

روش‌های سنتز نورشیمیایی بسپارهای رسانا و کاربردهای آن‌ها

حمیدرضا حیدر نژاد، بهزاد پورعباس*، مهدی شریف

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر

پیام نگار: Pourabas@sut.ac.ir

چکیده

خواص بسپارهای رسانا وابستگی شدیدی به روش بسپارش آن‌ها دارد که می‌تواند شیمیایی، الکتروشیمیایی و نورشیمیایی باشد. اخیراً سنتز نورشیمیایی بسپارهای رسانا به دلیل برخی مزایا مانند قیمت ارزان‌تر، نیاز به تجهیزات ساده‌تر و قابلیت استفاده در کاربردهای ویژه در مقایسه با دو روش دیگر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. به طور کلی روش‌های بسپارش نوری بسپارهای رسانا شامل دو دسته تهییج مستقیم تکپار رسانا و بسپارش نوری با استفاده از سامانه‌های نورکاتالیستی است. در روش اول تکپار رسانا به عنوان نور حساس‌کننده مستقیماً نور را جذب کرده و تهییج می‌شود و سپس بسپارش را آغاز می‌کند. در روش دوم، از یک کاتالیزور به منظور تسریع فرایند استفاده می‌شود که نور را جذب می‌کند و تهییج می‌شود. سپس به وسیله واکنش‌های انتقال الکترون بین گونه تهییج شده و یک الکترون گیرنده، اکسیدکننده‌های قوی به وجود می‌آیند که تکپارهای رسانا را بسپارش می‌کنند. در مقاله مروری حاضر روش‌های مختلف بسپارش نوری بسپارهای رسانا تجزیه و تحلیل شده است.

کلمات کلیدی: بسپارهای رسانا، بسپارش نوری، سامانه‌های نورکاتالیستی، تهییج نوری، نور حساس‌کننده، آغازگر نوری

۱- مقدمه

نورشیمیایی [۳۴-۴۷] انجام شوند. هر یک از روش‌های سنتز مذکور می‌توانند برای ساخت بسپارهای رسانا با تفاوت اندکی در ریخت‌شناسی بسپار حاصل، به کار گرفته شوند. اگرچه بسپارهای رسانا عمدتاً به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند؛ اما با توجه به اینکه این روش‌ها، روش‌های کاملی نیستند و هر کدام در کنار مزیت‌هایشان معایبی نیز دارند، در سال‌های اخیر روش نورشیمیایی برای سنتز بسپارهای رسانا اهمیت بیشتری پیدا کرده است. به عنوان مثال هر چند سنتز به طریق شیمیایی یک روش ارزان با بازدهی اندکی بیشتر نسبت به روش‌های دیگر معرفی شده است [۴۸]، اما استفاده از این روش در مصارفی مانند درمان‌های پزشکی، قطعات میکروالکترونیک و پوشش‌های چند لایه دارای محدودیت‌اند و یا کاملاً غیر ممکن می‌باشد. همچنین استفاده از روش بسپارش الکتریکی علاوه بر اینکه به تجهیزات پیچیده‌تر و

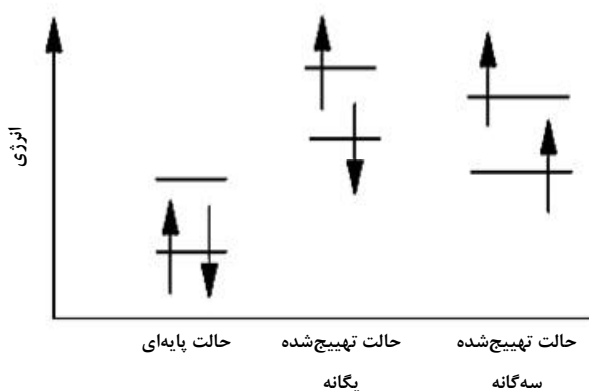
کشف بسپارهای ذاتاً رسانا با کشف پلی استیلن [۱] در حدود سه دهه قبل اتفاق افتاد. این بسپارها از زمانی که کشف شدند، به دلیل خواص الکتریکی و نوری مناسب، توجه صنایع و جوامع علمی را جلب کردند. از خاصیت رسانایی این بسپارها عمدتاً در کاربردهای مختلفی مانند وسایل الکترونیکی [۶-۲]، دیودهای نشری نوری آلی [۷ و ۸]، باتری‌ها [۹ و ۱۰]، ترانزیستورها [۱۱ و ۱۲]، سنسورهای شیمیایی [۱۳-۱۵]، سلول‌های نوری الکتروشیمیایی و دستگاه‌های فوتوولتائیک [۱۶-۱۸]، حافظه‌های الکترونیکی [۱۹] و غشاءهای مبادله‌گر یون [۲۰] استفاده می‌شود.

کاملاً ثابت شده است که خواص الکتریکی، نوری و مغناطیسی بسپارهای رسانا به شدت وابسته به نحوه سنتز این بسپارها است، که می‌توانند به صورت شیمیایی [۲۱-۲۶]، الکتروشیمیایی [۲۷-۳۳] و

الکترون‌ها اسپین مخالف دارند. بعد از جذب انرژی نور، در حالت تهییج شده نیز دو الکترون، اسپین مخالف خود را حفظ می‌کنند. تبدیل حالت از حالت یگانه به حالت سه‌گانه در نتیجه تغییر اسپین یکی از الکترون‌ها می‌تواند رخ دهد، که همراه با ازدست دادن مقداری انرژی ارتعاشی می‌باشد (شکل (۱)).

در مسیر تحریک یک الکترون و بازگشت آن به حالت پایه‌ای، هر انتقالی ممکن نیست. شکل (۲) انتقال‌های ممکن و ناممکن در فرایند جذب فوتون را با یک نمودار انرژی ساده نشان می‌دهد؛ که در آن S_1 و S_2 بیانگر حالت‌های تهییج شده یگانه، T_1 و T_2 بیانگر حالت‌های تهییج شده سه‌گانه، a و a' بیان‌کننده انرژی نوری جذب شده، b ، h و i بیان‌کننده تبدیل انرژی داخلی، c بیان‌کننده بازگشت به حالت پایه از طریق تابش فلوئورسانس و d مسیر بازگشت به حالت پایه از طریق تابش فسفرسانس می‌باشد. بعضی از انتقال‌های الکترونی، سریع (در حدود 10^{-15} ثانیه) و بعضی دیگر کندتر (در حدود 10^{-12} ثانیه) می‌باشند که وابسته به هسته‌های مختلف در مولکول‌ها متغیر است [۵۳].

مطابق شکل (۳) بازگشت مولکول آلی تهییج شده (A^*) به حالت پایه‌ای (A_0) عمدتاً به سه طریق تابش فلوئورسانس اتلاف انرژی به صورت گرما و یا رخ دادن یک واکنش شیمیایی مانند بازآرایی، دیم‌شدن، تکه‌تکه شدن و غیره، صورت می‌پذیرد. با وجود این، نشان داده شده است که فرونشاندن مولکول تهییج شده، هم می‌تواند از طریق فرایند انتقال انرژی رخ دهد و هم از طریق فرایند انتقال الکترون. در ادامه، این دو فرایند مورد بررسی قرار خواهند گرفت.



شکل ۱- تشریح حالت‌های یگانه و سه‌گانه [۵۳]

گران قیمت تری نیاز دارد، به منظور پوشش دهی بر روی سطوح عایق، ممکن نیست، همچنین استفاده از آن به کاربردهای خاص محدود می‌شود. در مقایسه با این روش‌ها، روش بسپارش نوری، بسیار ساده‌تر است و استفاده از آن در محیط‌های مختلف محدودیت کمتری دارد و می‌تواند در دماهای پایین نیز انجام شود [۴۹]. به علاوه، استفاده از این روش برای پوشش دهی روی سطوح عایق گزارش شده است [۵۰]. همچنین بیان شده است که دستیابی به ساختارهای متفاوتی برای بسپار رسانا، به سادگی و با ایجاد تغییرات کوچکی در عواملی مانند شدت و طول موج نور، در روش بسپارش نوری ممکن است [۵۱]. اخیراً نیز گزارش شده است که پلی‌پیرول به دست آمده از طریق بسپارش نوری نسبت به بسپار حاصل از روش شیمیایی، پایداری حرارتی بیشتر و ساختار (یون- یون مخالف) ^۱ بهتری دارد [۵۲].

با توجه به موارد ذکر شده، در این مطالعه نخست نگاهی کوتاه بر اصول کلی بسپارش نوری ارائه خواهد شد و سپس سامانه‌های بسپارش نوری تکپارهای رسانا که عمدتاً به دو روش تهییج نوری تکپار و استفاده از کاتالیست نوری می‌باشد، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در پایان نیز یکی از کاربردهای مهم بسپارش نوری تکپارهای رسانا، یعنی سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا، ارائه خواهد شد.

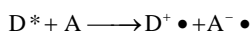
۲- اصول کلی بسپارش نوری

۲-۱ واکنش نور با مولکول های آلی

هنگامی که نور از میان یک محیط با ضخامت یکنواخت و با مراکز جذب مستقل عبور داده می‌شود بخش‌هایی از مولکول آلی یا کل مولکول‌هایی که پیوندهای π دارند، می‌توانند نور تابش یافته را به شرط آنکه نور دارای طول موج‌های مناسب باشد، جذب کنند. دسته بندی و آرایش ویژه اتم‌ها در داخل مولکول‌ها تعیین‌کننده نوارهای جذبی آن مولکول است. گروه‌هایی از اتم‌ها که دارای پیوندهای π هستند، عوامل رنگساز مولکول ^۲ می‌باشند. جذب انرژی نور توسط عامل رنگ ساز مولکول، باعث تشکیل یک حالت تهییج یافته ^۳ و انتقال الکترون از حالت پایه‌ای ^۴ به حالت تهییج یافته می‌شود. در حالت پایه‌ای مولکول‌های دو الکترون جفت می‌شوند؛ بدین معنی که

1. Counterion-Counterion Structural
2. Chromophore
3. Excited State
4. Ground State

می‌شود. این واکنش اساساً زمانی شتاب می‌گیرد که دهنده یا پذیرنده الکترون در حالت تهییج شده باشد. انتقال الکترون از مولکول دهنده در حالت تهییج شده D^* به مولکول پذیرنده در حالت پایه A منجر به تولید رادیکال کاتیون‌های D^+ و رادیکال آنیون‌های A^- می‌شود. زوج یون رادیکال ایجاد شده به عنوان زوج یون‌های مجزا از هم وجود دارند:



گونه‌های اکسید شده و احیاء شده بخش قابل توجهی از انرژی فوتون را جذب می‌کنند، لذا بسیار پر انرژی هستند. جدایی بارها که در یک چنین فرایند انتقال الکترون تهییج شده با نور رخ می‌دهد، یک روش برای تبدیل انرژی تحریک مولکول‌های تهییج شده به یک پتانسیل شیمیایی در قالب یک زوج یون رادیکال می‌باشد. مهاجرت الکترون همچنین می‌تواند حرکت از یک الکترون دهنده خنثی به یک الکترون دهنده اکسید شده:



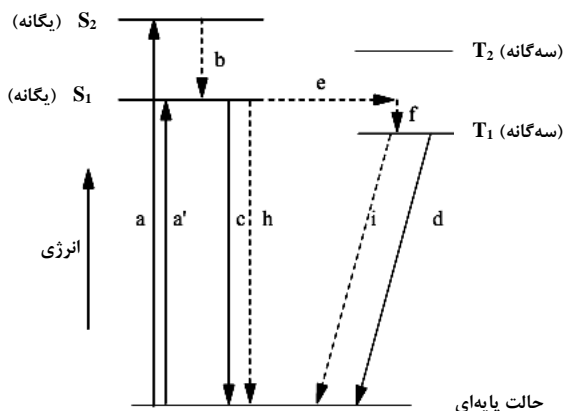
یا از یک الکترون گیرنده کاهش یافته به یک الکترون گیرنده خنثی:



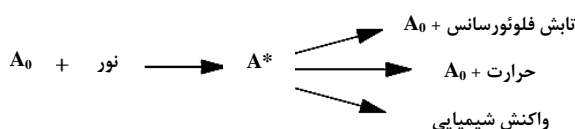
صورت گیرد. این فرایندهای بی‌گرما^۲ که به ترتیب، مهاجرت‌های الکترون و حفره نامیده می‌شوند، اجازه جدایی فضایی بیشتر بار بین یک الکترون دهنده تهییج شده، D^* ، و یک الکترون گیرنده کاهش یافته را فراهم می‌آورند [۵۳].

۲-۴ مکانیسم‌های سپارش نوری

سپارش آغاز شده با فوتون، فرایندی است که با تابش نور به یک نور حساس کننده^۳ و یا آغازگر نوری^۴ شروع می‌شود و با انتقال گونه فعال به تکپارها و سپس زنجیر در حال رشد ادامه می‌یابد. معمولاً گونه‌های شروع کننده و انتهای زنجیرهای در حال رشد، کاتیون‌ها یا رادیکالها، و در بعضی موارد آنیون‌ها می‌باشند (شکل (۴)). با این حال از نظر سرعت رشد وزن مولکولی، کند و مشابه فرایند سپارش



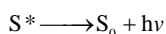
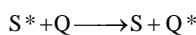
شکل ۲- نمودار تحریک و مسیرهای بازگشت یک الکترون [۵۳]



شکل ۳- تهییج و فرونشستن مولکول آلی [۵۳]

۲-۲ فرایند انتقال انرژی

انرژی فوتون می‌تواند از مولکول تهییج شده به مولکول دیگری منتقل شود. در این فرایند، انرژی تابشی محرک، از یک مولکول تهییج شده با نور که اغلب به عنوان یک حساس کننده بیان و با S^* نشان داده می‌شود، به یک مولکول مجاور در حالت پایه خود که اغلب به عنوان فرونشاننده^۱ بیان و با Q نشان داده می‌شود، صورت می‌گیرد. فرونشاننده باید از نظر ترمودینامیکی آماده پذیرایی از حالت تهییج شده باشد. یعنی انرژی پایین تری از S^* داشته باشد. همچنین عمر مولکول دهنده انرژی باید به اندازه کافی طولانی باشد تا به عنوان یک حساس کننده کارآمد عمل کند [۵۳]. واکنش انتقال انرژی می‌تواند به صورت زیر نشان داده شود:



۲-۳ فرایند انتقال الکترون

انتقال الکترون فرایندی است که در آن الکترون از یک اهدا کننده غنی از الکترون به یک پذیرنده که کمبود الکترون دارد، منتقل

2. Thermoneutral
3. Photosensitizers
4. Photoinitiators

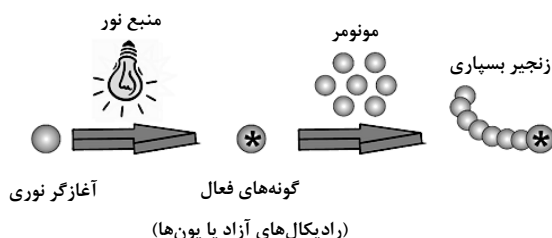
1. Quencher

رادیکال‌های آزاد، یون‌ها و یا هر دو باشند. با این تعریف برای آغازگر نوری می‌توان گفت که تفاوت اصلی نور حساس‌کننده و آغازگر نوری در این است که نور حساس‌کننده بر خلاف آغازگر نوری نمی‌تواند مستقیماً گونه‌های آغازکننده بسپارش را ایجاد کند. بعضی از مولکول‌ها می‌توانند در نقش هر دو ترکیب حساس‌کننده نوری و آغازگر نوری عمل کنند. نمونه‌ای از این ترکیبات بنزوفنون است. این ترکیب می‌تواند انرژی نور را جذب و به مولکول دیگری منتقل کند و همچنین می‌تواند برای تشکیل گونه‌های آغازکننده گسسته شود.

