

### آلن جی هیگر، آلن جی مک دیارمید، هیدکی شیراکاوا

مجید غیاث

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ به خاطر سنتز و توسعه کاربرد پلیمرهای رسانا به طور مشترک به آلن هیگر، آلن مک دیارمید و هیدکی شیراکاوا رسید. کشف و ابداع پلیمرهای رسانا تحول بسیار بزرگی در دانش و فناوری‌های الکتریکی و الکترونیکی، ساخت محصولات متنوع و بهبود زندگی بشر ایجاد کرده است. بسیاری از محصولات با کاربردهای ایده‌آل‌گرایانه، که تا پیش از آن قابل تولید نبودند یا صرفاً با استفاده از فلزات به‌عنوان رسانا و نیمه‌رسانا امکان تولید داشتند، پس از کشف پلیمرهای رسانا به‌وجود آمدند. کشف پلیمرهای رسانا نمونه بسیار بارزی از همکاری گروهی، گفت‌وگوی مشترک با درک دانش دیگران، مشاهدات برنامه‌ریزی شده و استفاده هوشمندانه از موقعیت‌های تصادفی پیش آمده و بر فراز همه این‌ها، خلاقیت، هوش و درک و تفسیر علمی پدیده‌هاست. تمام این موارد و اضافه بر آن، منجر به ایجاد نقش محوری و پیش‌برنده در رسیدن به یک دستاورد علمی و فناوری داشته است. پلیمرها با ساختار آلی همواره به‌عنوان مواد نارسانا به کار رفته‌اند. کشف و سنتز پلیمرهای آلی رسانا با رسانایی قابل مقایسه با فلزات و حتی بیش از آن‌ها، بر اثر همکاری و درک متقابل و ایجاد فضای تفاهم میان متخصصان چندرشته مختلف، حتی از کشورهای مختلف بوده است. این گروه شامل آلن مک دیارمید، متخصص شیمی آلی از ایالات متحده ولی با پیش‌زمینه تحصیل در نیویورک، آلن هیگر متخصص فیزیک نظری و تجربی از ایالات متحده و هیدکی شیراکاوا، متخصص شیمی پلیمر از ژاپن بود. فعالیت مستمر، بسیار هوشمندانه و جهت‌دار این گروه به‌همراه سایر همکاران آن‌ها شامل دانشجویان دوره دکتری و همکاران دوره پس‌دکتری در دانشکده شیمی دانشگاه پنسیلوانیا منجر به تهیه نخستین پلیمر رسانا بر پایه پلی‌استیلن هالوژن‌دار شده در سال ۱۹۷۷ شد. این کشف نقطه شروع و گسترش مفهوم و توسعه تولید انواع پلیمرهای رسانا طی بیش از دو دهه پس از آن بود. آکادمی نوبل سوئد این سه دانشمند را به‌خاطر تولید این نوع پلیمرها و تاثیر آن بر دانش و زندگی بشر سزاوار دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ دانست. این جایزه نشانگر اهمیت فعالیت‌های علمی گروهی از افراد با تخصص‌ها و نقاط جغرافیایی مختلف و برقراری ارتباط هوشمندانه میان آن‌هاست، همکاری که قادر خواهد بود، پیشرفت‌های بزرگی را بیافریند.

#### تاریخچه

تنها ۲۳ سال پس از انتشار مقاله مربوط به سنتز پلیمرهای رسانا و بررسی خاصیت دوپه‌کردن آن‌ها با هالوژن‌ها بود که نویسندگان آن مفتخر به دریافت جایزه نوبل در رشته شیمی شدند (شکل ۱). انتشار این مقاله باعث ایجاد موج علاقه‌مندی عظیمی در میان پژوهشگران برای تشریح و ساخت مونومرها و پلیمرهای با خاصیت رسانایی مختلف و کاربردهای متنوع شد که امروزه به آن‌ها عنوان فلزات سنتزی (synthetic metals) یا پلیمرهای مزدوج اطلاق می‌شود.

اهمیت دیگر کشف و تولید پلیمرهای رسانا، گسترش کاربردهای فناورانه و جایگزینی آن‌ها در بسیاری از موارد به جای فلزات و حتی ابداع محصولات نوین بود که تاثیر شگرفی در بهبود زندگی بشر، سلامتی و دستاوردهای دانش داشته است.

سنتز پلیمرهای رسانا با کشف پلی‌استیلن، پلی‌سولفور نیتريد و افزایش خاصیت رسانایی آن‌ها با دوپه کردن به معنای افزودن هالوژن به ساختار شیمیایی آن‌ها آغاز شد. امروزه از هیچ یک از این دو ماده به‌عنوان پلیمر رسانا استفاده نمی‌شود. اغلب پلیمرهای

[۲] که پس از آن مطالعات دقیق در باره سازوکار اکسایش آن انجام پذیرفته است [۳]. در سال ۱۹۶۶ تیم پژوهشی ژوزفوویچ با روش پلیمر شدن اکسایشی آنیلین، به کمک ترکیبات پرسولفات، اولیگومرها و پلیمر پلی آنیلین تولید کردند. معلوم شد، پلیمر حاصل زنجیر خطی است. قرص‌های به‌دست آمده از تراکم این پلیمر، خواص رسانایی بسیار مناسبی نشان دادند [۴].

