

الفصل الاول

المقدمة

1 . البوليميرات الكاربازولية

يمكن بخشونة تفريق البوليميرات الكاربازولية إلى تلك التي تحوي زمرة الكاربازول بشكل زمرة معلقة، وتلك التي تحوي زمرة الكاربازول في سلسلتها الرئيسية. وهناك فصيلة خاصة تتمثل ببوليمير كاربازولي ذي زمرة مترافقة.

ينتمي الصف الأهم إلى البوليميرات المبنية على أساس مركب N-فينيل كاربازول (N-vinylcarbazole) الذي يُرمز إليه اختصاراً (NVK). إنّ بوليميرات الكاربازول مدروسة في الأدبيات . أما الاهتمام ببوليمير بولي (N-فينيل كاربازول) (PVK) ، وبالبوليميرات المتعلقة به فيرجع إلى كون هذه ناقلةً ضوئياً ، ومن ثمَّ وُجِدَ لها تطبيقات في :

1. التصوير الكهروفوتوغرافي (Electrophotography)
2. الديودات البوليميرية المصدرة للضوء
3. المواد العضوية الضوئية الانكسارية (Photorefractive materials)
4. الأجهزة الفوتوفولطائية (Photovoltaic)

لقد كانت الاستعمالات الأولى لهذه البوليميرات في الأربعينيات من القرن الماضي في المكثفات الكهربائية وغيرها من التطبيقات الكهربائية بسبب خواص العزل الجيدة التي تمتاز بها. وفي عام 1970، أدخلت شركة IBM، معتمدة على براءة اختراع تعود لشاتوك وقاترا (Shattuk & Vahtra)، وعلى نحو تجاري في مجال التصوير الكهروفوتوغرافي ، معقداً ناقلاً للشحنة من PVK مع 7،4،2-ثلاثي نثرو-9-فلورينون أو اختصاراً (TNF).

1.1 المونوميرات

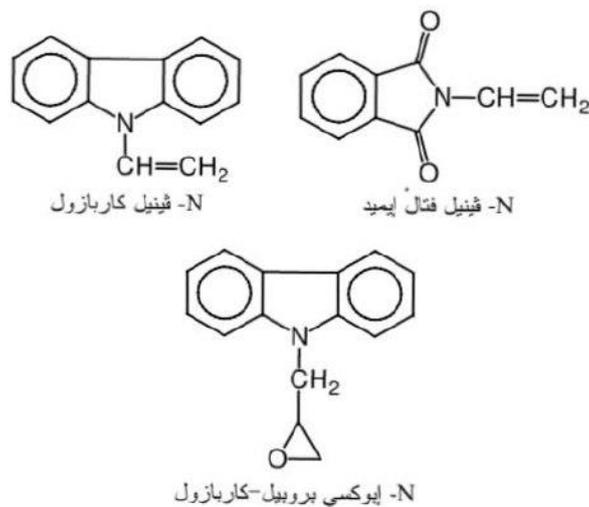
يجري الحصول على الكاربازول بصفته أحد النواتج الثانوية من عملية تقطير قطران الفحم ، ويمكن أن تتنوع وحدة الكاربازول بطرائق متعددة [1]

1.1.1 مونومير N-فينيل كاربازول

يمكن إدخال زمرة الفينيل في الكاربازول بالتفاعل مع الأسيتيلين. إن مركب N-فينيل كاربازول مركب بلوري صلب بني اللون ، درجة انصهاره هي 63 درجة مئوية.

في الغالب، لا يتكوّن بولي (N-فينيل كاربازول) PVK من مونومير واحد، أي مجرد مونومير N-فينيل كاربازول، بل تضاف إليه مونوميرات مُشاركة. يبيّن الشكل (1-1) هذه المونوميرات المُشاركة

الشكل (1-1): مونوميرات مستعملة في بوليميرات (N-فينيل كاربازول) وبوليميراته المشتركة



الجدول (1-1) المونوميرات المشاركة في بوليمر (N-فينيل كاربازول)

المونومير	المونومير المُشارك
N-فينيل كاربازول	ستيرين، أسيتات الفينيل، ثنائي فينيل البنزين، ميتاكريلات، N-فينيل-2-بيروليدون
N-فينيل كاربازول	2-فينيل-4-5-[4-فينيل فينيل]-ميثوكسي [فينيل-3،1،4-أوكساديازول ⁵ حمض الأكريليك، حمض الميتاكريليك، حمض الفورميك، بلا ماء حمض المالبيك ⁶ ميتاكريلات الميثيل
N-فينيل كاربازول	(للحافظات المक्रوية المتألفة ضوئياً) ⁷ ميتاكريلات الميثيل، معقد ميتاكريلات اليوروبيوم ^{8,9}
9-(2،3-إيبوكسي بروبيل) كاربازول	N-فينيل فتال إيميد ¹⁰
إستر حمض ميتاكريليك	ميتاكريلات الميثيل ¹¹
6-[3-(2-سيانو-4-نترو فينيل)-فينيل]-كاربازول-9-إيل] هكسيل إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(2-نترو فينيل)-فينيل]-كاربازول-9-إيل] هكسيل	ميتاكريلات الميثيل ¹¹
إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(ثنائي فينيل-هيدرازونوميثيل)-كاربازول-9-إيل] هكسيل	ميتاكريلات الميثيل ¹¹

2.1.1 المونوميرات ذات السلاسل الجانبية اللاخطية ضوئياً

لقد جرى اصطناع مونوميرات متعددة الوظائف ، تبدي بوليميراتها خواص لاخطية ضوئياً NLO ، وناقلة ضوئياً في آن معاً [1]. تتطلب اللاخطية الضوئية من المرتبة الثانية ، ألا تقبل كامل المنظومة تناظراً مركزياً ، لذلك يكون للمونوميرات بنية معقدة نوعاً ما. يمكن إدخال هذه الوظائف باستعمال تفاعلات متعارفة في الكيمياء العضوية.

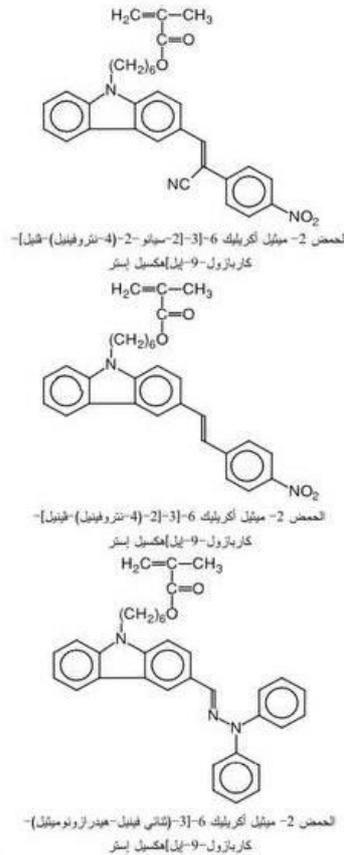
كأمثلة على هذا النوع من المونوميرات نذكر إستر حمض ميتاكريليك

6-[3-(2-سيانو-2-(4-نتروفينيل)-فينيل)-كاربازول-9-إيل]هكسيل ، وكذلك إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(2-سيانو-2-(4-نتروفينيل)-فينيل)-كاربازول-9-إيل]هكسيل وأخيراً إستر حمض ميتاكريليك 6-[3-(ثنائي فينيل-هيدرازونوميثيل)-كاربازول-9-إيل]هكسيل

يبين الشكل (2-1) هذه المونوميرات ، ويمكن تكوين البوليميرات منها بالبلمرة بالجذور الحرة باستعمال البادئ 2,2'-أزو بيس ايزو بوتيرو نتريل (AIBN).

أظهرت دراسة الناقلية الضوئية أن بعض هذه البوليميرات ناقلة ضوئياً بدون إضافة أي محسسات (Sensitizers) ، أو عوامل ناقلة للشحنة.

الشكل (2-1) مونوميرات لتطبيقات الضوء اللاخطي



2.1 البلمرة والتحضير

1.2.1 البلمرة

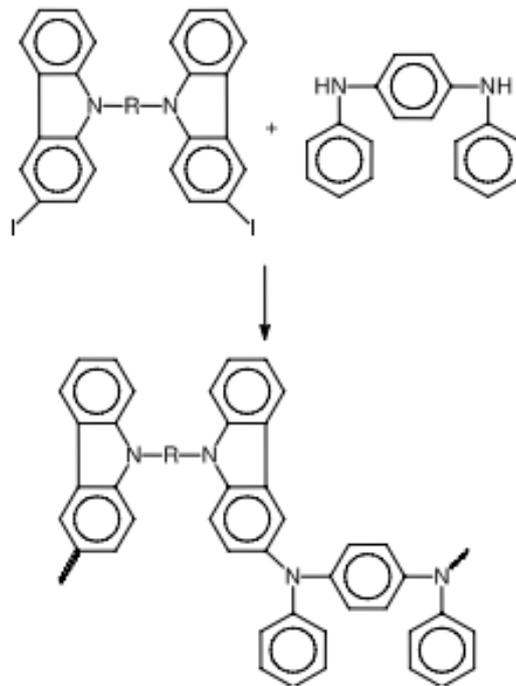
1.1.2.1 بولي (- فينيل كاربازول)

يُعدّ بوليمير PVK أقدم البوليميرات الناقلة ضوئياً وأوسعها توصيفاً. إذ كان تقليدياً يستعمل مركباً مع TNF في آلات تصوير الوثائق. ولكنّ مو

اد جديدة اقترحت لهذه الغاية، نظراً إلى أنّ المنظومة PVK/TNF قليلة الحساسية الضوئية نسبياً، ولمركب TNF درجة عالية من السمية، كما إنّ الأغشية من PVK ضعيفة ميكانيكياً.

