

ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

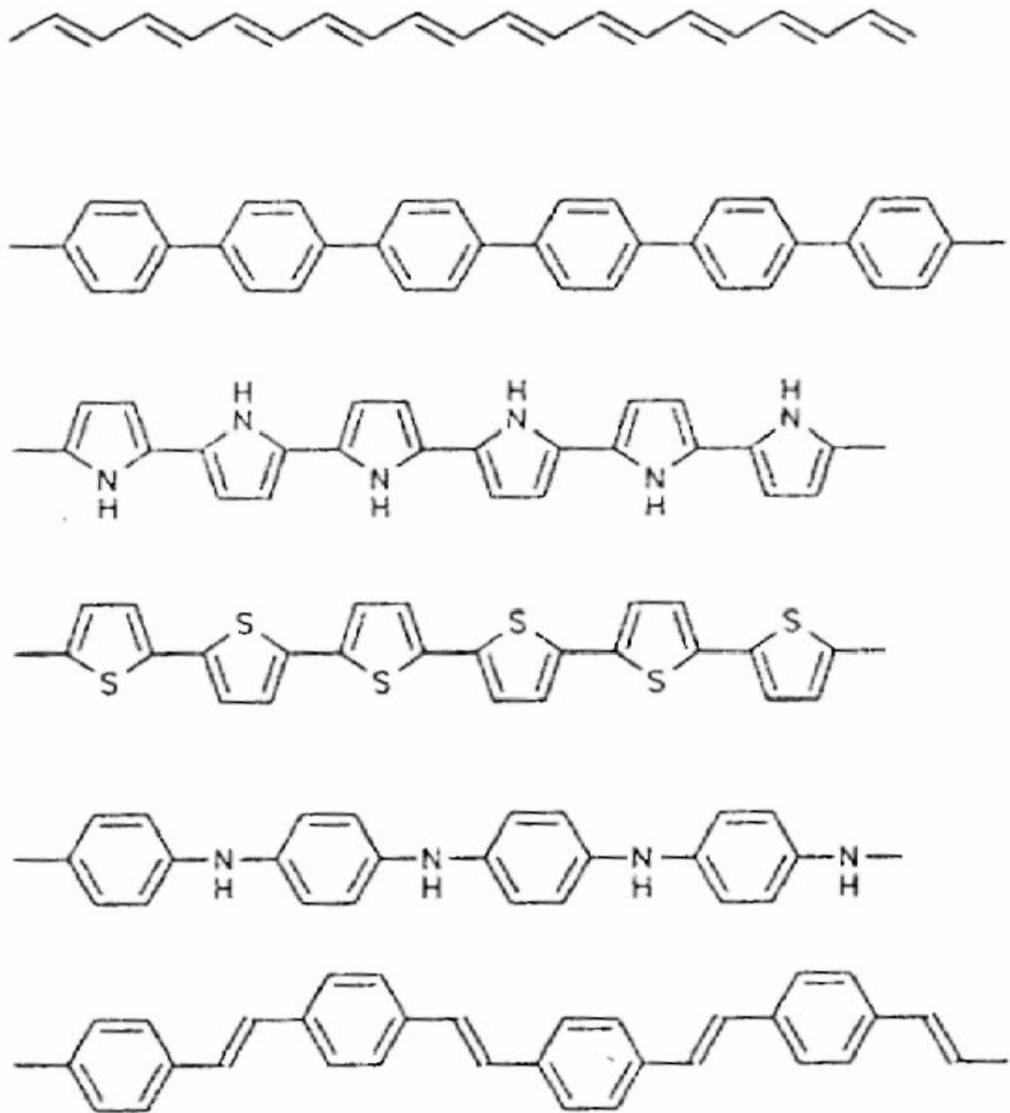
Полимеры – линейная одномерная цепочка малых молекул, связанных ковалентными связями. **Сопряженными** называются полимеры, в которых чередуются простые, двойные и/или тройные связи

В трехмерном веществе, составленном из полимерных цепей, межцепочечное взаимодействие оказывается слабым, поэтому такие вещества можно рассматривать как сильно анизотропные квазиодномерные структуры.

