

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Л. Н. Григоров

**О ПРИЧИНАХ ЛОКАЛИЗАЦИИ СУПЕРПОЛЯРОНОВ  
В ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЕ И ИХ КОНФОРМАЦИОННОЙ  
АНАЛОГИИ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ**

Показано, что линейная геометрия суперполяронов — проводящих каналов в каучукоподобных матрицах — неустойчива, благодаря чему суперполяроны в свободном состоянии имеют такую же тенденцию к сворачиванию в клубок, как и полимерные молекулы.

Недавно появились две теоретические модели квазидимерных каналов [1, 2], самопроизвольно возникающих в матрице полярных эластомеров и обладающих сверхпроводимостью при  $T >> 300$  К [3—6], либо, как предполагается в работах [7, 8], сверхвысокой проводимостью. Модель [1], идентифицирующая каналы с узкими и длинными пустотами в матрице, не объясняет ряд экспериментально обнаруженных свойств каналов, таких, как их ферромагнетизм и очень высокая плотность пропускаемого тока [5, 9]. Эти свойства объясняются моделью [2], согласно которой канал представляет собой результат объединения большого числа индивидуальных поларонов, создающих в полярной среде общую для всех электронов, цилиндрически симметричную потенциальную яму большой протяженности. В работе [2] показано, что находящиеся в такой яме свободные электроны обладают свойствами квазидимерного, ферромагнитного электронного газа высокой плотности, свободно движущегося вдоль оси канала. Устойчивость такого образования, названного суперполяроном, достигается за счет совокупного действия обменных сил в электронном шнурке, а также сильного взаимодействия этого шнурка с окружающей его поляризованной матрицей эластомера.

Модель [2] исходит из предположения о прямолинейности суперполярона на всей его длине, что не является достаточно физически обоснованным. Ниже показана неустойчивость этой прямолинейности при  $T > T_c$ , когда эластомерная матрица находится в непрерывном тепловом движении, а также связь этой неустойчивости с причинами локализации суперполяронов в матрице.

Когда около исходно прямолинейного суперполярона происходит малое флуктуационное смещение участка матрицы, то связанный с ней электронный шнур претерпевает локальный изгиб, который можно описать как дугу окружности с длиной  $\lambda$  и радиусом кривизны  $\rho$  (рис. 1). Упругие напряжения в эластичной матрице, которые стремятся вернуть систему в исходное состояние, связаны с величиной среднего смещения точек дуги от начального положения, которое составляет

$$\overline{\Delta x} \cong \lambda^2 / 16\rho \text{ при } \lambda \leq \rho.$$

Поскольку напряжения матрицы быстро затухают на расстояниях

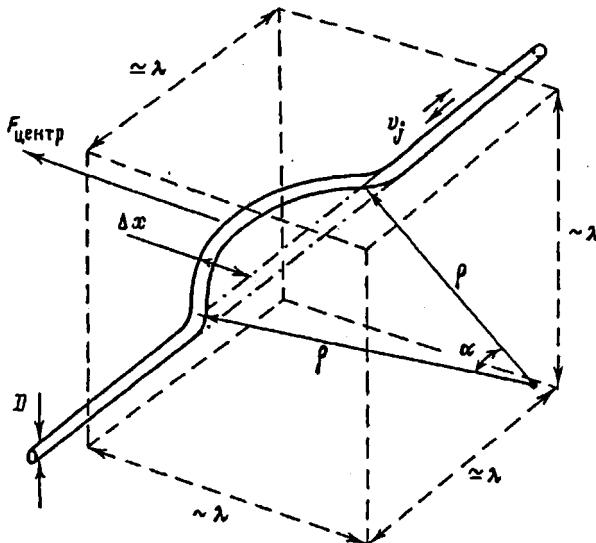


Рис. 1. Флуктуационное смещение участка  $\lambda$  электронного шнурка диаметром  $D$  из исходного прямолинейного состояния (штрихпунктир). Возвращающие упругие напряжения эластомера сконцентрированы в объеме  $\sim \lambda^3$ , условно показанном штриховыми линиями. Стрелкой указано направление центробежной силы, действующей на эластомер со стороны электрона, движущегося по шнурку с скоростью  $v_j$

$>> \lambda$ , т. е. сосредоточены преимущественно в микрообъеме  $\omega \sim \lambda^3$ , порядок величины возвращающей силы

$$F_{\text{упр}} \sim E\lambda\overline{\Delta x} \cong E\lambda^3/16\rho, \quad (1)$$

где  $E$  — модуль упругости высокомодулематрицы.

