

# الکتریدها

جیمز ل. دای

در این طبقه جدید از مواد متبلور، الکترونهای به دام افتاده جای اتمهای باردار منفی را می گیرند. این الکترونها از راههای پیچیده‌ای با یکدیگر برهم کنش پیدا می کنند که به پیدایش خواص غیر عادی نوری و الکترونیکی در این مواد می انجامد.

## الکترونیکی و مغناطیسی دارند.

خواص يك الکتريسد به طور عمده به فاصله بين حفره‌ها که الکترونهای به دام افتاده را در درون خود نگه می دارند و به ماهیت کانالهایی که این حفره‌ها را به هم مرتبط می سازند، بستگی دارد. موقعی که الکترونهای به دام افتاده از هم دورند برهم کنش آنها با یکدیگر شدید نیست و لذا رفتار آنها تا حدودی شبیه به آرایه متناوبی از بارهای منفی جدا از هم است. موقعی که این الکترونها به یکدیگر نزدیکترند از خود خواصی نشان می دهند که بر اساس مکانیک کوانتومی برای مجموعه‌های بزرگی از ذره‌های یکسان پیش بینی می شود. و اگر باز هم نزدیکتر شوند خواص مجموعه‌ای برتری پیدا می کند و الکترونها به صورت «نامستقر» درمی آیند به این معنی که دیگر در درون حفره‌های جداگانه اتصال محکمی ندارند بلکه در عوض برای عبور از قضا‌هایی که در درون شبکه یونهای مثبت برای آنها فراهم است کم و بیش آزادند.

به این ترتیب الکتريدها فرصت جالب توجهی را برای بررسی برهم کنشهای بین الکترونهای در جامدات فراهم می کنند. به وسیله سنتز الکتريدها از انواع مواد می توان شکل هندسی حفره‌های آنیونی و رابطه آنها را با کاتیونهای مجاور تغییر داد و با توجه به خواص حاصل، این الکتريدها ممکن است پایه‌ای برای مواد و دستگاههای جدیدی باشند که از نظر اقتصادی مفیدند.

## آلکالیدها

تحقیقات ما در باره الکتريدها نتیجه مستقیم کارهای قبلی ما برای به وجود آوردن بلورهای جدیدی که آلکالیدها نامیده می شوند بوده است. ساختار آلکالیدها خیلی شبیه به الکتريدهاست و مبنای آنها فلزات قلیایی لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) است. اتمهای فلزات قلیایی تمایل شدیدی به ازدست دادن الکترون و تشکیل یونهای مثبت دارند. ما دریافتیم که تحت شرایط معینی بعضی از اتمهای فلزات قلیایی می توانند الکترون کسب کنند و یون منفی بدهند [به مقاله «آنیونهای

یکی از ساده‌ترین و آشنا‌ترین انواع بلور، نمک یونی است و سدیم کلرید یا نمک آشپزخانه نمونه‌ای از آن است. سازنده‌های اصلی يك نمک یونی، یونها هستند و یونها، اتمها یا مولکولهایی اند که با به دست آوردن یا ازدست دادن يك یا تعداد بیشتری الکترون بار الکتريکی پیدا کرده اند. برای مثال در تشکیل سدیم کلرید، اتم سدیم يك الکترون ازدست می دهد (و بار مثبت پیدا می کند) و اتم کلر يك الکترون کسب می کند (و دارای بار منفی می شود). این یونها به وسیله بارهای مخالفی که دارند به یکدیگر جذب می شوند و مانند گویهای تنگ چین به طور فشرده با نظم بلوری خاصی رویهم قرار می گیرند.

من و همکارانم در دانشگاه ایالتی میشیگان با تغییراتی در این ساختمان ساده نوع جدیدی از ماده متبلور به وجود آورده ایم. در این بلورها که الکتريد نامیده می شوند آنیونها (یا یونهای منفی) به طور کامل به وسیله الکترونها جانشین شده اند. این الکترونهای حفره‌هایی که به وسیله رویهم قرار گرفتن منظم کاتیونها (یونهای مثبت) در داربست بلور ایجاد می شوند به دام می افتند. در جامدات یونی معمولی، به دام انداختن الکترونها در نقصهای شبکه کار ساده‌ای است ولی الکتريدها نخستین نمونه‌های نمکهای یونی هستند که در آنها کلیه محل‌های آنیونی منحصرأ به وسیله الکترونها اشغال شده اند.

الکترون را می توان از جهاتی به عنوان ساده‌ترین آنیون ممکن تصور کرد. ولی، رفتار الکترونها، برخلاف آنیونهای معمولی، به صورت گویهای باردار ساده نیست. و به خصوص، الکترونها را نمی توان به علت جرم کم و تمایل مکانیک کوانتومی که برای برهم کنش با یکدیگر در فواصل زیاد دارند، مانند آنیونهای معمولی پنهان محل خاصی «دوخت». از این رو نمی توان انتظار داشت که الکترون به دام افتاده تمام وقت در درون حفره خود باشد بلکه از میان اتمهایی که پوشش داخلی حفره را تشکیل می دهند سر می کشد و با الکترونهای دیگر در حفره‌های مجاور برهم کنش دارد و احتمالاً با آنها تغییر جا می دهد. بنابراین الکتريدها تعدادی خواص غیر عادی نوری،

مانند»ها (cryptands) نامیده می‌شود دو سال بعد توسط ژان ماری لن<sup>۱</sup> و همکارانش در دانشگاه استراسبورگ توسعه یافته است. اترهای تاجی، همان‌طور که از اسمشان برمی‌آید، شکلی مانند تاج دارند. حلقهٔ این تاج از اتمهای کربن تشکیل شده (و به هر اتم کربن دو اتم هیدروژن متصل است) و کنگره‌ها هم از اتمهای اکسیژن تشکیل شده‌اند [به تصویر صفحه ۲۷ نگاه کنید]. یک کاتیون قلیایی که اندازهٔ آن بزرگتر از حفرهٔ موجود در وسط اتر تاجی است می‌تواند بین دو واحد اتر تاجی محبوس شود. این کاتیون ممکن است بالای حفره در مرکز یک تاج قرار بگیرد و در این حالت که به وسیلهٔ کنگره‌ها احاطه شده، تاج دوم ممکن است به‌طور وارونه مانند یک درپوش روی تاج اول واقع شود و به این ترتیب این دو تاج به هم قفل شده، استوانهٔ کوچکی را به وجود می‌آورند که کاتیون در مرکز آن است و حلقه‌های تاج در دو طرف آن واقع شده‌اند.

حجره مانده‌ها شکل یک «حجره» یا غار را به خود می‌گیرند. مولکول حجره مانند متشکل از دو اتم نیتروژن است که سدرشتهٔ بلند انحنادار متشکل از کربن، هیدروژن و اکسیژن آنها را به هم متصل می‌کند. این رشته‌ها مانند میله‌های یک قفس هستند. کاتیون قلیایی می‌تواند در داخل این قفس به دام بیفتد و به‌طور مؤثری از تماس با آنیونها در اطراف آن محفوظ بماند.

کمپلکسهایی که از دربر گرفتن یونهای مثبت قلیایی به وسیلهٔ مولکولهای اتر تاجی یا حجره مانند (که عموماً به‌عنوان کمپلکس کننده‌ها شناخته شده‌اند) تشکیل می‌شوند اساس ساختاری آلکالیدها (و همچنین الکتريدها) را تشکیل می‌دهند. یک نمونهٔ آن آلکالیدی است که از یک کاتیون سزیم، دو اتر تاجی از نوع ۱۸-تاج-۶ (حلقهٔ آن از ۱۸ اتم تشکیل شده که ۶ اتم آن اکسیژن است) و یک آنیون سدید (اتم سدیمی که بار منفی دارد)، تشکیل شده است. اترهای تاجی به‌طور ساندویچی یونهای سزیم را در برمی‌گیرند و استوانه‌هایی را به وجود می‌آورند که حدود ۱۰۰ انگسترم قطر و ۸ انگسترم ارتفاع دارند (یک انگسترم ۱۰<sup>-۸</sup> سانتیمتر می‌باشد که تقریباً شعاع یک اتم هیدروژن است). این استوانه‌ها به‌طور مؤثری رویهم انباشته می‌شوند و قسمت عمدهٔ فضایی را که در اختیار دارند برمی‌کنند. حفره‌هایی که باقی می‌مانند تقریباً شبیه توپ فوتبال کم باد به اندازه‌های حدود ۴٫۵ × ۴٫۵ × ۷٫۰ انگسترم است. هر کاتیون کمپلکس شده به وسیلهٔ هشت آنیون در گوشه‌های یک مکعب واپیچیده و هر آنیون نیز به‌نوبه خود به وسیلهٔ هشت کاتیون کمپلکس شده، احاطه شده است.