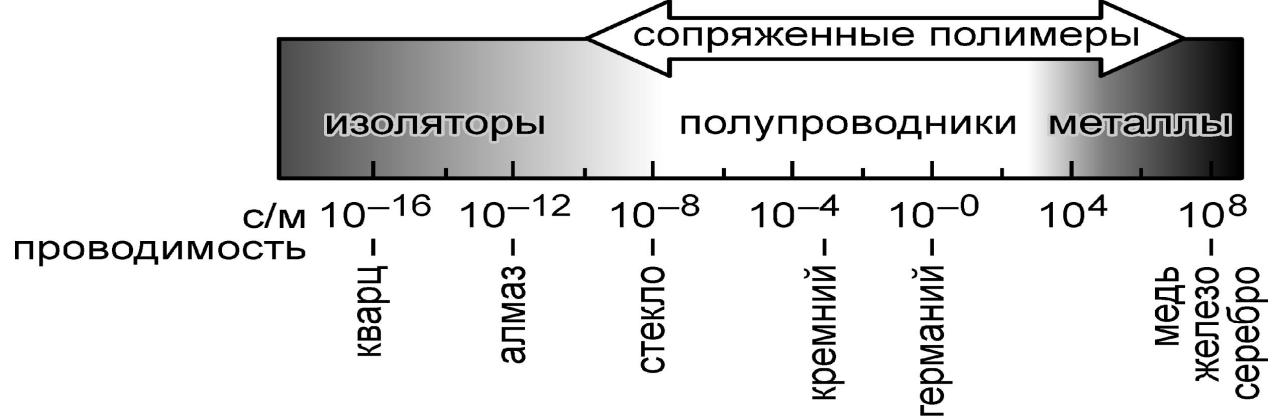
Полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$ – несопряженный полимер (содержащий только простые сигма связи – все атомные орбитали С находятся в sp^3 состоянии). Основная полоса поглощения (соответствующая расстоянию между последней занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и первой свободной (LUMO) – E_g) находится в УФ области спектра, $E_g=8\text{eV}$. Потенциалы ионизации E_i (расстояние от дна зоны проводимости до уровня вакуума или от уровня вакуума до потолка валентной зоны) также оказываются очень большими, поэтому легирование или инжекция носителей с контактов оказывается практически невозможной. Такие несопряженные полимеры являются изоляторами.

Нобелевская премия по химии 2000 г. присуждена американскому физика Алану Хигеру и химикам: А.Макдиармиду (США) и Х.Ширакава (Япония) «за открытие и развитие электропроводящих сопряженных полимеров». Их открытие состоит в опровержении общепринятого мнения, что пластмассы (полимеры) могут быть только изоляторами. Они показали, что при определенных условиях сопряженные полимеры могут обладать проводимостью близкой к металлической

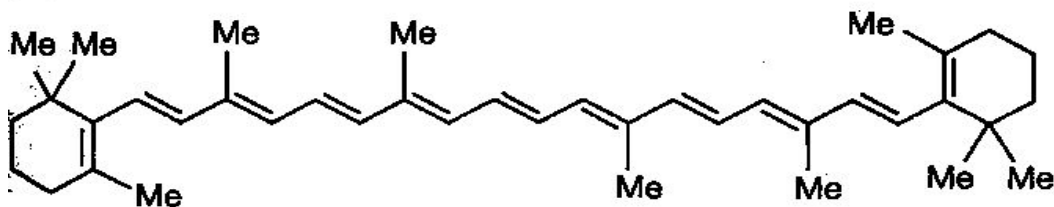
Типичным представителем сопряженных полимеров является **полиацетилен $(\text{CH})_n$ – ПА**. Ранее ПА был известен как черный непроводящий порошок, в 1974 году Ширакава впервые получил пленки ПА с металлическим блеском, но они также не были проводящими В 1977 г. один из студентов Хигера обнаружил увеличение проводимости ПА на 7-9 порядков при его окислении в парах иода (брома или хлора): по аналогии с полупроводниками, такой процесс окисления был назван легированием.



Химическая структура сопряженных полимеров (сверху-вниз);
 полиацетилен (транс),
 полифенилен,
 полипиррол,
 политиофен,
 полианилин,
 полифенилен-винилен



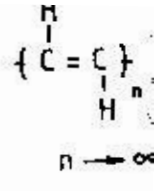
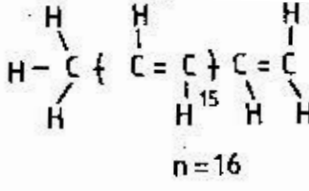
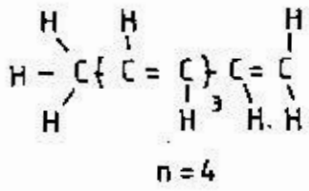
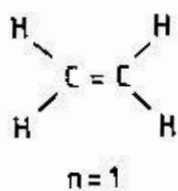
Зонная схема красителей, олигомеров и полимеров



структура бета-каротина,
Me – метиловые группы – CH₃

синтезировано большое число таких молекул (красителей) и была обнаружена закономерность: чем больше число повторяющихся единиц с двойными связями, тем меньше энергия основного перехода (спектр поглощения сдвинут сильнее в красную область).

Было высказано естественное предположение, что если число повторяющихся единиц будет бесконечным, будет получен органический металл. В 1956 г был синтезирован ПА -темный поликристаллический порошок — но он не был металлом,



Олигомеры ПА,
предполагаемая
зонная структура



- Были получены ПА пленки хорошего качества, свободно стоящие, однако этот материал оказался полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.4 эВ. Был сделан вывод, что зависимость ширины запрещенной зоны от числа повторяющихся единиц имеет вид:

- $$E_g = E_0 + V/N,$$

где N — число повторяющихся звеньев; V — константа.