تُخفّض ذرّة الأزوت المرتبطة بزمرة الفينيل الكثافة الإلكترونية في الزمرة بسبب مفعولها التحريضي، ولكنّ المفعول الميزوميري أو الطنيني لزوج إلكترونات الأزوت يطغى على المفعول التحريضي، مما يؤدي إلى تكوين منظومة 7- إلكترونية مشتركة مترافقة. ولذلك تمكن بلمرة مونوميرات NVK مباشرة باستعمال بوادي كاتيونية.

الشكل (3-1) تكتيف أولمان لوحداث كاربازول مع N,N'-ثنائي فينيل-4,1-فينيلين ثنائي الامين



أمّا البلمرة الأنيونية لهذه المونوميرات فهي غير ممكنة، ولكن يمكن أن تخضع مركبات الكاربازول التي تكون فيها زمرة الفينيل مرتبطة بالنواة العطرية لبلمرة أنيونية.

يتبلر NVK باستعمال بوادي جذرية. كما تمكن بلمرته باستعمال محفّزات زيغلر - ناتا (Ziegler-Natta)، أو البلمرة بانتقال الشحنة، أو البلمرة بالإشعاع، أو البلمرة الكهر كيميائية.

2.1.2.1 البلمرة بالجذور الحرة

تمكن بلمرة NVK بالاستعانة ببوادئ الجذور الحرّة، مثل أو البيروكسيدات. كما إنّ البلمرة الحراريّة ممكنة أيضاً إلا أن منتجاتها غير قابلية للتكرار .

يجري الحصول على PVK ذي وزن جزيئي فائق الكبر بالبلمرة في محلول غير متجانس، باستعمال الميثانول /كحول تريت-بوتيل مع جذر حر يتفكك عند درجة حرارة منخفضة مثل 2،2'- أزوبيس (-4،2-ثنائي ميثيل فالرو نتريل) (ADMVN). في هذا المحلول، يكون معدل بلمرة NVK متناسباً تقريباً مع تركيز ADMVN، وهذا ما يبرر لطبيعة غير المتجانسة لهذه البلمرة [2].

إذ، لولا ذلك ، لتناسب معدل البلمرة مع الجذر التربيعةي لتركيز البادئ. وفي درجة حرارة الغرفة يكون المتوسط الوزني للوزن الجزيئي الذي نحصل عليه 3230000 دالتون.

ولمّا كان المونومير ميّالاً إلى تكوين كاتيونات، ففي الحالات التي لا تجري فيها محاصرة هذه الكاتيونات، قُلّ مثلاً في حالة مذيب بروتوني، يمكن لنمطي البلمرة بالجذر الحر وبالكاتيونات أن يتصاحبا معاً .

أمّا وجود إيثرات حلقيّة، مثل أكسيد حلقي الهكسين (CHO) والتريوكسان، فلا يؤثر في البلمرة الجذرية لمونومير NVK مع AIBN. بالمقابل، تتحمّن البلمرة تحسناً ملحوظاً بوجود $PH_2I^+PF_6^-$ ، الذي يميل إلى قبول إلكترون. في الحقيقة، إن وجود $PH_2I^+PF_6^-$ و CHO و NVK يكوّن بوليميراً مشتركاً تعاقبياً. يمكن تعليل ذلك بأنه يمكن تحويل جذر NVK المنتشر إلى الكاتيون الموافق بتفاعل انتقال إلكترون [3]. تستعمل البلمرة بالجذر الحرّ سواء كانت مُجملة (كتلية) أو في المعلقات المائيّة في السيرورات التقنيّة.

3.1.2.1 البلمرة بزراع الجذور على الألياف الزجاجية

لقد رأينا مونومير NVK مزروعاً على ألياف زجاجيّة. في الخطوة الأولى يجري كيميائياً إلحاق مركّب أزو (azo) بسطح الألياف [4].

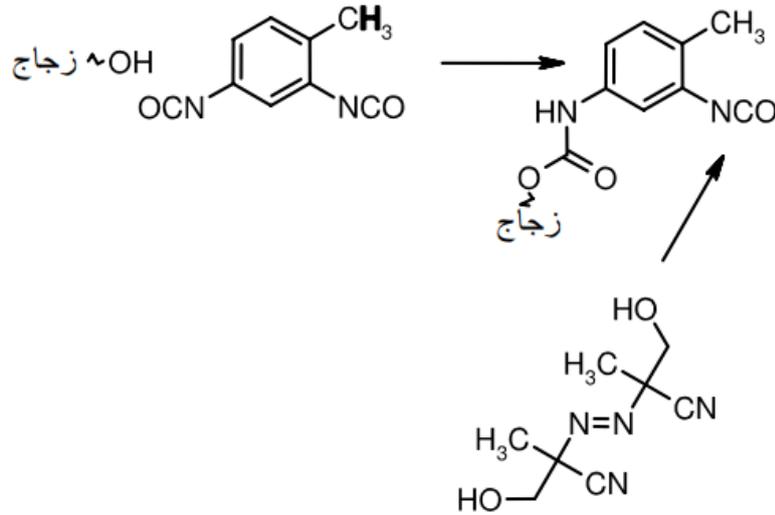
يجري تحقيق ذلك بتفاعل زمر الهيدروكسيل المعلّقة مع فائض من إيزوسيانات ثنائيّة الوظيفة، مثل ثنائي إيزوسيانات التولوين (TDI). وفي الخطوة الثانية، يجري تثبيت زمرة حمضيّة، أو زمرة هيدروكسيل حاوية بادئ أزو على السطح المعدّل. هناك بادئان اثنان هما 4،4'- أزوبيس (-4- سيانو - حمض بنتانويك) و 2،2'- أزوبيس (-2- سيانو بروبانول) يتمتعان بالزمر التفاعليّة الوظيفيّة المرجوة. يبيّن الشكل (1-4) رسماً مبسطاً لعمليّة إلحاق مركّب أزو بسطح الزجاج.

4.1.2.1 البلمرة والزراع على أنابيب نانوية

تستعمل الموائع فوق الحرجة استعمالاً واسعاً في التعامل مع المواد المساميّة. فيمكن استعمال ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج في تشتريب أنابيب كربون نانويّة بكل من NVK و AIBN مع بلمرة لاحقة [5].

ويمكن أيضاً الحصول على هذه الأنابيب الكربونية النانوية الوظيفيّة بالبلمرة الكهركيميائية من مونومير NVK. هذه المواد مناسبة حيث يمكن استعمالها بصفاتها مسارٍ في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن وفي المكثفات الكهربائيّة.

الشكل (4-1) إلحاق مركبات آزو وظيفية على سطح الزجاج باستعمال TDI



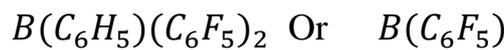
يمكن زرع بوليمير PVK على أنابيب كربونية نانوية متعددة الجدران. يجري الزرع بتفاعل جذري باستعمال AIBN في 2،1-ثنائي كلور البنزين بدرجة حرارة 70°C وتتفاعل الأنابيب الكربونية النانوية ببوادي ذات جذور حرّة عندما تفتح روابطها من النمط π ، وهي بهذا تساهم في تفاعل البلمرة. تتمتع هذه المواد بقدرات كامنة يمكن استغلالها في التطبيقات البصرية.

5.1.2.1 البلمرة المؤكسدة في حاضنة

لقد جرى وصف بلمرة NVK في حاضنة (Matrix) من بولي (غليكول الإيثيلين) الذي يرمز إليه اختصاراً PEG، حيث استعمل مؤكسداً Ce^{+4} . ولقد تبين أن PEG يوفر حاضنة مناسبة بهدف الحصول على محلول معقد ثلاثي مستقر ومتجانس، وذلك على نحو أفضل مقارنة بـ بولي (حمض الأكريليك)، أو بولي (N-فينيل-2-بيروليدون)

6.1.2.1 البلمرة وفق زيغلر-ناتا (Ziegler-Natta)

تمكن بلمرة NVK وغيره من المونوميرات مثل الإيثرات الفينيلية، و 1،5-هكسادين، وثنائي هيدروفوران، ثنائي هيدروبيران، باستعمال بوادي مثل معقد خماسي ميثيل حلقي بنتادينيل التيتانيوم أو الهافنيوم أو الزيركونيوم، وذلك بوجود بادئ بوراني مشارك، مثل [6]



تجري البلمرة في درجة حرارة -78°C في الحقيقة أنه من غير الواضح إذا كانت البلمرة تحدث وفق آلية تساندية إذ من الممكن أن يحدث ذلك مترافقاً مع آلية كاتيونية معروفة بأنها أسرع.

7.1.2.1 البلمرة الكاتيونية

إن NVK تفاعلي جداً تجاه بوائى البلمرة الكاتيونية ، مثل أحماض البروتون ، وأحماض لويس (Lewis)، والأملاح المعدنية ، وغيرها. لتوضيح هذه التفاعلية تجاه البلمرة، فقد أثبت أنه حتى شعيرات الكربون يمكنها أن تبدأ بلمرة كاتيونية.[7]

يمكن لكل من الإضافة وانتقال الإلكترون أن تحدثا معاً بصفتهما آليتي مبادرة، لأن العديد من البوائى الكاتيونية هي في الوقت نفسه متقبلات للإلكترونات.

إن ثابت معدل الانتشار أعلى بمقدار 10^5 مرة مما هو ملحوظ في حالة البلمرة الجذرية. يعتمد معدل البلمرة على ما إذا كانت تشارك في الآلية شوارد حرة، أو أزواج شاردية. حيث إن الأزواج الشاردية هي إلى حد ما أقل تفاعلية من الشوارد الحرة.

يستعمل NVK بصفته مُحسّساً في البلمرة الضوئية الكاتيونية ، فالتركيب القابلة للبلمرة الكاتيونية أو القابلة للإنضاج ضوئياً ، تحوي عادة مونوميرات أو أوليغوميرات ذات وظائف إيبوكسية أو إثيرية ، إضافة إلى بادئ ضوئي. إن البوائى الضوئية ذات الاستعمال الأكثر شيوعاً في البلمرة الكاتيونية المحفزة ضوئياً والفاحة للحلقات هي أملاح ثنائي أريل اليودونيوم ، أو أملاح ثلاثي أريل السلفونيوم.

