총 설

전기전도성 고분자의 물리적 특성

박 영 우

서언 및 배경

지난 10여년간에 걸쳐 전기전도성 고분자 재료들에 대한 물성연구가 괄목할만하게 발전해왔다.[1] 그전까지의 고분자 재료들은 대부분 전기적으로는 부도체이면서 그것들이 갖고 있는 기계적 특성(mechanical property)이 실용화에 적합한 것들로서 우리 일상생활에 많이 쓰이는 플라스틱 제품들에서부터 나이론 및 합성수지들이 그 예이다. 그러나 전기전도도가 높은 고분자 재료들이 발견됨으로써 고분자 재료에 대한 기존관념을 넘어서 금속을 대체할 수 있는 플라스틱 제품들의 출현이 가능해진 것이다.

한편 최초의 전기전도성 유기물질에 대한 발견은 비교적 일찍 시작되었다. 1842년 W. Knop에 의해 합성된 tetracyanoplatinate(TCP)라는 화합물이 물에 녹으면서도 색깔은 금속의 광택을 보이는 것이었다.[2] 그후 1910년 런던 대학의 F. P. Burt에 의해 무기 고분자 poly(sulfurnitride), (SN)x가 발견되었는데 이 (SN)x 역시 전기전도도가 매우 높은 고분자임이 밝혀졌었다. TCP는 TCP분자가 평면구조인데 이들이 한 방향으로 차곡 차곡 쌓인 기둥모양의 구조를 갖고 있고, (SN)x는 유황과 질소가 사슬모양으로 길게 엮어져 있다. 그러나 이들 TCP와 (SN)x에 대한 본격적인 연구는 1970년대에 와서야 비로서 이루어졌다. 그 이유는 1960년에 듀퐁에서 TCNQ(7,7, 8,8, -tetracyano-*p*-quinodimethane)라는 유기 화합물을 합성하였는데 이 물질은 TCP처럼 평면구조를 갖고있는 분자들이 기둥처럼 쌓여있으나 TCP와는 달리 탄소, 질소, 수소만으로 이루어진 유기 화합물로서 전기전도도가 높다는 것이 판명된 후 많은 TCNQ 착염들이 만들어져 연구되어 오던 중 1970년대 초에 펜실바니아 대학의 A. J. Heeger 교수팀에 의해 TTF-TCNQ라는 1차원적 유기 화합물이 만들어져 켜다란 주목의 대상이 되었기 때문이다. 이 TTF-TCNQ는 60K 부근에서 전기전도도가 구리의 상온에서의 전기전도도와 비슷한 값을 보여 1차원 유기 전도체가 초전도성을 보일 가능성이 있는 것으로 생각되었던 것이다. 이렇게 1차원 유기물질 가운데 초전도 상전이 온도 Tc가 높은 것이 존재할지도 모른다는 이론은 이미 1964년 스탠포드 대학의 W. A. Little교수가 제안한 바 있으므로 많은 사람들이 고온 초전도체로서 이 일차원적 유기 전도체가 가능성이 클 것으로 생각했던 것이다. 이때부터 비로서 $(SN)_x$의 특성에 대한 연구도 활발히 시작되었으나 $(SN)_x$는 그 결정의 크기가 매우 작아 다루기가 힘든 것은 TTF-TCNQ등과 같은 1차원적 유기전도체들과 마찬가지였었다.

이 (SN)x와 같이 사슬형 구조를 갖고있는 폴리아세틸렌, (CH)x, 이라는 고분자가 1950년대에

Physical Property of Conducting Polymers

서울대학교 자연과학대학 물리학과(Yung Woo Park, Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea).

분말형태로 합성되었었는데 1970년대 초반에 일본 동경공업대학의 H. Shirakawa교수팀(이 연구팀 가운데 한국인인 변형직 박사가 처음 폴리아세틸렌을 필름형태로 합성하였다고 Shirakawa 교수가 말했음)에 의해 필름 모양의 (CH)x가 합성되었다.[3] 이(CH)x필름은 탄소와 수소만으로 이루어진 가장 간단한 유기고분자 사슬이므로 이론적인 연구면에서도 비교적 간단히, 그리고 정확히 분석할 수 있다는 장점이 있다. (CH)x필름은 cis와 trans 두가지 형태가 있는데 cis−(CH)x의 전기전도도는 상온에서 10^{-9} S cm로서 부도체에 가까우나 trans−(CH)x는 10^{-5} S/cm로서 반도체적인 특성을 보이고 에너지 띠 간격(band gap)도 각각 1.9 eV, 1.4 eV인 것으로 알려져 있었다 (Fig. 1).