۲-۶-۱ آغازگرهای نوری رادیکال آزاد

این آغازگرها همانطور که از نامشان پیداست با جذب انرژی فوتون و انتقال به حالت تهییج شده، گونه‌های فعال رادیکالی تولید می‌کنند. تشکیل رادیکال‌ها می‌تواند از طریق دو واکنش که به واکنش‌های نوریش^۲ نوع I و نوع II معروف هستند، صورت پذیرد. بر همین اساس، آغازگرهای نوری رادیکال آزاد به ترتیب به دو دسته آغازگرهای نوری رادیکالی نوع I و نوع II تقسیم بندی شده‌اند [۵۵]. در واکنش‌های نوع I آغازگر نوری در حالت سه‌گانه از طریق گسسته شدن جور^۳ (گسستگی α یا β) به یک زوج رادیکال تنزل می‌یابد و رادیکال‌های تشکیل شده مستقیماً قادر به آغاز بسپارش می‌باشند. آغازگرهای نوری نوع I، عمدتاً ترکیبات کربونیل آروماتیک با گروه‌های جانشینی مناسب می‌باشند. در واکنش‌های نوریش نوع II جذب هیدروژن صورت می‌گیرد که طی این واکنش ترجیحاً حالت سه‌گانه کتون‌های دارای هیدروژن آلفا با جذب هیدروژن از ترکیبات هیدروژن دهنده مناسب با این ترکیبات واکنش می‌دهد. بر این اساس بیان شده است که جفت رادیکال می‌تواند از طریق گسسته شدن جور باندهای R-H یا توسط کمپلکس‌های انتقال بار واسطه پس از انتقال پروتون، تولید شوند [۵۵]. طول عمر گونه‌های آغازگر تهییج شده بسیار کوتاه و معمولاً کمتر از 10^{-6} ثانیه است. در طول این مدت، دو فرایند ممکن است تحقق یابند: یکی بازگشت حالت تهییج شده به حالت اولیه با انتشار نور یا حرارت است و دیگری به وجود آمدن حد واسطه‌های واکنش‌پذیر (رادیکال‌های آزاد یا یون‌ها) که به نوبه خود می‌توانند با رادیکال‌های آزاد دیگر واکنش دهند و یا بسپارش یک تکپار را آغاز کنند. تعداد زیادی از کتون‌های

تراکمی است. البته اخیراً مکانیسم مرحله‌ای برای بسپارش نورشیمیایی بسپارهای مزدوج بر پایه پلی تیوفن از طریق تهییج نوری تکپار گزارش شده است [۵۴].



شکل ۴- طرح وارۀ بسپارش آغازشده با فوتون [۴۹]

۲-۵ نور حساس‌کننده‌ها

نور حساس‌کننده‌ها مولکول‌هایی هستند که انرژی نور را جذب کرده و با انتقال این انرژی به مولکول‌های گیرنده، به عنوان اهدا کننده انرژی عمل می‌کنند. این مولکول‌ها اغلب برای جذب انرژی طول موج‌های بلندتر نور و در نتیجه افزایش بازدهی سامانه بسپارش نوری به کار می‌روند. فرایند حساس شدن نوری و انتقال انرژی با تشکیل یک کمپلکس انتقال بار صورت می‌گیرد. بنابراین یک نور حساس‌کننده خوب، نه تنها مولکولی است که به راحتی انرژی نور را جذب می‌کند؛ بلکه مولکولی است که انرژی را به راحتی به مولکول‌های دیگر منتقل می‌کند. بعضی از ترکیبات قادر به تشکیل چنین کمپلکس‌هایی در حالت پایه‌ای هستند، اما بسیاری از آن‌ها، کمپلکس‌هایی در فرم تهییج شده ایجاد می‌کنند. برخی ترکیبات دیگر نیز می‌توانند کمپلکس‌هایی بین حالت پایه‌ای و حالت تهییج شده ایجاد کنند. چنین کمپلکس‌هایی اصطلاحاً اگزایمر^۱ یا دایمر تهییج شده نامیده می‌شوند. مولکول‌های مختلف بسیاری می‌توانند به عنوان نور حساس‌کننده عمل کنند، اما اغلب مفیدترین آن‌ها ترکیبات آروماتیک می‌باشند.

۲-۶ آغازگرهای نوری

آغازگرهای نوری معمولاً ترکیباتی آلی هستند که وقتی تحت تابش نور قرار می‌گیرند، طول موج‌های نور را جذب کرده و گونه‌های آغازکننده بسپارش را تشکیل می‌دهند. این گونه‌های فعال می‌توانند

2. Norrish
3. Homolytic Cleavage

1. Excimer

روش می‌توان به مطالعه صورت گرفته توسط رودریگوئز^۲ و همکارانش [۳۵] اشاره کرد که در آن بسپارش نوری خود حساس شده پلی‌پیرول، مطالعه و مکانیسم زیر برای این فرایند پیشنهاد شده است:

مرحله ۱) اکسایش نوری $hv + \text{پیرول} \rightarrow \text{پیرول}^*$

مرحله ۲) تشکیل رادیکال کاتیون $\text{پیرول}^* \rightarrow \text{پیرول}^+ + \text{پیرول}^-$ (پیرول⁺)

مرحله ۳) رشد زنجیر بسیار $\text{پیرول}^- + \text{پیرول} \rightarrow \text{پیرول}^+$ (پیرول)

بر طبق این مکانیسم، مولکول‌های پیرول در اثر تابش فوتون تهییج می‌شوند که فوراً به وسیله مولکول‌های پیرول تهییج نشده، یک رادیکال کاتیون و یک رادیکال آنیون تولید می‌کنند. هنگامی که چندپار شکل گرفت، جذب نور می‌تواند در طول موج‌های طولانی‌تر رخ دهد به طوری که مراکز رادیکالی جدید برای بسپارش پدید می‌آیند و فرایند بسپارش ادامه یابد.

این محققین [۳۵] دو آزمایش انجام دادند. در یکی محلول پیرول روی یک سطح شیشه‌ای و در معرض اکسیژن به مدت ۱۵ ساعت با نور خورشید پرتو دهی شد و در دیگری محلول پیرول در یک لوله شیشه‌ای در بسته تحت جریان نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت. مشاهده کردند که از آزمایش اول یک فیلم پلی‌پیرول سیاه با درخششی فلزی، ضخامت حدود ۱۰۰ نانومتر و رسانایی در حدود $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ تشکیل می‌شود. در آزمایش دوم نیز یک فیلم قهوه‌ای رنگ با ضخامت ۵۰ نانومتر و رسانایی $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ به دست آمد که وقتی در تماس با اکسیژن قرار می‌گیرد، اکسیده شده و از قهوه‌ای به سیاه تغییر رنگ می‌دهد و رسانایی آن نیز اندکی افزایش می‌یابد. آن‌ها از این آزمایش‌ها دریافتند که در اثر نفوذ اکسیژن به محلول، مولکول‌های پیرول با اکسیژن اکسید شده و منجر به تشکیل سریع رادیکال کاتیون‌ها و به دنبال آن تشکیل سریع فیلم پلی‌پیرول می‌شود. علاوه بر این رسانایی پایین نمونه‌های به دست آمده را به فاصله نسبتاً زیاد بین زنجیرهای پلی‌پیرول تشکیل شده و همچنین فقدان مولکول‌های دوپه‌کننده^۳ کافی در سامانه، نسبت دادند. پیش از پرداختن به ادامه بحث، مختصری راجع به فرایند دوپه شدن در بسپارهای رسانا که موجب افزایش رسانایی در این بسپارها می‌شود، صحبت می‌کنیم.

آروماتیک (بنزوفنون، بنزوفنون استخلاف‌شده، زانتون کامفور کینون و تیوزانتون) به‌عنوان آغازگرهای نوع II عمل می‌کنند و عملکردشان با استفاده از آمین‌های نوع سوم به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

۲-۶-۲ آغازگرهای نوری یونی

گونه‌های فعالی که در اثر تابش به این نوع آغازگرها تولید می‌شوند، یک آنیون یا کاتیون می‌باشند. آغازگرهای نوری آنیونی به علت مشکلاتی مانند دشواری در کنترل اکسیژن و همچنین حساسیت نسبت به رطوبت کمتر از آغازگرهای کاتیونی استفاده می‌شوند؛ با این حال، استفاده از برخی آغازگرهای نوری آنیونی، مانند آسپیل‌های استخلاف شده با فروسن به‌منظور بسپارش نوری (α-سیانواکریلات) گزارش شده است [۵۶].

آغازگرهای نوری کاتیونی، ترکیباتی هستند که تحت تابش نور ماورای بنفش (UV) یا نور مرئی، یک اسید، آزاد می‌کنند که به نوبه خود فرایند بسپارش مطلوب را کاتالیز می‌نمایند. عمده‌تأ سه نوع آغازگر کاتیونی وجود دارد. نوع اول شامل نمک‌های آریل دیازونیوم می‌باشد، نوع دوم اصولاً شامل نمک‌های اُنیم است که در میان آن‌ها نمک‌های یدونیوم، سولفونیوم و سلونیوم برجسته می‌باشند و دسته سوم نیز مبتنی بر کمپلکس‌های آلی فلزی مانند کمپلکس‌های (آهن - آرن) می‌باشد.

۳- روش‌های مختلف بسپارش نوری بسپارهای رسانا

فرایند بسپارش نوری برای سنتز بسپارهای رسانا عمده‌تأ بر روی پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن بررسی شده است. کوبایاشی^۱ و همکارانش [۳۴] بسپارش نوری بسپارهای رسانا را به دو دسته عمده تقسیم کرده‌اند: دسته اول بسپارش نوری از طریق تهییج نوری تکپارهای رسانا و دسته دوم بسپارش نوری با استفاده از سامانه‌های نورکاتالیستی می‌باشد. در ادامه مطالعات انجام شده این دو روش بررسی می‌شوند.

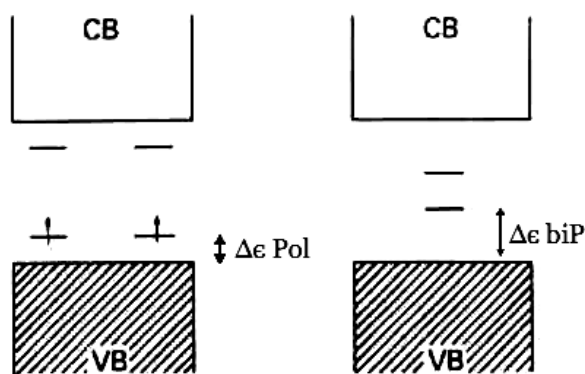
۳-۱-۳ بسپارش نوری بسپارهای رسانا از طریق تهییج نوری

تکپارها

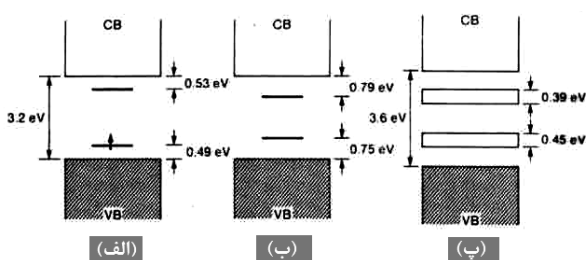
در این نوع بسپارش نوری، خود تکپار رسانا که بعداً بسپار رسانا را تشکیل می‌دهد مستقیماً با نور تهییج می‌شود بدون اینکه از مواد نور حساس‌کننده استفاده کند. به عنوان اولین کار انجام شده با این

2. Rodriguez
3. Dopant

1. Kobayashi



شکل ۵- ساختار نواری زنجیر بسپار شامل (الف): دو پلارون، (ب) یک بی پلارون [۳۶]



شکل ۶- تغییر شکل ساختار نواری پلی پیرول تحت فرایند دوپه شدن (الف) دوپه شدن کم، تشکیل پلارون، (ب) دوپه شدن متوسط، تشکیل بی پلارون، (پ) دوپه شدن زیاد (۳۳٪ مولی)، تشکیل نوارهای بی پلارون [۳۶]

علاوه بر تهیه نور تکپارهای رسانا، از فرایندهای مشابه‌ای که در آنها مشتقات تکپارهای رسانا و یا چندپارهای رسانا تهیه می‌شوند، برای سنتز بسپارهای رسانا استفاده می‌شود. در واقع بعضی آغازگرهای نوری به شکل چندپاری یا بسپاری می‌باشند و تحت همین عنوان، یعنی آغازگرهای چندپاری و بسپاری^۷ شناخته می‌شوند. فوجیتسوکا^۸ و همکارانش [۳۸] بسپارش نورشیمیایی چندپاریتوفن‌ها و تجزیه شیمیایی آنها بر اثر تابش لیزر را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که با تابش فوتون به محلول‌های بیتوفن و تریتوفن حاوی پارا دی نیتروبنزن یا CCl_4 به عنوان الکترون گیرنده، بسپارهایی با پیوند α از این تکپارها یا به عبارت بهتر از این چندپارها، به دست می‌آید. این محققین [۳۹] در کار مشابه‌ای به منظور ساخت مواد نانو ساختار، بسپارش نوری تکپارهای 1a و 1b

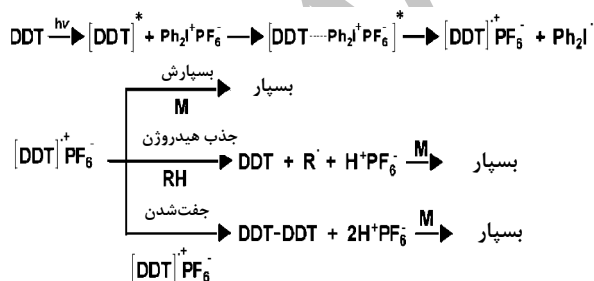
7. Oligomeric and Polymeric Photoinitiators
8. Fujitsuka

بسیارهای رسانا به علت اسقرار الکترون های π در ساختارشان، مانند نیمه رساناها دارای یک شکاف انرژی^۱ بین نوار ظرفیت^۲ (VB) و نوار هدایت^۳ (CB) خود می‌باشند. در فرایند دوپه شدن عمدتاً با استفاده از یک عامل اکسیدکننده، الکترون‌های نامستقر موجود در نوار ظرفیت خارج شده و در نتیجه یک کمپلکس یونی شامل یک پلی کاتیون و یک یون جاری احیا شده با عامل اکسیدکننده ایجاد می‌شود. این نوع دوپه شدن را اصطلاحاً p-دوپه شدن می‌نامند. علاوه بر این فرایند دوپه شدن می‌تواند با استفاده از عامل احیاکننده و نفوذ الکترون در نوار هدایت صورت گیرد که در این حالت یک کمپلکس یونی شامل یک پلی آنیون و یک یون جاری اکسید شده با عامل احیاکننده بر جای می‌ماند. این نوع دوپه شدن را اصطلاحاً n-دوپه شدن می‌نامند. در هر دو حالت، زوج (الکترون-حفره) به وجود آمده در اثر فرایند (اکسایش-کاهش) به عنوان حاملین بار عمل می‌کنند که می‌توانند در اثر انرژی حرارتی یا نوری برانگیخته شده و بین نوار ظرفیت و هدایت حرکت کنند و بدین طریق موجب رسانایی بسپار شوند. به علت ساختار بی‌شکل بسپارها، علاوه بر برانگیختگی (الکترون-حفره) نوع دیگری از برانگیختگی نیز در آن‌ها به وجود می‌آید که مانند یک تغییر فرم ساختاری با ضخامتی در حدود چند اتم در شکاف انرژی عمل می‌کنند. این تغییر فرم‌های ساختاری که اصطلاحاً سولیتون^۴ یا جزیره بار نامیده می‌شوند، ماهیت ذره مانند دارند و عامل اصلی رسانایی در بسپارهای رسانا می‌باشند. سولیتون‌ها همواره به صورت یک جفت اسپینی به وجود می‌آیند یا از بین می‌روند. از ترکیب یک سولیتون خنثی و یک سولیتون باردار، آرایش پلارون^۵ و از ترکیب دو سولیتون باردار آرایش بی پلارون^۶ به وجود می‌آید [۳۶]. واضح است که آرایش پلارون همواره باردار است. در حالی که آرایش بی پلارون می‌تواند خنثی و یا شامل دوبار همانام باشد. شکل (۵) آرایش‌های پلارون و بی پلارون و شکل (۶) اثر میزان دوپه شدن بر تشکیل این آرایش‌ها را نشان می‌دهد. فرایند دوپه شدن عمدتاً به صورت شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می‌شود اما روش‌های دیگری مانند نور دوپه شدن و دوپه شدن از طریق تزریق بار نیز قابل انجام است [۳۷].

