

Nobelova nagrada iz kemije za 2000. godinu

Barišić, Slaven

Source / Izvornik: **Matematičko fizički list, 2001, 204, 255 - 258**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:270864>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)

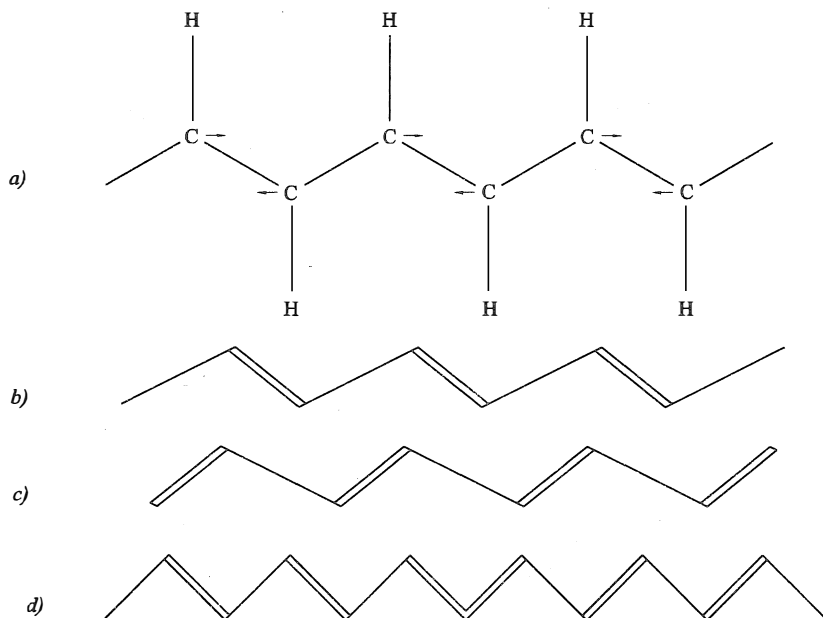


Nobelova nagrada iz kemije za 2000. godinu

Slaven Barišić¹, Zagreb

Nobelova nagrada za kemiju u 2000. godini dodijeljena je Alanu J. Heegeru, fizičaru s Kalifornijskog sveučilišta u Santa Barbari te dvojici kemičara, Alanu G. MacDiarmidu s Pensilvanijskog sveučilišta u Philadelphiji i Hideki Shirakawi sa Sveučilišta u Tsukubi iz Japana, za “otkriće i razvoj vodljivih polimera”. Rodonačelnik tih polimera je poliacetilen, lanac atoma ugljika na koji su vezani atomi vodika, kako je prikazano na sl. 1a.

Priča o vodljivim polimerima u sebi sadrži gotovo sve važne karakteristike modernog znanstvenog postupka, pa ćemo je ovdje tako i ispričati. Kao što kaže i sam sastav nagrađene istraživačke skupine, otkriće je interdisciplinarno, nastalo na razmeđu fizike i kemije. Otkriće je iznenadno, jer se nađena svojstva nisu posebno tražila. Nadalje, važnost tog otkrića u velikoj mjeri proistječe iz njegove tehnološke primjenjivosti. I konačno, elegantno objašnjenje neočekivanih svojstava vodljivih polimera dovelo je do značajnog pomaka u izgradnji teorijske fizike čvrstog stanja. Svim je tim u mozaik ljudskog znanja uključen jedan važan doprinos, ali i otvoren put prema novim otkrićima i novom razvoju. Pogledajmo sad detaljnije kako se to dogodilo.

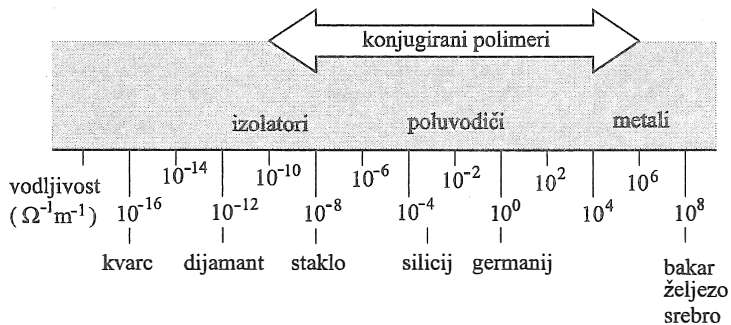


Slika 1. Polimerni lanac $(CH)_x$, gdje je x broj CH jedinica. Na sl. 1a sve veze među ugljicima su iste. Strjelice pokazuju pomake ugljika kojima se pojavljuje jedna kratka i jedna duga veza sa sl. 1b. Izmjenom predznaka pomaka na sl. 1a nastaje stanje na sl. 1c, jednakopravno je stanje sa sl. 1b. Na sl. 1d stanje 1b ide do pola, a 1c od pola lanca i stvara se prijelazno područje s dvije kratke veze.