- Приведенное выше выражение для E_g было получено эмпирическим путем, исходя из существующих экспериментальных данных. Каким образом можно теоретически объяснить наличие запрещенной зоны в одномерной цепочке с делокализованными вдоль цепи электронами, например, в полиацетилене? Предполагая что расстояния между атомами углерода равны (A), используя метод линейной комбинации атомных орбиталей и решая уравнение Шредингера можно получить энергетические состояния ПА в виде:

- Валентная зона

$$E(k)^v = -2t \cos ka$$

- Зона проводимости

$$E(k)^c = 2t \cos ka$$

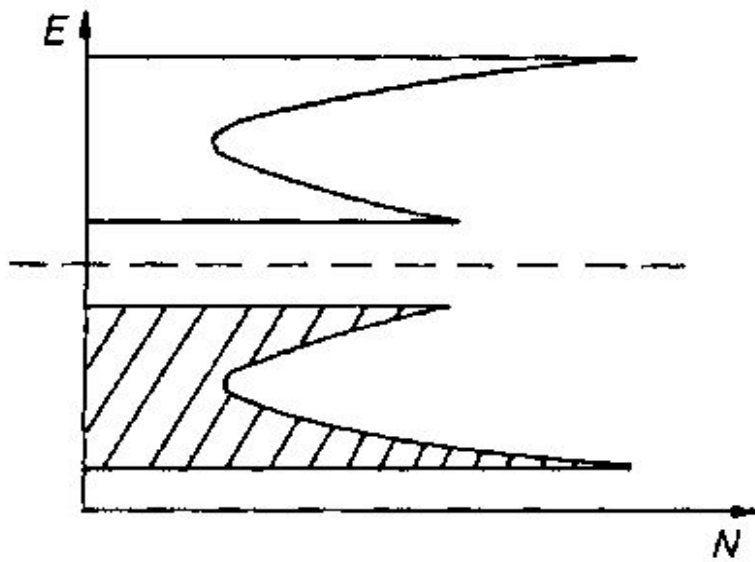
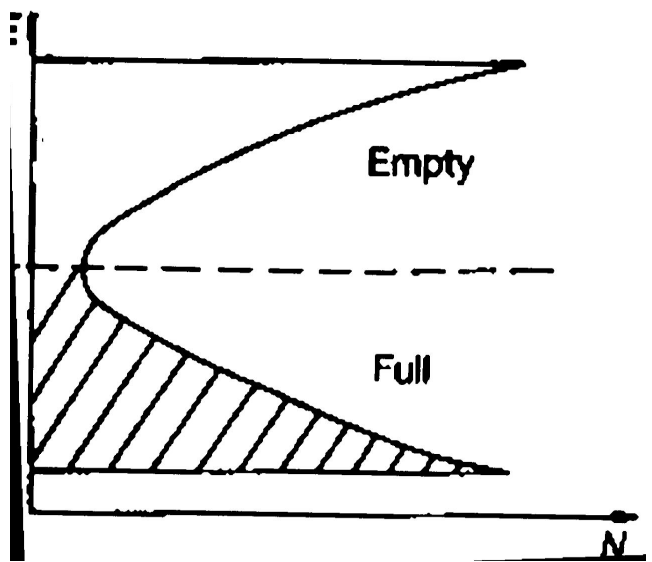
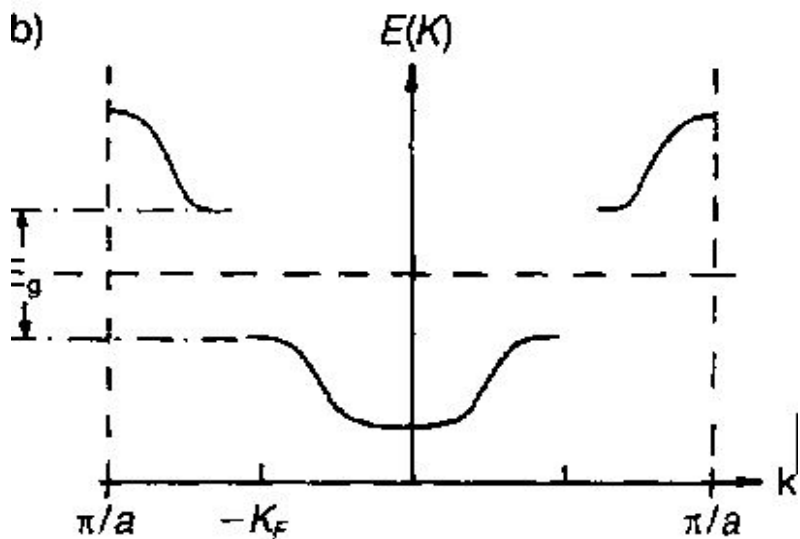
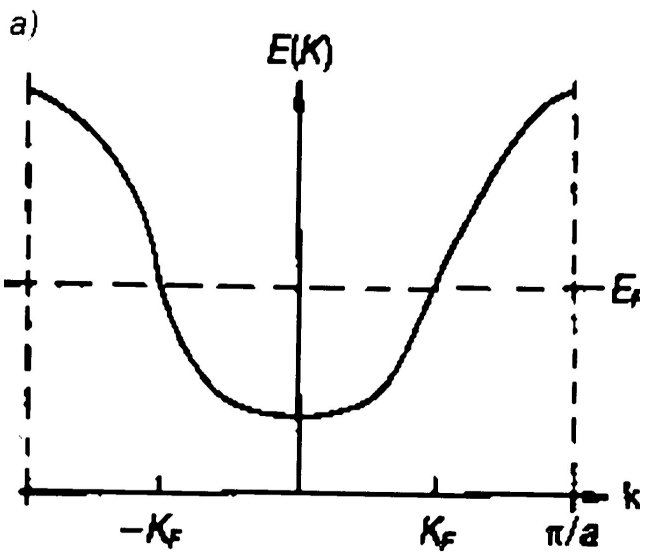
t – интеграл перекрытия p волновых функций между соседними атомами