1. Band Gap Energy
2. Valence Band
3. Conduction Band
4. Soliton
5. Polaron
6. Bipolaron

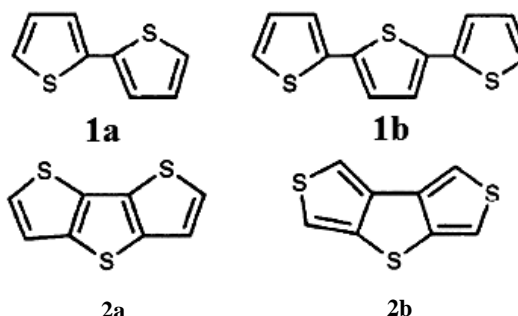
بیتوفن و ترتیوفن تحت تابش لامپ زنون ۱۵۰ وات قرار می‌گیرند، دوپارش رخ می‌دهد و به ترتیب چهارتیوفن (Th₄) و شش تیوفن (Th₆) حاصل می‌شود. به علاوه، واکنش‌های دوپارش مشابه هنگامی که محلول‌هایی از بیتوفن و ترتیوفن در کلروفرم و تولوئن، و یا زمانی که فیلم نانو بلورین تیتانیم دی اکسید (nc-TiO₂) خیس شده با بیتوفن یا ترتیوفن، پرتودهی شود، صورت خواهد پذیرفت. مورد دوم یک روش نسبتاً آسان برای پر کردن نسبی منفذهای فیلم (nc-TiO₂) با چندتیوفن‌های Th₄ و Th₆ می‌باشد. فیلم‌های به دست آمده از این روش ((nc-(TiO₂/Th₄)) و nc-(TiO₂/Th₆))، دارای ساختار درهم نفوذ کرده در مقیاس نانو می‌باشند که موجب ایجاد خاصیت فوتوولتائیک^۲ در این فیلم‌ها می‌شود و می‌توان از آن‌ها در کاربردهایی مانند سلول‌های خورشیدی استفاده کرد.

یاقچی^۳ و همکارانش [۴۹ و ۴۱] نشان دادند که یک مشتق تیوفن^۴ با نام اختصاری DDT، می‌تواند به عنوان یک نور حساس کننده کارآمد و مؤثر همراه با نمک‌های اُنیم، به منظور بسپارش نوری تکپارهای وینیلی و اترهای حلقوی و همچنین بسپارش نورشیمیایی خود تکپار DDT، با هدف سنتز بسپار رسانا، در طول موج‌های بلند (> ۳۵۰nm) استفاده شود. مکانیسم پیشنهادی از جانب این محققین برای تشریح فرایند بسپارش نوری کاتیونی با DDT و یک نمک یدونیوم، به صورت خلاصه در شکل (۸) آمده است. طبق این مکانیسم بسپارش‌ها توسط رادیکال کاتیون‌های DDT یا پروتون‌های تشکیل شده از طریق جذب هیدروژن و یا واکنش‌های جفت شدن آغاز می‌شوند.



شکل ۸- مکانیسم خلاصه شده بسپارش نوری کاتیونی با DDT و یک نمک یدونیوم [۴۹]

(شکل (۷)) را به عنوان چندپارتیوفن و بسپارش نوری تکپارهای 2a و 2b (شکل (۷)) را به عنوان مشتقات تیوفن در لوله‌های آزمایش از جنس کوارتز، پس از هواگیری با گاز آرگون، انجام دادند.



شکل ۷- ساختار تکپارهای ۲ و ۲' بیتیوفن (1a)، ۲ و ۲' و ۵' و ۵'' ترتیوفن (1b)، دی تی انو [d-۳' و ۲': b-۲ و ۳'] تیوفن (2a) و دی تی انو [d-۳' و ۳': b-۲ و ۳'] تیوفن (2b) [۳۹]

این محققین گزارش کرده‌اند که با توجه به حالت یکنواخت تابش لامپ زنون (w ۵۰۰)، در حین پرتودهی، رنگ محلول از زرد متوسط تا قهوه‌ای تیره تغییر می‌کند. پس از پرتودهی، فیلم سیاه و رسوبات نیز به ترتیب روی دیواره و ته لوله، رسوب می‌کنند و تقریباً بخشی از محصولات در حلال‌های آلی مناسب مانند تتراهیدروفوران قابل حل می‌باشند. بر همین اساس با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی محصولات، نشان دادند که بسپاری با وزن مولکولی بیش از ۱۰^۴ (نسبت به استاندارد پلی‌استایرن) به دست می‌آید. علاوه بر این فوجیتسوکا و همکارانش در این کار [۳۹] مکانیسم تولید بسپار را نیز بررسی کردند. آن‌ها از طریق تابش لیزر پرتوزای به محلول‌های تکپارها و بررسی همزمان تجزیه شیمیایی و طیف جذبی حاصل دریافتند که در مورد چندپارتیوفن‌ها، رادیکال کاتیون تکپارها به واسطه انتقال الکترون از تکپار در حالت تهییج شده سه‌گانه به الکترون گیرنده، به وجود می‌آیند و سپس از طریق واکنش‌های جفت شدن متوالی محصولات بسپاری تشکیل می‌شوند. در حالی که در مورد دی تی انوتیوفن‌ها رادیکال کاتیون‌های این تکپارها از طریق انتقال الکترون از تکپار در حالت تهییج شده یگانه به الکترون گیرنده تولید می‌شوند و سپس با واکنش‌های جفت شدن متوالی محصول بسپارش به دست می‌آید.

هوزمن^۱ و همکارانش [۴۰] نشان دادند، زمانی که یک فیلم نازک از

2. Photovoltaic

3. Yagci

4. 3,5-Diphenylthiophene [3,2-b:2,3-d] Thiophene

1. Huisman

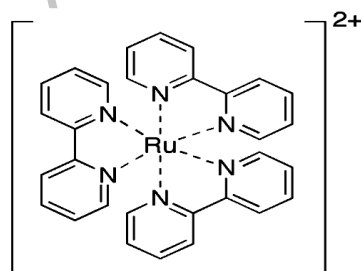
معایب برای سامانه‌های الکترودی، به ته نشین شدن بسپارهای رسانا، مانند پلی تیوفن و پلی پیرول بر روی سیلیکون ویفر نوع n از طریق بسپارش نوری با استفاده از سامانه‌های نورکاتالیستی روی آورده شد [۳۴].

معمولاً در فرایند نورکاتالیستی از پرتودهی به یک ترکیب (لیگاند- فلز)^۱ مانند $[Ru(bpy)_2]Cl_2$ و $[Cu(dpp)]BF_4$ با استفاده از نور مرئی، برای تشکیل یک ترکیب ته‌پسج شده حامل بار که به عنوان یک الکترون دهنده قوی در حضور یک الکترون گیرنده (مانند ترکیبات کبالت، پارا- نیتروبنزینیل برومید) و ترکیب‌های دیگر) عمل می‌کنند، استفاده می‌شود. به علاوه ترکیبات (آلی- فلزی) مانند فروسن^۲ (و مشتقات دیگر آن) به آسانی در حلال‌های هالوژن‌دار تولید گونه‌های الکترون گیرنده می‌کنند و می‌توانند به منظور بسپارش نوری مورد استفاده قرار بگیرند. با توجه به مطالعات صورت گرفته تا به امروز می‌توان بسپارش نورکاتالیستی برای سنتز بسپارهای رسانا را به دو روش عمده تقسیم بندی کرد:

۱. بسپارش نوری با استفاده از کمپلکس‌های روتنیم.
 ۲. بسپارش نوری با استفاده از کمپلکس‌های آلی فلزی و یا ذرات فلزی.
- در ادامه، مطالعات صورت گرفته با این دو روش و همچنین روش‌های متفرقه دیگر، بررسی می‌شود.

۳-۲-۱ استفاده از کمپلکس‌های روتنیم

یکی از ترکیبات معروف برای انجام واکنش‌های بسپارش نورکاتالیستی، کمپلکس‌های تریس روتنیم بی‌پیریدین^۳ با فرمول شیمیایی $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ می‌باشد (شکل ۹).



شکل ۹- ساختار شیمیایی $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

۱. در شیمی کنوردیناسیونی، لیگاند یک یون یا مولکول است که به یک اتم فلزی مرکزی، به منظور تشکیل یک کمپلکس کنوردیناسیونی، متصل شده است.

2. Ferrocene

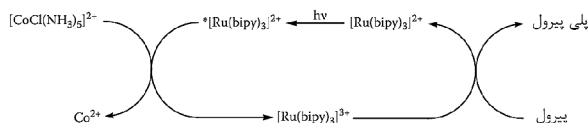
3. Tris (Bipyridine) Ruthenium (II)

یاقچی و همکارانش [۴۲] در سال ۲۰۰۹ میلادی نیز بسپارش مرحله‌ای مشتقات پلی تیوفن از طریق واکنش‌های انتقال الکترون تحریک شده با نور در حضور یک نمک دی فنیل یدونیوم را گزارش کردند. در این مطالعه ثابت شده است که وقتی محلول حاوی DDT و نمک (دی فنیل یدونیوم هگزا- فلئوروفسفات) در دی کلرومتان به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش قرار گیرد، بسپارش می‌شود. این کار یکی از معدود مطالعاتی است که در آن وزن مولکولی بسپار رسانای تشکیل شده گزارش شده است. این محققین [۴۲] از روی الگوی کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) به دست آمده از (پلی- DDT) (PDDT) به این نتیجه رسیدند که تنها چندپارهای با طول‌های زنجیری مختلف تشکیل شده‌اند. این نتیجه در حالی که دست آمد که وزن مولکولی اندازه‌گیری شده با روش پراکندگی نور، مقدار بالاتری (6×10^5) نشان داد. یاقچی و همکارانش [۴۲] مقدار پایین‌تر به دست آمده به روش GPC را به حجم هیدرودینامیکی مختلف بسپار در مقایسه با پلی‌استایرن استاندارد نسبت دادند. علاوه بر این، در این مطالعه یاقچی و همکارانش [۴۲] با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، پایداری حرارتی PDDT حاصل را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که تکپار DDT در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس تجزیه می‌شود. در حالی که PDDT وقتی به بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌رسد، فقط به اندازه ۱۰٪ وزنی تجزیه می‌شود. این پایداری حرارتی عالی نشان داد که پلی تیوفن به دست آمده می‌تواند در محدوده دمایی وسیعی مورد استفاده قرار گیرد. مکانیسم پیشنهاد شده برای بسپارش نوری در این مطالعه شامل تشکیل رادیکال کاتیون های DDT از طریق انتقال الکترون از حالت ته‌پسج یافته DDT به یدونیوم، به عنوان حساس کننده بسپارش کاتیونی، می‌باشد.

۳-۲-۲ بسپارش نوری با استفاده از سامانه‌های نورکاتالیستی

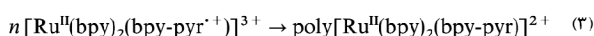
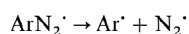
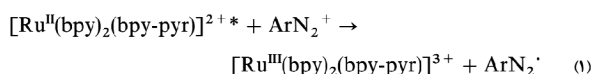
بر طبق گزارشات کوبایاشی و همکارانش [۳۴] نخستین تلاش‌های صورت گرفته در این زمینه شامل ته‌نشین شدن نورالکتروشیمیایی پلی پیرول روی GaAs نوع n و یا سیلیکون ویفر نوع n، از طریق اعمال ولتاژ خارجی معین جهت جلوگیری از تخریب نوری سطح GaAs یا سیلیکون ویفر می‌باشد. کاربرد این سامانه در سلول‌های خورشیدی است. با وجود این، بعد از مشخص شدن یک سری

کند و همچنین بخشی از دوپه‌کننده پلی‌پیرول را نیز در خود حمل می‌کند. این محققین دریافتند که در این آزمایش نیز در غیاب نور حساس‌کننده یا اکسیدکننده، رسوبات پلی‌پیرول تشکیل نمی‌شود.



شکل ۱۰- مکانیسم بسپارش نورکاتالیستی پیرول [۴۳]

درونزیئر^۲ و همکارانش [۴۴] بسپارش نوری اکسایشی پیرول استخلاف شده با کمپلکس [Ru(bpy)₃]²⁺ یا همان [Ru(bpy)₂(bpy-pyr)]²⁺ را به وسیله یک نمک دیازونیم به عنوان یک فرونشاندنده اکسایشی برگشت ناپذیر، به منظور تشکیل یک (بسپار- فلز) محلول مطالعه کردند و دریافتند که [Ru(bpy)₂(bpy-pyr)]²⁺ به سهولت در استونیتریل هوازدایی شده و در حضور مقدار ناچیزی از نمک پارامتیل بنزن دیازونیم بسپارش نوری می‌شود. روند کلی گزارش شده برای این فرایند تقریباً مشابه بسپارش نوری گزارش شده برای پیرول معمولی با استفاده از [Ru(bpy)₃]²⁺ به عنوان حساس‌کننده و CoCl(NH₃)₅²⁺Cl₂ به عنوان فرونشاندنده اکسایشی، می‌باشد؛ با این تفاوت که احتمالاً این فرایند یک واکنش درون مولکولی است. زیرا که گروه‌های پیرول با نور حساس‌کننده پیوند کووالانسی دارند. فرونشاندن اکسایشی بازگشت ناپذیر گونه‌های [Ru(bpy)₂(bpy-pyr)]^{2+*} توسط نمک دیازونیم (مشخص شده با ArN₂⁺) منجر به تولید گونه‌های [Ru(bpy)₂(bpy-pyr)]³⁺ می‌شود که این مکانیسم در شکل (۱۱) نشان داده شده است:



شکل ۱۱- مکانیسم بسپارش نوری پیرول استخلاف شده

با کمپلکس روتنیم [۴۴]

این ترکیب، نور مرئی و نور ماورای بنفش را جذب می‌کند. حالت تهییج شده این ترکیب در محلول طول عمر نسبتاً زیادی دارد. طول عمر نسبتاً طولانی این ترکیب به حالت تهییج شده این ترکیب که یک حالت سه‌گانه است نسبت داده می‌شود. در حالی که حالت پایه‌ای آن یک حالت یگانه است. همانطور که قبلاً گفته شد، انتقال (یگانه- سه‌گانه) ممنوع است یا به عبارت بهتر بسیار کند است. علاوه بر این طول عمر نسبتاً طولانی می‌تواند تا حدودی به علت ساختار مولکول باشد که اجازه می‌دهد بارها مجزا شوند. کمپلکس‌های کاتالیستی از [Ru(bpy)₃]²⁺ ابزاری برای بهینه‌سازی فرایند بسپارش نوری می‌باشند که بسته به انتخاب فرونشاندنده کاهنده یا اکسندنده، می‌توانند به ترتیب فرایندهای نورکاهش و نوراکسایش را راه‌اندازی کنند. در اغلب بسپارش‌های نورکاتالیستی تکپارهای رسانا، ترکیب [Ru(bpy)₃]²⁺ را با داشتن جذب شدید در ۴۵۲nm و پایداری بالا در مقابل تابش فوتون، به عنوان یک نورحساس‌کننده مورد استفاده قرار دادند. سگاوا^۱ و همکارانش [۴۳] بسپارش نوری پیرول در یک محلول آبی حاوی [Ru(bpy)₃]²⁺Cl₂ و [CoCl(NH₃)₅]²⁺Cl₂ را گزارش کردند. در این فرایند مشاهده شده است که با تابش یک گستره جذبی از نور مرئی تا ناحیه فرورسرخ نزدیک به محلول، رنگ محلول تیره شده و رسوبات به وجود می‌آیند. نتایج طیف سنجی IR و آنالیز عنصری، تولید پلی‌پیرول دوپه شده با Cl⁻ را تأیید می‌کند. مکانیسم ارائه شده برای بسپارش نوری پیرول در این فرایند در شکل (۱۰) نشان داده شده است. مطابق این مکانیسم، فوتون‌های تابیده شده به [Ru(bpy)₃]²⁺ طول موجی نزدیک به باند جذبی [Ru(bpy)₃]²⁺ دارند و باعث تهییج آن و تولید گونه‌های [Ru(bpy)₃]^{2+*} می‌شوند. این گونه‌های تهییج شده به وسیله ترکیبات کبالت، اکسید شده و فرو می‌نشینند تا یک اکسیدکننده قوی به شکل [Ru(bpy)₃]³⁺ حاصل شود. این گونه‌های اکسیدکننده قوی، تکپارهای پیرول را اکسید کرده و چندپارها را تشکیل می‌دهند، در ادامه نیز چندپارها را اکسید می‌کنند تا پلی‌پیرول به دست آید. در غیاب هر کدام از مواد نورحساس‌کننده یا اکسیدکننده بسپارش انجام نخواهد شد. سگاوا و همکارانش [۴۳] بر اساس نتیجه اخیر، بسپارش نوری را با استفاده از یک غشاء بسپاری نافین (تترا فلئورواتیلن سولفون شده) نیز انجام دادند؛ چرا که نافین آنیونی می‌تواند هم نور حساس‌کننده و هم نور اکسیدکننده را جذب

پایین‌تر، از پروتون زدایی^۴ هر دو گونه آنیلین و زنجیر در حال رشد جلوگیری می‌کند. با این نتایج آن‌ها افزایش قدرت یونی را به عنوان یک راه حل برای بهبود بهره‌وری بسپارش نوری حتی در PH پایین، معرفی کردند.