1976년 겨울, 펜실바니아 대학의 A. J. Heeger 교수와 A. G. MacDiarmid 교수연구팀에서 그당시 객원 교수로 그곳을 방문중이던 H. Shirakawa 교수가 합성한 (CH)x필름에 할로겐 원소들을 주입(doping)시킨 결과 전기전도도가 급격히 증가하여 금속의 전기전도도에 가까운 높은 값을 보였고,[4] 전자상자성공명(ESR)실험, 광흡수 실험등 여러 물리적 특성 조사 실험결과가 금속성을 갖고 있는 것으로 나타나 doping에 의해 반도체 도체의 상전이 현상이 일어남을 발견하였다.(그당시 필자도 이 연구팀의 일원으로서 최초로 doping 실험을 했던 사람중의 한 사람이다). 그 결과 지금까지 대부분 부도체 혹은 반도체적인 특성을 보이던 유기 고분자물질들 가운데 doping에 의해 금속성을 보이는 물질도 존재할 수 있다는 획기적인 전기가 만들어진 것이다. 그 이후 본격적으로 이분야 연구가 시작되어 폴리파라페닐린(PPP), 폴리피롤(PPy), 폴리티오핀(PT), 폴리이소티오

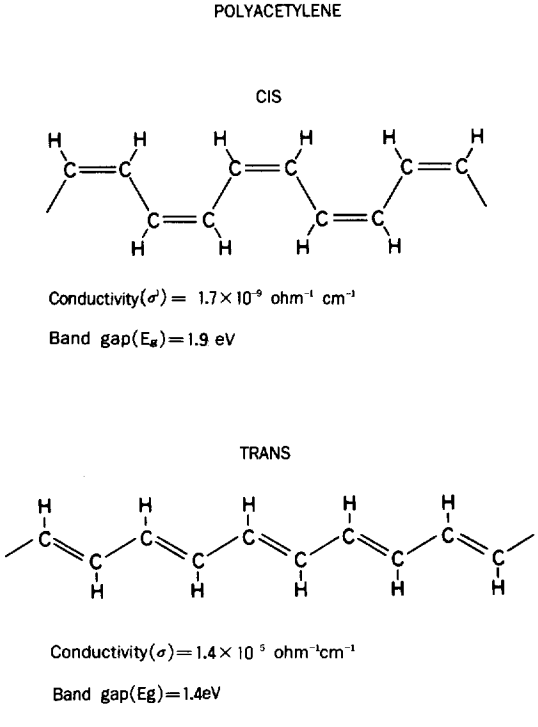

Fig. 1. cis− 및 trans− 폴리아세틸렌의 구조.

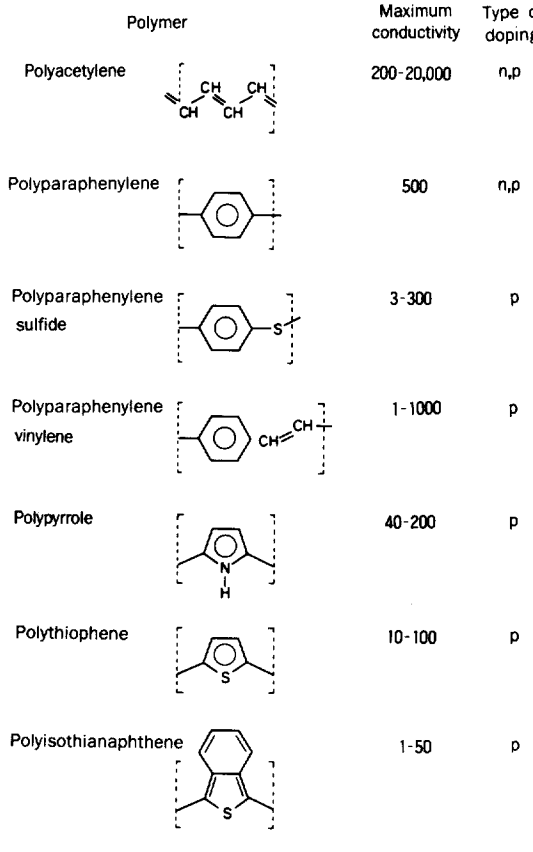

Fig. 2. 여러가지 전도성 고분자들.

