

La plupart sont isolants

3 approches pour obtenir ce type de polymère :

- Pyrolyse d'un polymère $\rightarrow$ graphite conducteur
- matériau composite : mélange polymère / mat conducteur
- Synthèse de polymères organique conducteurs $\leftarrow$ ici

page 4 : $\neq$ conductivités

envisageons 1 polyène (PE par ex) : page 1

E_j = énergie de la j -orbitale

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{N+1}$$

N : nb de C_{sp^2}

$N = n + 2$ (terminaison)

n : nb de motifs

tous les $e^- \pi$ sont appariés

n impair : le modèle prévoit que l' e^- non apparié sera localisé à 1 niveau intermédiaire entre la homo et la luno.

HOMO

$\hookrightarrow$ highest

occupied molecular orbitale

LUMO : Low unoccupied

qd n pair : si tous les distances C-C sont =, le $(CH)_x$ trans serait 1 métal quasi 1D avec 1 bande à $\frac{1}{2}$ remplie.

Mais 1 tel syst est instable $\rightarrow$ 1 distorsion due à l'insatibilité de Peierls :



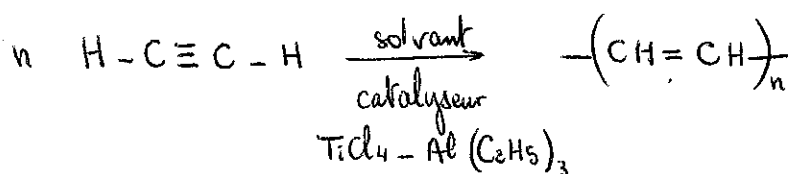
liaisons alternativement à caractères + prononcé de double liaison et de simple liaison : page 2.

Les groupes CH se déplacent d'un vers l'autre engendrant la forme "C=C" courte et d'un "C-C" longue $\rightarrow$ stabilité $\nearrow$
E $\downarrow$

ds PA : 2 états de + base E $\equiv$: page 2 : R et L
 $\rightarrow$ état dégénéré.

cette double dégénérescence conduit à l'existence de la
 forme de solitons : exact non linéaire ds le domaine
 d'existence de liaisons.

Préparation des polyacétylènes à partir de l'acétylène :



On obtient des films qui après lavage ont une épaisseur de 10^{-5} à $0,5$ cm.
 Les films préparés à 6T (-78°C) sont principalement constitués par du
 polyacétylène Cis (isolant) brillant.

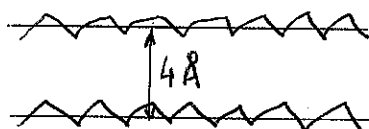
à T_{amb} $\rightarrow$ princ l'isomère trans (semi-conducteur).
 type p

L'isomérisation complète en trans est réalisée par chauffage à $T > 150^\circ\text{C}$ pd qq mn.
 En MEB de ce film de PA sont formées des fibrilles entremêlées (dont le
 $\varnothing = 200 \text{ \AA}$). Ce réseau occupant $\sim 1/3$ du volume. De surface spécifique
 $\sim 60 \text{ m}^2/\text{gr}$.

L'alternance de simples et doubles liaisons fait qu'il est SC (le trans) avec

$\sigma = 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ et de gap $\sim 1,5 \text{ eV}$.