کوبایاشی و همکارانش [۴۶] بسپارش نوری آنیلین با استفاده از کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ را به منظور کاربرد در الگوسازی‌های میکرونی^۵، انجام دادند. در این کار آن‌ها از آنیلین به عنوان حلال برای PPD استفاده و اثر آن بر روی بسپارش نوری را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که خود آنیلین علاوه بر اینکه به عنوان یک حلال برای PPD عمل می‌کند، می‌تواند در انتشار و رشد زنجیرهای پلی آنیلین سهیم باشد. این محققین [۴۶] دریافتند که با روش بسپارش نورشیمیایی در مقایسه با بسپارش شیمیایی، وزن مولکولی پایین‌تری برای پلی آنیلین به دست می‌آید. آن‌ها همچنین گزارش کردند که وزن مولکولی متوسط عددی برای پلی آنیلین بسپارش نوری شده در حضور آنیلین، تقریباً دو برابر وزن مولکولی متوسط عددی پلی آنیلین بسپارش نوری شده در حضور استون می‌باشد. کوبایاشی و همکارانش [۴۷] در کار دیگری بسپارش نوری دوپار آنیلین از طریق واکنش نورکاتالیستی با $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ را بین دولایه از یک نوع خاک رس هکتوریت^۶ به نام ایونیت^۷ (INT) انجام دادند و اثرات ناخالصی را بررسی کردند. در این مطالعه [۴۷] محققین، $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ و PPD پروتون دار شده را در لایه میانی INT جاسازی کردند و دریافتند که پس از پرتودهی با نور UV در یک محلول اسیدی، بسپارش نوری PPD در یک فضای دوبعدی در لایه میانی خاک رس رخ می‌دهد و بدین ترتیب یک ساختار (اسید-دوپه) شده^۸ (پروتون دار شده) از پلی آنیلین که اصطلاحاً امرالدین^۹ نامیده می‌شود به دست می‌آید. در واقع این محققین [۴۷] نشان دادند که لایه‌های باردار آنیونی INT علاوه بر اینکه به عنوان یک قالب عمل می‌کنند، به عنوان یون‌های جاری برای دوپه کردن پلی آنیلین نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین بیان کردند که بسپارش در لایه میانی INT، کندتر و با بازدهی کمتری

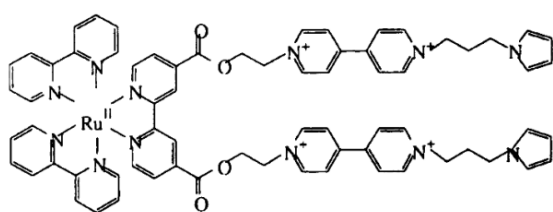
علاوه بر این، درونزیتر و همکارانش [۴۴] تأیید کردند که فرونشاندن حالت تهییج شده ترکیبات $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ و کمپلکس‌های مربوطه با اکسیژن مولکولی، می‌تواند هم از طریق انتقال الکترون و هم از طریق انتقال انرژی رخ دهد.

کوبایاشی و همکارانش [۴۵] بسپارش نوری یکی از مشتقات آنیلین به نام (N- فنیل - پارا- فنیلین دی آمین) (PPD) را در یک سیستم محلول حاوی $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (به عنوان نور حساس کننده) و متیل ویولوژن^۲ (به عنوان اکسیدکننده قربانی) انجام دادند و اثر PH محلول را بر روی واکنش بسپارش نوری بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که استفاده از آنیلین، خود در واکنش‌های رشد اثر گذار است و ممکن است منجر به تولید پلی آنیلین شود. مکانیسم پیشنهاد شده از جانب این محققین [۴۵] برای فرایند بسپارش نوری بدین صورت بود که تابش نزدیک به باند جذبی $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ منجر به تولید گونه‌های تهییج یافته سه گانه به فرم $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ می‌شود. در ادامه، انتقال الکترون بین $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ و MV^{2+} باعث تولید اکسیدکننده قوی به فرم $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ می‌شود که این اکسید کننده، وظیفه اکسایش و بسپارش آنیلین و در نتیجه تولید پلی آنیلین را بر عهده دارد. علاوه بر این، آن‌ها نشان دادند که ثابت سرعت فرونشستن^۳ حالت تهییج شده $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ با استفاده از متیل ویولوژن $(k_q = 4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{S}^{-1})$ کمتر از ثابت سرعت فرونشستن آن با استفاده از PPD می‌باشد. زیرا دایمر آنیلین (PPD) پتانسیل اکسایش پایین‌تری در مقایسه با آنیلین دارد. لذا بیان شده است که آنیلین به تنهایی با $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ بسپارش نمی‌شود و مقدار کمی از دایمر آنیلین در محلول آنیلین برای انجام بسپارش نوری لازم است. با وجود این آن‌ها مشاهده کردند که فرونشستن $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ به وسیله PPD با افزایش غلظت PPD، کاهش می‌یابد. آن‌ها همچنین دریافتند که در PH پایین‌تر، به دلیل حلالیت ضعیف PPD در محیط اسیدی و در نتیجه پیدایش دافعه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های مسئول فرایند انتقال انرژی تهییج شده با نور، واکنش فرونشستن $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ به وسیله PPD با بازدهی کمتری انجام می‌شود. از سوی دیگر نشان دادند که برای تحریک واکنش رشد به یک PH پایین‌تر احتیاج است زیرا PH

4. Deprotonation
5. Micropatterning
6. Clay Hectorite
7. Ionit H
8. Acid-Doped
9. Emeraldine

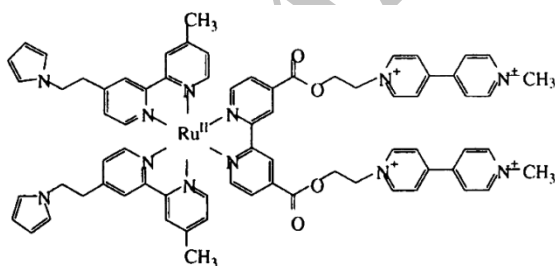
1. N-Phenyl-p-Phenylenediamine
2. Methyl Viologen (MV2+)
3. Quenching

وابستگی‌های قابل ملاحظه‌ای با طول پیوند آلکیل بین گروه پیرول و ترکیب روتنیوم و همچنین با روش بسپارش استفاده شده نشان می‌دهد. علاوه بر این آن‌ها به این نتیجه رسیدند که امکان دسترسی حالت تهییج شده کمپلکس‌ها به فرونشاندن‌هایی مانند متیل ویولوژن به میزان قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر ساختار بسپار نیست مگر اینکه تراکم اتصالات عرضی بالا باشد. بدین ترتیب بیان کردند که بسپارهای شبکه‌ای نشده ساختار مارپیچی به دست می‌آورند و با افزایش طول زنجیر آلکیلی، ساختار مارپیچی آن‌ها افزایش می‌یابد. در حالی که برای تکپارهای با زنجیرهای آلکیلی کوتاه‌تر، بسپاری با تراکم کمتر به دست می‌آید. پاسکوئر و همکارانش [۶۰] در مطالعه‌ای دیگر بسپارش نوری تکپارهایی را که در آن‌ها دو نوع بیس ویولوژن مشخص به پیرول استخلاف شده با کمپلکس‌های روتنیوم پیوند خورده بود (شکل (۱۲)) بررسی کردند و خصوصیات الکتروشیمیایی و نورفیزیکی تکپارها و بسپارهای محصول را مورد مطالعه قرار دادند.



$[Ru(bpy)_2(L_1)]^{6+}$

زوج (۱)



$[Ru(L_3)_2(L_2)]^{6+}$

زوج (۲)

شکل ۱۲- ساختار تکپارهای بیس ویولوژن متصل به پیرول استخلاف شده با کمپلکس روتنیوم [۶۰]

نسبت به توده محلول فاقد INT انجام می‌شود، که احتمالاً به دلیل نفوذ کندتر PPD در لایه میانی رس است. نتایج طیف سنجی IR در این مطالعه [۴۷] تشکیل زنجیرهای بلندتر پلی‌آنیلین در حضور INT را نشان داد که این پدیده به دوپه شدن پلی‌آنیلین در حضور INT و خصوصیات (اکسایش- کاهش) پلی‌آنیلین نسبت داده شده است.

کوبایاشی و همکارانش [۵۷] در مطالعه دیگری که مشابه با کار قبل بود، بسپارش نوری دوپار آنیلین در یک سیستم حاوی کمپلکس روتنیوم و متیل ویولوژن را در حضور DNA بررسی کردند. آن‌ها در این کار از DNA، که یک ساختار حلزون مانند دارد، به عنوان قالب بسپارش استفاده کردند و به این ترتیب یک ساختار مارپیچ منبسط شده^۱ از پلی‌آنیلین به دست آوردند. همچنین آن‌ها مشاهده کردند که طول عمر حالت تهییج شده کمپلکس روتنیوم با افزایش غلظت DNA تا حدی افزایش می‌یابد. مشاهدات این محققین نشان می‌دهد که $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ نمی‌تواند در DNA جاسازی شود بلکه با برهمکنش‌های الکترواستاتیکی روی سطح بیرونی زنجیر DNA متصل می‌شود. لذا آن‌ها احتمال دادند که ساختار مارپیچ منبسط شده برای پلی‌آنیلین به همین دلیل باشد. علاوه بر این کوبایاشی و همکارانش [۵۸] بسپارش نوری PPD از طریق یک واکنش نورکاتالیستی با $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ را در یک محیط آبکی اسیدی و در حضور میسل‌های آنیونی سدیم دودسیل سولفات^۲ (SDS) مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که میسل‌های آنیونی SDS، علاوه بر این که به عنوان یک حلال برای PPD عمل می‌کند، به عنوان یک قالب برای بسپارش نوری نیز، ایفای نقش می‌کند.

پاسکوئر^۳ و همکارانش [۵۹] در مطالعه‌ای بنیادی، خواص نورفیزیکی محلول‌های حاوی تکپارهای پیرول‌های استخلاف شده با کمپلکس‌های روتنیوم (II) را بررسی کردند. آن‌ها این تکپارها را به دو روش بسپارش نوری و الکترو بسپارش، سنتز کردند و با استفاده از داده‌های نورفیزیکی، اطلاعاتی در زمینه ساختمان بسپارهای قابل تشکیل از این محلول‌های بسپارش ارائه کردند. آن‌ها بر اساس داده‌های نورفیزیکی نشان دادند که حالت تهییج یافته MLCT^۴ که در آن انتقال الکترون‌ها از فلز به لیگاند صورت می‌گیرد،

1. Expanded-Coil
2. Sodium Dodecyl Sulfate
3. Pasquier
4. Metal to Ligand Charge Transfer

آن‌ها [۶۰] دریافتند که پیوندهای بیس ویولوژن در ساختار تکپارهای ۱ و ۲ نشان داده شده در شکل (۱۲) به عنوان یک فرونشاندننده برای حالت تهییج شده Ru^{2+*} عمل می‌کنند. همچنین موفقیت در بسپارش نوری، به شدت وابسته به طراحی دوتایی و به خصوص موقعیت گروه‌های قابل بسپارش نسبت به کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ می‌باشد، به طوری که در مورد زوج ۱ فاصله زیاد بین گروه‌های پیروول و گونه‌های Ru(III)، از مرحله اول بسپارش نوری که شامل انتقال الکترون از پیروول به Ru(III) است جلوگیری می‌کند. اما این شیوه بسپارش نوری در مورد زوج ۲ به علت فاصله کوتاه بین پیروول و Ru(III) قابل انجام است. آن‌ها همچنین با استفاده از آزمایش ولتامتری چرخه‌ای در حین پرتودهی، دریافتند که زوج ۲ کوپل Ru(II/III) بعد از تابش نور مرئی در هوا یا در حضور نمک دیازونیوم، برگشت پذیرتر می‌شود و ماتریس پلی‌پیروول در حین روند بسپارش نوری، توسط گونه‌های اکسیدکننده قوی Ru(II/III) که با تابش نور تولید شده‌اند، اکسید می‌شود. در حالی که مشاهده گردید که بسپارش نوری زوج ۱ در حضور اکسیژن یا نمک دیازونیوم اتفاق نمی‌افتد؛ زیرا شکل ولتامتری چرخه‌ای و الگوی طیف NMR، بعد و قبل از، نور کافت مشابه بود.

۲-۲-۳ استفاده از کمپلکس‌های آلی فلزی و ذرات فلزی

یکی از روش‌های نسبتاً آسان به منظور بسپارش تکپارهای ذاتاً رسانا، استفاده از کمپلکس‌های (آلی - فلزی) و یا یون‌های فلزی همراه با تابش فوتون می‌باشد. این روش‌ها که در دسته واکنش‌های بسپارش نور کاتالیستی جای می‌گیرند، باعث ایجاد مزایا و معایبی برای بسپار رسانای سنتز شده می‌شوند، که در ادامه مطرح خواهند شد.

ربک^۱ و همکارانش [۶۱] بسپارش نوری پیروول را که با کمپلکس‌های تشکیل شده بین فروسن یا نمک‌های (آهن - آرن) و حلال‌های کلرینه شده (CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، $CH_2CH_2Cl_2$ یا CCl_4) آغاز می‌شوند گزارش کردند. در این گزارش آمده است که یون‌های فروسن به آسانی با ترکیبات پلی‌هالوژن کمپلکس‌های (الکترون دهنده - الکترون گیرنده) $^2(EDA)$ تولید می‌کند. همچنین بیان شده است که فروسن می‌تواند کمپلکس‌های EDA با پیروول را

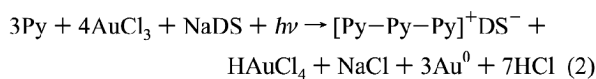
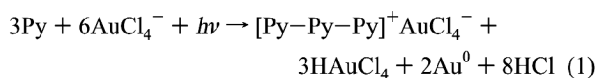
3. Irgacure 261
4. Komplex KM1144

1. Rabek
2. Electron-Donor-Acceptor

اکسایش توسط یک آنیون در الکترولیت رسانا می‌شود. آنها همچنین احتمال دادند که همین اثرات برای بسپارهای سنتزی از محلول‌های مس و نقره نیز مشاهده شود. نتایج طیف سنجی در این مطالعه فیلم پلی‌پیروول سنتز شده با محلول حاوی تری کلرید طلا، گنج‌انیده شدن ذرات فلزی در فیلم تولید شده به روش بسپارش نوری را تصدیق کرد. علاوه بر این، نشان داد که واکنش بسپارش شامل احیا شدن طلا می‌باشد. این محققین [۶۲] همچنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و نتایج آنالیز عنصری به ترتیب مشخص کردند که فیلم پلی‌پیروول تشکیل شده ساختاری آمورف دارد و ذرات روشن روی سطح در تصاویر SEM همان ذرات فلزی به کار رفته در محلول هستند. آن‌ها همچنین دریافتند که برای فیلم‌های بسپارش نوری شده در حضور ذرات فلزی، رسانایی $(3 \times 10^{-2} \text{ S/cm})$ بیشتر از حالتی است که ذرات فلزی در فیلم بسپاری گنج‌انیده نشده‌اند.

دی آزدو و همکارانش [۵۱] در سال ۲۰۰۳ میلادی بسپارش نوری تکپار آنیلین با استفاده از یون‌های فلزی را بررسی کردند و دریافتند که وقتی محلول شامل آنیلین و نقره نیترات تحت تابش نور UV یا مرئی قرار می‌گیرد رنگ محلول به طور پیوسته و از حالت شفاف به سبز روشن تغییر می‌کند تا جایی که به سبز تیره می‌رسد و در پایان فرایند، رسوبات سبز رنگی بر جای می‌ماند. آنالیزهای طیف سنجی (UV-Vis) و طیف سنجی IR نشان داد که رسوبات سبز رنگ، نمک پلی‌امرالدین^۳ که فرم رسانای پلی‌آنیلین است می‌باشد. این محققین [۵۱] با استفاده از تصاویر SEM (شکل (۱۴)) نتیجه گرفتند که در حالی که از نور UV برای سنتز استفاده می‌شود، ریخت‌شناسی گرانولی یا دانه‌ای برای ترکیب پلی‌آنیلین به دست می‌آید، در حالی که رشد سیم‌های میکرو نقره‌ای و نانو نقره‌ای نیز دیده می‌شود. از سوی دیگر وقتی از نور مرئی برای بسپارش نوری استفاده می‌شود، فقط یک ریخت‌شناسی رشته‌ای برای پلی‌آنیلین دیده می‌شود که فاقد سیم‌های نقره‌ای ترکیب شده با بسپار می‌باشد. مکانیسم اولیه پیشنهاد شده از جانب دی آزدو و همکارانش [۵۱] برای تشریح شکل‌گیری پلی‌آنیلین در حضور نقره نیترات، بدین صورت بود که آن‌ها فرض کردند بسپارش از طریق تهییج نوری تکپار آنیلین است و یون‌های نقره، الکترون گیرنده هستند.