Зонная схема и плотность состояний показаны на рис., плотность состояний $N(E)$ имеет вид, характерный для одномерной системы (максимальная плотность у краев разрешенной зоны)

$$N(E) = \frac{t^{1/2}}{2\pi t a (E - E_0)^{1/2}}$$

Полное число состояний в зоне есть число s атомов, однако, поскольку каждое состояние имеет спин, число состояний увеличивается вдвое. Зона наполовину заполнена. При этом система в целом будет металлической. Ширина разрешенной зоны $\sim 2t \sim 10$ эВ

известно, что ПА является полупроводником, т.е. данное теоретическое представление неверно



- Данные рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса показывают, что длины связей (1,4 Å) различаются на 0.03-0.04 Å (двойная связь оказывается короче). Такое небольшое различие длин связей оказывает заметный эффект на электронные свойства ПА, его зонную структуру. В таком димеризованном ПА длина элементарной ячейки возрастает в 2 раза и составляет $2a$. Гамильтониан системы состоит из двух компонент: электронной и ионной. Решение уравнения Шредингера для этого случая приводит к следующему дисперсионному соотношению:

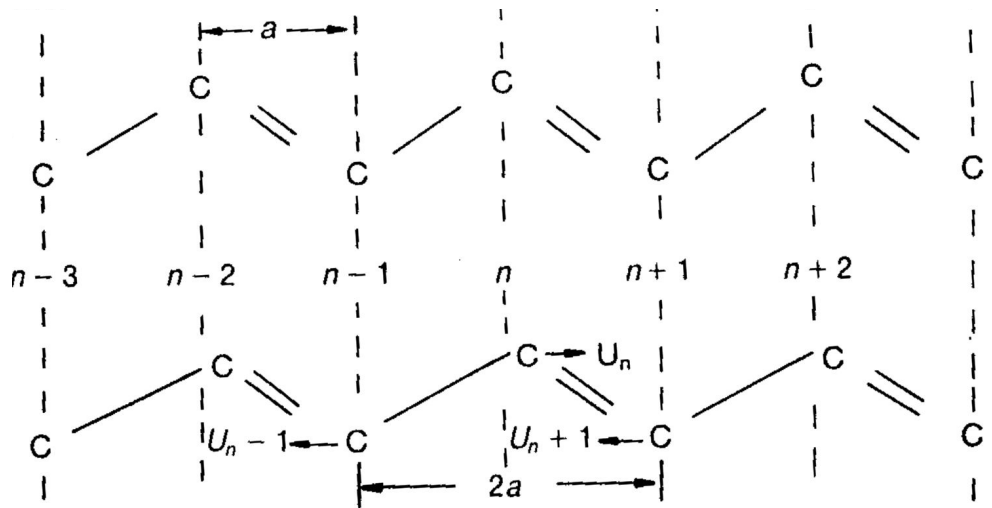
$$E^2(k) = 4t_0^2 \cos^2 ka + \Delta^2 \sin^2 ka$$

$\Delta = 2\alpha U$, U - смещение атомов, α - к-та электрон фононной связи.

на уровне Ферми открывается зонная щель, при этом валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста.

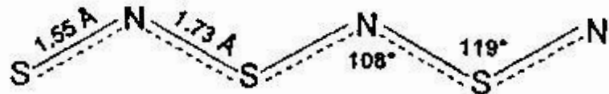
Такой структурный фазовый переход был впервые описан Рудольфом Пайрлсом в 1960 г., он показал, что одномерный металл нестабилен по отношению к дисторсии решетки, которая приводит к появлению щели на уровне Ферми.

- Благодаря появляющейся щели энергия занятых состояний уменьшается – это является платой за смещение атомов углерода, принадлежащих двойной связи, навстречу друг другу. В пределе слабой связи ширина запрещенной зоны равна $E_g = 16t_0 \exp[-(1 + 1/2\Gamma)]$
- ,
- где $\Gamma = 2\alpha^2 / \pi t_0 K_0$ – безразмерная константа электрон-фононной связи.

