



Information

Ytterligare information kan erhållas från Vetenskapsakademiens informationsavdelning, Box 50005, 104 05 Stockholm
Tel: 08-673 95 25, fax: 08-15 56 70

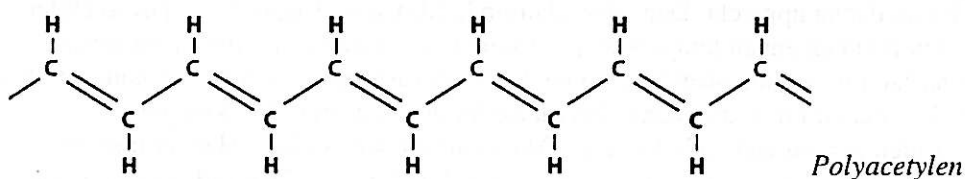
(populärvetenskaplig information)

Nobelpriset i kemi år 2000

Vi har fått vänja oss vid att stora vetenskapliga upptäckter förändrar vårt sätt att tänka. Årets Nobelpris i kemi är inget undantag. Det vi lärt oss om plast är att det är en god isolator – ja, varför skulle den annars användas som isolering i elsladdar? Men nu är det alltså dags att tänka om. Plast kan faktiskt under vissa betingelser fås att uppföra sig nästan som en metall – en upptäckt som belönar Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid och Hideki Shirakawa med Nobelpriset i kemi för år 2000.

Hur kan plaster leda ström?

Plaster är *polymerer*, molekyler i form av långa kedjor som upprepar sig likt pärlorna i ett pärlhalsband. För att en polymer ska kunna bli elektriskt ledande, krävs att den "härmar" metallerna, dvs. att elektronerna inte är fast bundna till atomerna utan fritt rörliga. En första förutsättning för detta är att polymeren består av omväxlande enkel- och dubbelbindningar, s.k. konjugerade dubbelbindningar. *Polyacetylen*, bildad genom polymerisation av kolvätet acetylen (etyn), uppvisar just en sådan struktur.



Det räcker dock inte med de konjugerade dubbelbindningarna. För att plasten ska bli elektriskt ledande måste dess stabilitet rubbas, genom att antingen elektroner rycks ut (oxidation) eller förs in (reduktion) i materialet. Processen har kommit att kallas *dopning*.

Mer information: www.nobel.se/announcement/2000

10 oktober 2000



**KUNGL.
VETENSKAPSAKADEMIEN**
THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

En dopad polymer kan liknas vid ett 15-spel. För att man ska kunna flytta brickorna måste där finnas minst ett "hål", en plats där en bricka saknas. I polymeren är brickorna elektroner, som en efter en tar hålets plats och bildar en rörelse genom molekylerna – en elektrisk ström.

Liknelsen med 15-spelet är en mycket enkel modell av vad som försiggår i molekylerna. Vi återkommer senare med en mer kemisk modell.

NOBEL 2000			
1	2	3	4
8		5	12
6	7	11	13
9	10	15	14

Det Heeger, MacDiarmid och Shirakawa fann var att om de oxiderade en tunn film av polyacetylen med jodånga så ökade den elektriska ledningsförmågan, *konduktiviteten*, en miljard gånger.

Denna sensationella upptäckt var resultatet av tre forskares imponerande arbete, men också av en rad tillfälligheter. Låt oss, helt kort, berätta historien bakom en av vår tids stora kemiupptäckter.

Om hur konduktiviteten upptäcktes – och vikten av en fikapaus

Huvudaktören i den här historien är kolvävet *polyacetylen*, en plan molekyl med 120° vinkel mellan bindningarna och som därför förekommer i två olika former, s.k. isomerer, nämligen *cis*-polyacetylen och *trans*-polyacetylen (den senare formen visades på förra sidan). I början av 1970-talet gjorde den japanske kemisten Shirakawa en viktig upptäckt. Han fann att man kunde syntetisera polyacetylen på ett nytt sätt, som innebar att han kunde kontrollera andelen *cis*- och *trans*-former i den svarta film av polyacetylen som bildades på väggarna i reaktionskärlet. Av ett misstag tillsattes vid ett tillfälle tusen gånger mer katalysator än brukligt. Till Shirakawas förvåning bildades då en vacker silverglänsande film på kärlets väggar.