#### سنتز الکتريدها

در بین بلورهای طلایی رنگ از نخستین محصولی که ما از سنتز آلکالیدهای متبلور به‌دست آوردیم گهگاه وجود جامداتی به رنگ آبی یا تقریباً سیاه توجه‌ما را جلب می‌کرد. این جامدات نه تنها از نظر رنگ بلکه از لحاظ خواص مغناطیسی غیر عادی خود با آلکالیدها فرق داشتند. براساس این خواص ظن ما بر آن رفت که این جامدات، نمکی شبیه به آلکالیدها هستند ولی به جای آنیون فلز قلیایی دارای الکترونهای به‌دام افتاده می‌باشند (الکترونهایی که از اتمهای فلز



شکل ۱

ساختمان بلور یک الکتريد وجوهی را آشکار می‌سازد که بازگوکنندهٔ خواص غیر عادی این نوع جدید از مادهٔ متبلور است. در این تصویر کامپیوتری نقطه‌ها سطوح اتمها را مشخص می‌کنند. هر خوشهٔ تقریباً گرد از اتمها، نمایش وجهی از یک «ساندویچ» شامل دو ساختمان حلقه‌مانند به نام اترهای تاجی است. این اترهای تاجی یک استخوانبندی کربنی دارند (آبی) که به اتمهای اکسیژن (قرمز) و هیدروژن (زرد) متصل‌اند. در مرکز هر ساندویچ یک اتم سزیم (سبز) قرار دارد که یک الکترون از دست داده و بنابراین بار مثبت دارد. فضاهای بین این ساختمانها کانالهایی هستند که حفره‌ها را به هم وصل می‌کنند و الکترونها در داخل این حفره‌ها به دام افتاده‌اند.

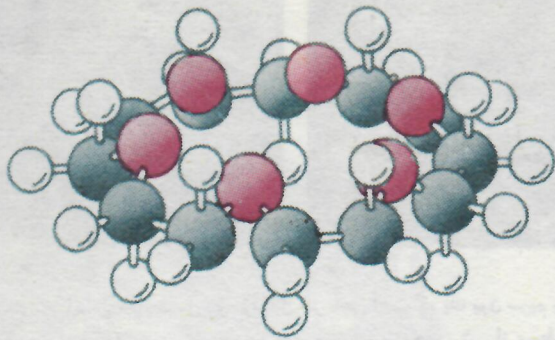
(به شکل روی جلد مجله مراجعه شود.)

فلزات قلیایی» توسط جیمز ل. دای، *Scientific American*، July 1977 رجوع شود]. پس، یک آلکالید نمکی یونی است که در آن هم کاتیون و هم آنیون از فلزات قلیایی منشأ گرفته‌اند. آلکالیدها یک جزء سوم نیز لازم دارند. آنیونهای فلزات قلیایی بی‌اندازه فعالند و چنانچه آنیونهای قلیایی و کاتیونهای قلیایی نزدیک هم قرار گیرند آنیونها الکترون خود را به کاتیونها می‌دهند در نتیجه هر دو یون خنثی شده و یک فلز قلیایی معمولی تولید می‌شود. برای جلوگیری از انجام چنین واکنشی یونهای باردار مثبت را به‌طور مؤثری در درون قفسهایی جدا کرده‌ایم. این قفسها مولکولهای خنثی هستند که واکنش‌پذیری آنها خیلی زیاد نیست. قفسهایی که ما به کار بردیم از دو نوع بودند یک نوع آنها که به عنوان اترهای تاجی شناخته شده‌اند در سال ۱۹۶۷ توسط چارلز پدرس<sup>۱</sup> از شرکت دوپان توسعه یافته و نوع دیگر آن که «حجره»

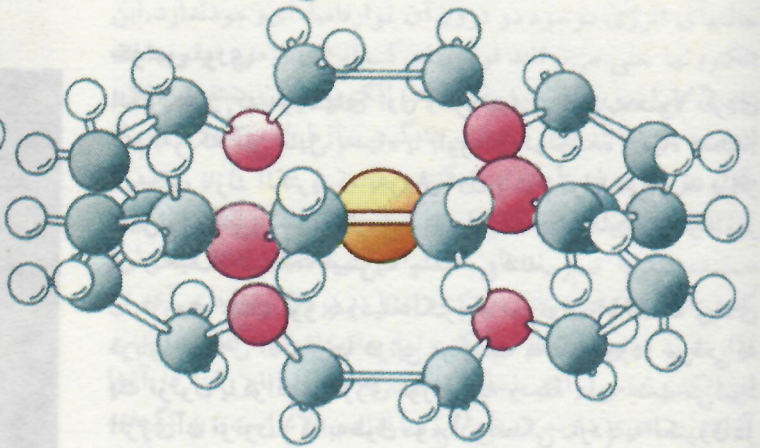
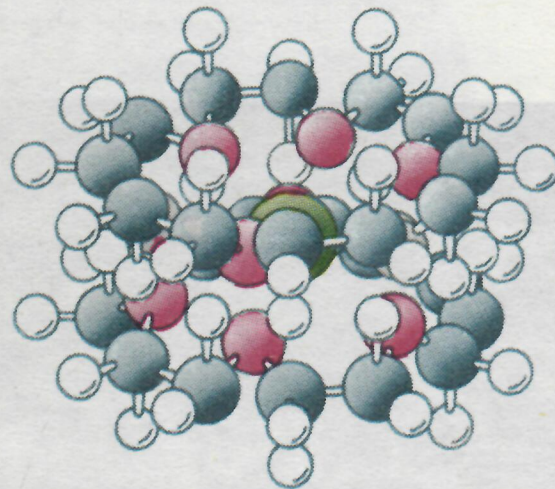
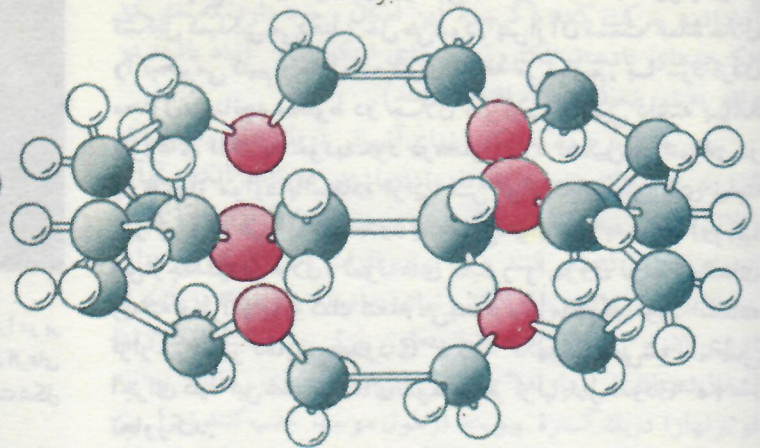
1. Jean-Marie Lehn

1. Charles J. Pedersen

اتر تاجی



حجره مانند



■ کربن ■ اکسیژن □ هیدروژن ■ نیتروژن ■ سزیم ■ پتاسیم

شکل ۲

به شکل يك استوانه در بر می گیرند (زیر سمت چپ). مولکولهای حجره مانند (بالا سمت راست) به شکل قفس بوده و سه میله دارند و این میله ها زنجیره ای از اتمهای کربن، اکسیژن و هیدروژن اند که دو اتم نیتروژن را به هم متصل می سازند. يك کاتیون می تواند به راحتی در این قفس جای بگیرد (پایین سمت راست).

در الکتريدها، مولکولهای کمپلکس کننده کاتیونها (اتمهای باردار مثبت) را در بر می گیرند و مانع از ترکیب مجدد آنها با الکترونها می شوند. يك اتر تاجی (بالا سمت چپ) حلقه ای از اتمهای کربن و اتمهای هیدروژن متصل به آنهاست و کنگره ها هم از اتمهای اکسیژن تشکیل شده اند. دو مولکول اتر تاجی يك کاتیون را به طور ساندویچی

الکتريدها باید در دمای خیلی پایین انجام گیرد زیرا که سرعت تجزیه آنها با افزایش دما افزایش می یابد.

با وجود این، در نخستین کوششهایی که به قصد تولید الکتريدها به عمل آوردیم این مواد نسبتاً آسان تهیه شدند. موقعی که فلزات قليایی را در حلالهای معینی حل می کنیم این فلزات يك الکترون در محلول رها کرده خود به صورت مثبت درمی آیند [به مقاله «الکترون حلال پوشیده» نوشته جیمز ل. دای؛ *Scientific American* Feb. 1967 رجوع شود]. مولکولهای کمپلکس کننده این کاتیونهای قليایی را آنآ در بر می گیرند. بنابراین ما مقادیر مناسبی از فلز و کمپلکس کننده را با هم در حلال حل کردیم و سپس حلال را تبخیر نمودیم. نتیجه عمل به صورت گردی نرم و گاهی هم لایه نازکی از الکتريد بود. ما با تحلیل این محصولات توانستیم اطلاعات زیادی درباره ماهیت الکتريدها به دست آوریم. با وجود این، روش ساخت این الکتريدها اغلب محصولی می داد که ناخالصیهایی از قبیل آلکالیدها، اضافی فلز یا کمپلکس کننده یا مواد شیمیایی حاصل از تجزیه حلال یا کمپلکس کننده را به همراه داشت.