يجري استعمال محسسات ضوئية بهدف زيادة الإنضاج ، وهذا ما يزيد مقدار استجابة البوائى الضوئية لأطوال الموجات الأكبر. ولهذا فقد جرى استعمال مركبات عطرية متعددة النوى غنية بالإلكترونات مثل الأنتراسين بيرين، والبيريلين ، والكورونين ، و 10،9- ثنائي فينيل إيثينيل أنتراسين ، ومركبات الكربازول.[7]

معظم هذه المركبات العطرية المتعددة النوى هي حقيقة سامة ، ومن الممكن أن تكون مسببة للسرطان. وللتفاف على هذه العقبات ، فقد جرى استعمال محسسات ضوئية قابلة للبلمرة ، أو بوليميراتها ، مثل 9-(2،3- ابوكسي بروبيل) كاربازول أي N- غليسيديل كاربازول أو 9-(2- فينيل أوكسي إيثيل) كاربازول.

إن أغشية بولي ((N- ابوكسي بروبيل) كاربازول) (PEPC) حساسة ضوئياً فقط قرب مجال الأشعة فوق البنفسجية. في حين تظهر المواد المركبة من البولي إيميدات مع PEPC ومشتقاته ثنائية الكلور، أو ثنائية البروم حساسية كهروضوئية ملموسة في مجال الضوء المرئي وقرب مجال الأشعة فوق البنفسجية.[8]

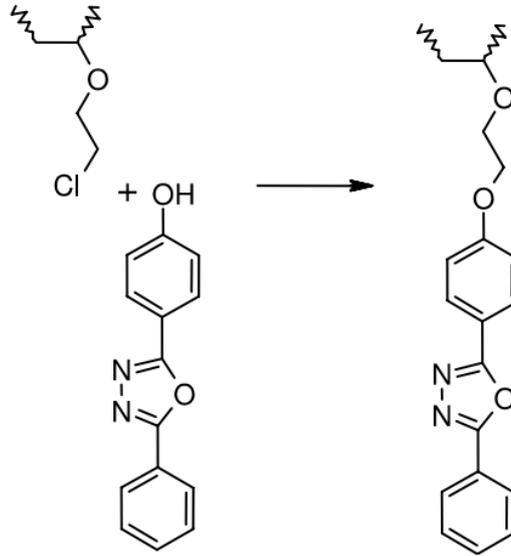
لقد أثبت أن كلاً من المونومير NVK والبوليمير PVK بصفتهما محسين ضوئيين يتصرفان على نحو متماثل. أما البوليميرات المشتركة من NVK مع الثنائي إيثيل فومارات ، فقد أظهرت قابلية انحلال عالية في هذه المونوميرات. ولقد ظهر تحسن ملحوظ في الاستجابة الضوئية للبلمرة بالمحسسات الضوئية باستعمال أشعة فوق البنفسجية واسعة الطيف ، وذلك مقارنةً بتجارب في غياب المحسسات الضوئية. أما البوليميرات المشتركة فتحضر مع AIBN.

إن NVK، مع غيره من المونوميرات القابلة للبلمرة الكاتيونية ، مناسب للمواد الهجينة من نمط لعضوي/عضوي مضيف-مضيف. يجري تحضير هذه المواد الهجينة بالبلمرة في مسامات الزيوليت حيث تتكون بوليميرات معرفة تعريفاً جيداً في شروط الحيز الضيق الذي تتيحه المسامات.[9] [10]

وباستعمال تقنية بلمرة كاتيونية تعاقبية جرى تحضير بوليميرات مشتركة ثلاثية الكتلة . وبعد مكونة من NVK، و 4-(1- بيرينيل) بوتيل فينيل إيثر، و 2- كلور الإيثيل فينيل إيثر. ذلك جرى تفعيل هذا البوليمير المشترك كتلي التعاقب باستعمال 2-(4- هيدروكسي فينيل) -5-فينيل-1،3،4- أوكساديازول ، بتفاعل الكلور في الكسرة

(Moiety) 2- كلور الإيثيل إيثر. إن إجرائية التعديل موضحة في الشكل (1-5). أعطت الديودات المصدرة للضوء LED المصنعة من هذه المادة تألُقاً كهربائياً منخفضاً.

الشكل (5-1) تغيير زمر الكلور المتدلية مع 2- (4- هيدروكسي فينيل) -5-فينيل-1،3،4- أوكساديازول



8.1.2.1 البلمرة بانتقال السلسلة العكوس (RAFT)

تُرَبط وحدة الكاربازول في بولي (N-إيثيل -3- فينيل كاربازول) مباشرة بسلسلة البوليمير الرئيسة. ويمكن اصطناعها بالبلمرة بانتقال السلسلة العكوس من نمط إضافة – تجزئة ، [11]

تتراوح التشتتية البوليميرية (polydispersity) للمقدار M_w/M_n بين 1.15 و 1.29 في هذه البوليميرات. في حالة البلمرة بانتقال السلسلة العكوس، تجري بلمرة N-إيثيل -3- فينيل كاربازول (E3VC) مع AIBN بوجود بنزيل-1- بيرول كاربو ثنائي ثيوات بصفته عامل انتقال السلسلة (CTA). وتتبع حركية البلمرة قانوناً خطياً من المرتبة الأولى، فيزداد الوزن الجزيئي على نحو متناسب مع التحول إضافة إلى ذلك، هناك علاقة خطية بين الوزن الجزيئي، ونسبة المونومير إلى عامل انتقال السلسلة.

يمكن تمديد سلسلة بوليمير E3VC المنتهي بثنائي ثيوكاربامات ، لتكوين بوليميرات مشتركة تعاقبية مع البولي (الستيرين) (PS). تصدر هذه البوليميرات المشتركة التعاقبية ضوءاً منبعثاً من إصدار إكسيميري (Excimer emission) عند nm454 مع تألُق فلوري (Fluorescence) أزرق. تبقى هذه البوليميرات مستقرة حرارياً عند درجات حرارة تفوق 350 درجة مئوية في جو من الأزوت. [11]

9.1.2.1 البلمرة الأنيونية

من المتعارف أنّ NVK نفسه لا يتبلر عند معالجته بمركب نظامي بوتيل الليثيوم في THF ، ولكنه ليس خاملاً تماماً. إذ يتكوّن الكربازول والإثين (الإثيلين) بصفتها نواتج التفاعل.

في الجهة المقابلة ، فقد أُشير حديثاً إلى بلمرة مشتركة أنيونية لمونومير NVK مع الفورلينات C_{60} . تجري مبادرة البلمرة باستعمال نفتالين الليثيوم بالمقابل ، فإن أملاح الفورلين متعددة الأنيونات لا تبادر بلمرة NVK أو أية مونوميرات أخرى [12]

يمكن تحضير E3VC بتفاعل فيتيج (Wittig) لمركب 9- إيثيل -3- كربازول كربوكس ألدهيد في THF. تمكن بلمرة هذه المونومير أنيونياً باستعمال نظامي بوتيل الليثيوم بصفته بادئاً. وبعدئذ يمكن تحضير بوليميرات مشتركة تعاقبية مع الستيرين. تظهر هذه البوليميرات تألقاً ضوئياً (Photoluminescence) أزرق اللون

2.2.1 التنقية

إن لنقاء البوليمير تأثيراً حاسماً على مميزاته الكهروتوغرافية ، مثل الناقلية الضوئية والحساسية الضوئية. إذ تحتاج إلى محتوى أقل من 100 ppm (مئة جزء من المليون) بالنسبة إلى المونومير. ولكن بقطع النظر عن طريقة التحضير، يكون البوليمير ملوثاً بنسبة تصل إلى 6 في المئة بالمونومير NVK ، حتى 500 ppm كربازول وأنتراسين، بالإضافة إلى مركبات الكبريت في مجال الأجزاء بالمليون.[13]

تمكن تنقية PVK بالترسيب. يجري حلّ المادة البوليميرية بواسطة مذيب مناسب، مثل N,N-ثنائي ميثيل فورم أميد، أو رباعي هيدروفوران (THF)، أو البنزين، أو التولوين، أو كلوريد الميثيلين، ثمّ يجري ترسيب المادة البوليميرية بإضافة الميثانول. ينبغي تكرار عملية الترسيب عدّة مرّات. تحتاج عملية الترسيب إلى قدر كبير، إذ سرعان ما تتخثر المادة.

هناك طريقة أخرى تستعمل حمضاً لاعضوياً لربط المركّبات الأساسية. فيمكن خفض مستوى NVK في PVK إلى مقدار أقل من 25 ppm وذلك بمعالجة PVK في محلول من حمض قوي. ثمّ يُسترجع البوليمير بشكله النقي بترسيبه ابتداءً من محلول مع مادة لا مذيبيّة [14]

3.2.1 الاستخلاص

هناك مَنْ يدّعي أنّ عملية استخلاص تهدف إلى التخلّص من الشوائب تؤدّي إلى نتائج أفضل من عملية الترسيب ضمن محاليل عضويّة. يجري استعمال جهاز أساسه مبدأ سوكلت (Soxhlet) في عملية الاستخلاص، أما عوامل الاستخلاص فهي مواد لا مذيبيّة

ويمكن بعد ذلك استرجاع المادة المذبيبة المحملة بالشوائب بتقطيرها. ومقارنة بتقانات الترسيب المعهودة، فإنّ لعملية الاستخلاص هذه الفوائد التالية :

1. تحتاج فقط إلى حوالي 10 إلى 20% من المادة المذبيبة.

2. الزمن اللازم لهذه العملية أقصر إلى حد بعيد.

الفصل الثاني

2. الخواص و التطبيقات

1.2 الخواص

يتركز الاهتمام بهذه البوليميرات على خواصها الكهربائية ، وذلك نظراً إلى استخداماتها في التطبيقات الكهربائية.