سادیک^۱ و همکارانش [۶۲] مشارکت نانوذرات فلزی در بسپارش نوری پیروول را بررسی کردند. آن‌ها از ذرات فلزی مانند مس، نقره و طلا به عنوان کاتالیزورهای جدید برای انجام بسپارش نورکاتالیستی پیروول و همچنین برای ارتقای رسانایی بسپار حاصل استفاده کردند. محققین در این مطالعه [۶۲] محلول پیروول در آب را با محلولی از یک یا سه نمک فلزی نقره نیترات، سولفات مس و یا تری کلرید طلا در آب مخلوط کردند و نتیجه گرفتند که زمان بسپارش نوری وابسته به حجم محلول استفاده شده می‌باشد به طوری که حجم ۱ میلی لیتر از محلول شامل تری کلرید طلا فوراً تیره می‌شود و اضافه شدن طلا به محلول تکپار، رسوبات سیاه رنگی تشکیل می‌دهد که در عرض چند دقیقه ته نشین می‌شوند. از سوی دیگر مشاهده کردند که محلول‌های حاوی سولفات مس، یک رسوب سیاه یا خاکستری، در مدت یک ساعت بر جای می‌گذارد. این در حالی بود که محلول‌های حاوی نقره نیترات، رسوبات تیره را پس از چند ساعت نشان داد. واکنش‌های کنترلی در این مطالعه، با دور نگه‌داشتن محلول‌ها از نور انجام شده بود. این محققین [۶۲] دریافتند که CuSO_4 و AgNO_3 فیلم‌های پلی‌پیروول را تولید می‌کنند، که ۴۸ ساعت به طول می‌انجامد. در حالی که AuCl_3 حتی در تاریکی هم، رسوبات تیره تولید می‌کند. همچنین آن‌ها مشاهده کردند که زمان بسپارش نوری در حالتی که محلول روی سطح پوشش داده می‌شود بسیار کوتاه‌تر می‌شود. به گونه‌ای که برای تهیه فیلم روی اکثر سطوح، ۲ ساعت زمان کافی است. سادیک و همکارانش [۶۲] واکنش‌های ۱ و ۲ را که در شکل (۱۳) نشان داده شده است برای توصیف مکانیسم واکنش‌های فوتونی پیشنهاد کردند.



شکل ۱۳- طرح واژه مکانیسم بسپارش نوری پیروول در حضور تری کلرید طلا [۶۲].

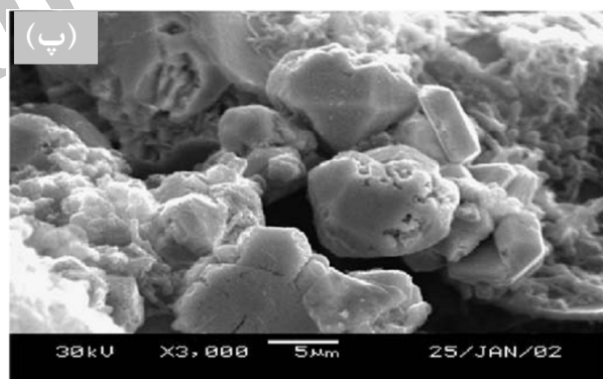
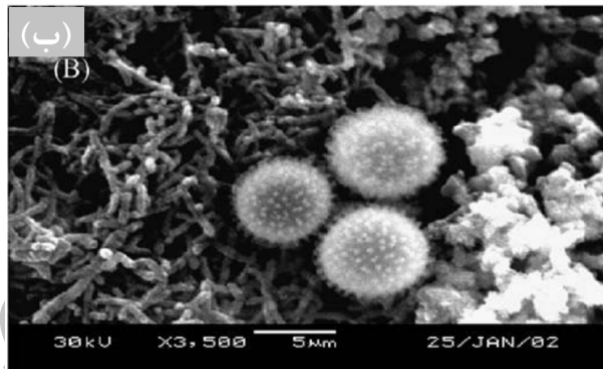
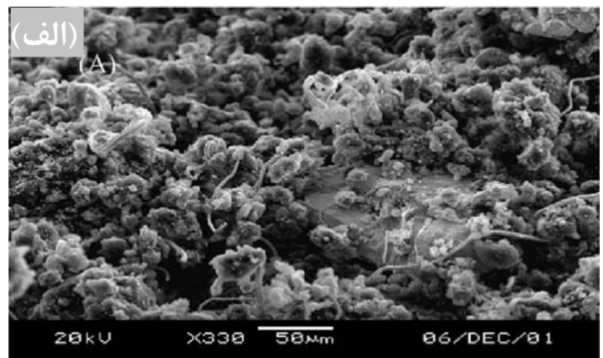
آن‌ها ثابت کردند هنگامی که هر تکپار پیروول فقط با از دست دادن دو پروتون بسپارش می‌شود، بسپار سنتز شده رسانا نیست و با

2. De Azevedo
3. Polyemeraldine

1. Sadik

شده است. آن‌ها با توجه به این مقدار مصرف کم از یون‌های Ag^+ نتیجه گرفتند که مکانیسم دیگری غیر از تهییج نوری تکپار، مسئولیت فرایند بسپارش نوری را بر عهده دارد. این محققین برای تأیید نتیجه آزمایش اول، آزمایش را در آنتی اکسیدان DMSO نیز انجام دادند و دریافتند که در غیاب DMSO رنگ محلول تیره شده و رسوباتی به وجود می‌آید که حکایت از بسپارش آنیلین دارد. در حالی که در حضور DMSO فقط یک محلول زرد رنگ به دست می‌آید که به عنوان یک نتیجه از کاهش Ag^+ مطرح شد. با توجه به این نتایج، مکانیسم پیشنهاد شده جدید برای بسپارش نوری آنیلین در حضور نقره نیترات بدین صورت بیان شد که طی فرایند تجزیه نوری NO_3^- با نور UV رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) تولید می‌شود و این رادیکال‌ها به عنوان عامل اکسیدکننده برای بسپارش تکپار آنیلین عمل می‌کنند. در مرحله دوم یون‌های Ag^+ باقی‌مانده در محلول، دیمرها، تترامرها و دیگر چندپارها را که پتانسیل اکسایشی کمتری در مقایسه با تکپار آنیلین دارند اکسید می‌کنند. بدین ترتیب ذرات Ag^0 در کنار مقدار بیشتری از بسپار تولید می‌شود.

لو^۱ و همکارانش [۶۴] در مطالعه‌ای جالب، با استفاده از بسپارش نوری تک مرحله‌ای پلی‌پیرول را روی نانوذرات نقره در حضور پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) بسپارش کردند و دریافتند که وقتی PVP به سیستم اضافه می‌شود، ذرات (نقره/ پلی‌پیرول) با ساختار (هسته/ پوسته) به جای مخلوط (نقره/ پلی‌پیرول) در مدت ۳۰ دقیقه تشکیل می‌شود. این محققین [۶۴] با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان دادند که نانوذرات (هسته/ پوسته) بدون کلوخه‌ای شدن تشکیل می‌شوند (شکل (۱۵)). آن‌ها همچنین اندازه ذرات نقره را در محدوده (۴۰-۱۰) nm و اندازه ساختار (هسته/ پوسته) را زیر ۶۰ nm تخمین زدند. مکانیسم پیشنهاد شده از جانب لو و همکارانش [۶۴] برای تشکیل نانوذرات (نقره/ پلی‌پیرول) با ساختار (هسته/ پوسته) در حضور PVP بدین صورت بود که ابتدا یون‌های نقره با PVP برهمکنش دارند، سپس اتم‌های نقره احیا شده با PVP روی سطح جذب می‌شوند و در همان زمان رادیکال کاتیون‌های پیرول شکل می‌گیرند. PVP جذب شده عامل فضایی مفیدی است و می‌تواند سایت‌های فعالی روی ذرات



شکل ۱۴- تصویر SEM از ترکیب پلی آنیلین سنتز شده با (الف) نور UV، (ب) نور مرئی، (پ) جزئیات بیشتر تصویر (ب) [۵۱]

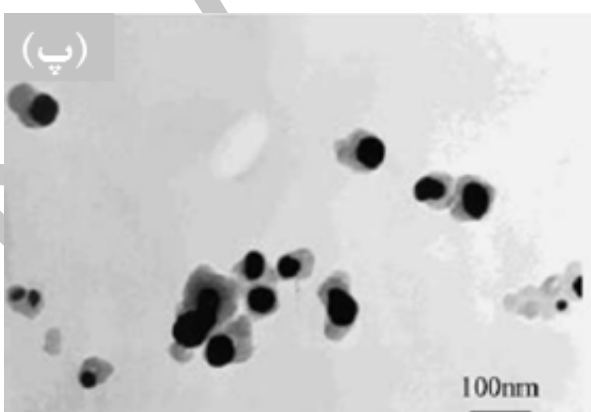
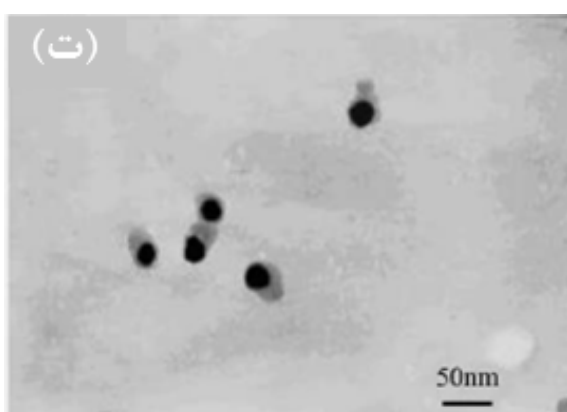
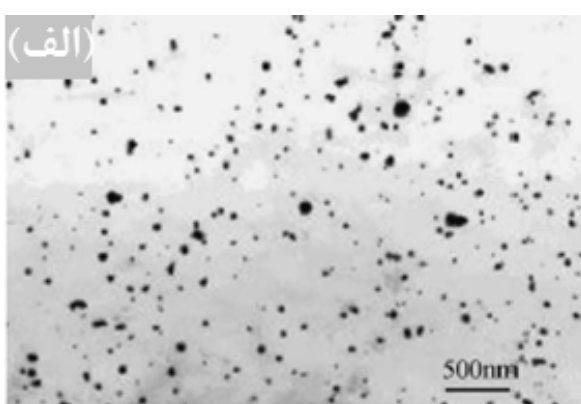
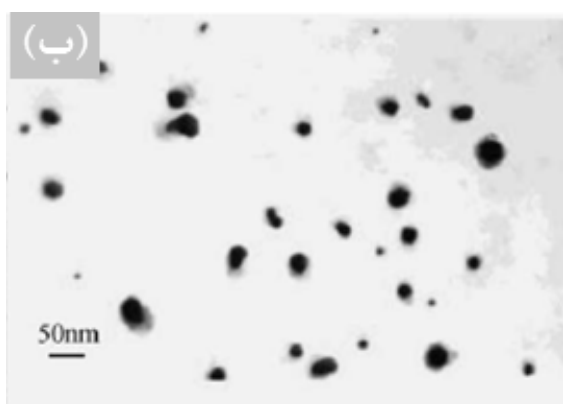
اخیراً دی آزودو و همکارانش [۶۳] در مطالعه دیگری بعد از هفت سال، مکانیسم تشریح شده در مطالعه قبل را رد کردند و مکانیسم جدیدی برای بسپارش نوری آنیلین در حضور نقره نیترات پیشنهاد کردند که مبتنی بر واکنش‌های نورکاتالیزتی است نه تهییج نوری تکپار. آن‌ها در مطالعه‌ی جدید خود، مصرف یون‌های Ag^+ در حین فرایند بسپارش نوری را اندازه‌گیری و واکنش‌های بسپارش نوری در حضور آنتی اکسیدان‌هایی مانند DMSO^۱ را بررسی کردند و دریافتند که بعد از ۲۰ ساعت، فقط ۵٪ از یون‌های Ag^+ مصرف

2. Lu

1. Dimethyl Sulfoxide

PVP و بدون PVP به ترتیب برابر با $4/7$ (S/cm) و $89/2$ (S/cm) گزارش شده است. رسانایی کمتر در حضور PVP نشان می‌دهد که نقره با پلی‌پیرول پوشش داده شده است. این در حالی است که در حالت دوم که فاقد PVP است، فقط مخلوط پلی‌پیرول و نقره بر جای می‌ماند.

نقره ایجاد کنند و به عنوان تحریک‌کننده برای رشد زنجیره‌های پلی‌پیرول پلی‌کاتیونی و تکمیل پوشش‌دهی روی ذرات نقره با لایه‌ای پلی‌پیرول، عمل کند. لو و همکارانش [۶۴] با اندازه‌گیری رسانایی محصولات نیز تشکیل ساختار (هسته/پوسته) را تأیید کردند. رسانایی محصول (نقره/پلی‌پیرول) بسیارش شده در حضور



شکل ۱۵- تصاویر TEM از ذرات (نقره/ پلی پیرول) با ساختار (هسته/پوسته) (الف و ب): قبل از سانتریفیوژ.

(پ و ت): سانتریفیوژ شده و مجدد پراکنده شده [۶۴]

برهمکنش‌های الکترونی شدید بین BTSH و نانوهسته‌های نقره گزارش کردند. در واقع این محققین دو پارامتر اندازه‌ی نانوذرات و برهمکنش‌های الکترونی پلاسمون^۳ را مهمترین عوامل مؤثر در روند انتقال الکترون درون مولکولی برای BTSM معرفی کردند. این محققین همچنین دریافتند که وقتی نانوذرات فلزی در بسپارها جاسازی می‌شوند و BTSM بسیارش می‌شود رسانایی آنها افزایش

۳. هر چند فوتون به عنوان ذرات ابتدایی شناخته شده‌اند، اما شبه ذره نیستند. در مقابل، پلاسمون شبه ذره بوده و در واقع مجموعه‌ای از نوسانات الکترون‌ها و ارتعاشات نوری می‌باشد.

نکرس^۱ و همکارانش [۶۵] بسیارش نوری یکی از مشتقات تیوفن^۲ (BTSH) را که با نانو ذرات فلزی مس (Cu)، نقره (Ag) و طلا (Au) عامل‌دار شده بود بررسی کردند و برای این فرایند یک مکانیسم انتقال الکترون درون مولکولی از لیگاند به نانو هسته‌های فلزی بیان کردند. علاوه بر این نکرس و همکارانش [۶۵] دریافتند که ثابت سرعت انتقال درون مولکولی (K_{ET}) با افزایش اندازه‌ی ذرات در مورد BTSCu و BTSAu کاهش می‌یابد. آنها دلیل این پدیده را

1. Neckers
2. 5-Mercapto-2,2'-Bithiophene

ترکیبات متفرقه می‌توان به گزارش بسپارش نوری تیوفن با استفاده از نمک دی فنیل یدونیوم هگزافلوروفوسفات ($\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$) توسط یاقچی و همکارانش [۵۴] اشاره کرد. آن‌ها بیان کردند که نمک‌های دی‌فنیل یدونیوم، بر اثر تابش UV رادیکال کاتیون‌های PhI^+ و اسید پروتونی (H^+) را تشکیل می‌دهند که واکنش پذیری بالایی با تکپارها دارند و می‌توانند مستقیماً بسپارش را آغاز کنند. بر این اساس یاقچی و همکارانش [۵۴] مکانیسم این بسپارش نوری را شبیه به جفت شدن آندی که از قبل شناخته شده بود، پیشنهاد کردند. آن‌ها همچنین دریافتند که در این فرایند تشکیل کمپلکس انتقال بار در حالت پایه‌ای و واکنش انتقال الکترون بین حالت پایه‌ای نمک آنیم و تیوفن رخ نمی‌دهد. این محققین [۵۴] به غیر از نمک دی‌فنیل یدونیوم هگزافلوروفوسفات، توانایی دو نمک دیگر یعنی تری‌فنیل سولفونیم^۲ و (N- اتوکسی - ۲- متیل پیریدینیوم)^۳ را نیز مورد آزمایش قرار دادند و دریافتند که همه نمک‌ها قادر به شروع بسپارش تیوفن تحت شرایط آزمایشگاهی مشابه می‌باشند و از مکانیسم یکسانی برای شروع بسپارش تبعیت می‌کنند. لازم به ذکر است که تشکیل فیلم در مورد نمک‌های سولفونیم و پیریدینیوم بسیار کندتر گزارش شده است. یاقچی و همکارانش [۵۴] ریخت‌شناسی پلی‌تیوفن سنتز شده به روش نورشیمیایی و روش الکتروشیمیایی را از طریق آنالیز SEM، مورد تحلیل و بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که پلی‌تیوفن به دست آمده به روش الکتروشیمیایی ریخت‌شناسی گل کلمی^۴ از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۶). در حالی که پلی‌تیوفن به دست آمده از روش نورشیمیایی دارای ریخت‌شناسی چین و چروک^۵ خورده می‌باشد. دلیل این تفاوت ساختاری عمده، تفاوت در مکانیسم رشد معرفی شده است. در واقع چون در بسپارش الکتروشیمیایی، فیلم نمی‌تواند روی یک سطح فعال به عمل آید، رشد زنجیر محدود شده و ساختار گل کلمی پدیدار می‌شود.