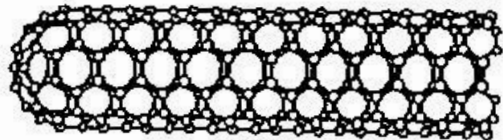
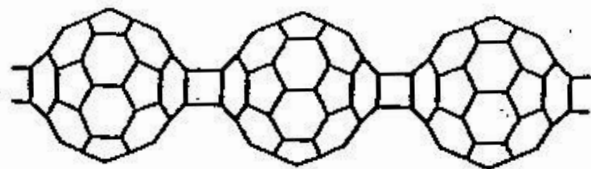


Переход Пайрлса для ПА.
 U - величина смещения

– Ограничение – высокие температуры, для ПА они находятся за пределами

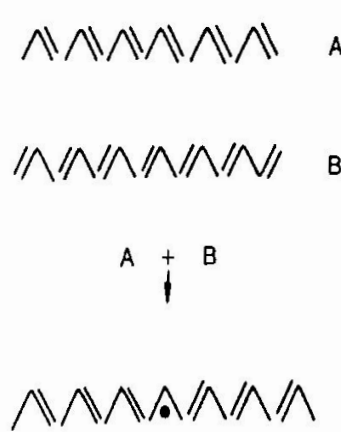
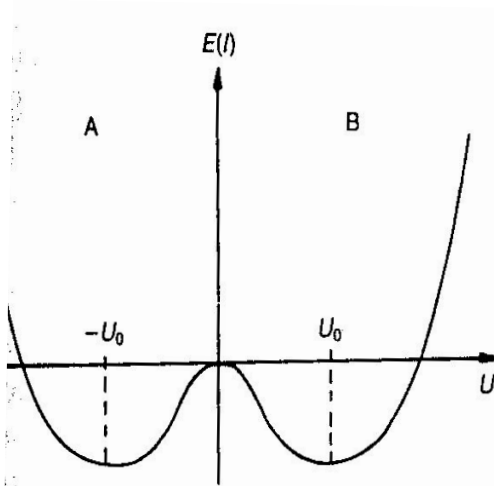


ПА оказывается полупроводником с запрещенной зоной 1.5 эВ. У других металлов типа Пайрлса происходит при более низких чем 300К а они ведут себя как металлы. Теорема Пайрлса в одностеночных металлических нанотрубках при $T < 35$ К. В полимере $(RbC_{60})_n$ также наблюдается нулевая проводимости при низких T .



Полимер $(SN)_n$, полимеризованный фуллерен, нанотрубка

СОЛИТОНЫ

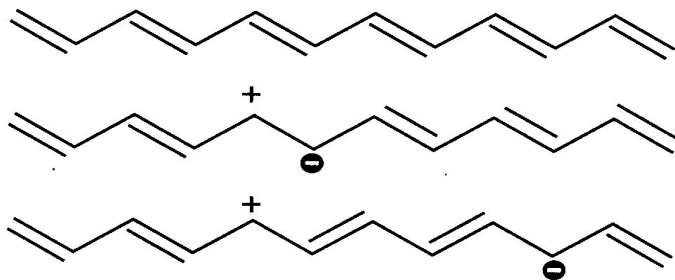


А - Зависимость абсолютной энергии приходящейся на углеродный атом в зависимости от смещения U для ПА.

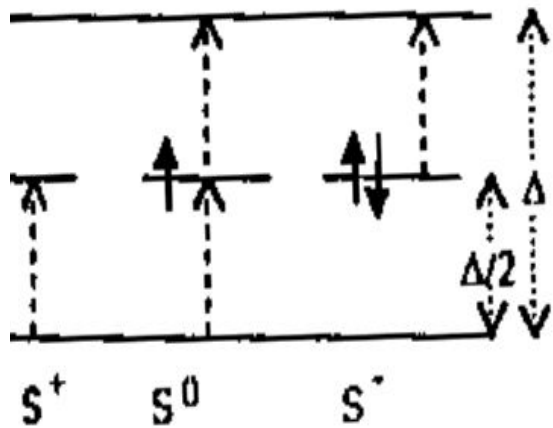
б - Фаза А и фаза В, а также дефект на границе двух фаз – **солитон**.

при $U=0$ система проходит локальный максимум, это еще раз показывает, что она нестабильна по отношению к переходу Пайерлса.

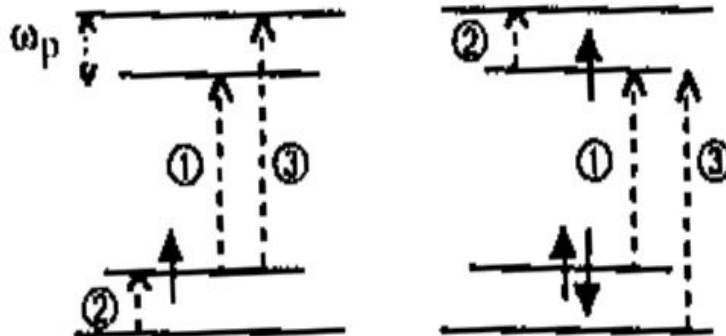
Два энергетических минимума связаны со смещением атома С вправо (фаза А) и влево (фаза В). Эти две фазы идентичны, поэтому основное состояние ПА является вырожденным. Дефект, возникающий на границе этих двух фаз, называется **СОЛИТОНОМ**.