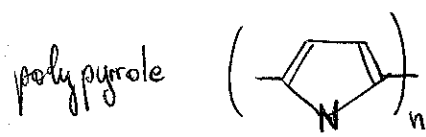
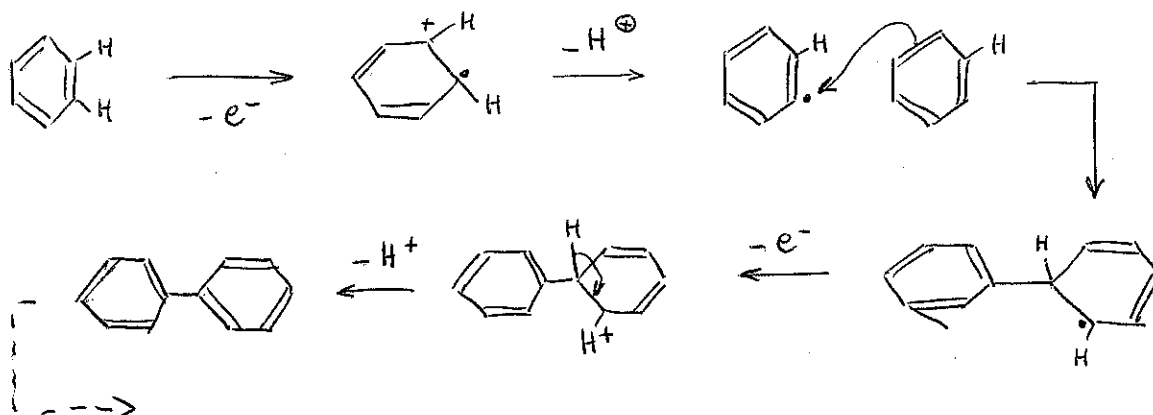
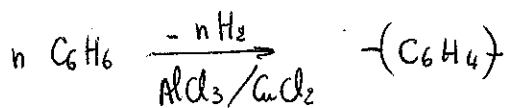
La distance entre les chaînes est de $4 \text{ \AA}$



bande transverse + $\downarrow$ que la
 bande longitudinale.

$\exists$ cpdt 1 faible couplage interchaîne.

Poly para phénylène : PPP



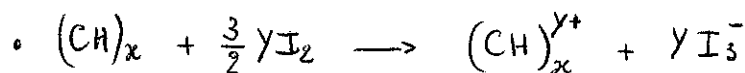
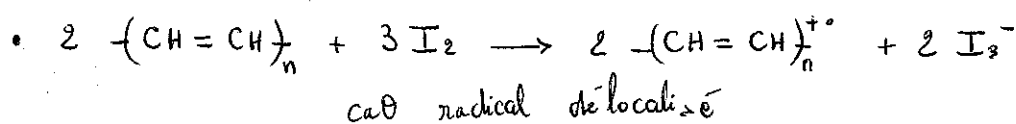
Obtenu par polymérisation électrochimique

Qui fournit 1 polypyrrole dopé de σ^{te} 100 S cm^{-1} ($1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$)

Dopage du PA

voir page 6 : $\log \sigma = f(\text{dopage})$

Que se passe-t-il ? Il y a 1 transfert de charge entre le dopant et le polymère (soit des e^- en + ou en - $\Rightarrow$ n ou p). On forme donc 1 état ionique du polymère, délocalisé le long du squelette. L'électroneutralité est assurée par le contre ion.



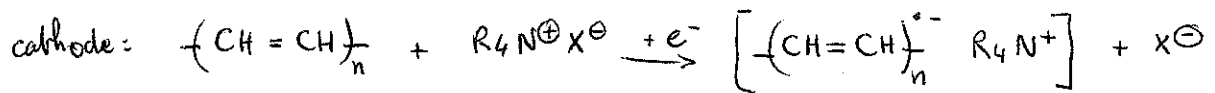
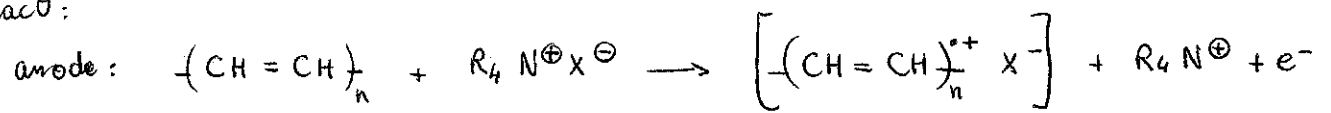
Toutes ces réac0 provoquent 1 accroissement important de la σ^{te} .