سایر گروه‌های پژوهشی متشکل از شیمی‌دان‌ها و فیزیک‌دان‌ها، مطالعه در باره ساختار جامدات یک‌بعدی را آغاز کردند. آن‌ها مشاهده کردند، ترکیبات دارای قابلیت رسانایی، مانند کمپلکس TTF-TCNQ به طور خطی مولکول بلند تشکیل می‌دهند. این مولکول‌ها در مجاورت یکدیگر بسته‌هایی با ساختار بلوری ایجاد می‌کنند که قابلیت رسانایی الکتریکی نشان می‌دهند [۵].

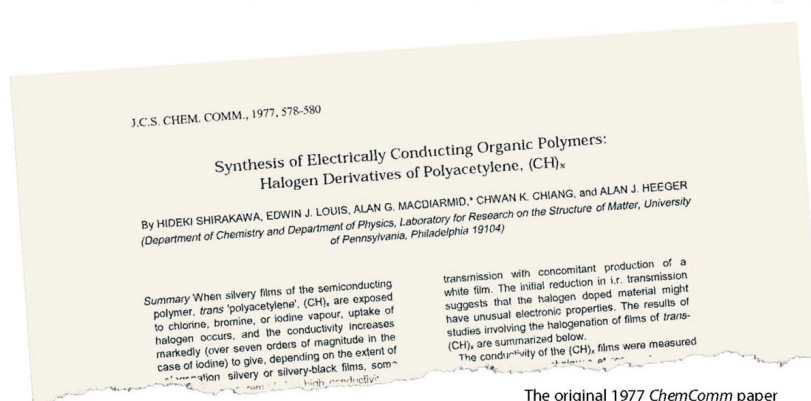
در این دوران، دستاورد مرتبط دیگر، تولید دی‌استیلن و پلیمر آن بود. دی‌استیلن ساختار بلوری خود را طی پلیمر شدن حفظ می‌کند و پلیمر بلوری یک‌بعدی با ساختار متناوب پیوندهای دوگانه یا پلیمرهای مزدوج (conjugate polymer) تشکیل می‌دهد. اهمیت تولید این ترکیب تولید مولکول‌های یک‌بعدی به شکل الیاف میکروسکوپی بود که قابلیت تشکیل فیلم داشتند [۶].

بدین ترتیب تا آن دوران ترکیبات آلی یک‌بعدی با ساختار بلوری و قابلیت رسانایی اندک تولید شده بود که بیشتر به‌عنوان نیمه‌رسانا از آن‌ها یاد می‌شود. معلوم شده بود، قابلیت رسانایی این مواد آلی ناشی از ماهیت الکترونی و ساختار مولکولی بوده و ربطی به جابه‌جایی و انتقال یون ندارد. افزون بر این، ترکیبات مزبور در حالت یک‌بعدی ساختار بلوری خود را حفظ کرده و مجموعه آن‌ها به شکل توده (stack) می‌تواند تا حدی قابلیت رسانا بودن را داشته باشد. بدین ترتیب به نظر می‌رسید، تمام مقدمات برای کشف بزرگ مواد پلیمری آلی رسانا فراهم شده بود و تنها یک

رسانا بر مبنای مشتقات پلی‌پیرول، پلی آنیلین، پلی تیوفن، پلی فلوئور، پلی نفتن، پلی‌فینیل سولفید و سایر ترکیبات متنوع است. جالب اینکه بسیاری از این مواد پیش از کشف پلیمرهای رسانا در جامعه شیمی شناخته شده بودند، ولی نیاز به تشریح فیزیک رسانایی هنوز درک نشده بود. شاید قدیمی‌ترین حرکت در راستای شروع تولید پلیمرهای رسانا را بتوان به فعالیت‌های دانشمندی بنام وایس مرتبط دانست. وی در سال ۱۹۶۰ در دانشگاه آدلاید، با هدف احیای مواد جاذب حاصل از تراکم زانتان با فتالیک‌ها به کمک جریان الکتروسیسته فعالیت می‌کرد. وایس در نهایت با گرمادادن تترایدوپیرول و تبدیل آن به پلی‌پیرول تشخیص داد، پلیمر به‌دست آمده دارای ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی است.