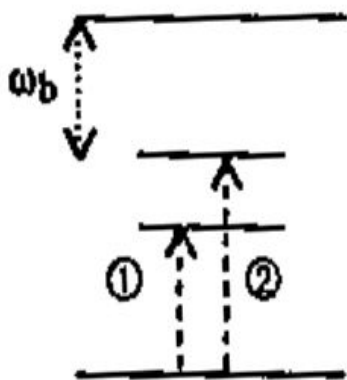
Если на этой границе находится один неспаренный электрон, это соответствует нейтральному солитону. При удалении (или добавлении) электрона в полимерную цепь с помощью легирования образуются **заряженные СОЛИТОНЫ** и нейтральные антисолитоны (последние впоследствии аннигилируют),



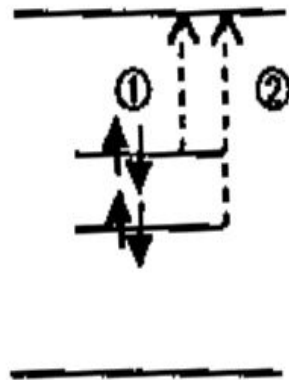
(a) Soliton
positive neutral negative



(b) Polaron
"hole" "electron"



positive



negative

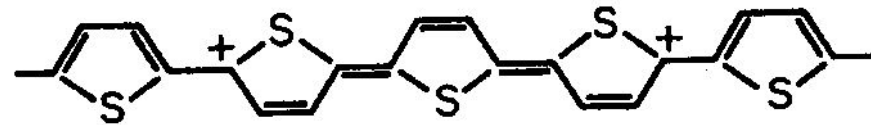
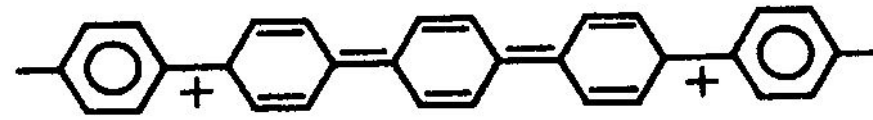
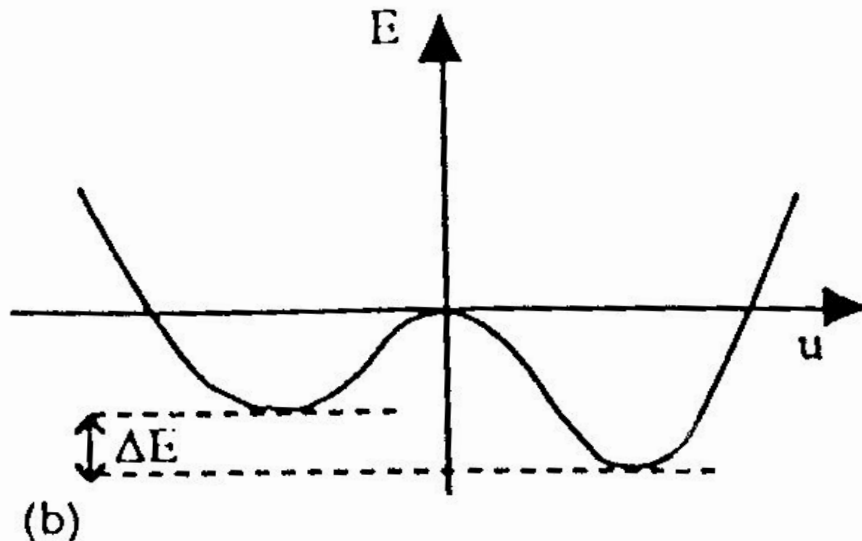
(c) Bipolaron

В запрещенной зоне ПА солитоны создают состояние расположенное точно посередине запрещенной зоны.

**параметры
заряженного
солитона;
спин – 0,
эффективная
масса – $6 m_e$,
длина**

**делокализации –
14a, скорость –
106 см/с при 300 К**

Поляроны и биполроны



Невырожденными называются полимеры у которых два состояния соответствующие двум структурам А и В имеют различную энергию. Существует энергетическая разница ΔE на каждую повторяющуюся единицу между энергиями, соответствующими двум структурам. Если представить себе две бесконечные цепочки (справа- А, слева — В), то разделяющая их энергия будет очень большой и такой дефект не будет существовать. Если цепи короткие, дефект будет двигаться к концу цепи, при этом будет исчезать высокоэнергетичная структура. Т. е. существование дефекта типа солитона в невырожденных полимерах невозможно.

Каким образом релаксируют возбуждения в невырожденных полимерах?

Благодаря большой константе электрон-фононной связи заряд, инжектированный в одномерную цепь всегда самозахватывается и образует полярон (за время порядка периода решеточных колебаний 100 фс).

Квантово химические расчеты показывают, что полярон имеет размер b — 10 элементарных ячеек (25 — 40 Å), энергию связи относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны порядка 30 -12 мэВ, эффективную массу равную нескольким электронным и спин 1/2.