Следует, однако, учесть, что релаксации начального изгиба суперполиэтина препятствуют центробежные силы, возникающие при движении его свободных электронов через искривленный участок  $\lambda$  в обоих направлениях. Учитывая, что, согласно работе [2], среднее расстояние между электронами в суперполиэтине  $\Delta z \cong \pi R_0/1,6$  (для эластомеров  $R_0 \sim 2-4$  нм — радиус сферы, внутри которой поле точечного электронного заряда полностью ориентирует дипольные группы [10]), для центробежного давления на матрицу со стороны  $j$ -го электрона, движущегося в шнурке со скоростью  $v_j$ , можно записать

$$P_j = mv_j^2/\rho (\Delta z)^2 \cong \frac{0,4m}{\pi^2 R_0^2 \rho} v_j^2 \quad (2)$$

( $m$  — масса электрона).

Выразив скорость электрона через его волновое число  $v_j = \hbar k_j/m$  ( $\hbar$  — постоянная Планка) и учитывая, что электроны в суперполиэтине имеют фермиевское распределение с волновыми числами от  $-k_F$  до  $k_F = 1,6/R_0$  [2], приходим к формуле для среднего значения квадрата скорости в выражении (2)

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{1,6\hbar}{mR_0} \right)^2 \quad (3)$$

Поскольку при диаметре электронного шнурка  $D$  на отрезке  $\lambda$  одновременно движется  $N_\lambda = \pi D^2 \lambda / 4(\Delta z)^3$  электронов, суммарную силу их центро-

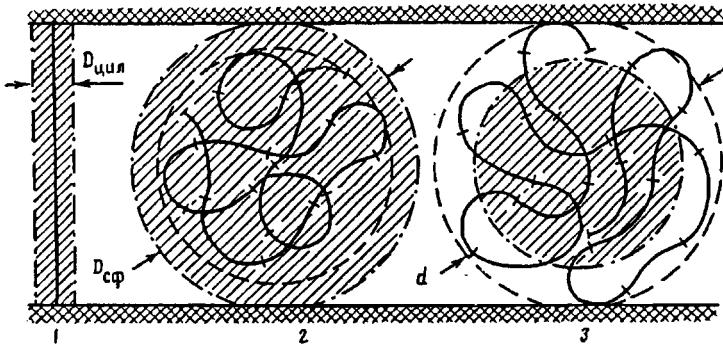


Рис. 2. Возможные варианты конформации суперполярона (жирная линия) в слое эластомера, помещенного между металлическими электродами (двойная штриховка); 1 — прямолинейная, с неограниченной длиной электронного шнурка  $L$ ; 2 и 3 — клубкообразная, состоящая из сегментов с равновесной длиной  $\lambda_0$  и различными радиусами кривизны. Штриховка, ограниченная штрихпунктиром, показывает цилиндрическую (1) и сферическую (2, 3) области, обдененные поляронами; 2 — случай ограничения роста клубка суперполярона, когда его диаметр  $d$  (штриховые линии) меньше  $D_{\text{сф}}$ ; 3 — случай неограниченного роста клубка при  $d > D_{\text{сф}}$ , обеспечивающий проводимость между электродами при любой толщине полимерного слоя

бежного воздействия на матрицу легко получить, заменив  $v_j^2$  в уравнении (2) его средним значением (3), т. е.

$$F_{\text{центр}} = N_\lambda \bar{P} (\Delta z)^2 \cong \frac{\hbar^2 D^2 \lambda}{\pi^2 m \rho R_0^5} \quad (4)$$

Сравнение выражений (1) и (4) показывает, что так как  $F_{\text{центр}}$ , совпадающая по направлению с малым «затравочным» смещением, пропорциональна длине возмущенного участка  $\lambda$ , а препятствующая этому смещению упругая сила (1) растет как  $\lambda^3$ , то при  $\lambda \rightarrow 0$  всегда преобладает центробежная сила. В связи с этим малое флюктуационное искривление шнурка вызывает неустойчивость, увеличивающую длину искривленного участка до равновесной  $\lambda_0$ , соответствующей равенству обеих сил (1) и (4), т. е.

$$\lambda_0 \cong \frac{4 \hbar D}{\pi} (m E R_0^5)^{-1/2} \quad (5)$$

При характерных значениях параметров  $E \sim 0,1$  МПа,  $R_0 \cong 2$  нм и оценках  $D \sim 1$  мкм [5, 11] типичная длина равновесно искривленного участка суперполярона составляет  $\lambda_0 \sim 2$  мкм.

Обращает на себя внимание, что в первом приближении величина  $\lambda_0$  не зависит от радиуса кривизны изгиба  $\rho$ . Это означает, что для любого отрезка суперполярона длиной  $\lambda_0$  угол между направлением его концов, равный  $\alpha \cong \lambda_0/\rho$ , может быть любым.

Это сразу приводит к аналогии между отрезком  $\lambda_0$  суперполярона и макромолекулярным сегментом, которую можно применить для формального описания конформационного состояния суперполярона. Действительно, разделив всю длину суперполярона на  $n \gg 1$  отрезков  $\lambda_0$ , у каждого из которых радиус и направление изгиба не зависят от состояния соседних участков, мы неизбежно приходим к тому, что в свободном состоянии (т. е. в отсутствие внешних сил) суперполион должен иметь клубкообразную конформацию.