1.1.2 الأطوار البلورية السائلة

يمكن أن يشكل PVK بوليميرات بلورية سائلة، إن أخفض درجة بلورة لبوليمير PVK يمكن عندها أن يشكّل طوراً بلورياً سائلاً مستقراً هي في المجال بين 150 و 200 دالتون، وهذا أعلى بشكل ملحوظ من مقدار 50 دالتون الذي تتمتع به معظم البوليميرات البلورية السائلة التقليدية ذات السلسلة الجانبية.[15]

2.1.2 المواد الناقلة للشحنة

تعتبر البوليميرات القائمة على كسرة الكربازول جذابة من جهة كونها مواد موصلة ضوئياً، وناقلة للشحنات، لأن كسرة الكربازول تكون بسهولة نسبية جذوراً كاتيونية مستقرة، وأكثر من ذلك، يمكن تعديل حلقة الكربازول باستعمال بدائل متنوعة. إضافة إلى ما سبق، يتمتع صف هذه المادة باستقرار حراري وكيميائي ضوئي عاليين.

تشمل المواد الناقلة للشحنة مواد ناقلة للثقوب الموجبة، وأخرى ناقلة للإلكترونات. تضم الأمثلة على مواد ناقلة للإلكترونات مواد متقبلة للإلكترونات، مثل:

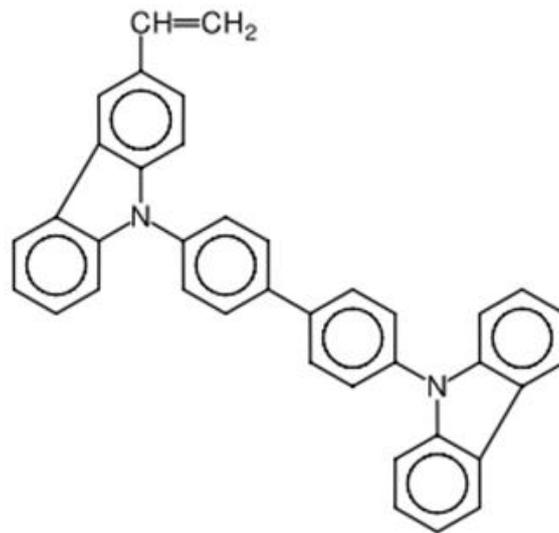
- الكلوروأنييل، والبروموأنييل
- رباعي سيانو الإيثيلين، ورباعي سيانو كينو ثنائي الميثان.
- 7،4،2-ثلاثي نثرو -9-فلورينون، و 7،5،4،2-رباعي نثرو -9-فلورينون.
- 2،4،5،7-رباعي نثرو كسانثون، و 8،4،2-ثلاثي نثرو ثيوكسانثون.
- 7،3،1-ثلاثي نثرو ثنائي بنزو ثيوفين -5،5- ثنائي الأوكسيد.
- مشتقات البنزوكينون.

أما مشتقات PVK فهي أمثلة على مواد ناقلة للثقوب الموجبة. وفيما يلي مواد أخرى من هذا النوع:

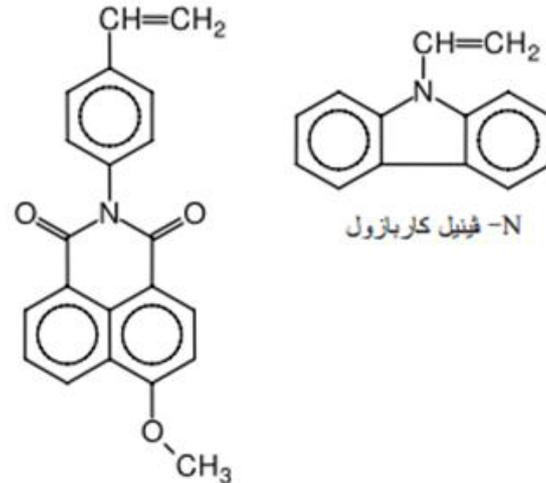
- بولي -y- كربازوليل إيثيل غلوتامات، ونواتج تكاثف البيرين-فورم ألدهيد.
- بولي (فينيل بيرين) ، و (بولي فينيل فينانثرين) ، و بولي (سيلان) .
- مشتقات الأوكسازول، والأوكساديازول.
- مشتقات الإيميدازول.
- مشتقات الأريل أمين.
- مشتقات الستيلبين
- مشتقات الأريل ميثان.

يمكن استعمال هذه المواد في راتنجات رابطة. ولكن عند استعمال PVK، الشائع بكونه مادة ناقلة للثقوب، تواجهنا مشكلة معروفة حيث تسعى زمر الكربازول المتجاورة إلى التكدس بعضاً على بعض مكونةً إكسيميرات. إن تكون الإكسيميرات يشكل معضلة، لأنها يمكن أن تعمل كأفخاخ للشحنات، وتعيق انتقال الشحنة، أو تعمل، عند استعمالها مع مواد مصدرة للضوء، على إعاقة إصدار الضوء. وعليه فقد جرى اقتراح البوليميرات المشتركة للمركبات المبينة في الشكل (1-2).

الشكل (1-2) مونوميرات مشتركة للمواد الناقلة للشحنة



9- [4-(كربازول-9-يل)](1,10-ثنائي فينيل)-4-يل]-3-فينيل كربازول



3.1.2 مبدأ التصوير الكهرفوتوغرافي

يتأسس مبدأ التصوير الكهرفوتوغرافي، المعروف بالاسم الشائع : كزيروغرافيا، على تشكل صورة كهربائية ساكنة كامنة على سطح تصوير ، وذلك عن طريق البدء بشحن السطح شحناً منتظماً كهربائياً ساكناً في الظلمة، ثم تعريض هذا السطح المشحون للضوء وصورة الظل.

تصبح المساحات التي يصيبها الضوء من طبقة التصوير موصلة، وتنتشر الشحنة الكهربائية الساكنة انتقائياً في هذه المناطق المعرضة للأشعة الضوئية. بعد تعرض الموصل الضوئي للضوء، تظهر الصورة الكهربائية الساكنة الكامنة على السطح الحامل لتصبح مرئية باستعمال مادة ملونة مقسمة بعناية وحساسة كهربائياً، أي حبر الطباعة. يجري جذب حبر الطباعة إلى تلك المناطق من السطح الحامل للصورة، التي تحتفظ بشحنة كهربائية ساكنة، فيشكل المسحوق بذلك صورة مرئية.

يمكن بعد ذلك تثبيت الصورة المظهرة تثبيناً دائماً على الموصل الضوئي، عندما تكون طبقة التصوير غير معدة لإعادة الاستعمال. أما في حالة أنظمة النسخ الورقي، فيجري تطهير الصورة الكامنة على سطح التصوير الموصل ضوئي قابل لإعادة الاستعمال، أو تنقل إلى سطح آخر، مثل ورقة، ثم تُظهر بعد ذلك.

في حالة أنظمة النسخ الورقي، ينبغي أن تكون المواد المستعملة في طبقة الموصل الضوئي، قادرة على التبديل السريع من الحالة الموصلة إلى الحالة اللاموصلة، وبالعكس. وذلك لتتيح الاستعمال الدوري لسطح التصوير.

إن فشل المادة في العودة إلى حالتها اللاموصلة، قبل بدء متتالية الشحن اللاحقة، يؤدي إلى تناقص قابلية الشحن العظمى للموصل الضوئي. تسمى هذه الظاهرة "تعباً"، ويمكن تجنبها باختيار مواد موصلة ضوئياً ذات قدرة على التبديل السريع.

المواد المناسبة للاستعمال في مثل هذه الأنظمة تشمل الأنتراسين، والكبريت والسيلينيوم. إضافة إلى الأنتراسين، فقد جرى تركيز الاهتمام في مجال التصوير الكهرفوتوغرافي على مواد عضوية موصلة ضوئياً أكثر جاذبية لبوليمير PVK. تظهر بوليميرات الفينيل كاربازول عند تحسيسها باستعمال TNF استجابة ضوئية، وخصائص إزالة الشحن جيدتين، إضافة إلى معدل منخفض لاضمحلال العتمة (Dark decay). ومع ذلك، فإن اضمحلال العتمة يتوقف على استقطاب شحنة السطح.

إن التركيز الأعظم للمُحسّس محدّد ببعض القيود. إذ يمكن أن تؤدي كميات كبيرة من المحسس، إلى خواص سيئة للتركيب المُحسّس من الناحيتين الميكانيكية أو الموصلية الضوئية. [16]

4.1.2 الخواص الضوئية

يُعد بولي (1-هكسيل-3،4-ثنائي ميثيل- 5،3 - بيروليلين) (PHDP) بديلاً لبولي (N- فينيل كاربازول) . فهو ينحل تماماً في المذيبات العضوية المألوفة ، وتمكن مقارنة تألقه الضوئي بذلك الموافق لبوليمير PVK، إلا أن فعاليته الكمومية تفوق بمرتين ونصف المرة فعالية PVK [17].

تُسبب الأشعة فوق البنفسجية تغييرات عميقة في الخواص الفيزيائية والفيزيائية الضوئية لبوليمير PVK. تترافق هذه التغييرات مع تعديلات في البنية الكيميائية للبوليمير. جَلَّ ما يحدث في المرحلة الابتدائية للتشعيع هو تشبيك تصالبي. يُصبح عندها البوليمير غير قابل للانحلال. ثُمَّ يُلاحظ انخفاض في الوزن الجزيئي مما يدل على تحلل البوليمير. [18]

2.2 التطبيقات

1.2.2 أفلام (أغشية) التصوير الكهروضوئي

2.2.2 الموصلية الضوئية

يمكن تحليل الموصلية الضوئية إلى عدة خطوات :

1. امتصاص الأشعة.

2. تكون الإكسيتونات. الإكسيتون هو حالة مثارة ما زال فيها الإلكترون مرتبطاً بالحاضنة، ولكن الحاضنة تسعى إلى تكوين فجوة مشحونة بكلمات أخرى . الإكسيتون هو زوج مكون من إلكترون وثقب شحنة.