Il existe de nombreuses méthodes de dopage du PA.

dopage électrochimique

On place le polymère dans 1 cellule constituée d'1 mince couche de PA qui sert d'anode et d'1 sel, anion peu nucléophile, dissout dans 1 solvant inerte (SV, 20mA).

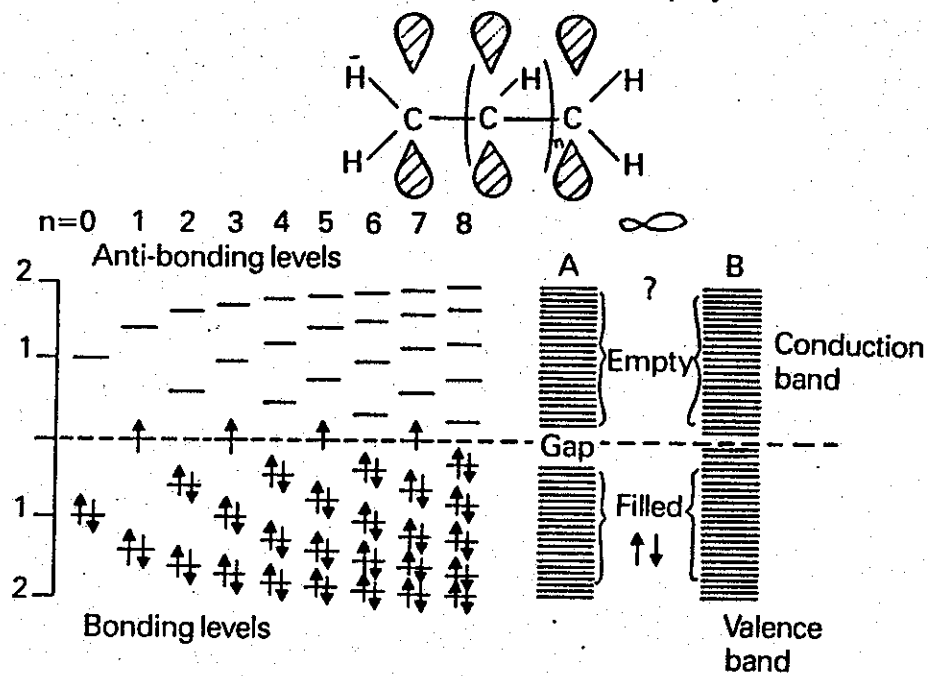
Réac⁰:

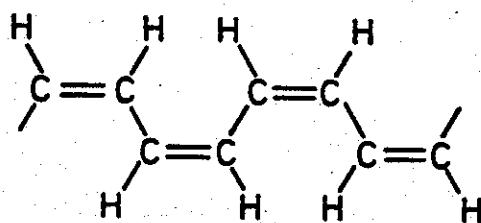


On réalise 1 ℓ voltaïque.

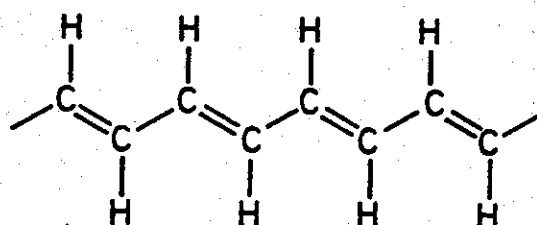
— 1 batterie avec 2 électrodes contenant 2 PA chargés différemment:
page 9.