از آنجا که اندازه‌گیری خواص الکتریکی و رسانایی در آن زمان بسیار متداول و نسبتاً سریع بود، وی به اندازه‌گیری رسانایی این ترکیب پرداخت. معلوم شد، پلیمر پلی‌پیرول از خاصیت رسانایی بسیار خوبی برخوردار است. همچنین وایس نشان داد، خاصیت رسانایی به علت تشکیل کمپلکس‌های پایدار و قوی میان ساختار سه‌بعدی پلی‌پیرول و اتم‌های ید به دام افتاده در این شبکه است [۱]. وایس و همکاران به‌خوبی خواص و ماهیت این ماده را تشریح کردند، ولی از آنجا که هدف آن‌ها از تولید این مواد تهیه جاذب و استفاده مجدد آن پس از بازیابی بود، نتوانستند از این پلیمر استفاده کرده یا در سایر موارد بررسی کنند.

تقریباً در همین زمان، گروهی دیگر از پژوهشگران در ارتباط با پلیمرهای به‌دست آمده از آنیلین فعالیت می‌کردند. با شروع انقلاب صنعتی، علاقه به استفاده از محصولات جانبی تولید شده از زغال سنگ، به‌ویژه آنیلین، اهمیت یافت. از آنیلین و ترکیبات آن در تولید مواد رنگی استفاده می‌شد. قدیمی‌ترین فعالیت گزارش شده، اکسایش آنیلین به کمک نیتریک اسید، به سال ۱۸۳۹ بازمی‌گردد



The original 1977 ChemComm paper

شکل ۱- تصویر مقاله منتشر شده در باره سنتز پلیمرهای رسانا در سال ۱۹۷۷.

گروه سه نفره می‌بایست تشکیل شود.

## زندگی‌نامه

### آلن جی هیگر

آلن جی هیگر (Alan J. Heeger) [۷] در ۲۲ ژانویه ۱۹۳۶ در یک صبح سرد زمستانی در شهر سیوکس ایالت آیوا به دنیا آمد. خانواده وی از یهودیان روس تبار بوده که در ابتدای قرن بیستم به ایالات متحده مهاجرت کرده بودند. وی پدر خود را در ۹ سالگی از دست داد و بناچار همه خانواده وی در منزل یکی از خویشاوندان مستقر شدند. مادر وی از دوران ابتدایی آلن را به کسب تحصیلات دانشگاهی ترغیب می‌کرد. در واقع، مادر وی وقتی دوران دبیرستان را به اتمام رساند و با وجود در دست داشتن بورس دانشگاهی، برای تامین مخارج خانواده مجبور به کار شد. به همین دلیل آرزو داشت تا آلن و سایر فرزندان بتوانند به دانشگاه راه یابند. به گفته آلن، خود او و برادرش اولین افرادی از خانواده‌های پدری و مادری بودند که توانستند به دانشگاه راه یابند. وی راهی دانشگاه نبراسکا شد و در سال ۱۹۵۷ در رشته‌های فیزیک و ریاضیات درجه کارشناسی خود را از این دانشگاه و درجه دکتری خود را در سال ۱۹۶۱ از دانشگاه برکلی گرفت. علاقه مشخص وی به فیزیک کوانتوم بود، ولی به طور هم‌زمان به فیزیک کاربردی و واقعی در کنار مباحث نظری نیز علاقه‌مند بود. در دوران تحصیل به طور نیمه‌وقت در شرکت لاکهید اشتغال داشت. وی موضوع پایان‌نامه خود را به شکل تلفیقی از مباحث نظری و کاربردی تجربی در زمینه خاصیت پارافرومغناطیس و پارافروالکترونیک انجام داد.

در سال ۱۹۶۲ در دانشکده فیزیک دانشگاه پنسیلوانیا مشغول به فعالیت شد و به مدت ۲۰ سال در آنجا شاغل بود. در سال ۱۹۷۰ با ترکیب TCNQ یا تتراسیانوکینودی‌متان و کمپلکس آن با تتراتیافلون (TTF) به شکل TTF-TCNQ آشنا شد. در این ترکیب، TCNQ به عنوان الکترون گیرنده و TTF به عنوان الکترون‌دهنده تشکیل کمپلکس یا نمک انتقال‌دهنده بار الکتریکی عمل می‌کند. این نمک به شکل زنجیر یک‌بعدی به طور لایه‌ای تشکیل ساختار بلوری می‌دهد و به عنوان نیمه‌رسانا عمل می‌کند. وجود این ماده آلن و در عین حال رسانا توجه عمیق وی را برانگیخت.