Электрические и магнитные эксперименты на легированных невырожденных полимерах показали, что основными носителями заряда являются некие бесспиновые возбуждения. Предполагалось, что ими могут быть спаренные поляроны — биполароны с зарядом $2e$ и спином 0, Ясно, что энергетический выигрыш от формирования биполарона должен быть достаточно большим чтобы преодолеть кулоновское отталкивание двух одинаковых зарядов. Квантово химические расчеты показывают, что энергия биполарона ниже на 0.4 эВ чем энергия двух поляронов.

Расчеты проводились в одноэлектронном приближении -учет электрон-электронных взаимодействий может приводить к другой картине. Кроме того, не было учтено возможное взаимодействие между цепями или квазидвумерность.

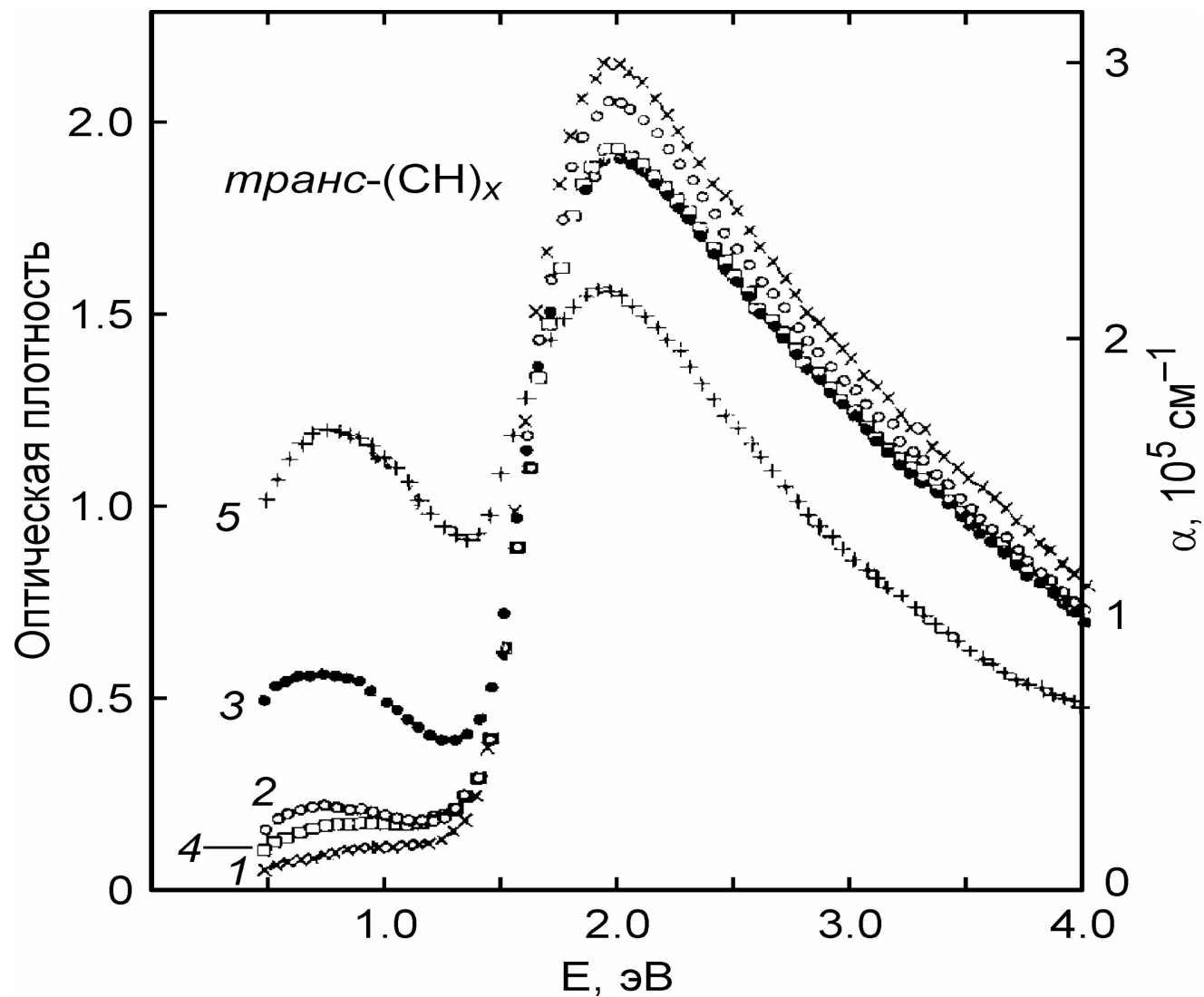
Существует также другой аспект, способный видоизменить простую картину, рассмотренную выше — это взаимодействие носителей заряда со статическими электрическими полями легирующих ионов, расположенных где-то между цепями (противоионов). Такое взаимодействие может сдвинуть энергетические уровни особенно заряженных солитонов или биполаронов и даже удержать носители заряда вблизи этих ионов. Если это так, то свойства полимера должны быть различны при легировании с помощью примесей или при инжекции носителей (в последнем случае противоионов нет). На самом деле свойства дефектов — солитонов и пр. не зависят от способа, с помощью которого они были созданы.