Shirakawa sporrades av denna upptäckt. Den silverglänsande filmen bestod av *trans*-polyacetylen och motsvarande reaktion vid en annan temperatur gav i stället en kopparfärgad film. Den senare visade sig innehålla nästan ren *cis*-polyacetylen. Att på detta sätt variera temperatur och koncentration av katalysator skulle komma att bli av avgörande betydelse för den fortsatta utvecklingen.

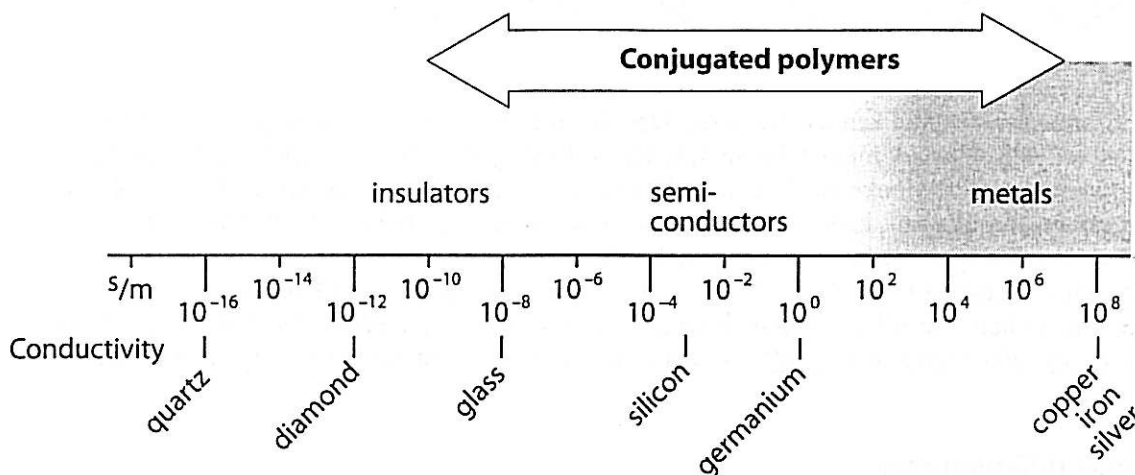
I en annan del av världen experimenterade kemisten MacDiarmid och fysikern Heeger med en metallglänsande film av den oorganiska polymeren svavelnitrid, (SN)_x. MacDiarmid berättade om detta vid ett seminarium i Tokyo. Här kunde vår historia fått ett snopet slut om inte Shirakawa och MacDiarmid råkat träffas under en kaffepaus.

Då MacDiarmid fick höra om Shirakawas upptäckt av en organisk polymer som också glänste som silver, bjöd han Shirakawa att gästforsa vid University of Pennsylvania i Philadelphia. De satte igång att modifiera polyacetylen genom oxidation med jodånga. Shirakawa visste att filmens optiska egenskaper ändrades vid oxidationen och MacDiarmid föreslog att man skulle be Heeger ta en titt på filmerna. Heeger lät en student mäta konduktiviteten hos den jod-dopade *trans*-polyacetylen och – heureka! Ledningsförmågan hade ökat tio miljoner gånger!

Sommaren 1977 publicerade Heeger, MacDiarmid och Shirakawa sin upptäckt tillsammans med några medarbetare i artikeln "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_n" i tidskriften *The Journal of Chemical Society, Chemical Communications*. Upptäckten betraktades som ett stort genombrott. Sedan dess har forskningsfältet vuxit enormt och dessutom gett upphov till många nya och spännande tillämpningar – vi kommer till några av dessa längre fram.