اخیراً تاپر^۶ و همکارانش [۶۹] استفاده از مشتقات کینواکسالین^۷ مانند DOPEQ به عنوان نور حساس‌کننده در کنار نمک‌های دی آریل یدونیوم و همچنین استفاده از این مشتقات استخلاف شده به

می‌یابد. علاوه بر این نتایج آنالیز SEM در این مطالعه [۶۵] ساختاری سه‌بعدی از BTSMها را نشان داد. در سال‌های اخیر نیز مطالعات مشابهی برای سنتز نانوذرات و فیلم‌های پلی‌پیرول حاوی ذرات نقره، با استفاده از روش بسپارش نوری صورت گرفته است [۵۰، ۵۲، ۶۶، ۶۷].

۳-۲-۳ استفاده از دیگر ترکیبات در بسپارش‌های نور کاتالیستی

در سال‌های اخیر علاوه بر کمپلکس‌های روتنیوم، کمپلکس‌های (آلی - فلزی) و یون‌های فلزی، از ترکیبات متفرقه دیگری به عنوان آغازگر نوری و یا نور حساس‌کننده در واکنش‌های بسپارش نور کاتالیستی استفاده شده است که در ادامه به صورت نمونه چند مورد از آنها ذکر می‌شود.

دیویس^۱ و همکارانش [۶۸] بسپارش نوری یک سری از تکپارهای تیوفن استخلاف شده با استیک اسید، برونیک اسید و کربوکسیلیک اسید را با استفاده از پتاسیم دی کرومات به عنوان کاتالیست در محیط محلول و تحت تابش نور مرئی بسپارش نوری کردند. بر طبق گزارش این محققین [۶۸] این فرایند منجر به تولید رسوبات بسپاری نامحلول روی سطح تحت پرتو و همچنین تولید چندپارهایی با ۴ الی ۷ پار در محیط واکنش می‌شود؛ علاوه بر این، وقتی فرایند در محیط تاریک انجام می‌شود و یا وقتی به جای پتاسیم دی کرومات از دیگر اکسید کننده‌ها مانند مس (II) - کلرید، تری کلرید آهن، پتاسیم پرمنگنات و یا آمونیم پرسولفات استفاده می‌شود، واکنش بسپارش رخ نمی‌دهد. دیویس و همکارانش [۶۸] با استفاده از آنالیز GPC نشان دادند که بخش زیادی از محصول (۷۸٪) وزن مولکولی $10^3 \times 0.6$ (نسبت به استاندارد پلی‌استایرن) دارد که مطابق با ۴ الی ۵ مر است و حدود ۲۰٪ از محصولات با وزن مولکولی $10^3 \times 0.8$ (نسبت به استاندارد پلی‌استایرن) دارد که مطابق با ۶ الی ۷ مر است. علاوه بر این، پیک کوچکی در طیف GPC مشخص شد، که این پیک را به گونه‌هایی با وزن مولکولی بیش از $10^3 \times 2.5$ (نسبت به استاندارد پلی‌استایرن) نسبت دادند. آن‌ها همچنین پیشنهاد دادند که فرایند بسپارش نوری از طریق یک انتقال بار پیچیده بین مشتقات تیوفن و Cr(VI) تهیه شده، صورت می‌گیرد.

از مطالعات دیگر در زمینه بسپارش نور کاتالیستی با استفاده از

1. Davis

2. Triphenylsulfonium

3. N-Ethoxy-2-Methylpyridinium

4. Cauliflower

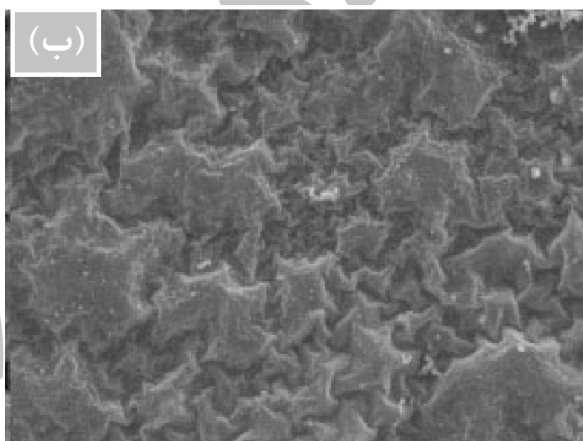
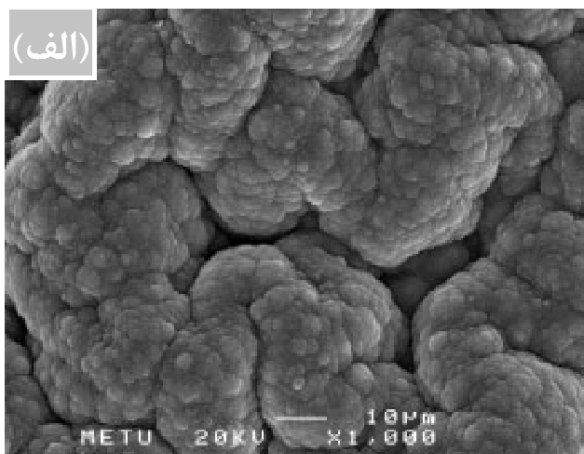
5. Wrinkled

6. Toppare

۷. Quinoxaline: یک ترکیب آلی است که بنزوپیرازین (Benzopyrazine) نیز

نامیده می‌شود و حاوی یک حلقه بنزن و یک حلقه پیرازین می‌باشد.

عنوان تکپار در بسپارش نوری بسپارهای رسانا را گزارش کرده‌اند. مکانیسم عملکرد این مواد به منظور بسپارش نوری، نیز انتقال الکترون تهییج شده با نور گزارش شده است.



شکل ۱۶- تصویر SEM از پلی تیوفن سنتز شده به روش الکتروشیمیایی، (ب) بسپارش نوری با استفاده از نمک دی فنیل یدونیوم [۵۴].

اشاره کرد. تقریباً همه این روش‌ها در گروه فرایندهای تر (محلولی) دسته‌بندی می‌شوند. بسپارش پلاسما تنها فرایند خشک استفاده شده برای تهیه فیلم‌های بسپاری رسانا تا سال‌های اخیر بوده است [۸۰-۷۸]. در این روش از یک منبع پلاسما برای ایجاد گاز تخلیه‌ای که انرژی فعالسازی قطعات یا تکپارها را فراهم می‌سازد استفاده می‌شود. در این روش در واقع پلاسما بسپارش را آغاز می‌کند و اغلب از آن برای بسپارش تکپارهای وینیلی استفاده می‌شود. بسپار تهیه شده با این تکنیک، به شدت شاخه‌ای یا با اتصالات عرضی است. علاوه بر مشکل شاخه‌ای شدن، مشکل مهم دیگر روش پلاسما دشواری در کنترل انرژی ذاتی است که از تهیه فیلم‌های آلی با ساختار مطلوب ممانعت می‌کند. در سال‌های اخیر با هدف بهبود روش‌های قبل، استفاده از روش‌های تحریک نوری با لیزر UV و دیگر روش‌های بسپارش نوری برای سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا و همچنین اصلاح سطوح بسپاری، گسترش یافته است.

یکی از نخستین تلاش‌های انجام شده در زمینه سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا، آماده سازی فیلم‌های نازک پلی (بنزو [C] تیوفن) (PBT) از طریق بسپارش نوری تکپار بنزو [C] تیوفن (BT) می‌باشد که توسط ایودا^۲ و همکارانش [۸۱] انجام شده است. این محققین مشاهده کردند که تابش طولانی مدت به فیلم باعث تشکیل رسوباتی با رنگ آبی تیره و ضخامت چندین میکرومتر می‌شود. آن‌ها رسانایی فیلم حاصل را 3×10^{-4} (S/cm) گزارش کردند و احتمال دادند این رسانایی نسبتاً کم به علت دوپه شدن محدود فیلم در این روش باشد.

نیشیو^۳ و همکارانش [۸۲] فیلم‌های نازک از پلی تیوفن را از طریق ته نشین کردن تکپار (۵و۲- دی- کلروتیوفن) (2,5-DCT) به کمک نور لیزر، انجام دادند. آن‌ها برای آغاز بسپارش نوری از یک پرتو لیزر با طول موج ۲۴۸nm استفاده کردند که این طول موج از نور UV دقیقاً با ماکزیمم جذب (2,5-DCT) یکی است. این محققین [۸۲] بعد از پرتو دهی و بسپارش نوری تکپارهای (2,5-DCT) فیلم ایجاد شده بر روی سطح را تا ۵۰ درجه سلسیوس حرارت دادند تا تکپارهای بسپارش نشده تبخیر شوند و بدین ترتیب فیلم پلی (۵و۲- دی کلروتیوفن) با ساختاری همگن و به رنگ قهوه ای متمایل به زرد به دست آمد.

۴- سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا با استفاده از بسپارش نوری

امروزه فیلم‌های بسپاری رسانا نقش مهمی در ساخت دستگاه‌های فوتوولتائیک، وسایل الکترونیکی و سایر دستگاه‌های الکتروکرومیک ایفا می‌کنند [۷۳-۷۰]. از جمله روش‌هایی که تاکنون برای ساختن فیلم‌های بسپاری رسانا به کار رفته‌اند، می‌توان به روش‌های (لنگمر- بلودجت)^۱ [۷۴] پوشش دهی چرخشی [۷۵] ریخته‌گری [۷۶] بسپارش شیمیایی [۷۷] و بسپارش الکتروشیمیایی [۷۰]

2. Iyoda
3. Nishio

1. Langmuire-Blodgett

اپتوالکترونیکی می‌باشد [۸۷-۸۴]. از جمله مهمترین این مطالعات می‌توان به گزارش کوبایاشی و همکارانش [۳۴] اشاره کرد. در این مطالعه یک تصویر از پلی‌آنیلین نگاتیو به وسیله بسپارش نوری در یک فیلم نافین ترکیب شده با کمپلکس روتنیوم و متیل ویولوژن، شکل گرفته است. کوبایاشی و همکارانش [۸۸] تشکیل تصاویر با قابلیت درج و محو شدن مجدد را از طریق بسپارش نوری آنیلین نیز بررسی کرده و نتیجه گرفتند که این واکنش‌های تحریک شده با نور، به شدت تحت تأثیر شرایط هواگیری از محلول قرار دارد.

کوبایاشی و همکارانش [۸۹] در مطالعه ای دیگر، بسپارش نوری دایمر آنیلین را برای استفاده در تصویرسازی، بررسی کردند و با استفاده از طیف سنجی (UV-VIS) و سایر آنالیزها، نشان دادند که پلی‌آنیلین نه تنها در فیلم، بلکه در محلول بسپارش نیز به وجود می‌آید. آن‌ها همچنین بیان کردند که از نقطه نظر تشکیل تصویر با بسپارش نوری بسپار رسانا، هنگامی تصویر مطلوبی به دست می‌آید که میزان پلی‌آنیلین تشکیل شده در محلول بسپارش، ناچیز باشد. لذا در این مطالعه نیز استفاده از آنیلین یا حلال‌های دیگری مانند استون، به عنوان یک حلال برای دایمر آنیلین (PPD)، ضروری دانسته شده است. این محققین [۸۹] نتیجه گرفتند که میزان پلی‌آنیلین بسپارش نوری شده روی فیلم، با افزایش غلظت آنیلین کاهش می‌یابد؛ زیرا وقتی مقدار بیشتری از آنیلین به محلول بسپارش افزوده شود، کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ آزاد شده از فیلم وارد محلول شده و منجر به شکل‌گیری پلی‌آنیلین در محلول می‌شود و به همین علت بسپارش روی فیلم، کاهش یافته و به صفر می‌رسد.

در سال‌های اخیر، سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا بر پایه پلی‌پیرول، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. فنگ^۳ و همکارانش [۹۰] در سال ۲۰۰۲ میلادی، فیلم پلی‌پیرول را روی سطح ویفر سیلیکون با روش‌های بسپارش شیمیایی و نورشیمیایی سنتز کردند. این محققین دریافتند که با افزایش نرخ چرخش فرایند پوشش دهی، ضخامت فیلم کاهش می‌یابد. به علاوه آن‌ها با استفاده از تصاویر SEM حفره‌های مدوری روی سطح فیلم مشاهده کردند که موجب افزایش زبری روی فیلم‌ها شده بود. از سوی دیگر دریافتند فیلم به دست آمده از روش اکسایش شیمیایی، ساختاری متراکم‌تر نسبت به فیلم‌های پرتودهی شده دارد (شکل (۱۷)). بر طبق مکانیسم پیشنهادی از جانب فنگ و همکارانش [۹۰] نخستین مرحله از

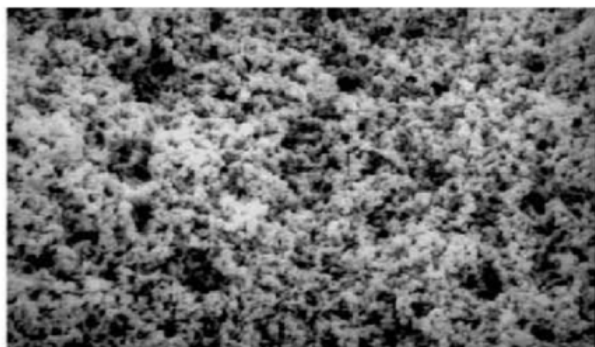
آن‌ها همچنین با استفاده از آنالیز FTIR نتیجه گرفتند که بسپارش عمدتاً در موقعیت‌های ۲ و ۵ از (2,5-DCT) با حذف اتم‌های هالوژن رخ می‌دهد. علاوه بر این از روی باند 1700 cm^{-1} که به ارتعاشات پیوند (C-O) گروه‌های کربونیل نسبت دارد، احتمال دادند که نقص‌های ساختاری موجود در فیلم‌های سنتز شده ممکن است در اثر شکستن حلقه‌های تیوفن و یا شکسته شدن پیوندها در بسپارش باشد. نیشیو و همکارانش [۸۲] با استفاده از تصاویر SEM بیان کردند که فیلم‌های سنتز شده ساختاری مشبک دارند که از تعداد زیادی لیف تشکیل شده است. همچنین مشاهده کردند که ریخت‌شناسی سطح فیلم‌ها به شدت وابسته به شار مؤثر لیزر و نرخ ته نشین شدن واکنش‌دهنده می‌باشد. اندازه‌گیری‌ها توسط این محققین نیز نشان داد که رسانایی فیلم‌های سنتز شده در شار $10\text{ (mj cm}^{-2}\text{ pulse}^{-1})$ برابر با 10^{-7} (S/cm) می‌باشد که پس از دوپه شدن با 10^{-3} (S/cm) افزایش می‌یابد.