Это объясняет, почему в работах [3—8, 11—13] проводимость наблюдается лишь для тонких пленок полярных эластомеров, хотя, согласно

работе [2], нет каких-либо принципиальных ограничений на увеличение длины суперполярона  $L$  путем присоединения к нему индивидуальных поляронов из матрицы, где их концентрация  $c_{\text{пол}}$  ограничена [10]. Для достижения длины  $L$  суперполярон должен поглотить  $\pi D^2 L / 4(\Delta z)^3$  поляронов из близлежащей среды объемом  $V \approx D^2 L / \pi^2 R_0^3 c_{\text{пол}}$ , геометрия которого связана с конформацией суперполярона (рис. 2): 1) для прямолинейного — это цилиндр с длиной  $\approx L$  и диаметром  $D_{\text{шил}} = 2D (\pi^3 R_0^3 c_{\text{пол}})^{-1/2}$ ; 2) при клубкообразной конформации — это сфера с диаметром  $D_{\text{сф}} = (6D^2 L / \pi^3 R_0^3 c_{\text{пол}})^{1/3}$ .

В первом случае  $D_{\text{шил}}$  не зависит от  $L$ , т. е. растущий суперполярон должен неограниченно наращивать  $L$  и замыкать контакты при любой толщине плёнки, что не наблюдается. Во втором случае, в котором при длине  $L = n\lambda_0$  диаметр клубка суперполярона  $d \sim \lambda_0 \sqrt{n} = \sqrt{L\lambda_0}$ , следует учитывать, что из-за низкой подвижности поляронов неограниченный рост  $L$  продолжается лишь при  $d \gg D_{\text{сф}}$ , так как иначе вокруг клубка неизбежно возникает обедненный поляронами слой толщиной  $(D_{\text{сф}} - d)/2$ , останавливающий рост  $L$  (рис. 2). Поскольку минимальное число сегментов, для которого имеет смысл понятие клубкообразной конформации, составляет  $n_0 \sim 10$ , с учетом выражения (5) условие неограниченного роста  $L$  и  $d$  можно представить в виде

$$c_{\text{пол}} \geq \frac{mER_0^2}{8\hbar^2 \sqrt{n_0}} \quad (6)$$

Отсюда следует, что при характерных значениях входящих в уравнение (6) параметров диаметр клубков суперполярона не может неограниченно возрастать, если по порядку величины  $c_{\text{пол}} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эта пороговая величина пока не достигается в эксперименте, поскольку из данных работ [3, 9] по измерениям магнитной восприимчивости электропроводного окисленного полипропилена следует, что в этих экспериментах  $c_{\text{пол}} \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ : Поэтому развитие суперполярона клубков, происходящее независимо в различных участках матрицы, останавливается раньше, чем соседние клубки начинают перекрываться, следствием чего является локальная проводимость плёнки.

Если же найти способ выполнить условие (6), то во всем объеме эластомера суперполярные клубки будут возрастать до тех пор, пока они не начнут перекрываться друг с другом, что является необходимым условием возникновения электропроводной переколяционной сетки. Таким образом, для получения полимеров, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью при произвольных размерах, необходимо увеличить  $c_{\text{пол}}$  еще на 3—4 порядка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elyashevich A. M., Kiselev A. A., Miroshnichenko N. A. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. № 1/2. P. 111.
2. Григоров Л. Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 10. С. 45.
3. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988. 45 с.—Деп. в ВИНТИ 23.03.88, № 2381.
4. Ениколопян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
5. Демичева О. В., Рогачев Д. Н., Смирнова С. Г., Шклярова Е. И., Яблоков М. Ю., Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 4. С. 228.
6. Григоров Л. Н., Демичева О. В., Смирнова С. Г. // Сверхпроводимость: Физика, Химия, Техника. 1991. Т. 4. № 2. С. 215.
7. Архангородский В. М., Гук Е. И., Ельяшевич А. М., Ионов А. Н., Тучкович В. М., Шлимак И. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 603.
8. Архангородский В. М.; Ионов А. Н., Тучкович В. М., Шлимак И. С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56.

9. Смирнова С. Г., Демичева О. В., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
10. Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
11. Смирнова С. Г., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
12. Демичева О. В., Смирнова С. Г., Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 3.
13. Демичева О. В., Шклярова Е. И., Волкова А. В., Смирнова С. Г., Андреев В. М., Рогачев Д. Н., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 659.

Институт синтетических  
полимерных материалов  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
29.12.91

L. N. Grigorov

**ON REASONS OF LOCALIZATION OF SUPERPOLARONES  
IN THE ELASTOMER MATRIX AND THEIR CONFORMATIONAL  
ANALOGY WITH MACROMOLECULES**

**S u m m a r y**

Linear geometry of superpolarones (conducting channels in rubber-like matrices) is shown to be unstable, as a result the superpolarones in the free state have the same ability to coiling as polymer molecules.