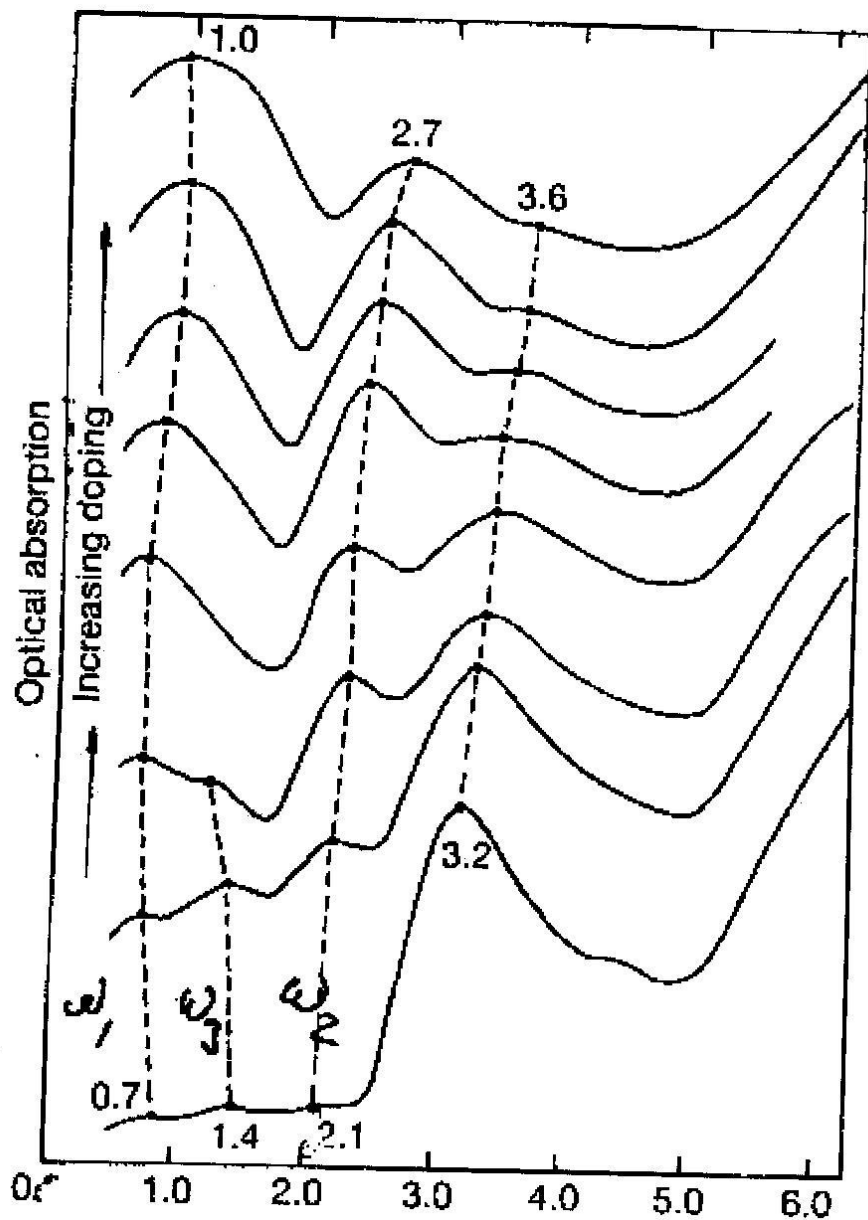
Экспериментальные доказательства существования солитонов, поляронов и биполяронов

при легировании полимеров или инъекции с контакта наблюдается:

- 1) Появление дополнительных полос поглощения в видимой и ИК областях спектра
- 2) появление новых ИК активных колебательных мод
- 3) отсутствие вклада в электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), связанного со спиновыми частицами (для солитонов и биполяронов)

Оптические спектры поглощения легированного ПА. 1- нелегированный образец, 2-5 – образцы, легированные AsF_2 и $ClSO_3H$.





Спектр поглощения полипиррола.

С поляронами может быть связано три полосы поглощения в запрещенной зоне $\omega_2 = \omega_1 + \omega_3$. Это видно на рис. С ростом легирования поляроны превращаются в биполароны, и вместо 3 наблюдается 2 полосы поглощения.

2) При легировании наблюдались также дополнительные фононные моды в ИК области спектра, которые связывают с дисторсией одномерной решетки в результате образования солитона (полярона).

3) В нелегированных образцах ПА есть сигнал ЭПР при 300 К, связанный с наличием некоторого числа нейтральных солитонов и антисолитонов. С ростом легирования этот сигнал убывает до полного исчезновения, при этом $N_s / N_c \ll 1$, где N_s – число спинов, N_c – число зарядов, что свидетельствует о наличии бесспиновых носителей заряда