به هنگام تشکیل کاتیون این اتمها به دست آمده اند). به عبارت دیگر، حدس ما این بود که به طور تصادفی به سنتز الکتريدها دست یافته ایم. به این ترتیب در صدد سنتز الکتريدها برآمدیم ولی متأسفانه توسعه تکنیکهای کنترل شده ای برای ساختن جامداتی که بتوان بدون تردید آنها را به عنوان الکتريدها شناسایی کرد فوق العاده مشکل بود. مشکل عمده این است که الکترونها به دام افتاده از نظر شیمیایی «داغ» اند و از این رو نمی توان مانع از تخریب خود به خودی این الکتريدها شد. این الکترونها با مولکولهای کمپلکس کننده یا با حلالی که فلز قليایی و کمپلکس کننده در آن حل شده اند ترکیب شده آنها را تجزیه می کنند.

این واکنشهای تجزیه، واکنشهای زنجیری هستند (به این معنا که محصولات هر واکنش خود موجب يك یا تعداد بیشتری از واکنشهای تجزیه می شوند) و بنابراین این واکنشها به محض شروع به سرعت پیشرفت می کنند. در نتیجه برای سنتز الکتريدها باید برای تخلیص و کار با حلالها، کمپلکس کننده ها و فلزات قليایی دقت کافی به خرج داد. يك مشکل دیگر این است که کلیه مراحل برای سنتز و نگهداری

فلز به تدریج که مولکولهای اتر تاجی یا حجره مانند با کاتیونهای فلز تشکیل کمپلکس می دهند، حل می شود. پس از آن قسمت عمده حلال را تبخیر می کنیم و حلال ضعیفتری اضافه می نماییم. با سرد کردن محلول، چنانچه مخلوط دو حلال ترکیب مناسبی داشته باشد بلورهای الکتزید خود به خود در محلول سرد تشکیل می شوند. در پاره ای از موارد با استفاده از این فن توانسته ایم بلورهای نسبتاً بزرگی (که هر یال آن حدود یک میلی متر باشد) به دست آوریم. پس از جدا کردن حلال، نمونه های متبلور را درون لوله شیشه ای ریخته و سر آنها را به کمک شعله می بندند و تا زمانی که مورد استفاده قرار گیرند در دمای حدود  $80^{\circ}\text{C}$  - نگهداری می شوند. طی اجرای کلیه این عملیات دمای نمونه ها هرگز نباید از حدود  $20^{\circ}\text{C}$  - تجاوز کند.

### خواص نوری

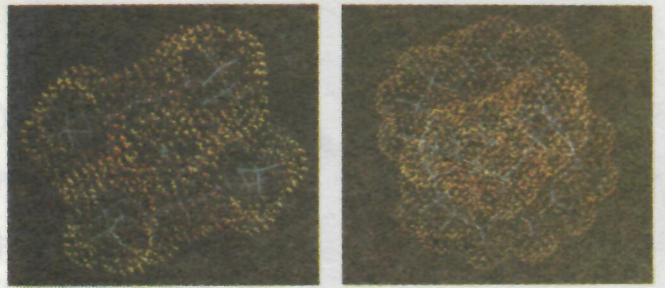
الکتزیدهایی که به روشهای اول و سوم تهیه می شوند معمولاً گردی نرم به رنگ آبی مایل به سیاه یا بلورهای درخشان و سیاه هستند. لایه های نازک الکتزید که به روش اول یا دوم تولید می شوند بر اثر تابش نور، آبی رنگ به نظر می رسند. این لایه ها در ناحیه قرمز و زیر قرمز طیف الکترومغناطیسی را جذب می کنند.

از روی جذب نور به وسیله الکتزیدها می توان اطلاعات زیادی درباره خواص الکترونها در این ترکیبات به دست آورد. موقعی که یک فوتون یا کوانتوم انرژی نورانی به وسیله ماده جذب می شود انرژی آن فوتون (که به طول موج آن بستگی دارد) به الکترون در آن ماده منتقل شده و الکترون از یک حالت کم انرژی به حالتی دارای انرژی بیشتر برده می شود. بر طبق قواعد مکانیک کوانتومی، الکترونها در مواد فقط می توانند انرژیهای معینی را داشته باشند و ترازهای انرژی مجاز از یک ماده به ماده دیگر تغییر می کنند.

در جامدات ترازهای انرژی مجاز در نوارهای انرژی پراکنده می شوند. هر نوار شامل گستره باریکی از حالت های انرژی مجاز است. بر طبق اصل طرد پاولی یک حالت انرژی معین در درون یک نوار انرژی فقط به وسیله دو الکترون اشغال می شود و برای اینکه جذب فوتون صورت گیرد انرژی آن باید درست به اندازه ای باشد که الکترون را از یک نوار انرژی مجاز به نوار انرژی دیگری که تعدادی از حالت های اشغال نشده دارد یا از یک حالت در داخل یک نوار به حالت دیگری در همان نوار که به طور کامل اشغال نشده است، ببرد.

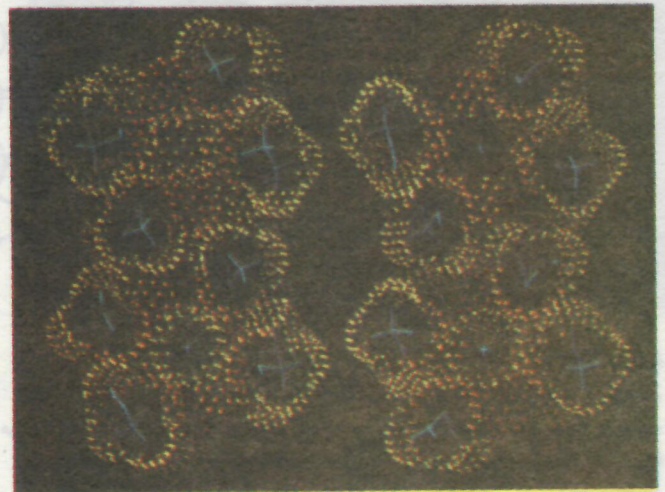
پس طول موجهایی را که یک ماده می تواند جذب کند نشانه ای از اختلاف های انرژی بین حالت های انرژی ممکن برای الکترون در آن ماده است و این اختلاف های انرژی به نوبه خود نشان می دهد که استحکام اتصال الکترونها به آنها در ماده تا چه حد است یا در مورد الکتزیدها قدرت نیروهایی که الکترونها را در درون حفره ها به دام انداخته اند به چه میزانی است. هر اندازه اتصال الکترون محکمتر باشد، مقدار انرژی لازم برای رها کردن الکترون از تراز ای که در آن قرار دارد بیشتر خواهد بود.

الکتزیدها را بر اساس طیف نوری آنها می توان به دو دسته تقسیم بندی کرد: یک دسته الکتزیدهایی که در آنها الکترونها که به صورت آنیون عمل می کنند در داخل حفره هایی که ما بین کاتیونهای کمپلکس شده تشکیل شده اند مستقرند و یک دسته دیگر الکتزیدهایی



شکل ۳

ساندویچ اتر تاجی شامل دو مولکول اتر تاجی است که یک یون سزیم را در بر می گیرد و تصویر آن از دو زاویه داده شده. منظره سمت چپ برشی از وسط اترهای تاجی است که جایگیری کاتیون را در ساندویچ نشان می دهد. منظره سمت راست شکل ساندویچ را به عنوان یک مجموعه نشان می دهد.



شکل ۴

آرایی از ساندویچهای تنگ چیده اتر تاجی که حفره محل به دام افتادن الکترون را نشان می دهد. کانالهایی که این حفره را با حفره های دیگر مرتبط می کنند در بالا و پایین تصویر قرار دارند. این منظره با منظره صفحه ۲۵ تقریباً متعامد است.

روش دوم ساختن الکتزیدها تهیه لایه نازکی از الکتزید با ضخامت و ترکیب قابل کنترل است که رسوب سازی بخار نامیده می شود. در این روش کمپلکس کننده و فلزقلیایی را در ظرفهای جداگانه تحت خلأ زیاد قرار می دهند. به وسیله تغییر دمای ظرفها می توان فلز و کمپلکس کننده را تبخیر کرد و آنها را همزمان با هم بر روی صفحه کوارتز با سرعتهای قابل تنظیم رسوب داد. از واکنش بین کمپلکس کننده و فلز در حالت جامد، لایه الکتزید تولید می شود. این روش برای مطالعه خواص نوری و الکتزیکی لایه های نازک الکتزید مناسب است، ولی با این روش نمی توان نمونه های درشتی از الکتزیدهای متبلور تولید کرد زیرا رشد ضخامت لایه رسوب داده شده تنها چند انگستریم در ثانیه است.