나프틴(PITN), 폴리아닐린(PANI)등 약 20여종에 이르는 많은 전기전도성 고분자들이 발견되었고(Fig. 2), 그에 대한 연구도 매우 활발히 전개되고 있다.[5] 이들 전기전도성 고분자들은 그 크기가 크며 얇은 필름 형태로 만들 수가 있어 실 생활에 응용할 수 있는 가능성이 매우 높다는 장점이 있지만 (SN)x나, TTF-TCNQ등과 같은 유기 전도체들은 비록 전기전도도는 높으나 1mm내외의 바늘처럼 생긴 매우 작은 것들이기 때문에 실제 응용면에서는 많은 문제점을 안고 있다. 따라서 전기전도성 고분자들은 기초학문적인 연구대상으로써 준 일차원계에서의 전하들의 비선형 집단운동현상 즉 전하밀도파(charge density wave), 고립파(solition), 폴라론(polaron)등에 대한 연구뿐 아니라 실생활에 응용할 수 있도록 하는 응용가능성연구 대상으로서도 범세계적인 관심이 집중되었었다. 예컨데 반도체적인 성질을 응용하여 폴리아세틸렌에 여러가지 불순물을 적절히 주입시켜 *n*-type 또는 *p*-type 반도체를 만들고, *p*-*n*접합소자[6]를 비롯한 수많은 반도체 소자들이 만들어졌었다. 비록 이들 반도체 소자들은 현재까지도 그 효율이나 성능면에서 기존의 실리콘이나 GaAs로 만든 반도체소자들을 능가하지는 못하고 있지만 저렴한 가격으로 손쉽게 대형으로 만들 수 있다는 장점이 있고 또 최근에는 기존 반도체 소자들에 이 전도성 고분자 필름을 입힘으로써 그 성능을 더욱 향상시키고 있으므로[1] 많은 연구들이 이루어지고 있다. 더우기 1980년 펜실바니아 대학 연구팀에서 폴리아세틸렌을 전극으로 하는 시험용 플라스틱 전지의 제작[7]에 성공한 이후 무게가 가볍고 단위 무게당 출력 및 용량이 큰 플라스틱 전지의 개발을 위해 많은 기업체 연구소들이 참여하였다. 이 플라스틱 전지는 무게가 가볍고 순간 출력이 큰 동시에 power가 오래 지속될 수가 있어 속력이 빠른 전기자동차를 제작하는데에도 기여할 수 있다. 지난 86년 6월 일본 교오또에서 열렸던 합성금속 학술대회 (ICSM '86 International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals)에서 서독의 BASF 회사 연구팀이 마침내 상품으로 시판될 플라스틱 전지를 선보여[1] 큰 관심과 화제의 대상이 된 이래 87년 10월 드디어 일본의 Bridgestone 과 Seiko에서 합작으로 플라스틱 전지를 상품으로 개발하여 시판한다고 발표하였다.[8] 이들은 88년부터는 매월 20만개씩 생산하여 시판할 것 이라고 하여 이제 바야흐로 전도성 플라스틱을 전극으로한 2차 전지들의 시대가 열리고 있다고 본다. 이밖에도 전도성 고분자를 응용하여 투명한 전도체의 개발, 초고속 스위치 및 비선형 광학적특성의 응용연구, 분자 크기의 정류소자등 수많은 응용가능성 연구[1]가 이루어지고 있어 조만간 전도성 고분자들이 실생활에서 쓰이는 일상용품 및 첨단산업제품으로 각광을 받게 될 것으로 전망된다. 1946년 처음 트랜지스터가 개발되었을때 그 당시 진공관에 비해 값이 약 50배 가량 비쌌지만[9] 그 기술의 발전이 거듭되어 오늘날과 같은 반도체 산업혁명을 일으킨 점을 생각해 보면 기존의 부도체적인 플라스틱 제품들의 한계를 넘어서 종래의 금속제품들이 모두 이 전도성 고분자들로 대체되는 또 다른 큰 산업혁명을 초래할 가능성도 있다고 본다. 현재 가장 전기전도도가 높은 고분자 필름은 doping된 폴리아세틸렌으로서 상온에서의 전기전도도가 100,000 S/cm 정도인 것으로 보고[10]되고 있어 조만간 구리에 맞먹는 높은 전기전도도를 갖거나 또 어쩌면 고온 초전도 현상까지도 보이는 폴리아세틸렌 필름도 출현할 수 있을 것으로 기대된다.

물리적 특성

전자학적인 구조(Electronic Structure)

전기전도성 고분자들은 한마디로 전자의 불포화된 결합에 의해 그 전자학적 구조가 결정된다. 즉 탄소의 결합에 관여하는 4개의 전자들 중 3개만 분자 결합에 기여하고(σ-bond) 나머지 1개의 전자가 불포화되어 π에너지 띠를 형성하는 SP_2 분자궤도를 갖는것이 그 특징이다(Fig. 3). 에너

지 띠 구조(energy band structure)적인 면에서 보면 σ-결합은 낮은 에너지 띠를 완전히 채우게 되고 π-결합은 반만 찬 에너지 띠를 이루게 된다. 이 π-결합은 전도성 고분자 사슬내에 뒤틀림(distortion) 이 없다는 가정하에 전기전도성을 띄게 되고 이 경우 independent particle model에 의한 에너지 띠 구조 계산이 잘 맞고 있다.