Pi molecular orbital energies for linear polyenes



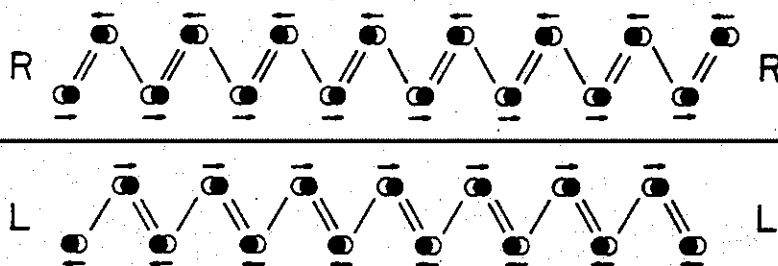


CIS



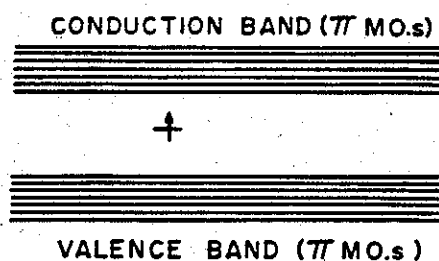
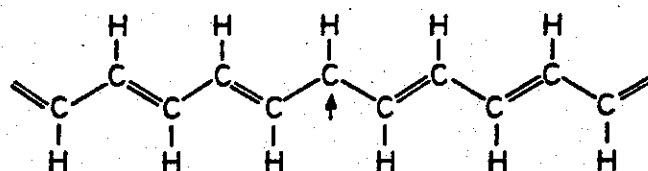
TRANS

Polymer chain structures of *cis*- and *trans*-(CH)_x.

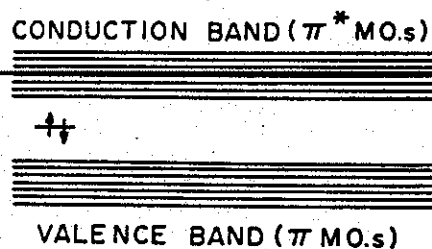
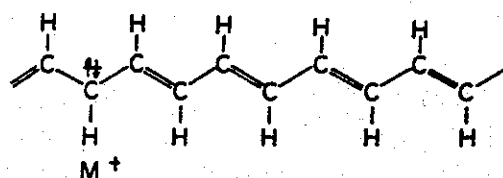
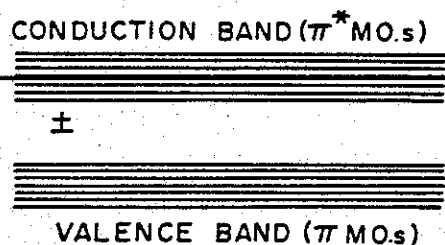
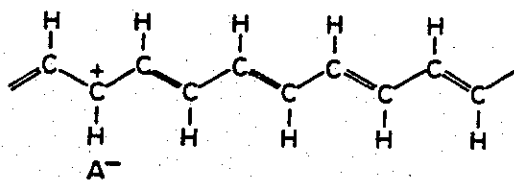


TRANS - (CH)_x

The degenerate ground state of *trans*-(CH)_x, an example of a broken symmetry. The double and single bonds can exist in two different, but equivalent, configurations.