روش سوم و احتمالاً بهترین آنها برای تهیه الکتزیدها به عنوان تبلور مستقیم شناخته شده است. فلز و کمپلکس کننده را در بازوهای جداگانه یک ظرف مخصوص [تصویر صفحه ۳۳] قرار می دهیم. حلال را در بازوی حاوی کمپلکس کننده وارد می کنیم و ظرف واکنش را طوری کج می کنیم که محلول کمپلکس کننده بر روی فلز بریزد.



که در آنها این الکترونها نامستقرند و می‌توانند در درون بلور آزادانه حرکت کنند (گرچه این امکان وجود دارد که حتی در الکتريدهای نامستقر الکترونها به جای اینکه کاملاً آزاد باشند در واقع به طور ضعیفی به دام افتاده باشند).

چنین به نظر می‌رسد که الکترونهاي آنیونی در يك الکتريد نامستقر خیلی شبیه به الکترونها در يك فلز عادی باشند. در يك فلز الکترونهاي والانس (یعنی سطحی‌ترین الکترونهاي هر اتم) آزادانه در شبکه اتمهای فلز حرکت می‌کنند و در نتیجه فلزات رسانای خوبی برای جریان برق می‌باشند. این الکترونهاي به اصطلاح رسانا، در يك نوار انرژی (نوار رسانایی) که فقط به طور جزئی به وسیله الکترونها اشغال شده‌اند، قرار دارند. بنابراین این الکترونهاي رسانای می‌توانند فوتونها را در يك گستره پیوسته از طول موجها جذب کنند زیرا بین حالتهاي انرژی موجود در درون آن نوار فاصله‌ای وجود ندارد. این الکترونها حتی می‌توانند فوتونهاي کم انرژی (یعنی فوتونهاي دارای طول موج بلند) را جذب کنند. الکتريدهای نامستقر نیز، نظیر فلزات، می‌توانند فوتونها را در يك گستره از طول موجها از جمله طول موجهای نسبتاً بلند جذب کنند.

الکتريدهای مستقر، که اکثریت الکتريدهای سنتز شده از آن گونه هستند، بیشتر با نیم رساناها و جه اشتراك دارند تا با فلزات. همان طور که در الکتريدهای مستقر، الکترونها در درون حفره‌های آنیونی قرار دارند در نیم رساناها هم الکترونها به اتمهای جداگانه متصلند و این الکترونهاي می‌توانند با جذب فوتون به نوار رسانایی که در آنجا آزادی بیشتری دارند و سطح انرژی آنها هم بالاتر است، برانگیخته شوند. اختلاف بین انرژی حالت مستقر و انرژی حالت به اصطلاح برانگیخته، مقدار حداقل انرژی را که چنین الکترونی می‌تواند جذب کند تعیین می‌نماید. از این رو نیم رساناها نور کم انرژی را خیلی زیاد جذب نمی‌کنند در صورتی که نور پر انرژی را جذب می‌نمایند. الکتريدهای مستقر نیز فوتونهاي را که انرژی آنها پایینتر از حدود ۵ الکترون‌ولت باشد (که بانور زیر قرمز که طول موجی حدود ۲۵ میکرون دارد مطابقت می‌کند) به شدت جذب نمی‌کنند، ولی نور دارای طول موجهای کوتاهتر (یا پر انرژیتر) را جذب می‌کنند. این نکته هنوز روشن نیست که آیا فوتون ۵ الکترون ولتی الکترون را در يك الکتريد به یکباره به نوار رسانایی می‌برد یا اینکه به حالت حد واسطی که اتصال سستی دارد می‌کشانند.

#### آیا بعضی از الکتريدها فلزند؟

با مشاهدات طیفهای جذب نوری لایه‌های الکتريد این موضوع جالب مطرح شد که الکتريدهای دارای ترکیب متغیر ممکن است خواصی الکترونیکی از خود نشان دهند که گستره بین خواص فلزات و نیم رساناها را بپوشاند. این امکان باید از راه اندازه گیری قابلیت رسانایی الکتريکی الکتريدها قابل بررسی باشد، ولی متأسفانه این پیشنهاد ساده با چندین مشکل ماهوی روبروست.

نخست آنکه، بسیاری از نافلزات (از جمله بعضی از نیم رساناها) می‌توانند جریان برق را به خوبی هدایت کنند. آزمایش واقعی يك ماده که آیا فلز است یا نه این است که ببینیم آیا با کم کردن دما قابلیت رسانایی الکتريکی آن بالایی رود یا تنزل می‌کند. برای فلزات قابلیت رسانایی الکتريکی در دمای پایینتر بیشتر است چون ارتعاشات شبکه

#### شکل ۵

لایه نازکی از الکتريد که داخل يك ظرف را پوشانده است. این لایه با عبور نور نور قرمز و زیر قرمز را جذب می‌کند و آبی به نظر می‌رسد. از روی مقدار جذب نوری يك الکتريد می‌توان اطلاعاتی درباره قدرت اتصال الکترونهاي به دام افتاده و میزان برهم کنش آنها به دست آورد. الکتريدی که در این شکل نشان داده شده از فلز سزیم و مولکولهای اتر تاجی که ۱۸- تاج-۶ نامیده می‌شود ساخته شده و ساختمان آن در تصویرهای کامپیوتری در صفحات قبل آمده است. این فیلم الکتريد توسط مارك کوچن مایستر (Mark Kuchenmeister) در آزمایشگاه مؤلف ساخته شده است.

اتمی کمتری شود و در نتیجه تعداد برخوردهای الکترونهاي حامل جریان با اتمهای شبکه کمتر خواهد بود. از طرف دیگر، برای نیم-رساناها با پایین بردن دما قابلیت رسانایی الکتريکی کم می‌شود، چون در نیم رساناها تنها الکترونهايی که برای حمل جریان برق به کار می‌آیند الکترونهايی هستند که انرژی گرمایی کافی دارند به طوری که می‌توانند از حالت متصل، به نوار رسانایی برسند. موقعی که دما را کم می‌کنیم تعداد الکترونهاي کمتری انرژی کافی برای رسانایی جریان خواهند داشت. پس برای آزمایش خواص الکترونیکی يك الکتريد لازم است که قابلیت رسانایی الکتريکی آن را در گستره‌ای از دماهای مختلف اندازه بگیریم.

مشکل دیگر تهیه بلورهای درشت از الکتريد است. بهترین روش برای اندازه گیری قابلیت رسانایی الکتريکی يك ماده این است که چهارسیم نازک را به يك تك بلور وصل کنیم. سپس جریانی را بین دو سیم که مانع عبور دهیم و اختلاف ولتاژ را بین دو سیم دیگر اندازه بگیریم. تهیه تك بلوری از الکتريد که اندازه آن برای انجام چنین آزمایشی مناسب باشد مشکل است. علاوه بر این، واکنش پذیری و

توضیح ممکن این است که صفحات فولادی به صورت کاتالیزور عمل می کنند و باعث تجزیه الکترید در لایه مجاور شده و به این ترتیب لایه های عایق از محصولات تجزیه به وجود می آید. به این ترتیب ما نتوانسته ایم ثابت کنیم که الکتریدهای «فلزی» در واقع فلزند.

### ساختار بلور الکترید

این موضوع که چرا الکتریدهای آنیونی در بعضی از الکتریدها مستقر و در بعضی دیگر نامستقرند به نظر ما تا حدودی به میزان برهم کنش آنها بایکدیگر بستگی دارد و این به نوبه خود تا حدودی به ساختار فضایی بلور الکترید بستگی دارد.

