوصيل دون 18 K. بعض بوكيدات تصبح فائقة التوصيل حتى عند درجات حرارة أعلى.

أنتج سوميو أيجما Sumio Iijima جزئيات نمط فوليرين في صورة أنابيب طويلة مغطاة أو مغلقة عند كل طرف. تسمى هذه أنابيب نانوية. سنناقش أنابيب النانو في الفصل الحادي عشر.



الشكل رقم (٦, ١٤). تركيب فوليرين buckminster, C₆₀.

الأسئلة

Questions

١- ما هي المدارات التي تتوقع أن تتحد لتكوين نطاق غير متمركز في البولي فينيلين فنيولين

?polyphenylenevinylene

٢- هل يعطي تدميم البولي أستيلين مع (أ) Rb، (ب) H₂SO₄ مُوصل نمط n- أم نمط p-

٣- عندما يُدمم البولي أستيلين مع حمض الكلوريك (VII)، HClO₄، يستخدم جزء من الحامض لأكسدة

البولي أستيلين وجزء لتوفير أنيون معاكس. يعطى تفاعل الأكسدة لهذا الحامض بالمعادلة (٦, ٦). اكتب معادلة اتزان للتفاعل الكلي:



٤- يبقى (SN)₂ موصلاً فلزياً دون درجات حرارة منخفضة. لماذا يقترح هذا بأن التداخل يحدث بين

السلاسل في هذه المادة الصلبة؟

٥- يكون HMTTF-TCNQ فلزي، لكن HMTTF-TCNQ₄ غير فلزي. اقترح تفسيراً محتملاً لهذا الاختلاف HMTTF

.TCNQF₄ = tetracyanotetrafluoroquinodimethane و TCNQ = tetracyanoquinodimethane ، = hexamethylenetetrafulvalene

- ٦- يكون polythiophene غير المدمم أحمر. ما الذي يمكن اقتراحه حول حجم الفجوة النطاقية لنطاق توصيل / نطاق تكافؤ في هذا البوليمر؟ هل تتوقع أن يبعث LED polythiophene ضوءاً أحمر؟
- ٧- خطط تركيب النطاق للجرافيت الذي تم إقحامه مع (أ) إلكترون مانح (ب) إلكترون مستقبل؟
- ٨- تتكون فوليرينات Fullerenes من 12 شكل خماسي الأوجه وعدد من الشكل سداسي الأوجه؛ 20 في حالة C_{60} ، و25 في حالة C_{70} . ما هي الوحدة التركيبية لأصغر فوليرين محتمل؟