در سال ۱۹۷۵ با منتشر شدن نخستین مقاله راجع به پلیمرهای فلزی جدید رسانا، با نام پلی‌سولفور-نیتريد آشنا شد [۵]. این آشنایی آغاز حرکت به سمت کشف پلیمرهای رسانایی بود که ۲۵

سال بعد برای وی جایزه نوبل شیمی را به ارمغان آورد. هیگر در سال ۱۹۸۲ به دانشگاه کالیفرنیا در سانتا باربارا رفت و هم‌زمان در دانشکده‌های فیزیک و مواد به فعالیت مشغول شد که این فعالیت تا به امروز ادامه دارد. پژوهش‌های وی سرمنشأ تأسیس بسیاری از شرکت‌های مهم به عنوان پیشروان توسعه دانش و فناوری پلیمرهای رسانا با کاربردهای متنوع مانند UNIAK و Konarka شده است. وی در مسیر توسعه مفهوم پلیمرهای رسانا موفق به ابداع محصولات متنوعی شد. کشف پلیمرهای رسانا و گسترش اهمیت و کاربرد آن در زندگی بشر باعث شد که وی جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ را به طور مشترک دریافت کند. آلن هیگر هنوز در دانشکده فیزیک دانشگاه کالیفرنیا در سانتا باربارا، به عنوان رئیس گروه پژوهشی هیگر مشغول به فعالیت است. به گفته خود وی، مسیر طولانی و پرفراز و نشیب طی شده در ارائه ماده و مفهوم پلیمرهای رسانا بدون همکاری گروهی، از خودگذشتگی و خلاقیت افراد امکان‌پذیر نبوده است.

آلن هیگر طی فعالیت و عمر پژوهشی خود بیش از ۱۷۷۰ مقاله در زمینه‌های مختلف علمی و با تعداد ارجاعات بیش از ۱۷۵ هزار مورد منتشر ساخته است. این حجم زیاد فعالیت نشان‌دهنده اهمیت موضوع و گسترش فعالیت‌های پژوهشی در قالب گروه‌های پژوهشی کاملاً منسجم و در راستایی هدفمند بوده است. بیشترین ارجاعات به مقالات وی مربوط به پژوهش‌های سلول‌های پلیمری فتوولتایی بوده است. مقاله مشترک او با سایر برندگان جایزه شیمی نوبل سال ۲۰۰۰ با عنوان ساخت پلیمرهای آلی رسانای الکتریسیته که آغازگر زمینه فعالیت‌های پژوهشی نوین در زمینه پلیمرهای رسانا بود، به تنهایی بیش از ۳۱۰۰ ارجاع داشته است. به گفته خود وی شاید بزرگ‌ترین لذت دانشمند بودن، داشتن یک ایده ساده و



شکل ۲- آلن جی هیگر برنده جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ برای تهیه پلیمرهای رسانا.

انجام آزمایش برای صحیح بودن آن است و طبیعت در واقع این گونه در ذهن یک دانشمند درک می‌شود. من بسیار خوشبخت بوده‌ام که این لذت وافر را بارها در زندگی تجربه کرده‌ام.

### آلن جی مک دیارمید

آلن گراهام مک دیارمید (Alan G. MacDiarmid) [۸] در ۱۴ آوریل ۱۹۲۷ در ماسترتون نیوزیلند به دنیا آمد. آلن در یک خانواده فقیر به همراه سه برادر و خواهر خود بزرگ شد. پدر او که یک مهندس بود، به علت بحران اقتصادی دهه ۳۰ بیکار شده بود. از این رو، خانواده به شهر کوچکی در اطراف ولینگتون مهاجرت کرد. او و برادرانش برای ادامه زندگی مجبور بودند، سرسختانه کار کنند. وی صبح‌ها پیش از رفتن به مدرسه با پخش شیر در خانه‌ها و بعد از ظهرها با توزیع روزنامه کسب درآمد می‌کرد. به گفته وی، چون با پای برهنه راه می‌رفت، کف پایش مانند چرم شده بود. علاقه وی به شیمی از سن ده سالگی با خواندن یکی از کتاب‌های پدرش شروع شد. وی بارها و ساعت‌ها کتاب را ورق می‌زد، بدون اینکه از عبارات آن چیزی بفهمد و فقط شکل‌های آزمایش‌ها نظرش را جلب می‌کرد. او علاقه خود به شیمی را با مطالعه کتاب‌های مربوط در کتابخانه عمومی محل ادامه داد. کتابی با عنوان *The Boy Chemist* را که برای دانش‌آموزان دبیرستانی تالیف شده بود، بارها به امانت گرفت و آزمایش‌های آن را انجام داد. در دبیرستان وی شاگرد بسیار شاخصی بود. در سال ۱۹۴۳ در امتحانات ورودی دانشگاه نیوزیلند قبول شد. در ۱۶ سالگی به علت بازنشستگی پدرش و مقدار اندک دریافتی مستمری مجبور به ترک دبیرستان شد. پس از مدتی شغل کم‌درآمد نیمه‌وقتی به عنوان مسئول آزمایشگاه دانشکده شیمی در دانشگاه ویکتوریا پیدا کرد. وظیفه وی در این



شکل ۳- آلن جی مک دیارمید برنده جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ برای تهیه پلیمرهای رسانا.