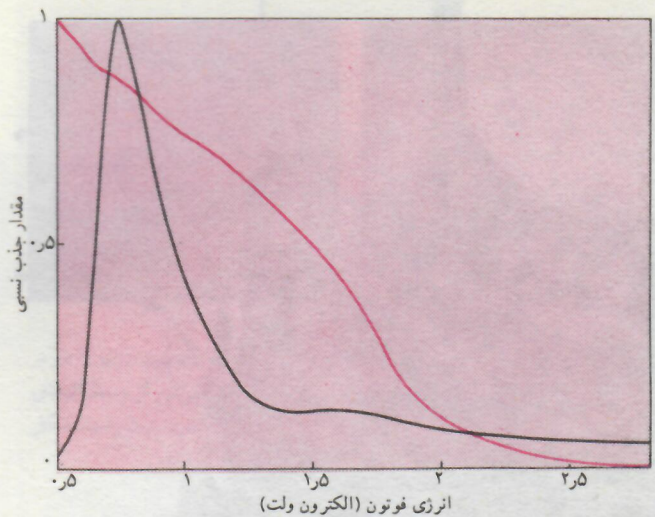
برای اینکه این فرضیه را به بوثه آزمایش بگذاریم منطقی است که اطلاعاتی درباره ساختار فیزیکی الکتریدهای مختلف به دست بیاوریم. متأسفانه کسب چنین اطلاعاتی کار ساده ای نیست زیرا بخشی از مشکل کار ما این است که نمی توانیم تک بلورهای درشتی از الکتریدها تهیه کنیم. در اکثر کارهای بلورنگاری، مثل پراش اشعه ایکس، برای تعیین ساختار بلور، یک تک بلور نسبتاً بزرگ مورد نیاز است. از طرف دیگر، به وسیله پراش اشعه ایکس نمی توان اطلاعات دقیقی درباره موقعیتهای الکترونی به دام افتاده به دست آورد. با این روش فقط می توان موقعیتهای اتمها را در بلور تعیین کرد. با وجود این، از روی موقعیتهای اتمهای قلبایی و کمپلکس کننده ها باید بتوان شکل، اندازه و موقعیتهای نسبی حفره های را که الکتریدها در آنها ممکن است در آنها به دام بیفتند، نتیجه گیری کرد.

الکتریدی که ساختار آن به وسیله اشعه ایکس تعیین شده مرکب از کاتیونهای سزیم است که با مولکولهای اترتاجی ۱۸- تاج- ۶ کمپلکس شده اند. ساختار این الکترید خیلی شبیه به ساختار آلکالیدی است که از کاتیونهای سزیم، کمپلکس کننده ۱۸- تاج- ۶، و یونهای منفی سدید تشکیل شده و من در بالا به اختصار به آن اشاره کردم. در اینجا باز یک زوج مولکول اترتاجی هر یون سزیم را در بر گرفته استوانه ای به قطر ۱۰ انگسترم و ارتفاع ۸ انگسترم تشکیل می دهند و این استوانه ها آرایش تنگ چین دارند. فضاهای موجود بین این استوانه ها حفره های آنیونی را معین می کنند که هر یک از آنها به وسیله هشت استوانه در یک شبکه مکعب مستطیلی اندکی واپیچیده احاطه شده است.

این الکترید یکی از الکتریدهایی است که تا حدودی شبیه یک نیم- رسانا عمل می کند. خواص نوری و رسانایی الکتریکی آن حاکی از آن است که الکتریدهای آنیونی به شدت مستقرند و ساختار فیزیکی آن هم این نکته را روشن می سازد. حفره های آنیونی از هم فاصله دارند و از این رو الکتریدهای به دام افتاده فقط برهم کنش ضعیفی دارند. هر حفره باشش حفره دیگر از طریق کانالهایی که بین کمپلکسهای کاتیونی استوانه ای به وجود آمده اند، مرتبط است.

### برهم کنشهایی که بین الکتریدها وجود دارند

در مورد الکتریدهای دیگر که به وسیله بلورنگاری اشعه ایکس مطالعه نشده اند، راههای دیگری برای پی بردن به برهم کنشهای بین الکتریدهای آنیونی وجود دارد. یک راه شامل اندازه گیری چگونگی عکس العمل هر الکترید در مقابل میدانهای مغناطیسی در دماهای مختلف است.



شکل ۶

طیف جذب نوری دو الکتریدی که خواص الکترونی متفاوتی نشان می دهند. الکتریدی که از سزیم و ۱۸- تاج- ۶ ساخته شده فوتونهایی را جذب می کند که انرژی آنها حدود ۰.۵ الکترون ولت یا بیشتر است ولی فوتونهای دارای انرژی کمتر را جذب نمی کند و این موضوع نشان می دهد که الکتریدهای آن به شدت مستقر است. هر الکترون در داخل یک حفره، محکم به دام افتاده و فقط با جذب فوتون دارای انرژی مناسب می تواند از دام این حفره رهایی یابد. الکتریدی که از لیتیم و یک مولکول حجره مانند معین (خط نازک) ساخته شده فوتونهایی که انرژیهای آنها گستره وسیعی را می پوشانند جذب می کنند و این موضوع نشان می دهد که الکتریدهای آن نامستقرند به این معنی که این الکتریدها نسبتاً به طور آزاد در بلور الکترید در حرکتند و با جذب فوتون صرفاً با تحریک بیشتری حرکت می کنند.

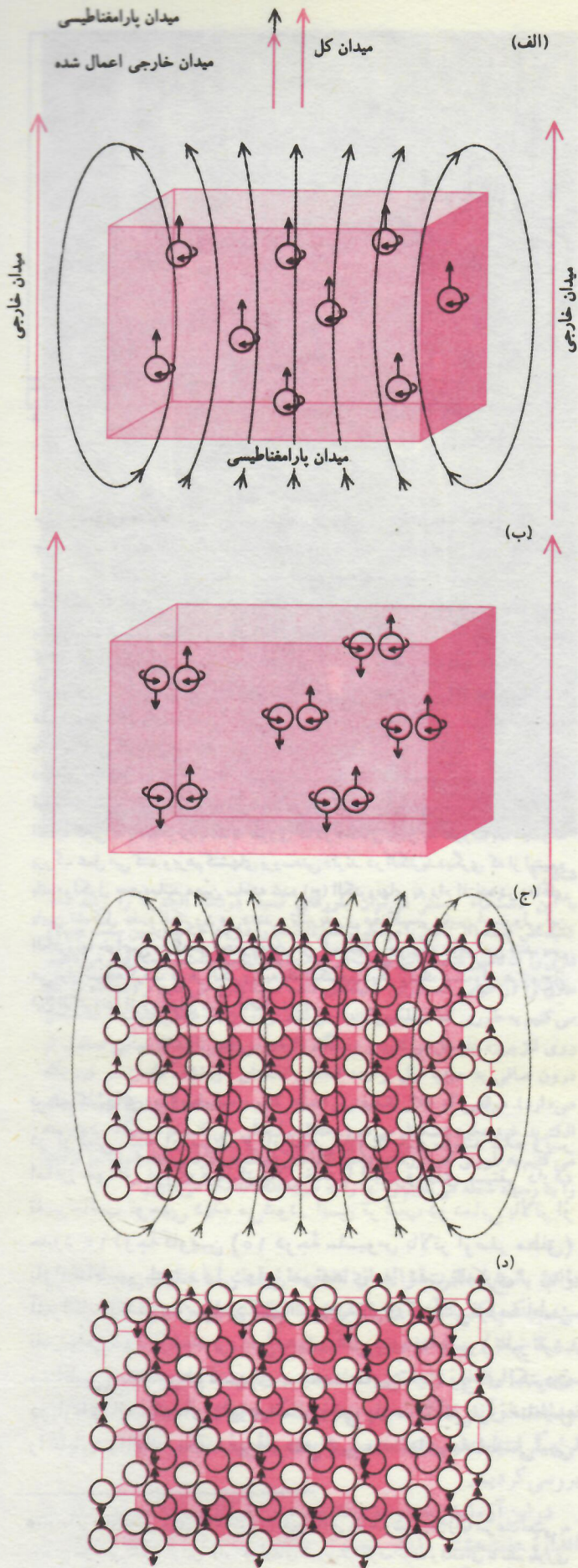
حساسیت الکتریدها نسبت به گرما، کار با این بلورها را مشکل می سازد. این مشکلات مانع از این شده که بتوانیم قابلیت رسانایی الکتریکی تک بلور الکتریدها را اندازه بگیریم.

با وجود این، به وسیله اندازه گیری قابلیت رسانایی الکتریکی گرد الکترید که به صورت فشرده در آمده توانسته ایم اطلاعات مفیدی کسب کنیم. البته مقاومتی که به وسیله سطوح مرزی بین دانه های ریز بلور به وجود می آید بر روی این اندازه گیریها اثر دارد ولی بستگی قابلیت رسانایی نسبت به دما برای گرد فشرده شده نباید با تک بلور زیاد تفاوت داشته باشد.

برای انجام اندازه گیری، نمونه ای از گرد الکترید را بین الکترودهای فولادی ضد زنگ به کمک فنرهایی که فشاری حدود ۵۰ اتمسفر ایجاد می کنند، می فشاریم. با تغییر دادن دمای جریانی از نیتروژن که از روی سلول نمونه عبور می کند می توانیم چگونگی تغییر قابلیت رسانایی نمونه را با دما تعیین کنیم.

به وسیله این فن معلوم شده الکتریدهایی که خواص نوری آنها شبیه نیم رساناهاست (یعنی الکتریدهایی که در آنها الکتریدهای آنیونی به صورت مستقرند) در دمای پایین کاهش قابلیت رسانایی نشان می دهند و این نیز یکی از خواص نیم رساناهاست.