Dopning – för att molekylerna ska prestera bättre

Vad var det egentligen som hände i de tre forskarnas polyacetylen-filmer? Om vi jämför några vanliga ämnen med avseende på ledningsförmåga, ser vi att polymerernas konduktivitet varierar högst betydligt. "Dopad" polyacetylen är t.ex. jämförbar med goda ledare som koppar och silver, medan dess ursprungsform är en halvledare.



En metalltråd leder ström på grund av att elektronerna i metallen är lättrorliga. Hur förklarar man då konduktiviteten hos de dopade polymererna?

När man beskriver molekyler skiljer man mellan σ -(sigma) och π -(pi) bindningar. σ -bindningarna är fasta och orörliga. De bygger upp de kovalenta bindningarna mellan kolatomerna. π -elektronerna i ett konjugerat dubbelbindningssystem är också relativt lokaliserade, men inte så starkt bundna som σ -elektronerna. För att ström ska kunna ledas längs molekylerna krävs att någon eller några elektroner antingen avlägsnas eller förs in i molekylerna. Om man därefter lägger på ett elektriskt fält kan de elektroner som bygger upp π -bindningarna snabbt röra sig längs molekylerna. Konduktiviteten i plastmaterial, som består av många polymerkedjor, kommer dock att begränsas av att elektronerna måste "hoppa" från en molekyl till nästa. Därför måste också kedjorna ligga packade i välordnade rader.

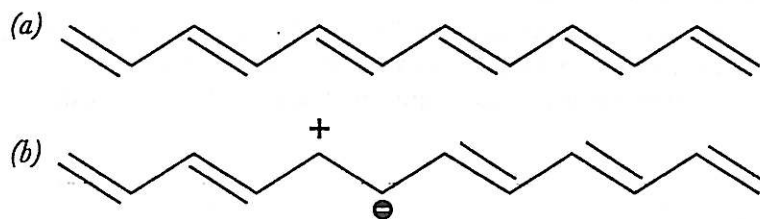
Som vi tidigare nämnt, kan två olika typer av dopning förekomma, oxidation eller reduktion. För polyacetylen ser reaktionerna ut så här:



Den dopade polymeren är alltså ett salt. Det är dock inte jodid- resp. natriumjonerna som rör sig för att generera en ström, utan elektronerna i polymerens konjugerade dubbelbindningssystem. Om man lägger på ett tillräckligt starkt elektriskt fält kan man dessutom få jodid- resp. natriumjonerna att antingen närma eller fjärma sig från polymeren, vilket gör att man kan styra i vilken riktning man vill att dopningsreaktionen ska gå. På så sätt kan den ledande polymeren enkelt "sättas på" och "stängas av".

Polaroner – dopade kolkedjor

I den övre av reaktionerna ovan, oxidationen, drar alltså jodmolekylen till sig en elektron ur polyacetylenkedjan och bildar I_3^- . Den nu plus-laddade polyacetylenmolekylen bildar en s.k. radikalkation eller *polaron* (b i figuren nedan).



Den ensamma elektronen kan lätt flytta sig. Det får till följd att dubbelbindningen successivt rör sig längs molekylerna. Plusladdningen däremot, är låst vid jodidjonen, som inte gärna flyttar på sig. Om man oxiderar polyacetylenkedjan kraftigt bildar polaronerna parvis så kallade *solitoner*. Solitonerna svarar sedan, på olika sätt, både för transporten av laddning längs polymerkedjorna och för laddningsöverföringen mellan dem på en makroskopisk skala.