3. تكوّن شحنات متحركة. تنفصل الإكسيتونات بمساعدة المواقع المانحة للإلكترونات وتلك المتقبلة له المتوفرة في المادة متحولة إلى شحنات متحركة.

4. ثم إعادة تجمع الشحنات.

تمتص زمرة الكاربازول الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية. لذلك يمكن لبوليميرات من هذا النوع أن تصبح موصلة ضوئياً فقط في هذا المجال. ولكن يمكن إضافة مُحسّنات ملونة لإزاحة الموصلية الضوئية إلى المجال المرئي.

بعد تكون الإكسيتونات، تصبح الشحنات أكثر انفصلاً. ويعتبر مدى الكفاءة التي يجري فيها تحول الإكسيتونات إلى شحنات حرة، عاملاً مهماً في مقدار العائد النهائي من الشحنات. يمكن تحسين هذا العائد بالإشابة بمتقبلات إلكترونات، أو بصياغة الجزيئات مع إدخال متقبلات إلكترونات كبداية أو سلاسل جانبية. يمكن للآليات ضمن الجزيئية أو ما بين الجزيئات، وللحقول الكهربائية أن تؤثر في عملية انفصال الشحنات. يمكن تخيل انتقال الشحنات وكأن تكون ثقب مشحون يعني حذف إلكترون. يمكن ملء الثقب بالإلكترون من موقع مجاور ، وهذا بدوره يكون ثقباً موجباً آخر في ذلك الموقع. بهذه الطريقة، يتحرك الثقب وضوحاً، محدثاً من ثم انتقالاً للشحنة.

تعيق تفاعلات إعادة تجمع الشحنات مدى كفاءة الموصلية الضوئية. وأكثر من ذلك، يمكن للشحنات أن تحاصر وتحتجز في مواقع ذات بنية مناسبة، وهي بذلك لا تُدَمَّر فعلياً بل يمكن أن تتحرر بعد بعض الوقت. يمكن مقارنة هذا الوقوع في الشرك بعمليات الامتزاز في الكروماتوغرافيا العكوسة. وهو مسؤول عن انخفاض الموصلية الضوئية [19]

3.2.2 البوليميرات المشتركة الموصلية ضوئياً

يمكن تحضير بوليمير مشترك موصل ضوئي فيه حوالي 10 في المئة مول من N-فينيل فتال إيميد والباقي NVK بطريقة البلمرة بالجزر الحر باستعمال AIBN في محلول من البنزين. يجري ترسيب البوليمير بالهكسان، ثم يُنقى بحله في مزيج من البنزين/THF، وإعادة ترسيبه بالهكسان. تُكرّر هذه العملية عدة مرات. إن المتوسط العددي للوزن الجزيئي لهذا البوليمير المشترك يقع في مرتبة 100,000 دالتون. [20]

يمكن تشكيل أغشية موصلة ضوئياً، مفيدة في الكهروضوئيات، من هذه البوليميرات المشتركة باستعمال تقنيات بسيطة مثل صب المذيب والطلاء المذيبات النموذجية هي THF وخليط التولوين / حلقي الهكسانون. يمكن التحكم بسماكة الغشاء من خلال ضبط لزوجة محلول الطلاء.

في النظم التقليدية، تكون الحالة المثارة حالة واحدة. ولكن لوحظ في بعض النظم حدوث التألق الكهربائي ناجم عن حالات واحدة وثلاثية معاً. تعتبر هذه النظم أفضل من النظم التقليدية.

يتمتع العديد من الجزيئات المترافقة بكفاءة تألق ضوئي (PL) تزيد على 50 في المئة. وبالمقابل تقل كفاءة التألق الكهربائي عن 5 في المئة.

يُعتقد أن أحد أسباب ذلك هو تكون إكسيتونات ثلاثية. وتحديداً، عندما تتجمع الإلكترونات والثقوب لتكون إكسيتونات، تكون هذه الأخيرة إما في حالة واحدة أو ثلاثية.

وفي الجزيئات المترافقة فقط تلك التي تكون في حالة واحدة يمكن أن تولد الضوء. وتفقد الإكسيتونات الثلاثية في آليات غير مشعة. نظراً إلى إحصائيات السبين، يمتلك فقط 25% من الإكسيتونات حالة واحدة في الجزيئات المترافقة. لذلك لا يمكن أن تتعدى كفاءة المواد البوليميرية المترافقة مقدار 25%.

لذلك فإنه من الواعد استعمال شوارد اللانتانيد، معلقة بربيطات عضوية، كمصادر للضوء في مواد عضوية متألفة كهربائياً [24] [25]. في هذه النظم، يمكن أن تنتقل الحالات الواحدة والثلاثية إلى المستويات / الشاردة اللانتانيد مولدة بذلك تألقاً كهربائياً. وأكثر من ذلك، تمتلك الشوارد الترايبية النادرة أطيف إصدار دقيقة بعكس الجزيئات المترافقة.

9.2.2 طرائق صناعة الديودات المصدرة للضوء

الطلاء الدوامي

إن الطلاء الدوامي تقنية واسعة الاستعمال لتصنيع أغشية رقيقة. في الخطوة الأولى يجري صب أو بخ المادة في مركز قرص ، ثم يبدأ القرص بالدوران حول محور عمودي على سطح القرص، فتنتشر المادة نحو الخارج. في الحالة المستقرة تسيطر قوى اللزوجة في المائع على عملية ترقيق الغشاء. ولأن الغشاء بالغ الرقة، يمكن ملاحظة ألوان التداخل تتحرك. ويمكن للفائض من المادة أن يترك حافة القرص على شكل قطرات. وإذا كانت المادة تحتوي على مذيب فيمكن لهذا الأخير أن يتبخر . يمكن أيضاً إجراء الطلاء الدوامي في درجات حرارة عالية أو تحت الخلاء. وهناك تصاميم متنوعة في الاستعمال. [26] [27]

لوحات العرض الملونة. هناك طرائق متعددة لتصنيع لوحات عرض ملونة. تشمل

- طريقة الزخرفة patterning التقليدية لطبقة غشاء عضوي رقيق ما يلي :
- طريقة التوضيع على قناع تحت الفراغ.
- Screen-printing method طريقة طباعة الشاشة
- Stamping method طريقة الختم
- طريقة انتشار الصباغ على قناع.
- طريقة الطباعة بنفث الحبر.
- طريقة الحفر الدقيق أو الميكروي.
-

السيرورة بدون ليتوغرافيا ضوئية

بهدف أمثلة أداء ديود بوليميري مصدر للضوء، تبين أن التجهيزات التي يجري فيها حقن الثقوب باستعمال مسرى أوكسيد الإنديوم والقصديرا\پولي (أنيلين) (ITO/PANI) في البوليمير هي أكثر كفاءة من التجهيزات المصنوعة بمصعد من أوكسيد الإنديوم والقصدير فقط.

يمكن لعملية تصنيع ديود بوليميري مصدر للضوء أن تصبح أبسط باستعمال البوليمير PANI المشاب كطبقة حاقنة للثقوب. و عندها يمكن إنتاج نموذج الطبقة الموصلة بدون طباعة ضوئية لأوكسيد الإنديوم والقصدير، وذلك بواسطة التعريض للأشعة فوق البنفسجية.

10.2.2 البوليميرات الفلورينية

تكون البوليميرات الفلورينية Poly(fluorenes) صفاً مهماً من البوليميرات المترافقة نصف الناقلية. وهي مُصدرة فعّالة للضوء الأزرق. ومع ذلك فقد جرى صنع أول ديود مصدر للضوء الأزرق على أساس بولي (بارا - فينيلين). [28] تتيح آليات انتقال الطاقة إصدار ضوء بألوان أخرى عند استعماله كمادة مستضيئة.

في البوليميرات الفلورينية تظهر مع مرور الزمن حزمة إصدار منخفض الطاقة في المجال 2.2-2.4 eV وتدمر اللون

يُشك أن حزمة الإصدار المنخفض الطاقة ناتجة من عيوب كيتو التي أدخلت أما أثناء اصطناع المركب، أو بالأكسدة الضوئية أثناء الخدمة. بينت التجارب على بولي (9،9- ثنائي أوكثيل فلورين - مشترك - فلورينون) ، مع 1 في المئة فلورينون كمركب نموذجي، أن تشوهات الفلورينون تتكون بالأكسدة الضوئية وبالأكسدة الحرارية وأكثر من ذلك، فإن تشكل هذه العيوب يتحفز بوجود المعادن ذات طاقة التحرر المنخفضة التي تستعمل بصفاتها مساراً مهبطية في الديودات المصدرة للضوء.