그러나 긴 전도성 고분자 사슬내에 뒤틀림이 있을 가능성에 대해서 일찍부터 많은 학자들이 생각해 왔었다. J. E. Lennard-Jones는[11] 고분자 사슬의 전자학적인 구조를 분자궤도에 대한 Hückel 이론을 사용하여 살펴본 일이 있다. 그의 결론은 무한히 긴 사슬인 경우 그 결합 길이가 1.38Å이 된다는 것이었고 이것은 그후 Coulson[12]에 의해 재확인되었다. 그러나 이것이 실험결과들과 잘 맞지 않았었다.[13] π-전자를 사슬방향으로 자유롭게 움직일 수 있다고 보는 분자궤도 이론이나 자유전자 이론에 의하면 기저상태에서부터 첫번째 여기상태로 되는데 필요한 에너지가 사슬의 길이에 역으로 비례하여 감소하게 되지만 이것은 비교적 짧은 길이의 사슬에만 잘 맞는 것이고 실제로 매우 긴 사슬에 대한 실험결과는 약 2 eV 정도의 극한값을 갖게됨이 알려져 있었다. 그후 Kuhn은[14] 결합 길이가 길고 짧은것이 교대로 반복되는 소위 결합길이교체(bond alternation)현상이 긴 전기전도성 고분자 사슬인경우 존재하는 에너지 띠 간격을 설명할 수 있을 것이라고 제안했었다.

이러한 생각에 대해 맨 처음으로 믿을만한 분석을 한 사람은 Lounget-Higgins-Salem[15]이었다.

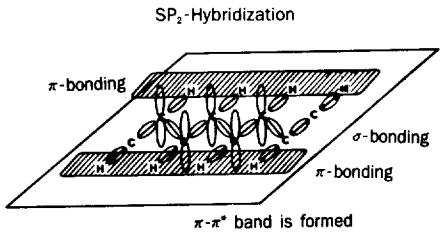

Fig. 3. SP_2 분자궤도.

그들은 잘 정의된 모델을 가정함으로써 물리적인 상수들의 근사적 결정을 하지않고도 결과를 얻을 수가 있었다. 그들은 균일한 결합길이(uniform bond length)를 갖는 무한 사슬이 결합길이 교체상태(bond alternation)에 비해 불안정하다는 사실을 발견하였다. 즉 무한사슬의 고분자들은 그 결합길이가 교체되는 상태일 때가 더 안정된 구조임이 밝혀진 것이다. 이 결과는 일차원계에서 일어날 수 있는 파이얼즈불안정성(Peierl's instability)[16]의 특별한 경우에 해당되는 것이다. 긴 고분자 사슬의경우 결합길이가 교체되는 상태가 되고 따라서 균일한 결합길이를 갖는 경우의 2배가 되는 격자상수를 갖게된다. 이렇게 되면 전자가 받는 이온의 포텐셜 영향 역시 달라져 $2k_f$가 되는 값에서 띠간격(band gap)이 생기고, 그 결과 도체에서부터 반도체로의 상전이 현상이 일어나게 된다.

한편 Ovchinnikov[17]등에 의해 긴 사슬 고분자 내에서의 Coulomb 상호작용이 중요하다는 점이 강조되어왔다. 그들은 2 eV정도의 에너지 띠 간격이 파이얼즈 효과라기 보다는 전적으로 전자들 간의 Coulomb 상호작용 결과라는 것이었다. 그러나 Grant 와 Batra[18]는 결합길이교체(bond alternation) 에 기초한 single electron들이 갖는 에너지 띠 간격이 2 eV정도 됨을 보였고 Duke[19]등은 결합길이교체 및 쿨롱상호작용을 다 고려하여 역시 2 eV정도의 에너지 띠 간격을 계산하고 그 결과가 광전자 방출 실험 및 광 흡수 실험 결과와 일치하고 있음을 보였다

물리적 특성

폴리아세틸렌은 전기전도도가 10^{-14} S / cm에서부터 10^5 S / cm까지 19 order정도나 되는 넓은 영역을 doping농도 및 dopant의 선택에 의해 임의로 얻을 수 있는 특징을 갖는 고분자 물질이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 부도체, 반도체, 도체의 전 영역에 걸친 고분자 물질이 얻어질 수 있다는 것이다. 이처럼 doping에 의해 그 전기전도도가 금속성을 갖게됨을 처음 발견한 것은 1976년 겨