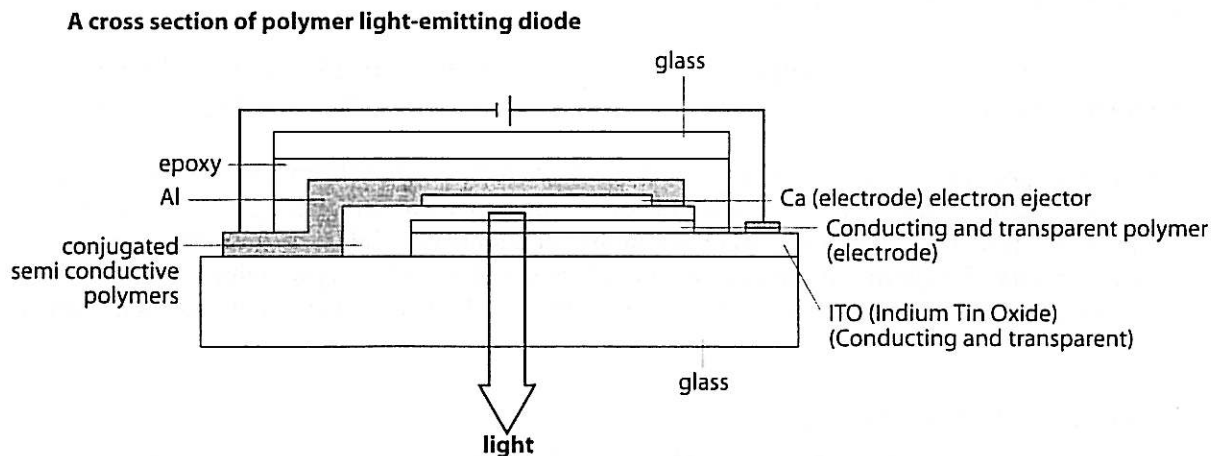
Detta var ett försök att snudda vid den komplexa teori som kan förklara hur polymerer kan fås att leda ström. Vi hänvisar till den längre artikeln "Information (advanced) on the Nobel Prize 2000" (www.nobel.se/announcement/2000) för den som vill ge sig i kast med utmaningen att tränga djupare i ämnet.

Lysande tillämpningar

Metalltrådar som leder ström kan fås att lysa om de görs tillräckligt tunna, det påminns vi om varje gång vi tänds en glödlampa. Polymerer kan också fås att lysa, dock enligt en annan princip, *elektroluminiscens*, vilket man utnyttjar i lysdioder. Dessa lysdioder blir i princip både energisnålare och mindre värmeutvecklande än glödlampor.

Med elektroluminiscens menar man att ljus sänds ut från ett tunt skikt av polymeren när den exciteras av ett elektriskt fält. I lysdioder används traditionellt oorganiska halvledare som galliumfosfid, men nu kan man alltså även utgå från halvledande polymerer.

Elektroluminiscens från halvledande polymerer har man känt till i ungefär tio år. Stora kommersiella intressen riktas idag både mot fotodioder och ljusemitterande dioder (LED). En LED kan bestå av en ledande polymer som elektrod på ena sidan, sedan en halvledande polymer i mitten och slutligen en tunn metallfolie som elektrod på andra sidan. Då man lägger på en spänning mellan elektroderna kommer den halvledande polymeren att börja lysa.



Denna lysande plast har många tillämpningar. Om några år kan t.ex. platta TV-skärmar baserade på LED-filmer bli verklighet, liksom lysande trafik- och informationsskyltar. Eftersom det är relativt enkelt att framställa stora, tunna skikt av plast kan man också tänka sig lysande tapeter som belysning i hemmen, och annat spektakulärt.

Fler tillämpningar

Några tillämpningar av ledande polymerer, som lett till produkter på marknaden (eller är under prövning):

- Polytiofen-derivat har stor kommersiell användning i antistatbehandling av fotografisk film, men kan också snart få andra användningsområden, t.ex. för märkning av varor i mataffärerna. I stället för att plocka varorna ur kundvagnen, registrerar kassorna automatiskt köpet när man går ut.
- Dopad polyanilin används som antistatiskt material, t.ex. i plastmattor på kontor och i operationssalar där man vill undvika statisk elektricitet, som skärmskydd mot datorernas elektromagnetiska strålning samt i rostskyddsfärg.
- Material som polyfenylenvinylet kan inom kort få användning i mobiltelefon-displayer.
- Polydialkylfluorener används i framtagningen av nya färgskärmar för video och TV.