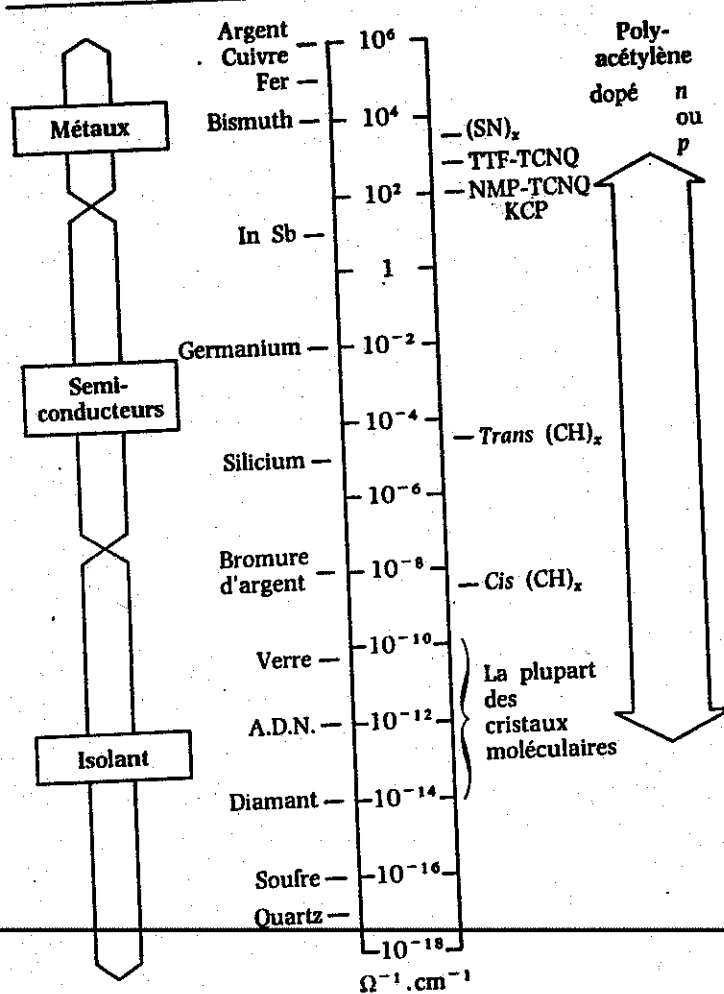


Diagrammatic representation of a neutral soliton (free radical located on a nonbonding molecular orbital) in $trans-(CH)_x$.



Diagrammatic representations of positive and negative solitons; i.e. carbonium ion and carbanion, located in a nonbonding molecular orbital in $trans-(CH)_x$.

Conductivité électrique de différents éléments ou composés.

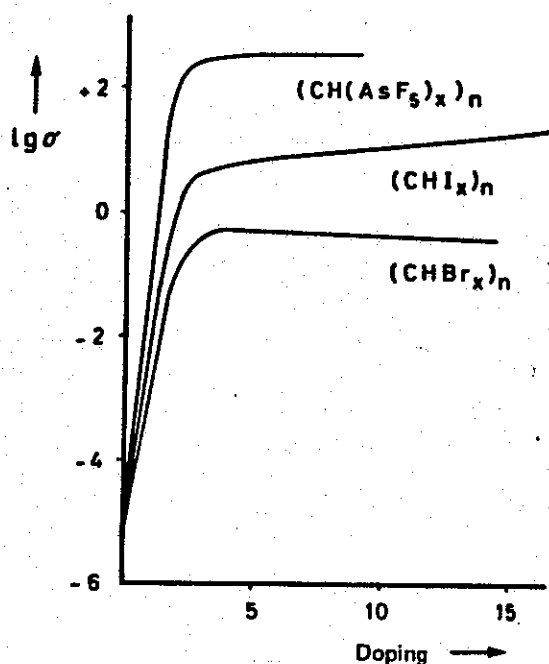


(SN)_x = polysulfure d'azote
 TTF-TCNQ = tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane
 NMP-TCNQ = N-méthylphénazinium-tétracyanoquinodiméthane
 KCP = tétracyanoplatinate de potassium

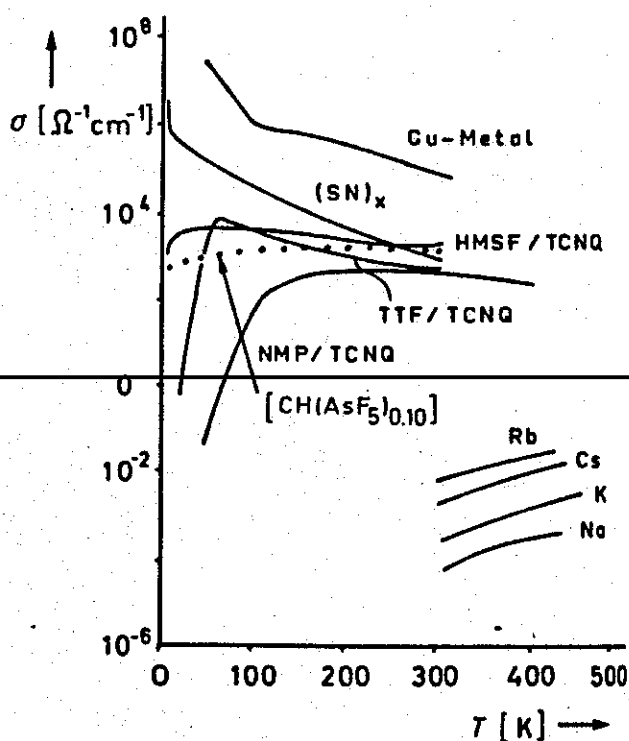
Quelques exemples de dopants pour $(CH)_x$.