11.2.2 البوليميرات الحاملة للوظائف

زمر السيانو

تظهر البوليميرات المحضرة ابتداءً من 2،5-بيس-(2- ثينيل -1- سيانو فينيل)-1-(2'- إيثيل هكسيل أوكسي) -4- ميثوكسي بنزين (TPT - α) و 2،5-بيس-(2- ثينيل -2- سيانو فينيل)-1-(2'- إيثيل هكسيل أوكسي) -4- ميثوكسي بنزين (TPT - β)، والممزوجة مع بولي (ميثيل ميتاكريلات) (PMMA) و PVK خصائص بصرية مختلفة، وذلك حتى في الحالة التي تكون فيها البنية متشابهة. إذ إن التآلق الضوئي الأعظمي لـ TPT - α يكون منزاحاً نحو الأزرق عند مقارنته بـ TPT - β . وتكون شدة التآلق الضوئي لـ TPT - β أكبر من تلك الموافقة [29] TPT - α

زمر الأنتراسين

يُطلق البوليمير الواحدي (الأحادي الوحدة البنوية) (Homopolymer) من 9-4- فينيل فينيل (أنتراسين ضوءاً أخضر من إكسيمير وحدات الأنتراسين. لقد جرى اصطناع بوليميرات الفينيل المتألفة بالفلورة والمحتوية على زمر 9- فينيل أنتراسين متدلّية، وجرى اختبارها بصفاتها طبقات مصدرة للضوء في تجهيزات عضوية متألفة كهربائياً. تستعمل التجهيزة ذات الطبقة الوحيدة المتألفة كهربائياً البوليمير الواحدي من ناحية أخرى، تمكن ملاحظة إصدار أزرق من بوليمير مشترك مع الفينيل كاربازول. [30]

زمر الكاربازول في السلاسل الجانبية

يملك بولي [2-(كاربازول - 9- ايل) - 5-(2- إيثيل هكسيل أوكسي) - 1،4 - فينيلين فينيلين] زمريتين متدلّيتين هما الكاربازول و 2- إيثيل هكسيل أوكسي، أما بولي [2-(كاربازول - 9- ايل) - 1،4 - فينيلين فينيلين] فله زمرة متدلّية واحدة هي زمرة الكاربازول. تصدر الديودات المصنوعة من هاتين المادتين بالترتيب ضوءاً أصفر مخضراً وضوءاً أصفر. وبالمقارنة بـ PPV ، نجد أن الكفاءة قد تحسنت تحسناً جذرياً. [31]

12.2.2 المعقدات المعدنية

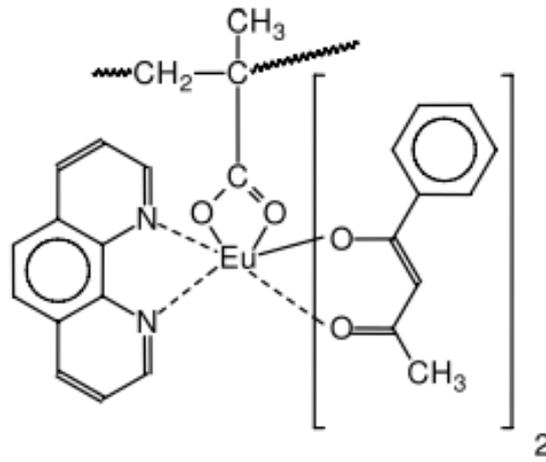
معقدات اليوروبيوم.

يمكن بناء معقد اليوروبيوم عن طريق وحدة ميتاكريلات في السلسلة الرئيسية لبوليمير [32] [33]. كما هو مبين في الشكل

(1-7) بالمماثلة، يمكن تعليق معقد اليوروبيوم إلى بنزوات الفينيل، الذي يمكن بدوره أن يتبلر بلمرة مشتركة مع NVK المعد أساساً للاستعمال في تجهيزات الذواكر. [34]

تظهر أغشية البولي ستايرين PS، التي تحتوي على الجزيئات العضوية الناقلة للإلكترونات PBD وكميات قليلة من TPD، انتقالاً للطاقة إلى معقدات اليوروبيوم. ولكنها لا تبدي الأمر ذاته بالنسبة إلى معقدات السماريوم. [35]

الشكل (2-2) معقد لليوروبيوم



معقدات الإريديوم

تمكن إشابة PVK بمعقد فوسفين سيانو إريديوم (III). يُظهر المعقد إصداراً أزرق عند كل من 496nm و 476 nm سببه انتقال الثلاثيات بين الحالات القائمة بين المعدن والربيطة، وتلك القائمة في الربيطات وحدها. يُظهر معقد الإريديوم مع ربيطات من N,N-ثنائي (4-ترت-بوتيل فينيل) (4-2-بيريديل) فينيل أمين والأسيتيل أسيتون، تآلقاً فوسفورياً أخضر عند 533nm في خليط من PVK و PBD. ويمكن تحقيق فعالية كمومية خارجية بمقدار 10 في المئة من الفوتونات لكل إلكترون تحت كثافة تيار مقدارها 32 ميلي أمبير في السنتيمتر المربع. [36]

معقدات الروثينيوم

إنّ كلاً من تريس (2,2-ثنائي بيريديل -4,4-ثنائي فينيل) (II) و تريس (2,2-ثنائي بيريديل -4,4-ثنائي فينيل) (II) و تريس (10,1-فنانترولين) (II) هي أصبغة متألقة فلورياً بالأحمر. ويمكن دمج هذه الأصبغة في حاضنة من PVK بصفته ناقلاً للثقوب و PBD بصفته ناقلاً للإلكترونات. وعند التركيز المناسب للصبغ في حاضنة PVK يصدر ضوء أحمر برّاق من ديود مُصدر للضوء مصنوع من الطبقات:



يحدث التآلق الضوئي لأصبغة معقدات الروثينيوم في مناطق أطوال موجات أعلى من مناطق الامتصاص (انزياح ستوكس Stokes). وبسبب انزياح ستوكس الواسع يحدث تراكم أصغري للقمة بين مجالي الامتصاص والتآلق الضوئي. وهكذا يجري تجنب وقوع ظاهرة امتصاص الصبغ للضوء الصادر.

معقدات الأوسميوم

لقد ذُكرت تجهيزات متألقة فوسفورياً مُصدرة للضوء الأحمر مستعملة معقدات الأوسميوم. ولقد جرى تحقيق إصدار فعّال للأحمر باستعمال بلمرة في المكان لرباعي فينيل ثنائي أمينو بيفينيل كطبقة ناقلة للثقوب ولمزيج معقدات الأوسميوم مع PVK و تريت-بوتيل فينيل-5- بيفينيل-4،3،1-او كساديازول BPD بصفته طبقة اصدار يمكن توليف قمع الإصدار بتغيير طبيعة الربيطات لأن الإصدار ناجم عن حالة مُثارة ثلاثية مردها انتقال شحنة معدن - ربيطة.

معقدات البلاتين

يمكن الحصول على تجهيزات ذات تآلق فوسفوري كهربائي أصفر مخضر بأشابة PVK بصباغ ثنائي [2،5-ثنائي فينيل-1،3،4- أو كساديازول -2-C-3N"-بلاتين (II) [37]. جرى استعمال مزيج من PVK و PBD كمصفوفة حاضنة، ثم أُضيف معقد البلاتين ثنائي الحلقة المحتوي على كسرة 1،3،4- أو كساديازول بتركيز إشابة 2 في المئة. ولم يلاحظ أي إصدار من PVK أو PBD في التجهيزات.

13.2.2 الأصبغة المختلطة

يمكن الحصول على تجهيزات متألقة كهربائياً مُصدرة للضوء الأبيض مكوّنة من خليط بسيط لأصبغة مُصدرة للضوء الأخضر، وأخرى مُصدرة للضوء البرتقالي في أغشية PVK مُصدرة للضوء الأزرق.

ويمكن على نحو مستقل تجميع أصبغة معتمدة على الانتقال البروتوني ضمن الجزيء (ESIPT) بطاقة انتقال محدودة، وذلك اعتماداً على المميزات الخاصة لنظم ESIPT [38]

14.2.2 الديودات المصدرة للضوء المتعددة الطبقات

الديودات ثنائية الطبقة، المصنوعة من مادتين مُصدرتين للأزرق : PVK وبولي (2-دوديسيل -بارا-فينيلين) (C12O-PPP)، يمكنها أن تُصدِرَ الضوء الأزرق والضوء الأبيض وذلك تبعاً للمذيب المستعمل في تصنيع الطبقة الثانية C12O-PPP.

فعند استعمال الهكسان، وهو غير مذيّب لـ PVK، تُصدر التجهيزة الضوء الأزرق وكأنها تجهيزة وحيدة الطبقة من C12O-PPP. ولكن إذا استُعملَ التولوين وهو مذيّب للبوليميرين معاً، أُصدرت التجهيزة الضوء الأبيض الناشئ من إصدار الإكسيلكس عند السطح البيني للطبقتين، إضافة إلى إصدار الإكسيتون من C12O-PPP [39]. تتغيّر الكفاءة تبعاً لدرجة الحرارة. فعند درجات الحرارة المنخفضة، تصبح شدة إصدار الإكسيتون مسيطرة على إصدار الإكسيلكس.

15.2.2 الصياغات الضوئية الانكسار

يلخص الشكل (3-2) الحوامل اللونية في الصياغات الضوئية الانكسار في PVK

الشكل (3-2) حوامل اللون في الصياغات الضوئية الانكسار

المرجع	المركب
135,134	1-(2-إيثيل هكسي أوكسي)-5,2-ثنائي ميثيل-4-(4-نترو فينيل آزو) بنزين
136	5,2-ثنائي ميثيل-4-(بارا-نترو فينيل آزو) أنيسول
136	4-بوتوكسي-3-بروبيل-1-(4'-نترو فينيل آزو) بنزين
137	2-ثنائي سيانو ميثيلين-3-سيانو-5,2-ثنائي هيدروفوران
138	(2,4,7-ثلاثي نتروفورين-9-يليدين)-مالونونتريل
139	β , β -ثنائي أسيتيل-4-ميثوكسي ستايرين

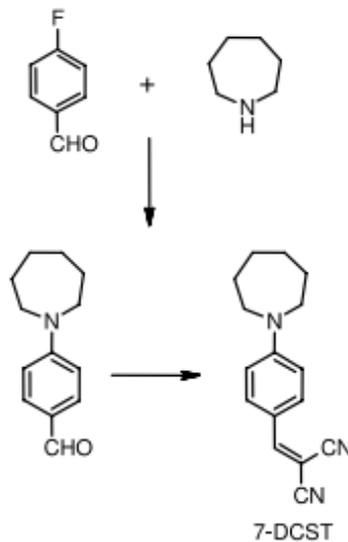
الأكريليك والميتاكريليك

لقد جرى اصطناع بوليميرات الأكريليك والميتاكريليك مع زمر متدللية من (ثلاثي سيانو فينيل)كاربازول أو ثنائي سيانو فينيليدين فينيل أمين. [40]

تمكن بلمرة أكريلات TPD مع إيثيل-2-برومو-2-ميثيل بروبيونات بصفته بادئاً يؤدي هذا البوليمير دور بوليمير واحد (Homopolymer) ناقل للشحنة. ويحضّر 2-(4-أزيبان-1-إيل-بنزليدين)-مالونونتريل (7-DCST) ليؤدي دور حامل للون. إنّ اصطناع 7-DCST مبين بالشكل (4-2).