Med plasten mot framtiden

Under 1900-talet fick vi telefoner av bakelit, strumpor av nylon, påsar av polyeten och tusentals andra mer eller mindre nödvändiga plastprylar. Vad ska vårt nya århundrade ha att bjuda? Kanske kommer vi att använda plasten på ett annat sätt än tidigare, inte minst mot bakgrund av årets Nobelpris i kemi.

En anledning till det stora kommersiella intresset för ledande polymerer idag är att de kan produceras snabbt och billigt. Polymerbaserade integrerade kretsar kommer snart att finnas i kommersiella produkter där låga fabrikationskostnader är viktigare än komponenternas snabbhet.

Steget från polymerbaserad elektronik till elektronik på molekylärnivå är stort men fantasieggande. Integrerade kretsar baserade på enskilda molekyler skulle innebära att kretsarna krympte många storleksordningar jämfört med dagens kiselbaserade.

Vi står onekligen på tröskeln till en plastelektronikrevolution med många spännande konsekvenser för kemien och fysiken såväl som för informationsteknologin.

Länktips

Pristagarnas hemsidor, se nedan

www.ameriplas.org/apcorg/newsroom/articles/plastic_and_change.html

www.science-writer.co.uk/16-19_win.html

Univ. of California, Inst. of Polymer Sc. www.ipos.ucsb.edu

Inst för polymerteknik, Chalmers www.chalmers.se/inst/pol/

Inst. för fysik och mätteknik, Linköping

www.ifm.liu.se/applphys/ConjPolym/index_frames.html

Företag som utvecklar ledande och halvledande polymerer:

Bayer AG: www.bayer.com (sök efter BaytonP), Panipol Ltd: www.panipol.com,

Ormecon AG: www.ormecon.com, UNIAx Corporation: www.uniax.com,

Cambridge Display Techn: www.cdtltd.co.uk, Covision: www.covision.com,

Philips: www.research.philips.com

Pristagarna

Alan J. Heeger (född 1936) doktorerade vid University of California, Berkeley 1961 och blev sedan tillförordnad professor vid University of Pennsylvania 1962. Han hade sedan en professur där mellan 1967 och 1982. Från och med 1982 har han en professur i fysik vid University of California, Santa Barbara och leder "Institute for Polymers and Organic Solids". 1990 startade han företaget UNIAX Corporation där han är styrelseordförande.

Prof. Alan J. Heeger (länk till hemsidan)
Institute for Polymers and Organic Solids
And Department of Physics and Materials
University of California at Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106-5090
www.ipos.ucsb.edu/ajh.html

Alan G. MacDiarmid (född 1927) är uppvuxen i Nya Zeeland, men doktorerade vid University of Wisconsin 1953 och vid University of Cambridge, England, 1955. Han blev tillförordnad professor vid University of Pennsylvania 1956 och fick en professur där 1964. Sedan 1988 innehar han Blanchard professuren i kemi.

Prof. Alan G. MacDiarmid
University of Pennsylvania
34th and Spruce Streets
Philadelphia, PA 19104
www.sas.upenn.edu/~macdiarm/

Hideki Shirakawa (född 1936) doktorerade vid Tokyo Institute of Technology 1966 och blev tillförordnad professor vid "Institute of Materials Science" vid University of Tsukuba 1966. Han är professor där sedan 1982.

Prof. Hideki Shirakawa
Institute of Materials Sciences
University of Tsukuba
Sakura-mura, Ibaraki 305, Japan
www.tsukuba.ac.jp/dResearch/institutesE.html

Lästips

- **Conductive Polymers** - Information (advanced) on the Nobel Prize 2000, Kungl. Vetenskapsakademien, www.nobel.se/announcement/2000
- **Lysande polymerer**, O. Inganäs, *Kosmos* (1996) 85-100, Sv. Fysikersamfundet
- **Conductive Polymers**, M.G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News* 3 (1990) 36
- **Plastic Electronics**, D. de Leeuw, *Physics World* March (1999) 31
- **How far will circuits shrink?**, R.E. Gleason, *Science Spectra* 20 (2000) 32.