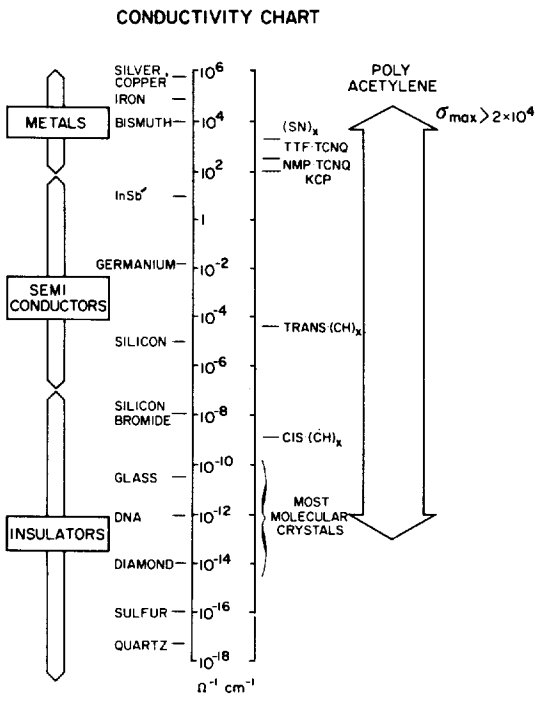

Fig. 4. 전기전도도 대비표.

울 펜실바니아대학 연구팀에 의해 이루어졌음은 이미 앞에서 언급한 바와 같고 Fig. 5는 그 당시 여러 가지 할로겐 원소들 및 AsF_5를 상온에서 주입시켰을때 전기전도도의 변화를 보여주고 있다.[20] Fig. 6은 전기적 특성의 한 척도인 열전기력(thermoelectric power)측정 결과와 파울리 감수율(Pauli susceptibility) 실험 결과를 동시에 doping농도의 함수로 표시한 것이다.[21] 열전기력은 금속의 경우 10 μV/K정도로 매우 작고 반도체의 경우에는 1 mV/K 정도의 크기를 보이는 것이 그 특징이다. 한편 파울리 감수율은 반도체의 경우10^{-8}emu/mole 이하로 매우 작고 금속인 경우 10^{-6}emu/mole이상의 값을 가지며 금속내의 자유전자들의 갯수에 비례하는 특성을 갖고있는 것이다. 그런데 Fig.6에서 보듯이 열전기력은 $y=10^{-3}$근방에서 급격히 감소하여 반도체-도체의 상전이 현상을 보이고 있음에 반하여 파울리 감수율은 $y=6\times10^{-2}$부근에 와서야 급격히 증가하여 반도체-도체의 상전이현상을 보이고

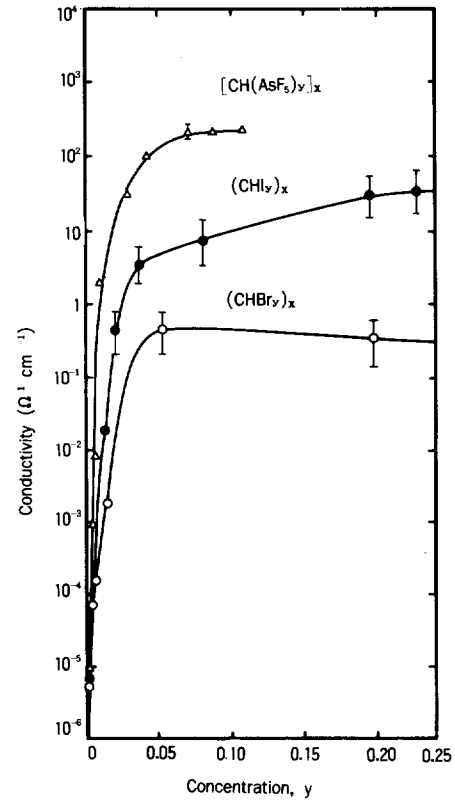

Fig. 5. 전기전도도의 doping 농도에 대한 변화.

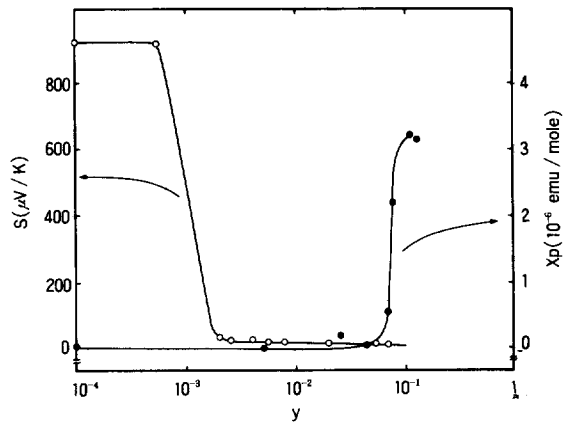

Fig. 6. 열전기력 및 파울리 감수율의 doping 농도에 대한 변화.