آزمایشگاه شستن ظروف آزمایشگاهی و تمیز کردن میزها، پرکردن بطری‌ها و ظروف مایعات و تهیه مواد برای آزمایشگاه شیمی معدنی بود. بنابر این با بسیاری از آزمایش‌های متداول در شیمی آشنا شد. مربی آزمایشگاه از وی خواست که ترکیب شیمیایی  $S_4N_4$  تهیه کند. زیبایی خیره کننده جلای طلایی این ماده بسیار روی آلن اثر گذاشت و از آن به عنوان مهم‌ترین عامل الهام‌بخش در ادامه مطالعه شیمی در زندگی خود یاد می‌کند.

وی به کمک دوستان پدرش توانست به طور نیمه‌وقت در دانشکده شیمی ثبت‌نام کند و در ترم اول درس‌های شیمی و ریاضیات را گذراند و به طور هم‌زمان به شغل نیمه‌وقت خود تا انتهای دوره ارشد ادامه دهد. پس از اخذ کارشناسی در سال ۱۹۴۷ به عنوان دستیار آزمایشگاه مشغول به پژوهش شد. برای دوره کارشناسی ارشد خود مطالعه روی بلورهای طلایی را انتخاب کرد که نتیجه این پژوهش‌ها انتشار نخستین مقاله وی در مجله معروف *Nature* در سال ۱۹۴۹ شد. در نهایت وی در سال ۱۹۵۱ درجه کارشناسی ارشد خود را اخذ کرد. وی موفق به گرفتن بورسیه برای دوره دکتری از دانشگاه ویسکانسین شد و در باره سرعت تبادل کمپلکس‌های سیانید فلزی دارای کربن رادیواکتیو  $C_{14}$  به پژوهش پرداخت. در دوران تحصیل، مسئول انجمن دانشجویان خارجی بود و در همین دوران ازدواج کرد.

در سال ۱۹۵۳ فارغ‌التحصیل شد و با وجود اینکه تمایل داشت تا به نیوزیلند بازگردد درگیر پروژه ارائه شده از طرف دولت نیوزیلند به دانشگاه کمبریج انگلستان و پژوهش در باره هیدریدهای سیلیکون شد. پس از مدت کوتاهی فعالیت در دانشگاه سنت آندرو در اسکاتلند، در نهایت در دانشکده شیمی دانشگاه پنسیلوانیا استخدام شد و در سال ۱۹۶۴ به درجه استاد تمام رسید. وی سپس تا ۴۵ سال در این دانشکده مشغول به فعالیت و پژوهش شد. پژوهش‌ها و همکاری‌های بین‌المللی وی منجر به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ شد. تا آن زمان پژوهش‌های متعددی در زمینه کاربردهای متنوع پلیمرهای رسانا انجام داد. آلن در سال ۲۰۰۲ به دانشگاه تگزاس رفت و تا زمان مرگ خود به پژوهش ادامه داد. وی مهمان افتخاری بسیاری از موسسات پژوهشی بوده است. آلن مک دیارمید در فوریه ۲۰۰۷ دارفانی را وداع گفت. وی در مدت فعالیت پژوهشی خود بیش از ۶۰۰ مقاله علمی با حدود ۲۲۰۰۰ ارجاع منتشر ساخت. افزون بر این، وی بیش از ۲۵ ثبت اختراع در کارنامه علمی پربار خود داشت. زندگی آلن مک دیارمید نمونه بسیار گویا و روشنی از رشد و اوج گرفتن دانش بشری با وجود تمام محدودیت‌ها و تنگناهای زندگی بوده است.

## هیدکی شیراکاوا



شکل ۴- هیداکي شیراکاوا دانشمند ژاپنی برنده جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ برای تهیه پلیمرهای رسانا.

موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی به طور مشترک شد و از آن زمان به عنوان استاد بازنشسته در موسسه توکیو مشغول به تدریس و فعالیت پژوهشی است.