Koliki je skok napravljen otkrićem vodljivog poliacetilena najbolje vidimo kada se sjetimo da smo polimere naučeni susretati samo kao izolatore koji omataju vodljive

¹ Autor je akademik i redoviti profesor na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu; e-mail: sbarisic@phy.hr

bakrene žice i tako omogućuju metalu bakra bezopasno vođenje električne struje. Međutim, kad su 1977. godine Shirakawa, Mac Diarmid i Heeger uronili poliacetilen, sintetiziran 1974. godine, u paru broma, joda ili klora, dobili su povećanje njegove vodljivosti za deset milijuna puta. Kasnije je vodljivost poliacetilena još bitno povećana pa se približila vodljivosti srebra, kao što je prikazano na sl. 2. Prvi veliki međunarodni skup na kojem su prikazani početni rezultati rada na poliacetilenu održan je u ljetu 1978. godine u Dubrovniku, uz sudjelovanje svih vodećih svjetskih znanstvenika u području fizike niskodimenzionalnih metala. Teorijska su istraživanja s kraja šezdesetih godina ukazivala da su lančasti metali, kakav je i poliacetilen, dobri kandidati za visokotemperaturnu supravodljivost. Supravodljivost znači ne samo dobro metalno vođenje električne struje, nego i njeno vođenje bez ikakvog otpora, odnosno bez ikakvih gubitaka energije. S tog su stajališta metalni polimeri, anorganski i organski, prikazani na dubrovačkom skupu, predstavljali određeno razočaranje jer supravodljivost ili uopće nisu pokazivali ili su je pokazivali na jako niskim temperaturama. Na tom su skupu zato više pažnje privukli organski vodiči, materijali građeni od lanaca velikih organskih molekula. Ali daljnji je razvoj išao drugačije nego što se tamo očekivalo. Visokotemperaturna supravodljivost nađena je krajem osamdesetih godina u materijalima građanim od vodljivih ravnina, a ne od lanaca dok je od lančastih metala po zanimljivosti i primjenjivosti svojih svojstava najdalje otišao vodljivi poliacetilen i njemu slični polimeri.



Slika 2. Vodljivost ($u \Omega^{-1}m^{-1}$) konjugiranih polimera u usporedbi s vodljivošću uobičajenih izolatora, poluvodiča i metala.

Preklapanje potrage za visokotemperaturnim supravodičima i rada na vodljivim polimerima pratilo je i teorijsko objašnjavanje svojstava vodljivog poliacetilena. Ranih sedamdesetih godina supravodljivost se objašnjavala isključivo međudjelovanjem vodljivih elektrona s vibracijskim pomacima jezgara iz ravnotežnih položaja u kristalnoj rešetki. Tada je razvijen model međudjelovanja elektrona i pomaka jezgara, koji je krajem sedamdesetih uspješno upotrijebljen za objašnjenje neobičnih svojstava vodljivog poliacetilena, dok je mehanizam visokotemperaturne supravodljivosti neočekivano ostao nepoznat do danas.

Detaljni opis i objašnjenje svojstava vodljivog poliacetilena nije moguće dati u ovakvom tekstu, ali osnovnu i najljepšu njegovu ideju ćemo ipak pokušati izložiti. Kada se atom vodika veže na atom ugljika prema sl. 1a, jedan se elektron delokalizira duž lanca s N čvorišta. S N elektrona dobivenih od N čvorišta i proširenih po N atoma ugljika, lanac bi bio metalan kad ne bi bio nestabilan. Ugljikovi se atomi međutim pomiču približavajući se, odnosno odmičući međusobno dva po dva, kao što je prikazano na sl. 1a. Elektroni te pomake kristalne rešetke osjećaju kroz prethodno spomenuto vezanje elektrona na pomake. U novom stanju prikazanom na sl. 1b lanac postaje izolator ili poluvodič. To je lako razumjeti samo u ekstremnom izolatorskom slučaju kada su međusobni odmaci susjednih atoma ugljika na sl.1b tako veliki da elektroni