	Conductivité ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (25 °C)
<i>Cis</i> -(CH) _x	$1,7 \times 10^{-9}$
<i>Trans</i> -(CH) _x	$4,4 \times 10^{-5}$
A. Type p (dopants accepteurs d'électrons)	
<i>Trans</i> -[CH(HBr) _{0.04}] _x	7×10^{-4}
<i>trans</i> -[CHCl _{0.02}] _x	1×10^{-4}
<i>trans</i> -[CHBr _{0.05}] _x	5×10^{-1}
<i>trans</i> -[CHBr _{0.23}] _x	4×10^{-1}
<i>cis</i> -[CH(ICI) _{0.14}] _x	5×10^1
<i>cis</i> -[CHI _{0.30}] _x	$5,5 \times 10^2$
<i>trans</i> -[CHI _{0.22}] _x	$3,0 \times 10^1$
<i>trans</i> -[CHI _{0.20}] _x	$1,6 \times 10^2$
<i>cis</i> -[CH(IBr) _{0.15}] _x	$4,0 \times 10^2$
<i>trans</i> -[CH(AsF ₅) _{0.03}] _x	7×10^1
<i>trans</i> -[CH(AsF ₅) _{0.10}] _x	$4,0 \times 10^2$
<i>cis</i> -[CH(AsF ₅) _{0.10}] _x	$1,2 \times 10^3$
<i>cis</i> -[CH(H ₂ SO ₄) _{0.106} (H ₂ O) _{0.070}] _x	$1,2 \times 10^3$
<i>cis</i> -[CH(HClO ₄) _{0.127} (H ₂ O) _{0.297}] _x	$1,2 \times 10^3$
<i>cis</i> -[CH(SbF ₆) _{0.030}] _x	$4,0 \times 10^2$
<i>cis</i> -[CH(ClO ₄) _{0.0645}] _x	$9,7 \times 10^2$
<i>cis</i> -[CH(AsF ₄) _{0.0777}] _x	$2,0 \times 10^2$
B. Type n (dopants donneurs d'électrons)	
<i>cis</i> -[Li _{0.30} (CH)] _x	$2,0 \times 10^2$
<i>cis</i> -[Na _{0.21} (CH)] _x	25
<i>cis</i> -[K _{0.16} (CH)] _x	50
<i>trans</i> -[Na _{0.28} (CH)] _x	80

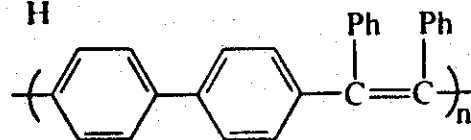
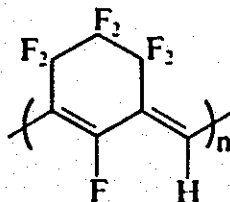
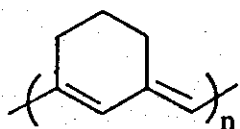
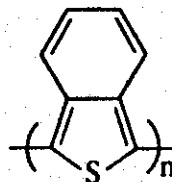
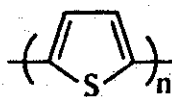
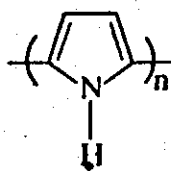
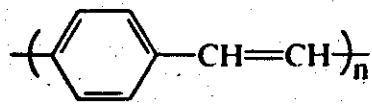
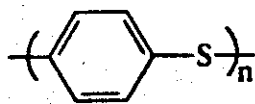
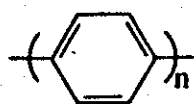
* « cis » ou « trans » se réfère à la configuration de l'isomère avant dopage.