있다. 따라서 중간영역 즉 $0.001<y<0.06$에서는 전기적으로 볼때 금속성을 갖고 있으나 자기적으로 보

면 금속성 자유전자들이 존재하지않는 상반된 현상을 보이는 것이다. 이점이 많은 물리학자들에게 관심의 대상이 되었다. 예컨데 이미 잘 알려진 초전도체의 경우에도 전기전도도는 무한대로 크지만 전자들이 서로 짝을 이루어 움직이므로 스핀은 영이되어 파울리 감수율이 없는 것처럼 나타나기 때문에 doping된 폴리아세틸렌의 경우에도 single electron들의 움직임보다는 전하들의 집단운동(collective motion)의 결과로 이처럼 상반된 현상을 보이는 것이 아닐까 하고 많은 물리학자들이 이론적으로 연구를 하였던 것이다. 그리하여 소위 Su-Schrieffer-Heeger (SSH)[22] 모델이 발표되었고 이 모델에 의한 고립파(soliton)이론이 현재 널리 받아들여지고 있다. 여기서 고립파란 한마디로 폴리아세틸렌 사슬내의 구조적 결함(kink defect)을 지칭하는 것으로써 Fig.7과 같이 kink defect 좌우의 폴리아세틸렌 사슬이 대칭적으로 이루어진 degenerate ground state를 가짐이 그 특징이다. 이 kink defect는 Fig.8에서 보듯이 neutral, positive, negative soliton의 세종류로 존재하고 그 특징이 전하를 띄게되면 스핀이 영이되고 전하가 영일때 스핀이 1/2이 된다는 점이다. 이것은 보통의 전자나 양성자에서 보는 전하를 띈 입자가 스핀도 갖는 현상과는 상반된 것으로서 이 charged soliton들이 폴리아세틸렌 사슬내에 존재함으로써 전기전도도는 금속성을 띄지만 스핀이 없으므로 파울리 감수율이 아주 작게 나타나는 실험결과를 설명하게 된 것이다. 그러나 비록 soliton들이 존재한다는 점에 대하여는 반론의 여지가 없으나, 현재까지

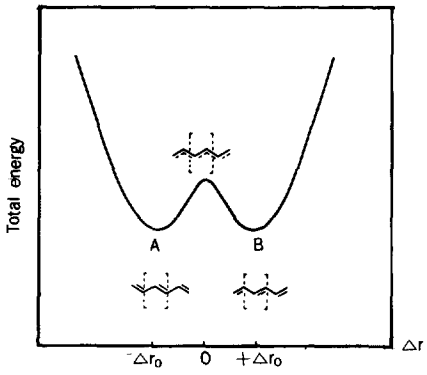

Fig. 7. 폴리아세틸렌 사슬내에 존재하는 kink defect ; degenerate ground state.

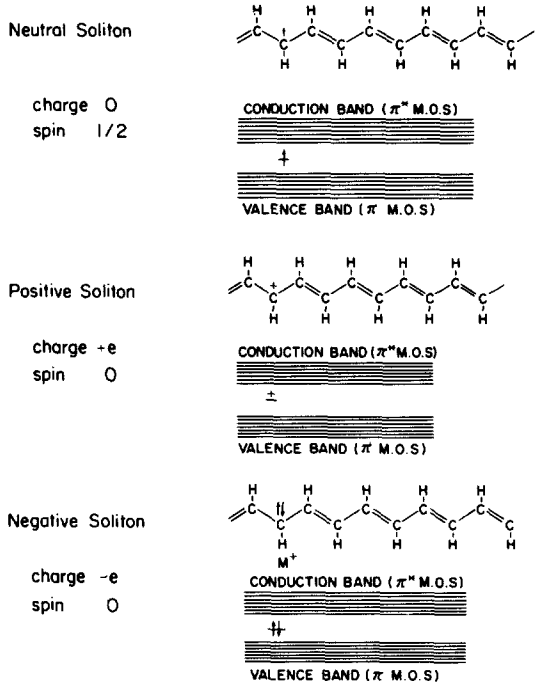

Fig. 8. Soliton 종류와 전하 및 스핀.