između njih ne mogu preskočiti; lanac je tada sastavljen od nezavisnih molekula C_2H_2 . Poluvodičko se ponašanje pojavljuje međutim već i za male odmake ugljika. Nadalje, treba uočiti da stanje sa sl.1b nije jedinstveno, nego da je jednako moguće i stanje sa sl.1c, dobiveno promjenom predznaka pomaka ugljika na sl.1a. Sljedeći je korak uočiti da se ta dva stanja topološki ne mogu međusobno uskladiti. Počnemo li na primjer sa stanjem 1b od početka prema sredini lanca i pokušamo li nastaviti sa stanjem 1c do kraja lanca, spoj se ne može uspostaviti bez ponavljanja dvije kratke ili dvije duge veze na spoju, kao što je pokazano na sl. 1d. Prijelazno područje se može proširiti na više veza, ali je uvijek lokalizirano. Može ga se pomicati lijevo ili desno, ali ga se ne može ukinuti. Pojava lokalnog prijelaznog područja povećava za konačni iznos energiju stanja sa sl.1d spram energije stanja sa sl.1b ili 1c. Takvo područje predstavlja dakle gibljivu pobudu osnovnog stanja 1b ili 1c. Inerciji tog gibanja je moguće pridijeliti masu, koja je u ovom slučaju proporcionalna masi atoma ugljika, jer se upravo ti atomi gibaju kad se giba prijelazno područje. Može se proračunati i naboj te magnetski dipol prijelaznog područja. Pokazuje se da je prijelazno područje električki neutralno, ali da nosi elementarni magnetski dipol jednak dipolu elektrona. Oduzme li se sada elektron s lanca ugljika prijenosom tog elektrona na klor, brom ili jod, kako su izlaganjem poliacetilena parama tih elemenata učinili Shirakawa i Mac Diarmid, manjak elektrona se lokalizira u prijelaznom području. Naboj tog područja postaje suprotan elektronskom, a magnetski se dipol ukida, dok se masa, koja karakterizira gibanje područja, bitno ne mijenja jer je značajno veća od elektronske mase. Takav objekt svojim gibanjem vodi električnu struju, no u magnetskom se polju magnetski ne polarizira. Opisani model vodljivog poliacetilena jednostavno je provjeriti mjerenjem temperaturne i frekventne ovisnosti različitih električnih i magnetskih svojstava tog polimera. Slaganja koja se dobivaju s modelom vrlo su dobra i ovdje opisano objašnjenje svojstava vodljivog poliacetilena široko je prihvaćeno u znanstvenoj javnosti.

Na ovom je mjestu prikladno istaknuti da opisani model poliacetilena ilustrira još jednu važnu karakteristiku znanstvenog postupka, a to je upotreba analogija. Ovdje se radi o analogiji s modelima iz teorije elementarnih čestica. Model poliacetilena kreće od mnoštva elektrona u međudjelovanju, no na kraju opisuje svojstva poliacetilena novim slobodnim objektom s kojim je asocirana masa, naboj i magnetski dipol, bitno različiti od naboja, mase i magnetskog dipola početnih elektrona. Novi se složeni objekt, poznat pod imenom soliton, u mnogočemu ponaša kao elementarna čestica i predstavlja jednu od njenih najjednostavnijih realizacija.

Nakon što smo dotakli najapstraktnije vidove fizike vodljivog poliacetilena, okrenimo se kratko visokim tehnologijama koje izrastaju iz njegovih neobičnih svojstava. Dvadeset i pet godina nakon otkrića poluvodljivih i vodljivih polimera sve je njihove primjene gotovo nemoguće nabrojati pa ćemo se zadržati na nekoliko primjera. Metalni polianilin često se upotrebljava za zaštitu elektromagnetskih krugova od vanjskog parazitnog elektromagnetskog zračenja. Njegova metalna i plastična svojstva čine ga odličnom zaštitom metalnih površina od hrđanja. Polietilendioksitiofen je odličan za zaštitu fotografskih emulzija od statičkog elektriciteta. Polifenilvinilidinski materijali su glavni kandidati za elektroluminiscentne ekrane kakve nalazimo na mobilnim telefonima. Polidialkylfluorenski materijali služe kao emitirajući slojevi videoekrana u boji. Polipirol uspješno upija radarsko zračenje i čini nevidljivim za radar metalne objekte kao što je, recimo, Stealth bombarder. Uspješno se upotrebljava i kao nosilac aktivnih ljekovitih supstanci prilikom njihovog unosa u ljudsko tijelo. Mnogo napora posvećeno je razvoju lakih polimernih akumulatora, a male baterije, koje upotrebljavaju vodljive polimere, već su u prodaji. Savijanje vodljivih polimera primjenom električnog napona upotrebljava se u mikrokirurškim operacijama. Spomenimo i to da prekrivanjem stakla tankim filmom prikladnog vodljivog polimera, od njega nastaje 'pametni prozor' koji ljeti upija Sunčevo svjetlo.

Još su privlačnije vjerojatne buduće primjene polimera. Plastični poluvodiči mogu se upotrebljavati za savitljive ekrane, što vodi elektronskim novinama, koje se savijaju kao običan papir. Poluvodički polimeri mogu se otapati u vodi i upotrebljavati kao tinta u štampačima. To vodi prema elektronicima za jednokratnu upotrebu, jeftinijim kao i papir na kojem je otisnuta. I konačno, pojavom vodljivih polimera fizičarski san o molekularnoj elektronicima možda će postati java. Ideja je da se svojstva elektronskog kruga ostvare na molekularnoj razini, a molekule povežu lancima vodljivog polimera. Najmanji integrirani krugovi bazirani na siliciju danas imaju dimenziju do oko 200 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Molekularna izvedba bi im smanjila dimenziju za stotinjak puta. Vodljivi polimeri bi tako mogli postati nosioci novog svijeta molekularne elektronike s ogromnim utjecajem na razvoj ljudske civilizacije.

Mnogo toga je tek u idejama ili u fazama provjere na razini osnovnih istraživanja sintetičke kemije i fizike čvrstog stanja pa se u tom području ljudske djelatnosti mladima otvaraju istraživačke i razvojne perspektive. Treba se nadati da će ih i ova zemlja znati iskoristiti jer početnog znanja ima u dovoljnoj mjeri.