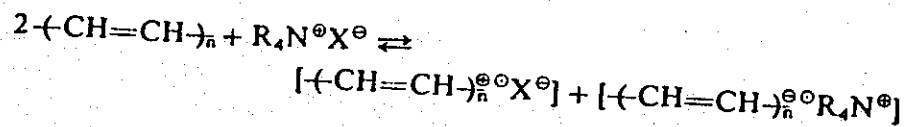
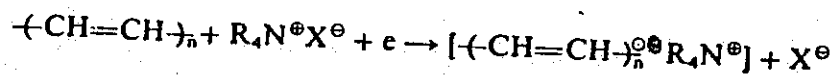
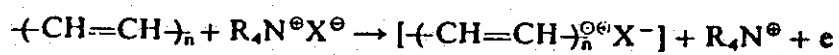
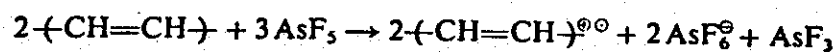
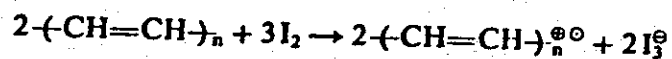
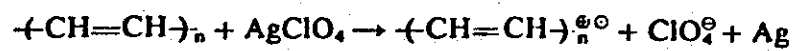
Specific conductivity $\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ of polyacetylene (PA) versus the concentration [mol% relative to $-\text{CH}-$] of the dopants AsF_5 , I_2 , Br_2

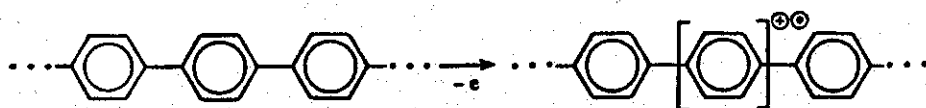
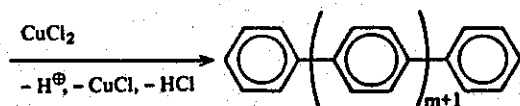
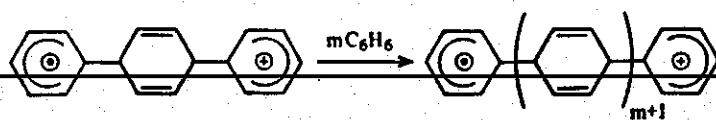
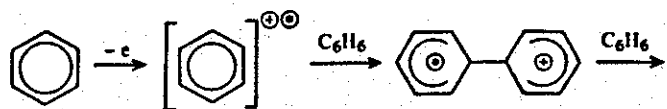
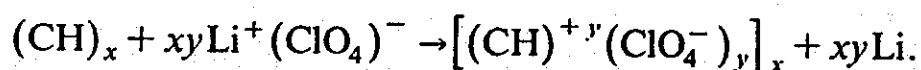
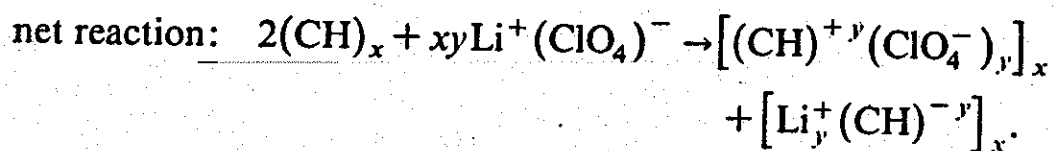
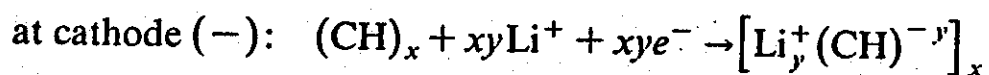
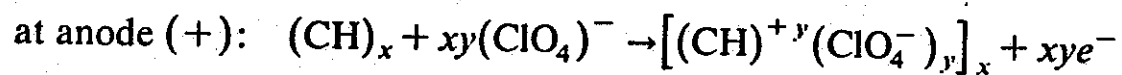