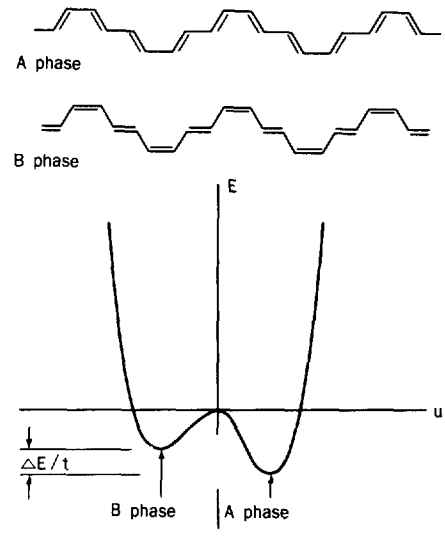

Fig. 9. 폴리티오핀 사슬내에 존재하는 kink defect ; non-degenerate ground state.

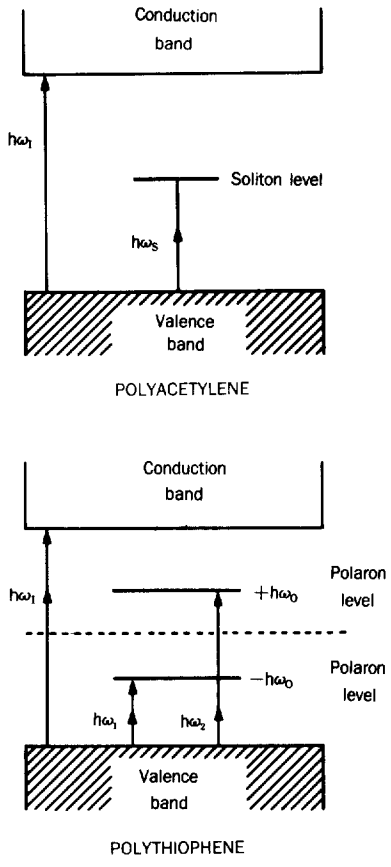

Fig. 10. Soliton 및 polaron의 에너지 준위비교.

도 이들 soliton들이 어떠한 mechanism에 의해 반도체-도체의 상전이를 일으키는가에 대하여는 연구의 대상으로 남아있다. 이처럼 degenerate ground state를 갖는 폴리아세틸렌과는 달리 폴리티오핀 등과 같이 사슬내에 존재하는 kink defect좌우의 분자들 배열이 비대칭적으로 되어 그 에너지 상태가 같지 않은 non-degenerate ground state를 갖는 전도성 고분자들도 존재한다(Fig. 9). 이 결과 고립파와는 달리 폴라론(polaron) 및 두개의 폴라론이 짝을 이루고 있는 바이폴라론(bipolaron)들이 형성되게 되는 것이다. 즉 고분자 사슬내의 kink defect 상태가 degenerate 되어 있던 고립파(soliton)준위에서부터 degeneracy가 없어짐으로써 level splitting이 일어나 폴라론 및 바이폴라론 준위들로 형성된다는 것이다(Fig. 10). 이 폴라론은 전자 주위에 격자들의 뒤틀림(lattice distortion) 이 수반된 준 입자로서 전하 및 스핀상태는 전자나 양성자와 같이 전하가 있으면 스핀이 있고 전하가 영이면 스핀도 영이되는 특징이 있어 앞서의 soliton과는 다른 결과를 주게되고 이것은 실제 실험결과와도 잘 맞고 있음이 확인되었다.[23,24]

맺 음 말

현재 폴리아세틸렌의 최고 전기전도도 값에 대하여 논란이 되고 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 서독 BASF연구소의 Naarmann 박사팀이 새로운 환원제를 첨가하여 합성된 폴리아세틸렌 필름에 iodine을 주입시킨 결과 그 전기전도도가 150,000 S / cm정도로 높다고 발표한 뒤[10] 최근 서독 Bayreuth대학의 Schimmel박사팀[25]에서 이 Naarmann 박사가 만든 시료의 전기적 특성을 조사해본 결과 최고 전기전도도는 80,000 S / cm 이고 그 온도의존성은 필자의 결과들과[26] 비슷하게 나온다고 발표하고 있다. 이와 병행하여 일본 쯔꾸바 대학의 Shirakawa교수팀에서 새로운 방법으로 합성한 폴리아세틸렌 필름을 항공우편이나 인편으로 우송받아 한국 서울대학의 필자의 연구실에서 doping을 한 뒤 그 전기적 특성을 조사한 결과[26](이 같은 Shirakawa 교수팀과 필자의 연구팀과의 공동연구는 80년 필자가 서울대학에 부임한 이래 줄곧 지속적으로 진행되어오고 있었다) 필자의 측정값으로는 최고 전기전도도가 30,000 S / cm로 나와 현재로서는 서독의 Schimmel박사팀의 값이 더 높은 상황이다. 그러나 전기전도도의 비등방성은 한국의 필자팀의 값이 100정도인데 반해 서독 Schimmel박사팀의 값은 20정도밖에 되지 않아 의문점으로 남아있다. 폴리아세틸렌이 한쪽 방향으로 잘 배열됨으로써 더 높은 전기전도도를 보인다고 알려져 있으므로 전기전도도가 높을 수록 비등방성도 커야할 것으로 예

상되기 때문이다.