یکی از مطالعات جالب صورت گرفته در زمینه سنتز فیلم‌های بسپاری رسانا، بسپارش نوری آنیلین در قالب یک الکتروود دولایه از اکسید (ایندیم-قلع-پلی‌سیلوکسان) متصل به متیل ویولوژن (ITO-PsiO-MV²⁺) می‌باشد که توسط کوبایاشی و همکارانش [۸۳] انجام شده است. در این مطالعه نتایج طیف جذبی الکتروود دو لایه در محلول حاوی PPD و تکپار آنیلین و آنالیز میکروبالانس الکتروشیمیایی کریستال کوآرتز^۱ (EQCM)، همگی بسپارش نوری آنیلین را تأیید کردند. کوبایاشی و همکارانش [۸۳] به منظور تشخیص مکانیسم تقریبی بسپارش نوری و بررسی نقش PPD، پرتودهی به الکتروود دو لایه را در یک محلول آبکی اسیدی که فقط شامل آنیلین بود انجام داد و پیشنهاد دادند که مکانیسم بسپارش نوری الکتروود دولایه در مرحله اول، شامل حمله الکترون دوست رادیکال کاتیون‌های دایمر آنیلین (PPD) به تکپار آنیلین و تشکیل تری‌مر آنیلین می‌باشد که این تری‌مر آنیلین به علت پتانسیل اکسایشی پایین‌تر نسبت به دایمر آنیلین، می‌تواند با کمپلکس روتنیوم نوری فعال شده، آسان‌تر نوراکسید شود و بدین ترتیب با تکرار این روند به‌صورت پی در پی، پلی‌آنیلین تشکیل گردد.

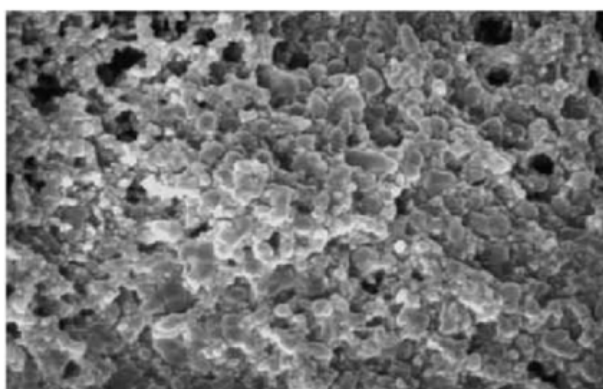
از جمله کاربردهای مهم فیلم‌های بسپاری رسانا، استفاده از آنها در عکسبرداری و روش‌های تصویرسازی^۲، الگوسازی و دستگاه‌های

1. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
2. Image Formation

3. Fang



فیلم PPY/SDS بعد از ۲۰ دقیقه پرتو دهی



فیلم PPY/SDS بعد از ۱۰ دقیقه پرتو دهی



فیلم PPY/FeCl₃

فرایند بسپارش، شامل تشکیل رادیکال کاتیون‌ها یا رادیکال‌های فعال می‌باشد که احتمالاً از دو مسیر انجام می‌شود: بر طبق نخستین مسیر، تابش UV می‌تواند موجب برانگیخته شدن و جدا شدن بارها در نیمه رسانای سیلیکون شود. پس از تهییج، الکترون‌های نوار هدایت (e^-) و الکترون حفره‌های نوار ظرفیت (h^+) متحمل واکنش‌های انتقال الکترون با تکپاره‌های پیروول و تشکیل رادیکال کاتیون‌ها و یا متحمل واکنش‌های ترکیب مجدد می‌شوند. دومین مسیر برای تشکیل گونه‌های فعال بدین صورت بیان شده است که خود تکپارها ممکن است با جذب هیدروژن از کربن‌های آلفا، تحت تابش UV رادیکال فعال تشکیل دهند. مرحله دوم بسپارش، تولید رادیکال کاتیون دایمر و یا رادیکال دایمر فرض شده است که در ادامه موجب بسپارش پیروول می‌شود. آن‌ها [۹۰] با استفاده از نتایج به دست آمده استنتاج کردند که با انتخاب مناسب پیش ماده، نرخ چرخش و روش سنتز، می‌توان ضخامت و ریز ساختار فیلم‌های پلی‌پیروول را کنترل کرد.

گیروتو^۱ و همکارانش [۹۱] در سال ۲۰۰۵ میلادی با استفاده از روش بسپارش فاز جامد، پیروول را در یک ماتریس پلی‌وینیل کلرید، بسپارش نوری کردند و بدین ترتیب به یک فیلم منعطف نسبتاً رسانا با ضخامت ۶۰ μm دست یافتند. مکانیسم کلی پیشنهاد شده از جانب این محققین [۹۱] برای این فرایند بدین صورت است که وقتی PVC در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد، رادیکال‌های کلر حاصل از کلرزدایی^۲ PVC حاصل می‌شوند. این رادیکال‌ها با پیروول واکنش می‌دهند و بدین ترتیب، زنجیر از طریق یک مکانیسم افزایشی، رشد می‌کند و نهایتاً کلر، رشد زنجیرها را پایان می‌دهد. همزمان با رشد زنجیر پلی‌پیروول، رادیکال‌های کلر ($Cl\cdot$) نیز با فروسن ترکیب شده و یون‌های فرانسیم^۳ را تولید می‌کنند که این یون‌ها در ادامه به فروسنیوم تتراکلوروفرات^۴ تبدیل می‌شوند. پلی‌پیروول تهیه شده در طول تابش به فرانسیم با $FeCl_4^-$ دوپه می‌ود. گیروتو و همکارانش [۹۱] با استفاده از آنالیزهای سنجش رسانایی و ولتاژتری چرخه‌ای، دریافتند که آمیخته حاصل، رسانایی کم و فعالیت الکتریکی نسبتاً ضعیفی دارد و دو دلیل مهم برای رسانایی کم این فیلم‌ها بیان کردند: یکی محصور شدن یا کپسوله

شکل ۱۷- تصویر SEM فیلم‌های پلی‌پیروول آماده شده

به روش شیمیایی و نورشیمیایی [۹۰].

1. Giroto
2. Dechlorination
3. Ferricenium Ion
4. Ferricenium Ion

با استفاده از یک سیستم میکروبالانس کریستال کوارتز روند بسپارش را مورد آنالیز و بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که بعد از پر شدن حدود ۲۰ الی ۳۰٪ از تخلخل‌های شبکه نیمه متخلخل، فرایند بسپارش نوری توسط خود پیرویل محدود می‌شود. چندین دلیل برای این رفتار خود محدودکنندگی گزارش شده است:

۱. جذب قوی فوتون‌های UV توسط پیرویل در مقایسه با TiO_2
۲. ممانعت از باز شدن روزنه‌ها توسط پلی پیرویل سنتز شده
۳. ممانعت کردن پلی پیرویل تشکیل شده روی سطح TiO_2 از اکسایش تکپارها
۴. تخریب پلی پیرویل بر اثر اکسایش

۵- نتیجه‌گیری

سنتز نورشیمیایی یا اصطلاحاً بسپارش نوری بسپارهای رسانا شامل دو دسته کلی تهییج مستقیم تکپار رسانا و بسپارش نوری با استفاده از سامانه‌های نورکاتالیستی می‌باشد. در روش نخست تکپار رسانا در نقش نورحساس کننده مستقیماً نور را جذب کرده و تهییج می‌شود. به دنبال این فرایند تکپارهای تهییج شده بسپارش را آغاز می‌کنند. از معایب روش نخست زمان طولانی برای بسپارش است. در روش دوم از یک کاتالیزور مانند کمپلکس‌های روتنیم یا کمپلکس‌های (آلی- فلزی) به عنوان نورحساس کننده برای سرعت بخشیدن به فرایند استفاده می‌شود. این کاتالیزورها نور با طول موج مشخص را جذب کرده و تهییج می‌شوند. در ادامه از طریق واکنش‌های انتقال الکترون بین گونه‌ی تهییج شده و یک الکترون گیرنده، اکسیدکننده های قوی به وجود می‌آیند که تکپارهای رسانای موجود در سامانه را بسپارش می‌کنند. دلیل استفاده فراوان از کمپلکس‌های روتنیم، طول عمر نسبتاً طولانی حالت تهییج شده این ترکیب گزارش شده است. زیرا حالت تهییج شده این ترکیب یک حالت سه‌گانه و حالت پایه‌ای آن یک حال یگانه است و از آنجایی که انتقال (یگانه - سه‌گانه) بسیار کند است، طول عمر حالت تهییج شده این ترکیب زیاد است. بنابراین قابلیت اکسایش تکپارهای بیشتر و در نتیجه سنتز مقدار بسیار بیشتری را فراهم می‌کند. علاوه بر این کمپلکس‌های روتنیم امکان متصل شدن به تکپار و اکسیدکننده قربانی را دارا هستند. چنین کمپلکس‌های استخلاف شده‌ای می‌توانند به عنوان تکپار اولیه در کاربردهای خاص مورد استفاده قرار گیرند. از جمله معایب استفاده از کمپلکس‌های روتنیم می‌توان

شدن قطعات رسانا و دیگری طول کوتاه پیوندهای π مزدوج که در حقیقت به سبب هالوژن‌دار شدن پلی پیرویل با رادیکال‌های کلر به وقوع می‌پیوندد. این محققین همچنین با استفاده از تصاویر SEM از فیلم‌های شکسته شده (پیرویل/ پلی‌وینیل کلرید)، رشد فرکتالی را برای نمونه‌ای (PPy/PVC) نشان دادند که تا آن زمان با روش بسپارش نوری مشاهده نشده بود. آن‌ها نتوانستند دقیقاً علت رشد فرکتالی را توضیح دهند اما احتمال دادند که مهاجرت و جابجایی تکپارها نقش مهمی در این پدیده داشته باشد.

در سال ۲۰۰۶ میلادی اسنیولی^۱ و همکارانش [۹۲] رفتار واجذب^۲ و بسپارش نوری نانوفیلم‌های چند لایه (پلی استایرن- پیرویل) را بررسی کردند. آن‌ها در این مطالعه از روش خوراک دهی تحت شرایط خلاء بالا استفاده کردند. به عبارت دیگر مخلوط پیرویل و استایرن را از طریق روش ته نشین کردن تحت خلاء^۳ بر روی یک سطح نمونه، خوراک دهی کردند و با استفاده از نور UV بسپارش نوری کردند. آن‌ها دلیل به کار نبردن روش پوشش دهی چرخشی را اینگونه بیان کردند که فیلم حاصل با روش پوشش دهی چرخشی، به علت وجود اثراتی مانند اثر پوست پرغال^۴ و اثر نقایص ناشی از حفره مرکزی دستگاه، ریخت‌شناسی نامطلوب‌تری دارد.

استکی^۵ و همکارانش [۹۳] در سال ۲۰۱۰ میلادی در مطالعه‌ای نسبتاً متفاوت، پیرویل را به صورت درجا در یک قالب نیمه متخلخل از تیتانیم دی اکسید (TiO_2) بسپارش نوری کردند. در اینجا TiO_2 علاوه بر اینکه به عنوان یک قالب جهت تشکیل ترکیب هیبریدی (TiO_2 /Pyrrole) به کار می‌رود، در نقش یک نور حساس کننده عمل می‌کند. بدین طریق که با تحریک نوری TiO_2 پتانسیل اکسایشی لازم برای اکسید کردن و در نتیجه بسپارش کردن تکپارهای پیرویل به وجود می‌آید. بسپارش نوری پیرویل می‌تواند در هر نقطه‌ای از سطح نیمه متخلخل TiO_2 رخ دهد زیرا محلول حاوی پیرویل و همچنین فوتون‌های نور هر دو به شبکه نیمه متخلخل نفوذ می‌کنند. این محققین [۹۳] به وسیله آنالیز وزن سنجی حرارتی، بعد از ۲۴ و ۷۲ ساعت بسپارش به ترتیب درصد جرمی ۷/۷ و ۸٪ مطابق با درجه پرشدگی تخلخل ۲۱ و ۲۲٪ را گزارش کردند. آن‌ها همچنین

1. Snively
2. Desorption
3. Vacuum Deposition
4. Orange Peel Effect
5. Stucky

- [10] Levine, K.L., and Iroh, J.O., "Electrochemical behavior of the polypyrrole/polyimide composite by potential step amperometry". *J Power Sources*, 124, 355–359, (2003).
- [11] Lefenfeld, M., Blanchet, G., and Rogers, J.A., "High-performance contacts in plastic transistors and logic gates that use printed electrodes of DNNSA-PANI doped with single walled carbon nanotubes". *Adv Mater*, 15, 1188–1191, (2003).
- [12] Chung, H.J., Jung, H.H., Cho, Y.S., Lee, S., Ha, J.H., Choi, J.H., and Kuk, Y., "Cobalt-polypyrrole-cobalt nanowire field-effect transistors". *Appl Phys Lett*, 86, 1–3, (2005).
- [13] Hosseini, S.H., and Entezami, A.A., "Conducting polymer blends of polypyrrole with polyvinyl acetate, polystyrene, and polyvinyl chloride based toxic gas sensors". *J Appl Polym Sci*, 90, 49–62, (2003).
- [14] Ma, X., Li, G., Wang, M., Cheng, Y., Bai, R., and Chen, H., "Preparation of a Nanowire-Structured Polyaniline Composite and Gas Sensitivity Studies". *Chem.sEur. J*, 12, 3254–3260, (2006).
- [15] Luo, C., and Chakraborty, A., "Effects of dimensions on the sensitivity of a conducting polymer microwire sensor". *Microelectronics Journal*, 40, 912–920, (2009).
- [16] Nogueira, A.F., Spinace, M.A.S., Gazotti, W.A., Giroto, E.M., and Paoli, M.A.D., "Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/ NaI: a promising polymer electrolyte for photoelectrochemical cells". *SolidState Ion*, 140, 327–335, (2001).
- [17] Tsekouras, G., Too, C.O., and Wallace, G.G., "Effect of growth conditions on the photovoltaic efficiency of poly(terthiophene) based photoelectrochemical cells". *Electrochimica Acta*, 50, 3224–3230, (2005).
- [18] Harris, C., Belcher, W., and Dastoor, P., "Effect of film thickness and morphology on the performance of photoelectrochemical cells based on poly(terthiophene)". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1127–1136, (2007).
- [19] Tseng, R.J., Baker, C.O., Shedd, B., Huang, J., Kaner, R.B., Ouyang, J., and Yang, Y., "Charge transfer effect in the polyaniline-gold nanoparticle memory system". *Appl Phys Lett*, 90, 1–3, (2007).
- [20] Kisiel, A., Mazur, M., Kuśnieruk, S., Kijewska, K., Krysiński, P., and Michalska, A., "Polypyrrole microcapsules as a transducer for ion-selective electrodes Polypyrrole microcapsules as a transducer for ion-selective electrodes". *Electrochemistry Communications*, 12, 1568–1571, (2010).
- [21] Chen, X., Devaux, J., Issi, J.P., and Billaud, D., "Chemically Oxidized Polypyrrole: Influence of the Experimental Conditions on Its Electrical Conductivity and Morphology". *polymer engineering and science*, 35, 642–647, (1995).
- به قیمت بالای آن و تأثیر ناچیز بر بهبود رسانایی بسیار سنتز شده اشاره کرد. در سال‌های اخیر از کمپلکس‌های (آلی-فلزی) مانند نمک نقره نیترات برای بسپارش نوری بسپارهای رسانا استفاده شده است. این ترکیبات علاوه بر اینکه نقش نورکاتالیست را ایفا می‌کنند، به صورت درجا نیز رسانایی بسیار سنتز شده را افزایش می‌دهند. با این حال بسیار حاصل از کمپلکس‌های (آلی-فلزی) خالص نبوده و قابلیت استفاده در هر کاربردی را ندارند. در پایان باید گفت که با وجود مطالعات و گزارشات نسبتاً متعدد در زمینه سنتز نورشیمیایی بسپارهای رسانا، هنوز محققین، با اطمینان خاطر مکانیسم دقیقی را برای اینگونه فرایندها ذکر نکرده‌اند و جزئیات اینگونه فرایندها هنوز ناشناخته است.