انطلاقاً من أكريلات TPD و 7-DCST و N-إيثيل كاربازول بصفته ملدناً ومُحسناً، جرى تحضير تركيبة ضوئية الانكسار وذلك بإذابة المكونات في التولوين، ثمّ مزجها، ثمّ إزالة المذيب أخيراً. كما جرى اصطناع بوليميرات ميتاكريلاتية ضوئية الانكسار وحاملة للوظائف مكونة من 2-(كاربازول-9-إيل) إيثيل ميتاكريلات و 6-(كاربازول-9-إيل) هكسيل ميتاكريلات، تتمتع بحساسية تحت الحمراء، وبأطوال مباحات مختلفة.

الشكل (4-2) اصطناع 2-(4-أزيبان-1-إيل-بنزليدين)-مالونونتريل



هولوغرامات

يمكن إنتاج هولوغرامات قابلة للمحو باستعمال مفعول الانكسارية الضوئية بإعادة توزيع للشحنة محرّض ضوئياً في مادة للضوء اللاخطي. يجري تحقيق تغييرات موضعية في قرينة الانكسار، بحيث تتكوّن هولوغرامات ديناميكية قابلة للمحو وتسبب انعراج الضوء المرئي. يجري تحقيق مفعول الانكسارية الضوئية بتعريض المادة لنمط من الشدة البصرية يتضمّن مناطق ساطعة وأخرى عاتمة، كذلك التي تتكوّن عند تداخل حزمتين ليزريتين في حالة الكتابة. تُهاجر الشحنات الحرّة المتولّدة في المادة إلى المناطق المناسبة لتكوّن حقول حيز-مشحون كهربائية داخلية، تؤدّي إلى انعراج الضوء عند القراءة بما يتوافق مع المفعول الكهربصري. [41]

16.2.2 التجهيزات الفوتوقولطائية

إنّ الآلية الفوتوقولطائية هي ببساطة الآلية المُعاكسة لتلك المستعملة في التجهيزات المُصدرة للضوء. وعليه فإنّ الخبرة المكتسبة في التجهيزات المُصدرة للضوء مفيدة في تطوير التجهيزات الفوتوقولطائية.

بامتصاص الضوء تُثار الجزيئات من حالة دنيا إلى حالة مُثارة، فنجد الإكسيتونات. يمكن للإكسيتون أن يتحلّل بالآليات متعدّدة ليست مفيدة في توليد الطاقة الكهربائية. ولكن، يمكن للإكسيتون أن يتفرّق إلى زوج من الشحنات، إنّ هذه الآلية هي المسؤولة عن المفعول الفوتوقولطائي.

تحدث التيارات المحرّضة الضوئية من تفرغ الشحنة عند المساري. يتأثر انتقال الشحنة بتفاعلات إعادة التجمّع أثناء الهجرة إلى المساري، وبخاصّة إذا كانت المادة نفسها تؤدّي دور وسط ناقل للإلكترونات وللثقوب على السواء. يمكن للتفاعلات المتبادلة مع الذرّات أو الشحنات الأخرى أن تؤدّي إلى إبطاء الهجرة، وتحدّ من التيار

هناك عدّة أسباب لاستعمال المواد العضوية في تطبيقات الخلايا الشمسية الفوتوقولطائية. يكمن أهمها في المميّزات الخاصة التي تتمتع بها المواد العضوية :

1. تمكن معالجة المواد العضوية بسهولة بالطلي الدوامي، وبتقانات مبضع الجراح، أو بالتبخير من خلال قناع.
2. الكميات التي نحتاجها منها هي بالمقارنة صغيرة نسبياً. إنّ سيرورة إنتاج المواد العضوية أسهل من سيرورة إنتاج المواد اللاعضوية.
3. يمكن توليف المواد العضوية كيميائياً بهدف الحصول على الخواص المرغوبة، مثل النطاق المحظور (فجوة طاقة)، والانحلالية، وغيرها. كما إنّ التنوّع الكبير في البنى الكيميائية، والوظائف متوقّرة أساساً في المواد العضوية.

17.2.2 الإصدار التلقائي المُضخَّم

لقد جرت الإشارة إلى إصدار تلقائي مُضخَّم (ASE) أزرق منخفض العتبة في بوليمير مشترك إحصائي من 9،9-ثنائي هكسيل فلورين-2،7-ثنائي فينيلين-ميتا-فينيلين فينيلين وبارا-فينيلين فينيلين ومن خلائطه مع PVK. يؤدي كل من PVK و CPDHFPV بالترتيب دورَ مانحٍ ومتقبّلٍ لانتقال طاقة الإثارة من نمط فورستر .

كما جرت ملاحظة إصدار تلقائي مُضخَّم عند حوالي 400 nm في أغشية بوليميريّة من PVK و PS المشوب حتى 20% بالجزيئات العضويّة الناقلة للثقوب TPD . لذلك تعدّ هذه الأغشيّة موادّ واعدة لاصطناع ديودات ليزريّة عضويّة مُصدرة للضوء الأزرق.

18.2.2 العناصر البصريّة

تقليدياً، يشتمل أي نظام بصري على العديد من العدسات بهدف حزم الأشعة الضوئيّة. يمكن إنقاص الزيغ اللوني (Chromatic aberration) بتجميع مواد زجاجيّة ذات خصائص تشتت مختلفة.

فمثلاً، العدسات الجسميّة في مقراب تشتمل على عدسة موجبة تستعمل مادة زجاجيّة منخفضة التشتتية، وعلى عدسة سالبة تستعمل مادة زجاجيّة عالية التشتتية. تُجمّع هذه العدسات لتصحيح الزيغ اللوني الذي يظهر عند المحور .

ولكن، وعندما يكون توزيع العدسات مقيّداً، أو تكون المواد الزجاجيّة المستعملة محدودة، لا يكون من الممكن أحياناً تصحيح الزيغ اللوني تصحيحاً كاملاً. من ناحية أخرى، يمكن تخفيف الزيغ اللوني بتركيب شبكة انعراج على عدسة. يمكن تكوين هذه الشبكة من PVK. إذ يمكن تشبيك PVK في شبكة انعراج.

ولكن PVK مادة شديدة الهشاشة، ويمكن لجهد ضئيل أن يكسرها بسهولة. وأكثر من ذلك، فإنّ هذا الأسلوب يتطلّب وقتاً طويلاً، وهو من ثمّ غير صالح في السيورورات الصناعيّة.

طريقة أخرى تتمثّل بتطبيق PVK بالقولبة الملدّنة حرارياً. ثمّ يُذاب البوليمير بمذيب يجري تبخيره لتكوين العنصر البصري. أسلوب آخر أيضاً يتمثّل بتزويد القالب بمونومير NVK ثمّ تجري البلمرة في القالب لتحويله إلى PVK وفق نمط تفاعل بلمرة حرارية بين 70 – 130 درجة مئويّة. البلمرة الضوئيّة أيضاً ممكنة، مثلاً باستعمال 1- هيدروكسي حلقي هكسيل - فينيل - كيتون

19.2.2 التصوير المجهرى

يُستعمل PVK في الركائز الزجاجية المطلية بالبولىمير في بسط وتثبيت الحمض النووى الريبى المنقوص الأوكسجين DNA. وهكذا يمكن تعيين الموضع الدقيق للمورثة على الـ DNA باستعمال إجهارية التآلق الفلورى، وإجهارية القوة الذرية (AFM). لقد جرت مراقبة جزيئات DNA مجمعة وممتطة جزئياً على زجاج غير مطلي. يبين هذا أنّ يتفاعل بصلادة مع السطح بسبب الاستقطاب العالى لسطح الزجاج يتثبت فقط عدد ضئيل من جزيئات DNA على الزجاج المطلي ببولى (فينيل بوتيرال). أما السطوح المطلية بـ PVK وبولى (فناز اسيلين) فهي تثبت وتبسط بشكل كاف جزيئات DNA. هذا تفاعل خاص يُرجع إلى التكديس من النمط 7 بين الأمينات العطرية في البولىميرات، والأزواج الأساسية في جزيئات DNA .