وقتی بر آن شدیم که قابلیت رسانایی الکتریدهایی را که خواص نوری آنها شبیه خواص فلزات است اندازه بگیریم مشکل دیگری پیش آمد. قابلیت رسانایی گردهای فشرده شده این ترکیبات در آغاز خیلی بیشتر از قابلیت رسانایی الکتریدهای «نیم رسانا» است، ولی این قابلیت رسانایی با پیشرفت زمان به سرعت نقصان می یابد. یک



خواص مغناطیسی يك جامد را می توان به طور عمده به رفتار مغناطیسی تك تك الكترونها یا گروههایی از الكترونها در درون جامد مربوط دانست. هر الكترون، نظیر يك میله مغناطیسی، تولید يك میدان مغناطیسی كوچك می كند. میدان مغناطیسی الكترون، برعكس میدان يك میله مغناطیسی، از قواعد مکانیک کوانتومی معینی تبعیت می كند. برای مثال، وقتی الكترون در يك میدان مغناطیسی خارجی قرار گیرد، میدان مغناطیسی ذاتی الكترون فقط می تواند در جهت میدان خارجی یا مخالف آن واقع گردد. علاوه بر این، وقتی دو الكترون در حالتی كه حالت مکانیک کوانتومی یكتایی نامیده می شود جفت شوند، میدانهای مغناطیسی آنها باید دقیقاً در دو جهت مخالف باشند. اكثر پیوندهای شیمیایی معمولی شامل این زوج الكترونها هستند.

وقتی يك الكترون تنها در میدان مغناطیسی قرار می گیرد وضع مساعد از نظر انرژی آن است كه میدان مغناطیسی این الكترون در جهت میدان مغناطیسی خارجی قرار گیرد. چنانچه نمونه ای از يك ماده معین شامل تعداد زیادی الكترون تنها باشد و این الكترونها برهم کنشی با يكدیگر نداشته باشند، در آن صورت کلیه این الكترونها تمایل دارند كه میدانهای مغناطیسی خود را با يك میدان مغناطیسی خارجی همسوزانند. این اثر، كه به عنوان پارامغناطیس شناخته شده، قدرت میدان مغناطیسی كل را در درون نمونه بالا می برد.

الکتتریدی كه ما ساختار آن را معین کردیم یعنی الکتتریدی كه از سزیم و اترتاجی ۱۸ - تاج - ۶ ساخته شده است تقریباً طوری رفتار می كند كه گویی الكترونهاي آن به هیچ وجه باهم برهم کنش ندارند. این الکتترید به شدت پارامغناطیسی است. این داده تجربی با شاهد قبلی كه الکترونها در این الکتترید به صورت مستقرند، كاملاً مرتبط است. چند الکتترید مستقر دیگر، مثل الکتتریدی كه از روییدیم و اترتاجی ۱۵ - تاج - ۵ (چون ساختار حلقه شامل ۱۵ اتم است كه ۵ اتم آن اكسیژن است) یا الکتتریدی كه از پتاسیم و مولكولهای ۱۵ - تاج - ۵ ساخته شده اند، نیز پارامغناطیس هستند. پس، در این ترکیبات طیف جذب نوری، قابلیت رسانایی الکتتریکی و خواص مغناطیسی جملگی حکایت از این دارند كه الكترونها در محلهایی به اندازه کافی دور از هم مستقر شده اند به طوری كه فقط برهم کنش ضعیفی مابین آنها امکان پذیر است.

شکل ۷

خواص مغناطیسی يك ماده به طور عمده به برهم کنشهای مابین الكترونها بستگی دارد. هر الكترون دارای اسپین است و مانند هر ذره باردار در حال چرخش يك میدان مغناطیسی كوچك تولید می كند. موادی كه تعداد زیادی الكترون دارند و این الكترونها برهم کنشی با يكدیگر ندارند (الف) پارامغناطیسی اند و میدانهای تك تك الكترونها با میدان خارجی همسو شده میدان مغناطیسی كل در درون ماده تقویت می شود. در مواد دیگر (ب) الكترونها باهم به صورت زوج در می آیند. میدانهای دو الكترون در يك زوج در دو جهت مخالف قرار می گیرند و اثر يكدیگر را حذف می كنند. در بعضی از مواد تعداد زیادی از الكترونها در گستره وسیعی باهم تأثیر متقابل دارند و تمامی آنها حتی در غیاب يك میدان خارجی همسو قرار می گیرند. چنین موادی فرومغناطیس (ج) نامیده می شوند. نوع دیگری از برهم کنش بر وسعت، آنتی فرومغناطیس است (د) كه در آن نیمی از الكترونها در يك جهت و نیمی دیگر در جهت مخالف قرار می گیرند.

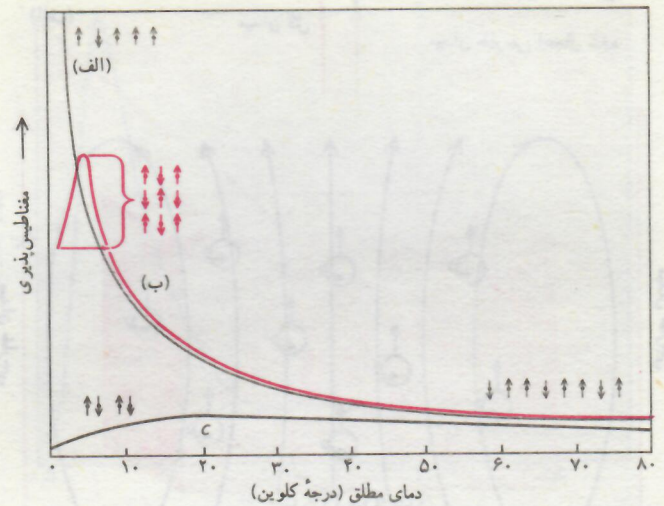
از الکترونها خود به خود در یک جهت و میدانهای مغناطیسی نمی دیگر در جهت مخالف قرار می گیرند. میدان هر الکترون در جهتی مخالف میدانهای نزدیکترین همسایه های آن قرار می گیرد. (در مواد فرومغناطیس، برعکس، میدانهای تمامی الکترونها در یک جهت قرار می گیرند.)

پیدایش چنین اثر پروسیتی نشان می دهد که در این ترکیب برهم کنشهای کوچک ولی مؤثری مابین الکترونها آنیونی وجود دارد. ولی این موضوع کاملاً روشن نیست که چرا الکترونها مشابهی با رویدیم و پتاسیم این اثر را از خود نشان نمی دهند. احتمالاً تابکاری کردن این ترکیبات به صورت بلورهایی که تکیه گاه پدیده آنتی فرومغناطیس باشد مشکلتر است یا اینکه ساندویچهای فشرده تر اترتاجی که در اطراف کاتیونهای کوچکتر تشکیل می شوند موادی با کیفیت متفاوت به وجود می آورند.

در الکترونی که از لیتیم و مولکول حجره مانند که با [۲، ۱۶۱] مشخص می شود (زیرا یکی از زنجیرها که حکم «میله های» حجره را دارند شامل ۲ اتم اکسیژن است و زنجیرهای دیگر شامل ۱ اتم اکسیژن اند.) نوع متفاوتی از رفتار مغناطیسی دیده می شود. این ترکیب در دماهای بالا پارامغناطیسی است ولی در دماهای پایینتر این پارامغناطیس کاهش یافته در صفر مطلق به صفر می رسد.

این نوع رفتار مغناطیسی در موادی دیده می شود که الکترونها آنها به صورت جفت برهم اثر می کنند. در دماهای بالا جفت الکترونها به وسیله انرژی گرمایی از هم جدا شده و الکترونها منفردی که حاصل می شوند رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می دهند ولی در دمای پایین این الکترونها با هم جفت شده، زوج الکترونها مجدداً به وجود می آیند. میدانهای مغناطیسی دو الکترون موجود در یک زوج در دو جهت مخالف قرار دارند و اثر یکدیگر را حذف می کنند. این زوج الکترون به عنوان یک مجموعه هیچ رفتار پارامغناطیسی ندارد. خصیلت مغناطیسی این الکترونها حاکی است که در ساختار بلور آن هر حفره آنیونی به اندازه کافی به یک حفره دیگر نزدیک است به طوری که این الکترونها می توانند به صورت یک زوج برهم اثر داشته باشند ولی فاصله آنها با زوجهای دیگر زیاد است و برهم کنش قابل ملاحظه ای با آنها ندارند.