### تولید پلیمرهای آلی رسانا

هیگر به فیزیک ترکیبات آلی با خاصیت نیمه‌رسانایی علاقه‌مند بود. برای بعضی از ترکیبات شیمیایی مشاهده شده بود که آرایش بلوری به شکل یک‌بعدی باعث ایجاد خاصیت نیمه‌رسانایی می‌شود. به طور مشخص، وی در باره کمپلکس TTF-TCNQ به عنوان نمک انتقال دهنده بار الکتریکی و آرایش مولکولی آن در ده‌های مختلف مطالعه می‌کرد. در این زمینه با مقاله‌ای مبنی بر تولید پلیمر سولفور-نیتريد آشنا شد. وی به چگونگی استقرار اتم‌های مواد آلی نارسانا به دنبال هم و تشکیل زنجیر و قابلیت رسانایی این مولکول نیز علاقه‌مند بود. از آنجا که اطلاعاتی در زمینه شیمی مواد نداشت، با پروفیسور آلن مک‌دیاریمد از دانشکده شیمی دانشگاه پنسیلوانیا تماس گرفت. ارتباط این دو به طور منظم و با آموزش متقابل همراه بود، به طوری که در روزهای یکشنبه به طور مرتب با هم جلسه داشتند. آن‌ها در این جلسه‌ها تنها سعی در آموزش مفاهیم اصلی و پایه‌ای رشته‌های یکدیگر را داشتند. حرکت به سمت مرزهای دانش فیزیک و شیمی به آن‌ها آموخت که نیاز به فراگیری از یکدیگر و درک متقابل از مفاهیم علمی رشته‌های دیگر را دارند. در ابتدا، وقتی هیگر در تماس تلفنی با تعجب بسیار از کشف پلی‌سولفورنیتريد با فرمول  $(SN)_x$  با مک‌دیاریمد صحبت کرد، وی بر خلاف انتظار هیچ واکنشی نشان نداد. بعدها مک‌دیاریمد گفت که وقتی هیگر فرمول پلیمر جدید را برایش پشت تلفن گفته بود، وی فرمول ساختاری آن را به شکل  $(SN)_x$  نوشته بود. بنابر این کاملاً عادی بود که ترکیبات

هیدکی شیراکاوا (Hideki Shirakawa) [۹] در ۲۰ اوت ۱۹۳۶ در توکیو به دنیا آمد. پدر وی یک پزشک نظامی و مادرش دختر یک راهب بودایی بود. به خاطر شغل پدر و دوران بحرانی جنگ، خانواده چندبار مجبور به جابه‌جایی شد و در نهایت در شهر تاکایاما اقامت کرده و تا انتهای دوران دبیرستان در آن شهر زندگی کرد. وی از کودکی علاقه به جمع‌آوری حشرات، گیاهان و مواد بلورمانند داشت. در سال آخر دبیرستان در یکی از جلسات مربوط به درس انشا با موضوع آرزوهای آینده، وی نوشت که علاقه شدیدی دارد که یک دانشمند متخصص در زمینه تولید مواد پلاستیک مفید برای مردم شود. وی این انشا را به علت جابه‌جایی‌های متعدد گم کرد، ولی نزدیک به ۵ دهه بعد، در واپسین روز اعلام نام وی به عنوان برنده جایزه نوبل، تمام روزنامه‌های ژاپنی متن این انشا را که معلمش در اختیار آن‌ها گذاشته بود، منتشر ساختند.

هیدکی در سال ۱۹۵۷ وارد موسسه پژوهشی توکیو شد که از برترین دانشگاه‌های ژاپن بود. در سال ۱۹۶۱ مدرک کارشناسی و در سال ۱۹۶۶ درجه دکتری خود را از این دانشگاه گرفت و به عنوان همکار در آزمایشگاه شیمی مشغول به کار شد. وی در ابتدای ورود به موسسه برای دوره دکتری، توجه خود را به شیمی کاربردی معطوف کرد و برای پایان‌نامه خود در باره سنتز پلیمرهای نوین تحقیق کرد. با وجود تمایل، وی مشغول به کار در آزمایشگاه فیزیک شد. ولی در نهایت، پژوهش خود را معطوف به ساخت پلی‌استیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا انجام داد. هدف اصلی از این طرح مشخص کردن سازوکار پلیمرشدن استیلن دارای پیوندهای سه‌گانه کربن و مقایسه آن با رفتار اتیلن بود.

شیراکاوا پس از فارغ‌التحصیلی در همین موسسه استخدام و به مدت بیش از یک دهه در این زمینه به فعالیت پرداخت. محصول پلیمرشدن استیلن، پودر سیاه‌رنگ انحلال‌ناپذیر با فراوری سخت بود. در خلال این مدت، شیراکاوا موفق به تولید فیلم براق و نقره‌ای رنگ پلی‌استیلن با خاصیت اندک رسانایی شده بود. در سال ۱۹۷۶ به دعوت مک‌دیاریمد برای یک دوره یک‌ساله به دانشکده شیمی دانشگاه پنسیلوانیا رفت و با وی و هیگر گروه مشترکی برای همکاری پژوهشی در موضوع رسانایی و شناسایی پلی‌استیلن تشکیل دادند. فعالیت این سه منجر به تولید پلیمر آلی رسانای الکتریسیته و انتشار مقاله مشترک آن‌ها در سال ۱۹۷۷ شد. وی در سال ۱۹۷۹ به عنوان استادیار دانشگاه تسوکابای ژاپن استخدام و در سال ۱۹۸۲ به عنوان استادی دست یافت. وی تا سال ۲۰۰۰ و زمان بازنشستگی در این دانشگاه مشغول به کار بود. در این سال، وی

قلع، که فلز است، رسانا باشند و در نتیجه خبر مهمی برایش نبود. پس از چند جلسه و صحبت‌های متمادی میان این دو مسئله با زبان مشترک کاملاً درک شد.