결론적으로 폴리아세틸렌 필름은 앞으로 그 합성방법의 변형과 개선을 통하여 좀 더 결함이 적고 안정성이 높으며 또 한쪽 방향으로 잘 배열된 필름들이 얻어질 수 있을 것으로 예상되고 그에 따라 최고 전기전도도 역시 구리의 전기전도도 값 이상으로 높을수도 있으며 그 온도 의존성 면에서도 1차원 사슬구조에서 볼 수 있는 비선형 집단운동현상의 결과 어쩌면 고온 초전도체가 될 수도 있다고 기대된다. 이와 함께 새로운 전도성 고분자의 출현도 가능하며 이미 알려진 전도성 고분자들도 전기전도도 면에서는 폴리아세틸렌보다 낮지만 응용성면에서 더 쉬운점들이 있어 이 분야 연구는 매우 큰 가능성을 갖고있고 그만큼 그 전망도 밝다고 본다. 기초학문적인 면에서의 연구 즉 1차원계에서 전하들의 비선형 집단운동 현상 연구를 위한 모델 system이라는 점과 동시에 플라스틱 전지, 각종 반도체 소자, 투명한 전도체, 초 고속 스위치, 비선형 광학소자, power cable sheathing등 수 많은 응용 가능성을 갖고있고 또 이미 플라스틱 전지는 상품으로 시판되고 있을 정도이므로 실용화 면에서도 많은 연구와 성과가 기대된다. 따라서 전도성 고분자는 물리, 화학 및 공학 제 분야들의 협동연구 과제로서 좋은 대상이 되고 있으며 우리나라에서도 앞으로 이 분야 연구가 더욱 활성화되어 많은 연구 업적이 이루어질 수 있기를 바란다.

참 고 문 헌

1. Proceedings of the ICSM'86 published in Synthetic Metals Vol. 17, 18 and 19(1987).
2. See the review article by A. J. Epstein and J. S. Miller, Scientific America **241**, 52(1979).
3. H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231 (1971).
4. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys, Rev, Lett.*,**39**, 1098(1977).
5. Hand Book of Conducting Polymers Vol 1 and 2, edited by T. A. Skotheim (Dekker N. Y.)(1986).
6. C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 181(1978).
7. M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 317(1981).
8. Chemical Week / October 14, 1987(page 40).
9. John Bardeen, Private communication.
10. H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1(1987).
11. J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc.*,**A158**, 280 (1937).
12. C. A. Coulson, *Proc. R. Soc.*,**A 164**, 383(1938).
13. L. G. S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1087 : **73**, 5332(1951).
14. H. Kuhn, *Helv. Chem. Acta*, **31**, 441(1948).
15. H. C. Lounget-Higgins and L. Salem, *Proc. R. Soc.*, A **25**, 172(1959).
16. R. E. Peierls "Quantum Theory of Solids" (Oxford University, London) chap. 5(1955).
17. A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainski, and G. V. Kventsel, *Usp. Fiz. Nauk*, **108**, 81 [Sov. Phys. Usp., **15**, 575] (1973).
18. P. M. Grant and I. P. Batra, *Solid State Com mun.*, **29**, 225(1979).
19. C. B. Duke, A. Paton, W. R. Salaneck, H. R. Thomas, E. W. Plummer, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 146(1978).
20. Y. W. Park Ph. D thesis, University of Pennsylvania (1980).
21. D. Moses, A. Denenstein, J. Chem, P. McAndrew,

T. Woerner, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, and Y. W. Park, *Phys. Rev.* B **25**, 7652(1982).

22. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys, Rev.*B **22**, 2099(1980) ; *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1968(1978).
23. S. A. Brazovskii, *JETP Lett.*, **28**, 656(1979) ; *JETP* **78**, 677(1980) ; S. A. Brazovskii and N. Kirova, *JETP Lett.*, **33**, 4(1981).
24. J. L. Bredas, R. R. Chance, and R. Silbey, *Phys. Rev.* B **26**, 5843(1982).
25. T. Schimmel, W. RieB, J. Gmeiner, G. Denninger, M. Schwoerer, Solid State Commun, (in print).
26. Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, and K. Akagi, *Solid State Commun.*, **65**, 147(1988).