سرانجام، الکترونی که از پتاسیم و مولکولهای حجره مانند [۲، ۲، ۲] ساخته شده و رفتار نوری و الکترونیکی مشخص یک فلز را از خود نشان می دهد نیز از نظر مغناطیسی آن رفتاری را نشان می دهد که از یک فلز یا جامدی که جفت الکترونها با اتصال ضعیف دارد، می توان انتظار داشت. این الکترونها، صرف نظر از پاره ای اثرهای جزئی دیگر، خاصیت پارامغناطیسی کوچکی نشان می دهد که با افزایش دما اندکی افزایش می یابد. در سیستمی که الکترونها آن کاملاً نامستقرند یک پارامغناطیس ضعیف مستقل از دما را باید انتظار داشت. اگرچه در چنین موادی اکثر الکترونها در هر دمایی جفت هستند، تعدادی از آنها منفرد و مستقل اند و این الکترونها هستند که منبع اثر پارامغناطیسی اند. به تدریج که دما افزایش می یابد تعداد الکترونها جفت نشده پارامغناطیسی زیاد می شود چون تعدادی از زوجها به وسیله انرژی گرمایی از هم جدا می شوند (چون الکترونها در فلزات نامستقرند جفت الکترونها می توانند به آسانی از هم جدا شوند) و در اینجا همچنین احتمال اینکه یک الکترون جفت نشده (منفرد) انرژی



شکل ۸

تأثیر پذیری مغناطیسی الکترونها (این موضوع که میدان مغناطیسی خارجی به چه میزان به وسیله میدانهای تولید شده در درون الکترونها تقویت می شود) اطلاعاتی درباره برهم کنشهای الکترونها در الکترونها مختلف به دست می دهد. تأثیر پذیری مغناطیسی الکترونی که از سزیم و ۱۸-تاج-۶ (الف) ساخته شده در دماهای پایین، بسیار زیاد است و نشان می دهد که این ماده پارامغناطیس است و می توان نتیجه گرفت که الکترونها به دام افتاده در این الکترونها به طور مستقل عمل می کنند. تأثیر پذیری مغناطیسی این الکترونها در دماهای بالا سقوط می کند چون میدانهای مغناطیسی الکترونها به طور گرمایی دچار بی نظمی می شوند. الکترونی که از سزیم و یک اترتاجی کوچکتر ساخته شده (ب) در دماهای بالا پارامغناطیس است، ولی در دماهای پایینتر از ۴۳ درجه کلوین تأثیر پذیری مغناطیسی پایین مواد آنتی فرومغناطیس را از خود نشان می دهد. در این الکترونها الکترونها به دام افتاده به اندازه کافی به یکدیگر نزدیکند به طوری که در دماهای پایین به صورت یک مجموعه بزرگ عمل می کنند و برهم کنشهای پروسیتی دارند. در الکترونها دیگری که از لیتیم و یک مولکول حجره مانند معین ساخته شده (ج) الکترونها به دام افتاده در دماهای پایین تشکیل جفت الکترون می دهند و تأثیر پذیری مغناطیسی پایین است ولی این الکترونها خواصی را که از مجموعه های بزرگ انتظار می رود ظاهر نمی کنند. پس می توان نتیجه گرفت که هر الکترون به یک الکترون دیگر نزدیک است ولی هر زوج از این الکترونها از زوجهای دیگر فاصله دارد.

### برهم کنشهای پروسیتی

در ترکیبی که از سزیم و اترتاجی ۱۵-تاج-۵ ساخته شده و بر اساس خواص نوری و الکترونیکی ظاهراً الکترونها مستقر دارد، تغییر جالب توجهی دیده می شود. این ترکیب در دمایی بالاتر از حدود ۱۵ درجه کلوین (۱۵ درجه سلسیوس بالاتر از صفر مطلق) پارامغناطیسی است، ولی وقتی نمونه های به دقت تابکاری شده آن را تا ۴۳ درجه سرد می کنیم اثر پیچیده تری که آنتی فرومغناطیس نامیده می شود از خود بروز می دهد. آنتی فرومغناطیس (نظیر فرومغناطیس) نتیجه برهم کنشهای پروسیتی مابین تعداد زیادی الکترون در پاره ای از شبکه های بلوری است. وقتی یک ماده آنتی فرومغناطیس را تا پایینتر از یک دمای معین سرد می کنیم میدانهای مغناطیسی نمی

\* ماده را در دمای معینی برای یک مدت زمان معین نگه می دارند و سپس آن را با سرعت معینی به تدریج سرد می کنند تا از این راه فشارهای درونی بر طرف گردد و ماده ای با نظم بلوری بیشتر به دست آید.

گرمایی کافی داشته باشد به طوری که بامیدان مغناطیسی خارجی همسوز قرار نگیرد، وجود دارد. این واقعیت که پارامغناطیس این الکتريد کاملاً رسانا تا حدودی به دما بستگی دارد می‌رساند که اگر الکترون‌ها نامستقرند ممکن است به صورت جفت در درون شبکه حرکت کنند.

### برهم کنش با هسته‌های مجاور

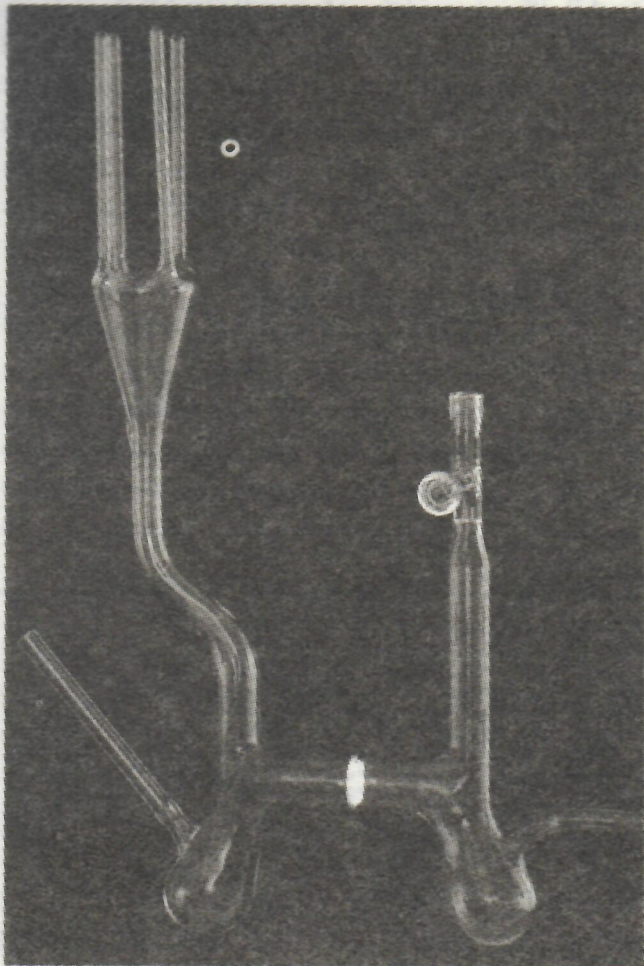
برای شناختن الکتريدها نه تنها برهم کنش الکترون‌ها با یکدیگر مطرح است بلکه همچنین چگونگی برهم کنش آنها با کاتیون‌هایی که در مجاورتشان قرار گرفته‌اند مورد نظر می‌باشد. برای مثال، الکترون به دام افتاده چه مقدار از وقت خود را در اطراف کاتیون‌های مجاور و دور از مرکز حفره آنیونی خود می‌گذراند؟

يك روش بسیار مؤثر برای پاسخ دادن به چنین پرسش‌هایی، رزونانس مغناطیسی هسته‌است. هسته‌های اتمی، مانند الکترون‌ها، يك میدان مغناطیسی ذاتی تولید می‌کنند. موقعی که هسته در يك میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد چنانچه میدان مغناطیسی هسته در همان جهت میدان مغناطیسی خارجی باشد انرژی هسته به عنوان يك مجموعه کمتر از هنگامی است که میدان مغناطیسی هسته مخالف میدان مغناطیسی خارجی باشد. ولی، انرژی الکترومغناطیسی می‌تواند هسته را از حالت کم انرژی به حالت پر انرژی «واگرداند». هسته فقط آن فوتون‌هایی را جذب می‌کند که مقدار انرژی آنها برای انجام این کار (جهش) مناسب باشد.

انرژی این جهش به خصوصیات هسته، محیط آن و قدرت میدان مغناطیسی بستگی دارد. با قرار دادن يك ماده در يك میدان مغناطیسی ثابت و تعیین انرژی فوتون‌هایی که به وسیله آن جذب می‌شود، می‌توان خصوصیات هسته‌های سازنده آن ماده و محیط‌های الکترونی آنها را ردیابی کرد.