پلی سولفور نیتريد، پلیمر رسانای الکتریکی با رنگ و درخشش طلایی یا برنزی است. این ماده اولین پلیمر غیرآلی است و از پلیمر شدن  $S_2N_2$  در دمای صفر و در حالت جامد به دست می‌آید. هم‌زمان با پلیمر شدن، این ماده تصعید شده و یک لایه یا فیلم روی سطوح تشکیل می‌دهد که جلای طلایی رنگ به وجود می‌آورد. جنبه ساختار الکتریکی این پلیمر از دید هیگنر و پایداری خواص زنجیر پلیمری آن از دید مک‌دیارمید مورد بحث‌های طولانی این دو شد. گفت‌وگوهای این دو دانشمند، این ایده را تقویت کرد که آیا یک زنجیر (پلیمری) حاوی گروه‌های متوالی CH می‌تواند خاصیت نیمه‌رسانایی مشابه زنجیر متشکل از اتم‌های سولفور و نیتروژن داشته باشد.

زنجیرهای دارای گروه‌های متوالی CH به‌طور کاملاً متداول با وجود پیوند سیگما میان هر دو اتم کربن مجاور در دنیای پلیمر تولید می‌شود. این دو بدین نتیجه رسیدند که برای ایجاد خاصیت رسانایی، باید میان این دو اتم پیوند پی دیگری با الکترون‌های جفت نشده کووالانسی وجود داشته باشد. به‌طور هم‌زمان، هیگنر و مک‌دیارمید به خاصیت دوپه کردن یا افزایش خاصیت رسانایی یک ماده بر اثر افزودن ماده خارجی به عنوان ناخالصی برای پلیمر سولفور نیتريد پی‌برده بودند. ایشان مشاهده کردند، با افزودن اندکی ید یا برم خاصیت رسانایی پلی سولفور نیتريد افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. در همین اثنا، مک‌دیارمید برای یک سمینار به ژاپن مسافرت کرد و طی ملاقات خود با شیراکاوا دانشمند ژاپنی با ترکیب پلی استیلن و خاصیت رسانایی آن آشنا شد. پلی استیلن نیز مانند پلی سولفور نیتريد، حالت جلای فلزی، ولی به شکل نقره‌ای دارد. مک‌دیارمید که همواره شیفته رنگ طلایی پلی سولفور نیتريد بود، در سخنرانی‌های خود فیلم‌های پوشش‌یافته با این پلیمر را به مخاطبان نشان داد. پس از اتمام سخنرانی در ژاپن، شیراکاوا به سراغ وی رفت و پلیمر نقره‌ای رنگ را با خنده به وی نشان داد. این دو طی یک صحبت دوستانه و حین صرف چای در باره این پلیمرها و امکان همکاری با یکدیگر گفت‌وگو کردند.

شیراکاوا که در زمینه شیمی پلیمر فعالیت‌های پژوهشی انجام می‌داد، به‌طور مشخص در زمینه سازوکارهای پلیمر شدن کاتالیزوری ترکیبات اولفینی با استفاده از سامانه‌های زیگلر-ناتا کار می‌کرد. در دسترس بودن و وجود پیوند دوگانه پس از پلیمر شدن در ترکیب استیلن وی را به تشریح و شناسایی خواص این پلیمر علاقه‌مند

کرده بود. محصول به دست آمده از پلیمر شدن کاتالیزوری استیلن به نام پلی استیلن شناخته شده بود. از لحاظ فیزیکی این ترکیب پودر قهوه‌ای مایل به سیاه، انحلال‌ناپذیر و غیرقابل ذوب بود و در نتیجه فراوری آن را دچار مشکل می‌کرد. از لحاظ ساختار مولکولی این ترکیب دارای پیوندهای دوگانه یک در میان یا مزدوج به شکل ایزومرهای سیس و ترانس بود که هر کدام خواص متفاوتی داشتند. شیراکاوا در صدد بود تا با کنترل وزن مولکولی بتواند به خواص مناسب این پلیمر دست یابد. یکی از دانشجویان خارجی گروه شیراکاوا در یکی از آزمایش‌های تولید پلی استیلن بر اثر یک اشتباه مقدار کاتالیزور مورد استفاده را بسیار بیشتر از مقدار لازم تزریق و مشاهده کرد، محصول پلیمری تولید شده به شکل لایه نقره‌ای رنگ بر دیواره راکتور و مقداری نیز به شکل توده اطراف همزن رسوب کرده است. شیراکاوا خود در توضیح علت این مسئله می‌گوید که احتمالاً مقدار غلظت کاتالیزور به جای میلی مول، مول نوشته شده که به معنای غلظت هزار برابر است. شیراکاوا شیفته این مسئله شد و به تدریج سعی بر تشریح این رفتار و شناسایی ترکیب جدید داشت. مشخص شد، محصول جدید پلی استیلن با درصد بسیار زیاد ایزومر سیس است که به شکل الیاف بسیار نازک فیلم تشکیل می‌دهد. افزون بر این مشخص شد، این ترکیب دارای خاصیت نیمه رسانایی است.