المصادر

1. D. W. Kim, H. Moon, S. Y. Park, and S. Il Hong. "Synthesis of Photoconducting Nonlinear Optical Side-chain Polymers Containing Carbazole Derivatives." *Reactive and Functional Polymers*: vol. 42, no. 1, September 1999, pp. 73–86.
2. W. S. Lyoo. "Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Poly(N-vinylcarbazole) with a High Yield Using Low-Temperature Heterogeneous-solution Polymerization." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 39, no. 4, February 2001, pp. 539–545.
3. M. Kamachi, H. Q. Guo, and A. Kajiwara. "Block Copolymer Synthesis of Nvinylcarbazole and Cyclohexene Oxide by Radical/Cation Transformation Polymerization." *Macromolecular Chemistry and Physics*: vol. 203, no. 7, May 2002, pp. 991–997.
4. K. Fujiki, M. Sakamoto, A. Yoshida, and H. Maruyama. "Radical Grafting from Glass fiber Surface: Graft Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Azo Groups Introduced onto the Surface." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 37, no. 13, July 1999, pp. 2121–2128.
5. M. C. Baird and Q. Wang. Synthesis of Polymers of Vinyl Ethers, 1,5-Hexadiene and N-vinylcarbazole. US Patent 5 439 996, assigned to Queen's University at Kingston (Kingston, CA), 8 August 1995.
6. N. Tsubokawa and T. Yoshihara. "Carbon whisker as an initiator of cationic polymerization of N-vinylcarbazole and N-vinyl-2-pyrrolidone." *Polymer Journal (Tokyo)*: vol. 23, 1991, pp. 177–183.
7. J. V. Crivello. Oligomeric and polymeric photosensitizers comprising a polynuclear aromatic group. US Patent 6 593 388, assigned to Renssealer Polytechnic Institute (Troy, MI), 15 July 2003.
8. I. V. Bulgarovskaya, V. M. Vozzhennikov, R. M. Gitina, D. V. Pebalk, and B. V. Kotov. "Photoelectric Properties of Donor-acceptor Polymer Compositions of Soluble Polyimides with poly(N-epoxypropyl)Carbazole and its Halogenated Derivatives." *Russian Journal of Physical Chemistry*: vol. 76, no. 2, February 2002, pp. 291–295.
9. S. Spange, A. Graser, H. Muller, Y. Zimmermann, P. Rehak, C. Jager, H. Fuess, and C. Baetz. "Synthesis of Inorganic/Organic Host-guest Hybrid Materials by Cationic Vinyl Polymerization within Y Zeolites and MCM-41." *Chemistry of Materials*: vol. 13, no. 10, October 2001, pp. 3698–3708.
10. S. Spange, A. Graser, A. Huwe, F. Kremer, C. Tintemann, and P. Behrens. "Cationic Host-Guest Polymerization of N-vinylcarbazole and vinyl Ethers in MCM-41, MCM48, and Nanoporous Glasses." *Chemistry - A European Journal*: vol. 7, no. 17, September 2001, pp. 3722– 3728.
11. H. Mori, S. Nakano, and T. Endo. "Controlled Synthesis of Poly(N-ethyl3vinylcarbazole) and Block Copolymers via RAFT Polymerization." *Macromolecules*: vol. 38, no. 20, October 2005, pp. 8192–8201.
12. Y. Chen, R. F. Cai, L. X. Xiao, Z. E. Huang, and D. C. Pan. "Synthesis and Characterization of Photoconductive C-60-N-vinylcarbazole Copolymers." *Journal of Materials Science*: vol. 33, no. 18, September 1998, pp. 4633–4641.

13. R. Aldag and P. Neumann. Purification of poly(N-vinylcarbazole) containing impurities. US Patent 4 987 220, assigned to BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE), 22 January 1991
14. C. R. Costin, T. W. Hazell, G. W. Ceska, and J. P. Horgan. Process for the removal of N-vinylcarbazole from poly(N-vinylcarbazole). US Patent 5 175 248, assigned to Sartomer Company, Inc. (Exton, PA), 29 December 1992.
15. Y. W. Bai, X. F. Chen, X. H. Wang, and Q. F. Zhou. "Study on Liquid Crystallinity of Poly(N-vinylcarbazole)." *Chinese Journal of Polymer Science*: vol. 20, no. 2, March 2002, pp. 155–159
16. A. Inami and K. Morimoto. Electrophotographic materials comprising polymeric intramolecular charge transfer complexes. US Patent 3 418 116, assigned to Matsushita Electric Ind Co Ltd., 12 December 1968.
17. I. T. Kim, S. W. Lee, T. H. Kwak, J. Y. Lee, H. S. Park, S. Y. Kim, C. M. Lee, H. E. Jung, J. G. Kang, T. J. Kim, H. J. Kang, C. Park, and R. L. Elsenbaumer. "A New Photoluminescent Conjugated Poly(1-hexyl-3,4-dimethyl-2,5-pyrrolylene): Synthesis, Properties and Characterization." *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 23, no. 9, June 2002, pp. 551–554.
18. A. Rivaton, B. Mailhot, S. Robu, M. Lounaci, P. Bussiere, and J.-L. Gardette. "Photophysical Processes and Photochemical Reactions Involved in poly(Nvinylcarbazole) and in Copolymers with Carbazole Units." *Polymer Degradation and Stability*: vol. 91, no. 3, March 2006, pp. 565–572.
19. S. Nespurek, V. Cimrova, J. Pflieger, and I. Kminek. "Free Charge Carrier Formation in Polymers under Illumination."
20. W. W. Limburg and D. A. Seanor. Copolymers of N-vinylcarbazole and Nvinylphthalimide and Derivatives Thereof. US Patent 3 970 602, assigned to W. W. Limburg and D. A. Seanor, July 20, 1976. *Polymers for Advanced Technologies*: vol. 7, nos., 5-6, 1996, pp. 459–470.
21. X. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, and J. C. Sturm. "Statistical Copolymers with Side-chain Hole and Electron Transport Groups for Single-layer Electroluminescent Device Applications." *Chemistry of Materials*: vol. 12, no. 9, 2000, pp. 2542 –
22. X. G. Li, S. H. Yang, Y. Xu, S. F. Yang, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, C. L. Yang, J. N. Wang, and W. K. Ge. "Photoconductivity of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Doped with the Metallofullerene DyC-82 and the Fullerenes C-84 and C-60." *Israel Journal of Chemistry*: vol. 41, no. 1, 2001, pp. 45–50. 2549.
23. M. Wainwright, J. Griffiths, J. T. Guthrie, A. P. Gates, and D. E. Murray. "Copolymers of N-vinylcarbazole with Monomers Containing Carboxylic Acid Groups or Carboxylic Anhydride Groups. I." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 44, no.
24. Q. Ling, M. Yang, W. Zhang, H. Lin, G. Yu, and F. Bai. "PL and EL Properties of a Novel Eu-containing Copolymer." *Thin Solid Films*: vol. 417, no. 1-2, September 2002, pp. 127–131.
25. Q. Ling, M. Yang, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang, and W. Zhang. "A Novel High Photoluminescence Efficiency Polymer Incorporated with Pendant Europium Complexes." *Polymer*: vol. 42, no. 10, February 2001, pp. 4605–4610.

26. T. H. Zyung, D. H. Hwang, and S. D. Jung. Encapsulation Method of a Polymer or Organic Light Emitting Device. US Patent 6 150 187, assigned to Electronics and Telecommunications Research Institute (Daejeon, KR), 21 November 2000.
27. P. Mahneke. Method and apparatus for spin-coating chemicals. US Patent 5 916 631, assigned to The Fairchild Corporation (Dulles, VA), 29 June 1999.
28. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising. "Realization of a Blue-light Emitting Device Using Poly(p-phenylene)." *Advanced Materials*: vol. 4, no. 1, 1992, pp. 36–37.
29. C. P. Chang, W. T. Huang, and M. S. Lin. "Syntheses and Optical Properties of α - and β -cyano-poly(p-phenylene vinylene) Derivatives." *Journal of Polymer Research*: vol. 11, no. 4, December 2004, pp. 257–264.
30. S. Shirai and J. Kido. "Syntheses of Vinyl Polymers Containing Phenylanthracene Pendants and their Application for Organic EL Device." *Chemistry Letters*: vol. 31, no. 3, March 2002, pp. 386–387.
31. K. Kim, Y. R. Hong, S. W. Lee, J. I. Jin, Y. Park, B. H. Sohn, W. H. Kim, and J. K. Park. "Synthesis and Luminescence Properties of Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives Carrying Directly Attached Carbazole Pendants." *Journal of Materials Chemistry*: vol. 11, no. 12, 2001, pp. 3023–3030.
32. Q. D. Ling, Y. Song, S. J. Ding, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, D. L. Kwong, E. T. Kang, and K. G. Neoh. "Non-volatile Polymer Memory Device based on a Novel Copolymer of N-vinylcarbazole and eu-complexed Vinylbenzoate." *Advanced Materials*: vol. 17, no. 4, February 2005, pp. 455–459.
33. M. A. Diaz-Garcia. "Light-emitting Diodes and Lasers Based on Polymer films Doped with Small Organic Molecules and Rare-earth Complexes." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: vol. 41, no. 21, November 2003, pp. 2706–2714.
34. M. X. Zhu, Z. L. Wu, C. Y. Jiang, J. Liu, J. R. Li, K. Q. Xing, Y. P. Yang, Q. Gan, Y. Cao, and W. G. Zhu. "Highly Efficient Electrophosphorescence from a Grafted Biscyclometalated Iridium Complex with Triarylamine Unit in Polymer Light-emitting Devices." *Chinese Physical Letters*: vol. 22, no. 7, July 2005, pp. 1793–1796.
35. J. Liu, M. X. Zhu, C. Y. Jiang, Y. Liu, Z. L. Wu, J. R. Li, K. Q. Xing, Y. Cao, and W. G. Zhu. "Green-Yellow Electrophosphorescence from di [2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole C-2" N-3] Platinum(II) Doped PVK Devices." *Chinese Physics Letters*: vol. 22, no. 3, March 2005, pp. 723–726.
36. S. Kim, J. Seo, H. K. Jung, J. J. Kim, and S. Y. Park. "White Luminescence from Polymer Thin films Containing Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Dyes." *Advanced Materials*: vol. 17, no. 17, September 2005, pp. 2077–2082.
37. C. I. Chao and S. A. Chen. "White Light Emission from Exciplex in a Bilayer Device with Two Blue Light-Emitting Polymers." *Applied Physics Letters*: vol. 73, no. 4, July 1998, pp. 426–428.

38. K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., and N. Peyghambarian. "New Polymeric Material Containing the Tricyanovinylcarbazole Group for Photo-Refractive Applications." *Applied Physics Letters*: vol. 60, 1992, pp. 1803–1805.
39. S. P. Ducharme, W. E. Moerner, J. C. Scott, and R. J. Twieg. Photorefractive materials. US Patent 5 460 907, assigned to International Business Machines Corporation (Armonk, NY), 24 October 1995.
40. M. Wainwright, J. Griffiths, J. T. Guthrie, A. P. Gates, and D. E. Murray. "Copolymers of N-vinylcarbazole with Monomers Containing Carboxylic Acid Groups or Carboxylic Anhydride Groups. I." *Journal of Applied Polymer Science*: vol. 44, no.
41. Q. Ling, M. Yang, W. Zhang, H. Lin, G. Yu, and F. Bai. "PL and EL Properties of a Novel Eu-containing Copolymer." *Thin Solid Films*: vol. 417, no. 1-2, September 2002, pp. 127–131.