مراجع

- [1] The nobel prize in chemistry (2000).
- [2] Potember, R.S., Hoffman, R.C., Hu, H.S., Cocchiario, J.E., Viands, C.A., Murphy, R.A., and Poehler, T.O., "Conducting organics and polymers for electronic and optical devices". *Polymer*, 28, 574–580, (1987).
- [3] De Paoli, M.A., "Conductive polymer blends and composites", Vol. 2, 773–795, John Wiley & Sons, Chichester, UK. (1997).
- [4] Liang, L., Liu, J., Windisch, C.F., Exarhos, G.J., and Lin, Y., "Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires". *Angew.Chem. Int. Ed*, 41, 3665–3668, (2002).
- [5] Perez, R., Pinto, N.J., and Johnson, J.A.T., "Influence of temperature on charge transport and device parameters in an electrospun hybrid organic/inorganic semiconductor Schottky diode". *Synth Met*, 157, 231–234, (2007).
- [6] Rivera, R., and Pinto, N.J., "Schottky diodes based on electrospun polyaniline nanofibers: effects of varying fiber diameter and doping level on device performance". *Physica E*, 41, 423–426, (2009).
- [7] Junfeng, W., Yadong, J., Yajie, Y., Junsheng, Y., and Jianhua, X., "Self-Assembled of Conducting Polymeric Nanoparticles and its Application for OLED Hole Injection Layer". *Energy Procedia*, 12, 609–614, (2011).
- [8] Lee, T.H., Lai, K., and Leung, L.M., "Hole-limiting conductive vinyl copolymers for AlQ₃-based OLED applications". *Polymer*, 50, 4602–4611, (2009).
- [9] Levi, M.D., Gofer, Y., and Aurbach, D., "A synopsis of recent attempts toward construction of rechargeable batteries utilizing conducting polymer cathodes and anodes". *Polym Adv Technol*, 13, 697–713, (2002).

- [22] Gospodinova, N., and Terlemezyan, L., "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline". *Progress in Polymer Science*, 23, 1443-1484, (1998).
- [23] Wu, A., Kolla, H., and Manohar, S.K., "Chemical Synthesis of Highly Conducting Polypyrrole Nanofiber Film". *Macromolecules*, 38, 19, (2005).
- [24] Muller, D., Rambo, C.R., Recouvreux, D.O.S., Porto, L.M., and Barra, G.M.O., "Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers". *Synthetic Metals*, 161, 106-111, (2011).
- [25] Chougule, M.A., Pawar, S.G., Godse, P.R., Mulik, R.N., Sen, S., and Patil, V.B., "Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films". *Soft Nanoscience Letters*, 1, 6-10, (2011).
- [26] Senthilkumar, B., Thenamirtham, P., and Selvan, R.K., "Structural and electrochemical properties of polythiophene". *Applied Surface Science*, 257, 9063-9067, (2011).
- [27] Sayre, C.N., and Collard, D.M., "Electrooxidative Deposition of Polypyrrole and Polyaniline on Self-Assembled Monolayer Modified Electrodes". *Langmuir*, 13, 714-722, (1997).
- [28] Pornputtkul, Y., Kane-Maguire, L.A.P., and Wallace, G.G., "Influence of Electrochemical Polymerization Temperature on the Chiroptical Properties of (+)-Camphorsulfonic Acid-Doped Polyaniline". *Macromolecules*, 39, 5604-5610, (2006).
- [29] Jikei, M., Yasuda, H., and Itoh, H., "Electrochemical polymerization of water-soluble and insoluble monomers in supercritical carbon dioxide-in-water emulsion". *Polymer*, 48, 2843-2852, (2007).
- [30] Molina, J., del-Rio, A.I., Bonastre, J., and Cases, F., "Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA". *European Polymer Journal*, 45, 1302-1315, (2009).
- [31] Onoda, M., Abe, Y., and Tada, K., "New fabrication technique of conductive polymer/insulating polymer composite films and evaluation of biocompatibility in neuron cultures". *Thin Solid Films*, 518, 743-749, (2009).
- [32] La, C., Guoa, W., Tangb, X., Zhang, G., Pan, Q., and Pei, M., "Cross-linking conducting polythiophene with yellow-green light-emitting properties and good thermal stability via free radical polymerization and electropolymerization". *Synthetic Metals*, 161, 1886-1891, (2011).
- [33] Ding, B., Lu, X., Yuan, C., Yang, S., Han, Y., Zhanga, X., and Che, Q., "One-step electrochemical composite polymerization of polypyrrole integrated with functionalized graphene/carbon nanotubes nanostructured composite film for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, 62, 132-139, (2012).
- [34] Kobayashi, N., Teshima, K., and Hirohashi, R., "Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction". *J. Mater. Chem.*, 8, 497-506, (1998).
- [35] Rodriguez, I., and Gonzalez-Velasco, J., "Self-sensitized photopolymerization of pyrrole". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 387-388, (1990).
- [36] Bredas, J.L., and Street, G.B., "Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers". *Acc. Chem. Res*, 18, 309-315, (1985).
- [37] MacDiarmid, A.G., "Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)". *Angew. Chem. Int. Ed*, 40, 2581-2590, (2001).
- [38] Fujitsuka, M., Sato, T., Segawa, H., and Shimidzu, T., "Photochemical Polymerization of Oligothiophenes". *Chemistry Letters*, 24, 99-100, (1995).
- [39] Fujitsuka, M., Sato, T., Segawa, H., and Shimidzu, T., "Photochemical polymerization of oligothiophene and dithienothiophene". *Synthetic Metals*, 69, 309-310, (1995).
- [40] Huisman, C.L., Huijser, A., Donker, H., Schoonman, J., and Goossens, A., "UV polymerization of oligothiophenes and their application in nanostructured heterojunction solar cells". *Macromolecules*, 37, 5557-5564, (2004).
- [41] Aydogan, B., Gundogan, A.S., Ozturk, T., and Yagci, Y., "A dithienothiophene derivative as a long-wavelength photosensitizer for onium salt photoinitiated cationic polymerization". *Macromolecules*, 41, 3468-3471, (2008).
- [42] Aydogan, B., Gundogan, A.S., Ozturk, T., and Yagci, Y., "Polythiophene derivatives by step-growth polymerization via photoinduced electron transfer reactions". *Chemical Communications*, 6300-6302, (2009).
- [43] Segawa, H., Shimidzu, T., and Honda, K., "A novel photo-sensitized polymerization of pyrrole". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132-133, (1989).
- [44] Deronzier, A., Jardon, P., Martre, A., Moutet, J.C., Santato, C., Balzani, V., Credi, A., Paolucci, F., and Roffia, S., "Photoredox pathways for the polymerization of a pyrrole-substituted ruthenium tris (bipyridyl) complex". *New J. Chem.*, 22, 33-37, (1998).
- [45] Teshima, K., Uemura, S., Kobayashi, N., and Hirohashi, R., "Effect of pH on Photopolymerization Reaction of Aniline Derivatives with the Tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium Complex and the Methylviologen System". *Macromolecules*, 31, 6783-6788, (1998).
- [46] Uemura, S., Teshima, K., Tokuda, S., Kobayashi, N., and Hirohashi, R., "Photopolymerized Conducting Potyaniline Micropattern and Its Application". *Synthetic Metals*, 101, 701-702, (1999).
- [47] Uemura, S., Yoshie, M., Kobayashi, N., and Nakahira,

- T., "Photopolymerization of Aniline Dimer by Photocatalytic Reaction of Ruthenium Trisbipyridyl in the Interlayer of Hectorite Clay". *Polymer journal*, 32, 987-990, (2000).
- [48] Skotheim, T.A., and Reynolds, J., "Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization", 8(1)-8(79), CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2006).
- [49] Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N.J., "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities". *Macromolecules*, 43, 6245-6260, (2010).
- [50] Martins, C.R., de-Almeida, Y.M., do-Nascimento, G.C., and de-Azevedo, W.M., "Metal nanoparticles incorporation during the photopolymerization of Polypyrrole". *J Mater Sci*, 41, 7413-7418, (2006).
- [51] De Barros, R., De Azevedo, W., and De Aguiar, F., "Photo-induced polymerization of polyaniline". *Materials characterization*, 50, 131-134, (2003).
- [52] Kasisomayajula, S.V., Qi, X., Vetter, C., Croes, K., Pavlacky, D., and Gelling, V.J., "A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly(pyrrole)". *J. Coat. Technol. Res*, 7, 145-158, (2010).
- [53] Ravve, A., "Light-associated reactions of synthetic polymers", Springer New York. (2006).
- [54] Yagci, Y., Yilmaz, F., Kiralp, S., and Toppare, L., "Photoinduced polymerization of thiophene using iodonium salt". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 1178-1182, (2005).
- [55] Drobny, J.G., "Radiation technology for polymers", 1-80, CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2010).
- [56] Yamaguchi, Y., and Kutal, C., "Benzoyl-substituted ferrocenes: An attractive new class of anionic photoinitiators". *Macromolecules*, 33, 1152-1156, (2000).
- [57] Uemura, S., Shimakawa, T., Kusabuka, K., Nakahira, T., and Kobayashi, N., "Template photopolymerization of dimeric aniline by photocatalytic reaction with Ru (bpy)₃²⁺ in the presence of DNA". *Journal of Materials Chemistry*, 11, 267-268, (2001).
- [58] Uemura, S., Tokuda, S., Nakahira, T., and Kobayashi, N., "Formation of polyaniline/micelle complex with photocatalytic reaction". *Synthetic Metals*, 119, 89-90, (2001).
- [59] Laguitton-Pasquier, H., Martre, A., and Deronzier, A., "Photophysical Properties of Soluble Polypyrrole-Polypyridyl-Ruthenium (II) Complexes". *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 4801-4809, (2001).
- [60] Martre, A., Laguitton-Pasquier, H., Deronzier, A., and Harriman, A., "Preparation and properties of a soluble polypyrrole-polypyridyl-ruthenium (II)-viologen dyad". *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2684-2692, (2003).
- [61] Rabek, J., Lucki, J., Zuber, M., Qu, B., and Shi, W., "Photopolymerization of Pyrrole Initiated by the Ferrocene-and Iron-Arene Salts-Chlorinated Solvents Complexes". *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 29, 297-310, (1992).
- [62] Breimer, M.A., Yevgeny, G., Sy, S., and Sadik, O.A., "Incorporation of metal nanoparticles in photopolymerized organic conducting polymers: a mechanistic insight". *Nano Letters*, 1, 305-308, (2001).
- [63] de-Barros, R.A., Areias, M.C.C., and de-Azevedo, W.M., "Conducting polymer photopolymerization mechanism: The role of nitrate ions (NO₃⁻)". *Synthetic Metals*, 160, 61-64, (2010).
- [64] Yang, X., and Lu, Y., "Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization". *Materials Letters*, 59, 2484-2487, (2005).
- [65] Cai, X., Anyaogu, K.C., and Neckers, D.C., "Photopolymerization of conductive polymeric metal nanoparticles". *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 1568-1573, (2009).
- [66] Hodko, D., Gamboa-Aldeco, M., and Murphy, O.J., "Photopolymerized silver-containing conducting polymer films. Part I. An electronic conductivity and cyclic voltammetric investigation". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 1063-1075, (2009).
- [67] Hodko, D., Gamboa-Aldeco, M., and Murphy, O.J., "Photopolymerized silver-containing conducting polymer films. Part II. Physico-chemical characterization and mechanism of photopolymerization process". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 1077-1089, (2009).
- [68] Piletsky, S.A., Piletska, E.V., Karim, K., Davis, F., Higson, S.P.J., and Turner, A.P.F., "Photochemical polymerization of thiophene derivatives in aqueous solution". *Chemical Communications*, 2222-2223, (2004).
- [69] Bulut, U., Gunbas, G.E., and Toppare, L., "A quinoxaline derivative as a long wavelength photosensitizer for diaryliodonium salts". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 209-213, (2009).
- [70] Ratchiff, E.L., Jenkins, J.L., Nebesny, K., and Armstrong, N.R., "Electrodeposited, textured poly (3-hexyl-thiophene)(e-p3ht) films for photovoltaic applications". *Chemistry of Materials*, 20, 5796-5806, (2008).
- [71] Kim, J.S., Park, Y., Lee, D.Y., Lee, J.H., Park, J.H., Kim, J.K., and Cho, K., "Poly (3-hexylthiophene) Nanorods with Aligned Chain Orientation for Organic Photovoltaics". *Advanced Functional Materials*, 20, 540-545, (2010).
- [72] Ju, J., Yamagata, Y., and Higuchi, T., "Thin-Film

- Fabrication Method for Organic Light-Emitting Diodes Using Electrospray Deposition". *Advanced Materials*, 21, 4343-4347, (2009).
- [73] Hu, L., Gruner, G., Jenkins, J., and Kim, C.J., "Flash dry deposition of nanoscale material thin films". *J. Mater. Chem.*, 19, 5845-5849, (2009).
- [74] Yang, S., and Fan, L., "Langmuir-blodgett films of poly (3-hexylthiophene) doped with the endohedral metallofullerene Dy@ C82: Preparation, characterization, and application in photoelectrochemical cells". *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 4394-4404, (2004).
- [75] Bravo-Grimaldo, E., Hachey, S., Cameron, C.G., and Freund, M.S., "Metastable reaction mixtures for the in situ polymerization of conducting polymers". *Macromolecules*, 40, 7166-7170, (2007).
- [76] Ruangchuay, L., Sirivat, A., and Schwank, J., "Polypyrrole/poly (methylmethacrylate) blend as selective sensor for acetone in lacquer". *Talanta*, 60, 25-30, (2003).
- [77] Choi, J., Lee, I., and Lee, S.Y., "Deposition of polypyrrole thin film through the molecular interaction with a designer peptide". *Langmuir*, 25, 11495-11502, (2009).
- [78] Dhillon, A., Kaur, A., Srivastava, A., and Avasthi, D., "Experimental investigations of semi-crystalline plasma polymerized polypyrrole for surface coating". *Progress in Organic Coatings*, 69, 396-401, (2010).
- [79] John, J., Sivaraman, S., Jayalekshmy, S., and Anantharaman, M., "Investigations on the mechanism of carrier transport in plasma polymerized pyrrole thin films". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 935-939, (2010).
- [80] Paosawatyanong, B., Kamphiranon, P., Bannarakkul, W., Srithana-anant, Y., and Bhanthumnavin, W., "Doping of polythiophene by microwave plasma deposition". *Surface and Coatings Technology*, 204, 3053-3058, (2010).
- [81] Iyoda, T., Kitano, M., and Shimidzu, T., "New method for preparing poly (benzo [c] thiophene) thin films by photopolymerization". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1618-1619, (1991).
- [82] Nishio, S., Okada, S., Minamimoto, Y., Okumura, M., Matsuzaki, A., and Sato, H., "Preparation of polythiophene thin films by UV laser-assisted deposition of 2, 5-dichlorothiophene with a 248 nm excimer laser beam". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116, 245-249, (1998).
- [83] Teshima, K., Yamada, K., Kobayashi, N., and Hirohashi, R., "Photopolymerization of aniline with a tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium complex-methylviologen polymer bilayer electrode system". *Chemical Communications*, 829-830, (1996).
- [84] Kobayashi, N., Yano, T., Teshima, K., and Hirohashi, R., "Photoelectrochromism of poly (aniline) derivatives in a Ru complex-methylviologen system containing a polymer electrolyte". *Electrochimica Acta*, 43, 1645-1649, (1998).
- [85] Kim, Y., Teshima, K., and Kobayashi, N., "Improvement of reversible photoelectrochromic reaction of polyaniline in polyelectrolyte composite film with the dichloroethane solution system". *Electrochimica Acta*, 45, 1549-1553, (2000).
- [86] De Barros, R., Martins, C., and De Azevedo, W., "Writing with conducting polymer". *Synthetic Metals*, 155, 35-38, (2005).
- [87] Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., "Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application". *Synthetic Metals*, 119, 337-338, (2001).
- [88] Kim, Y., Kobayashi, N., Teshima, K., and Hirohashi, R., "Photorewritable conducting polyaniline image formation with photoinduced electron transfer". *Synthetic Metals*, 101, 699-700, (1999).
- [89] Uemura, S., Nakahira, T., and Kobayashi, N., "Photopolymerization of aniline derivatives by photoinduced electron transfer for application to image formation". *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1585-1589, (2001).
- [90] Fang, Q., Chetwynd, D., and Gardner, J., "Conducting polymer films by UV-photo processing". *Sensors and Actuators A: Physical*, 99, 74-77, (2002).
- [91] Rinaldi, A., Kunita, M., Santos, M., Radovanovic, E., Rubira, A., and Grotto, E., "Solid phase photopolymerization of pyrrole in poly (vinylchloride) matrix". *European Polymer Journal*, 41, 2711-2717, (2005).
- [92] Washburn, S., Townsend, E., Lauterbach, J., and Snively, C.M., "Desorption and photopolymerization behavior of mixed and multilayered styrene-pyrrole nanofilms". *Applied Surface Science*, 252, 6228-6235, (2006).
- [93] Strandwitz, N.C., Nonoguchi, Y., Boettcher, S.W., and Stucky, G.D., "In Situ Photopolymerization of Pyrrole in Mesoporous TiO₂". *Langmuir*, 26, 5319-5322, (2010).