Temperature dependence of the specific conductivity σ of some organic CT-complexes and conductive polymers; all data from [13]. See text for abbreviations; the curves denoting Rb, Cs, K, Na refer to the alkali metal salts of TCNQ.



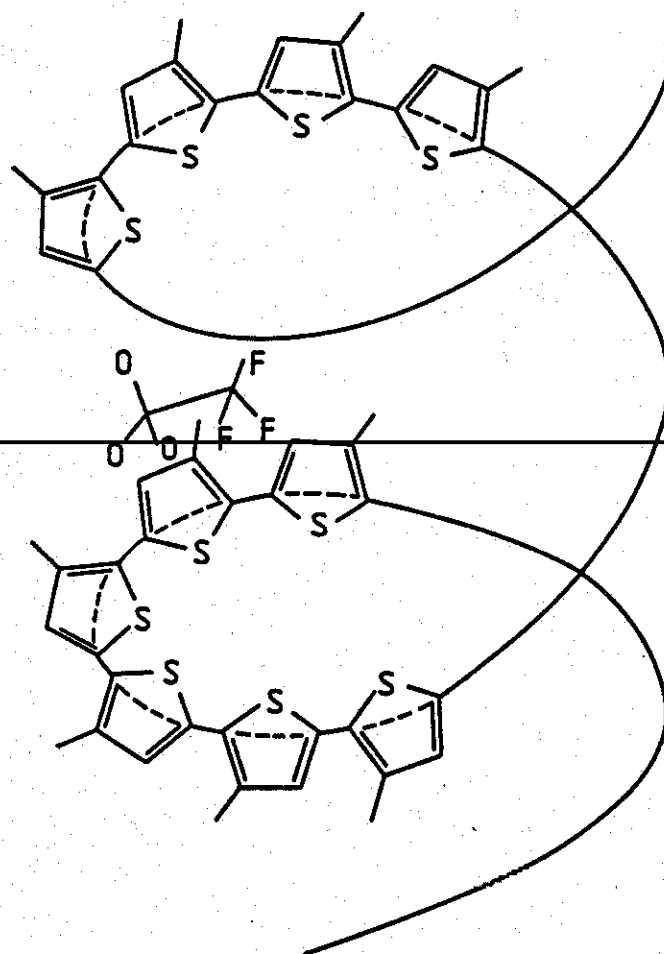
POLY ACETYLENE : Doping





Conductivities of various doped poly(alkylthiophenes)

Polymer	Dopant	σ_{300K} (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
Poly(3-methylthiophene) P3MT	I ₂	3
	NOBF ₄	4
	NOPF ₆	4
	NOSbF ₆	3
Poly(3-ethylthiophene) P3ET	I ₂	3
Poly(3-n-butylthiophene) P3BT	I ₂	4
	NOSbF ₆	0.1
Poly(3-thiomethylthiophene) P3MST	I ₂	0.5
Poly(3,4-dimethylthiophene) PDMT	NOSbF ₆	0.5
	I ₂	—
Poly(3-methylthiophene-co- 3'-n-butylthiophene) (50:50) P3MTBT	NOSbF ₆	6
	I ₂	4
Poly(3-methylthiophene-co- 3'-n-octylthiophene) (60:40) P3MTOT	NOSbF ₆	5



Structure hélicoïdale proposée pour les chaînes de polyméthiophène, dans lesquelles le dopant, l'anion $CF_3SO_3^-$, vient s'intercaler entre les boucles successives du polymère.