در گفت‌وگوی مک‌دیارمید و شیراکاوا ضمن تبادل دانسته‌های خود در باره مواد به دست آمده از فعالیت‌های پژوهشی مشترک سخن به میان آمد. مک‌دیارمید شیراکاوا را برای یک فرصت مطالعاتی به دانشگاه پنسیلوانیا دعوت کرد. بدین ترتیب در بهار سال ۱۹۷۷ گروه متشکل از این دو دانشمند به همراه آلن هیگنر و چند پژوهشگر دوره پسادکتری فعالیت خود را آغاز کردند. هدف تیم پژوهشی تهیه زنجیر پلیمر پلی استیلن و بهبود خاصیت رسانایی آن بود. در ابتدا سعی بر تهیه فیلم پلی استیلن با خلوص بسیار زیاد بود. ولی برخلاف انتظار مشاهده شد، هر چه خلوص فیلم بیشتر باشد، مقدار رسانایی آن کمتر است. به عبارت دیگر، وجود ناخالصی یا آلاینده می‌تواند به افزایش رسانایی کمک کند. گروه پژوهشی با استفاده از تجربه هیگنر و مک‌دیارمید در افزودن ید و برم به پلی سولفور نیتريد، اقدام به افزودن یا دوپه کردن فیلم پلی استیلن به برم کرد. برخلاف انتظار، به محض افزودن درصد اندکی برم، رسانایی فیلم بیش از ۱۰ میلیون برابر افزایش یافت. بدین ترتیب اولین نمونه پلیمر آلی رسانا بر مبنای زنجیر هیدروکربنی با دوپه کردن آن به کمک برم تهیه شد. گروه پژوهشی سپس به بهینه کردن شرایط تولید و فرایند دوپه کردن پرداخته و نتیجه پژوهش‌های خود

کاربردهای متنوع و اثرگذار بر زندگی بشری بوده است، خود محصول تجمع و انباشت تخصص‌ها و گرایش‌های متنوع فیزیکی و شیمیایی از نقاط مختلف و مهم‌تر از آن ایجاد ارتباط و درک متقابل دانش‌های متنوع بوده است. آموزش و تربیت صحیح، بلندپروازی و بزرگ فکرکردن، همکاری نظام‌مند به‌همراه اندکی خوش‌شانسی و تصادف و البته توانایی تشریح علمی وقایع می‌تواند منجر به ایجاد فضاهای مناسب و کسب دستاوردهای نوین علمی و فناوری شود. کشف پلیمرهای رسانا نمونه‌ای از این تلاش‌هاست.

را در سال ۱۹۷۷ در نشریه علمی *Chemical Communication* منتشر ساخت. این پژوهش نقطه عطف بسیار مهمی در شکوفایی و گسترش پلیمرهای رسانا بود.

## سخن پایانی

کشف و تولید پلیمرهای رسانای آلی بر پایه اتم‌های کربن و هیدروژن، افزون بر اینکه منشأ تولید و ابداع صدها محصول با

## مراجع

1. McNeil R. and Wiess D.E., *Aust. J. Chem.*, **12**, 643, 1959.
2. Fritsche F.J., Vorläufige Notiz U̇ber ein Neues Zersetzung-sproduct des Indigo Durch Salpetersaure, *J. Prakt. Chem.*, **16**, 507–508, 1839.
3. Yu L.T., Borredon M.S., Jozefowicz M., Belorgey G., and Buvet R., *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, **16**, 2931, 1967.
4. Jozefowicz M., *Rev. Gen. Electro.*, **75**, 1008, 1966.
5. Wegner G., *Makromol. Chem.*, **154**, 35–48, 1972.
6. *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Devreese J.T., Evrard R.P., and van Doren V.E., (Eds.), Plenum, New York and London, 1979.
7. Alan Heeger – Facts, Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014, Web. 10 Jun 2017. <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/heeger-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/heeger-facts.html)>
8. "Alan G. MacDiarmid - Facts". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 10 Jun 2017. <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/macdiarmid-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/macdiarmid-facts.html)>
9. "Hideki Shirakawa - Facts". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 10 Jun 2017. <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/shirakawa-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/shirakawa-facts.html)>
10. Shirakawa H., Lang E.L., MacDiarmid A.J., Chang C.K., and Heeger A.G., *JCS Chem. Commun.*, 578, 1977.