به کمک رزونانس مغناطیسی هسته می‌توان به وسیله ردیابی محیط الکترونی کاتیون‌ها در يك الکتريد به این موضوع پی برد که الکترون‌های به دام افتاده چه مقدار از وقت خود را نزدیک يك کاتیون صرف می‌کنند. الکترون‌های به دام افتاده تنها، پارامغناطیسی‌اند و میدان‌های مغناطیسی آنها با هر میدان مغناطیسی خارجی همسوز می‌شود و بنابراین میدان مغناطیسی این الکترون موقعی که نزدیک يك هسته است به میدان مغناطیسی خارجی اضافه شده و میدان مغناطیسی کل بزرگتری را در اطراف آن هسته ایجاد می‌کند. این میدان تقویت شده بر روی مقدار انرژی لازم برای «واگرداندن» هسته اثر می‌گذارد بنابراین، طول موج فوتون‌هایی را که هسته جذب می‌کند، میزان مستقیمی از چگالی الکترون‌های منفرد (تنها) در اطراف هسته‌است. ماطیف رزونانس مغناطیسی هسته اتم‌های مجزای سزیم را با طیف کاتیون‌های سزیم در الکتريد سزیم با کمپلکس کننده ۱۸-تاج-۶ مقایسه کردیم و معلوم شد که الکترون به دام افتاده با هسته برهم کنش بسیار ضعیفی دارد. هر هسته فقط در حدود ۰۳ درصد از زمان، الکترون پارامغناطیسی را در اطراف خود دارد.

از آنجا که در نمک‌های یونی واقعی کاتیون‌ها به طور برابر با آنیون‌های اطراف خود برهم کنش دارند با آزمایش جداگانه‌ای در صد در صد برآمدیم به این سؤال پاسخ دهیم که آیا در الکتريد هم هر کاتیون با هر هشت الکترون موجود در اطراف آن به طور مساوی برهم کنش دارد یا نه.



شکل ۹

با این دستگاه سنتز می‌توان بلورهای نسبتاً درشت الکتريد را رشد داد. کمپلکس کننده (اتر تاجی یا مولکول حجره‌مانند) را در يك حباب (پایین سمت چپ) و فلزی را که تأمین کننده کاتیون‌هاست در حباب دیگر (پایین سمت راست) قرار می‌دهیم. حلال را در حبابی که دارای کمپلکس کننده است وارد می‌کنیم و دستگاه را کج می‌کنیم به طوری که کمپلکس کننده حل شده از درون يك صافی شیشه‌ای متخلخل روی فلز بریزد فلز حل می‌شود و دستگاه را کج می‌کنیم تا اینکه تمامی محلول از درون صافی به حباب اول برگردد (صافی تکه‌های حل نشده فلز را در خود نگه می‌دارد). موقعی که حلال ضعیفتری اضافه کنیم و محلول را سرد نماییم بلورهای الکتريد خود به خود تشکیل می‌شود. حلال را خالی می‌کنیم و دستگاه را وارونه می‌کنیم به طوری که بلورها به داخل لوله‌های شیشه‌ای نازک ریخته شوند این لوله‌ها را به وسیله شعله می‌بندیم و آنها را به طور جداگانه نگه می‌داریم.

برای پاسخ به این سؤال از تشابه نزدیک ساختاری بین الکتريد سزیم و کمپلکس کننده ۱۸-تاج-۶ و آلکالیدی از سزیم، کمپلکس کننده ۱۸-تاج-۶ و یون‌های منفی سدیم بهره گرفتیم. مانع‌های از الکتريد سزیم ۱۸-تاج-۶ را در مجاورت سدیم رشد دادیم به نحوی که تعدادی از آنیون‌های سدیم به جای الکترون‌های آنیونی به دام افتاده قرار گرفتند و بلورهای حاصل را به وسیله رزونانس مغناطیسی هسته بررسی کردیم.

در این آزمایش معلوم شد که تعدادی از کاتیون‌های سزیم فقط به اندازه هفت هشتم مقدار معمول چگالی الکترون احاطه شده‌اند و کاتیون‌های دیگر فقط به اندازه سه چهارم مقدار معمول و باز هم

جهت کوشش به عمل آمده الکتريدهای را تهیه کنیم که در دمای اتاق خود به خود تجزیه نشوند. طبیعت کلیه الکتريدها (که الکترونها با اتصال ضعیف دارند) این است که با هوا و رطوبت که به سهولت الکترون می پذیرند ترکیب می شوند ولی اعتقاد ما این است که می توان الکتريدهایی که در غیاب هوا و رطوبت پایدار باشند، تولید کرد.

برای مثال، با کمپلکس کننده ای که هگزامتیل هگزاسیکلن نامیده می شود و شبیه ۱۸-تاج-۶ است با این تفاوت که به جای اتمهای اکسیژن، اتمهای نیتروژن با گروههای کمکی متصل به آنها جانشین شده اند، آزمایش کرده ایم معلوم شده که آلکالیدی شامل کاتیونهای پتاسیم، کمپلکس کننده های هگزامتیل هگزاسیکلن و آنیونهای سدیم کاملاً پایدار است و تا  $45^{\circ}\text{C}$  هم پایدار باقی می ماند. قدم بعدی این است که آیا می توان الکتريدهای پایداری را با کمپلکس کننده هایی از این نوع سنتز کرد. چنانچه برای تولید الکتريدهای پایدار موفق شویم، این شکل جدید ماده متبلور می تواند علاوه بر اینکه راه جدیدی را برای درک اساسی برهم کنشهای الکترونها در جامدات برای ما باز کند کاربردهای تکنولوژیکی زیادی هم داشته باشد

ترجمه منصور عابدینی

• Electrides  
James L. Dye  
*Scientific American*, September 1987

### مراجع

Optical Spectra of Alkali Metal Anion and «Electride» Films. James L. Dye, Michael R. Yemen, Michael D. Da Gue and Jean-Marie Lehn in *Journal of Chemical Physics*, Vol. 68, No. 4, pp 1665-1670; February 15, 1978.

Cesium 18-Crown-6 Compound. A Crystalline Ceside and A Crystalline Electride. Ahmed Ellaboudy, James L. Dye and Patrick B. Smith in *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 105, No 21, pp 6490-6491 October 19, 1983.

Physical and Chemical Properties of Alkalides and Electrides J. L. Dye and M. G. DeBaker in *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 38, pp 271-301; 1987.

کاتیونهایی که فقط به اندازه پنج هشتم مقدار معمول چگالی الکترون احاطه شده اند، چنین نتیجه گرفتیم که در این موارد یک، دو یا سه محل از هشت محل آنیونی در اطراف هر کاتیون به جای اینکه به وسیله الکترون اشغال شده باشند به وسیله آنیونهای سدیم اشغال شده اند. با توجه به اینکه حذف هر کدام از این هشت الکترون اثر یکسانی دارد، این نتیجه نشان می دهد که در یک الکتريد اتصال کاتیون با هیچ یک از الکترونها، یا برعکس، قوی نیست.

این مطالعات و بررسیهای دیگر مؤید تصویری بودند که ما از لحاظ نظری به آن رسیده بودیم: الکتريدهای مستقر نمکهای ساده یونی هستند که در آنها تمامی محلهای آنیونی به وسیله الکترونها به دام افتاده اشغال شده اند و ظاهراً ارتباط خاصی بین الکترون به دام افتاده و هیچ یک از کاتیونهای اطراف آن وجود ندارد و الکترونها قسمت عمده وقت خود را به جای اینکه در نزدیکی کاتیونهای اطراف باشند، در داخل حفره ها به سر می برند.

### کاربردهای ممکن

الکتريدها علاوه بر اینکه از نظر علمی مورد توجه اند ممکن است روزی هم برای کاربردهای مختلف مفید واقع شوند. این الکتريدها را می توان در تعدادی از حلالها حل کرد و الکترون حلال پوشیده به دست آورد (الکترونی که در محلول آزاد است). الکترونها حلال پوشیده در آمونیاک مایع به طور وسیعی در سنتزهای صنعتی به کار گرفته شده اند، ولی در تعدادی از واکنشها نمی توان از آمونیاک مایع استفاده کرد زیرا در پاره ای از موارد آمونیاک مایع پروتون می دهد یا به این علت که یکی از واکنش دهنده ها در آمونیاک مایع حل نمی شود. بنابراین قابلیت حل شدن الکتريدها در حلالهای مختلف می تواند برای انواع سنتزها مفید باشد.

با توجه به اینکه اتصال الکترونها در الکتريدهای مستقر خیلی ضعیف است، این بلورها می توانند به عنوان آشکارساز حساس به نور در فوتو تکثیر کننده های زیر قرمز مؤثر باشند. در این اسبابها فوتون تابنده می تواند الکترون آزاد کند و در نتیجه جریان الکتريکی کوچکی به وجود می آید. الکتريدها همچنین می توانند برای تبدیل انرژی خورشید و به عنوان کاتد در باتریها مفید واقع گردند.

مانع عمده برای وارد کردن الکتريدها در دستگاههای الکترونیکی جدید تمایل آنها برای تجزیه شدن است. در آزمایشگاه ما در این

### مجله شیمی آگهی می پذیرد

مجله شیمی در زمینه ارائه خدمات علمی و فنی (تحقیقات، مشاوره، طراحی، نظارت، و اجرا) و عرضه داروها، وسایل آزمایشگاهی، تجهیزات و ماشین آلات صنعتی آگهی می پذیرد.