

05.1; 05.2

© 1991

О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ
СВЕРХВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ КАНАЛОВ
ПОЛЯРНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Л.Н. Григоров

Пока еще не ясна физическая природа электропроводных каналов с большой длиной $L \sim 0.1$ мкм [1–3] и малым диаметром $d \approx 10$ нм [4], которые возникают при окислении каучукоподобных полимеров и сочетают аномально высокую проводимость $\zeta \gg 10^{11} (\text{см} \cdot \text{см})^{-1}$ [4, 5] с ферромагнетизмом [2, 6]. Ниже рассматривается их модель, учитывающая, что при окислении в эластомере возникают подвижные дипольные группы ($c_{\text{дип}} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$), что приводит к низкому отношению высоко- и низкочастотной проницаемостей среды $K = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \ll 1$ [7]. В результате, как показано в [8], часть функциональных групп эластомера легко ионизуется, и в полимере постепенно накапливаются неподвижные ионы и малоподвижные полярны ($c_{\text{ион}} = c_{\text{пол}} \ll c_{\text{дип}}$).

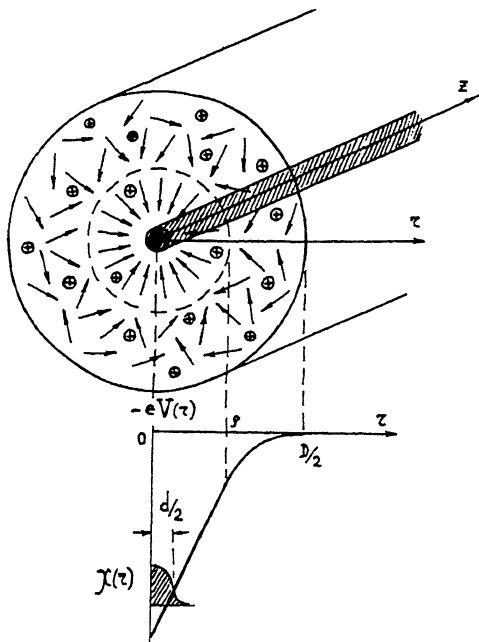
Благодаря тому, что жесткость эластомеров на 5–6 порядков ниже обычной для твердых тел, ориентационная поляризация диполей насыщается уже в поле $\sim 10^4 \text{ CGSE} = e/R_0^2$ (для эластомеров типичны $R_0 \approx 2$ нм [8]). Как показывает расчет, который будет приведен отдельно, в эластомерах энергия связи одиночного полярона $E_{\text{пол}}$ и радиус локализации его заряда $R_{\text{лок}}$ связаны с оптимизированным вариационным параметром α волновой функции вида [9]:

$$\alpha [5(1-K)m e^2 / \hbar^2 R_0^2 \epsilon_{\infty}]^{1/3} \approx 4R_{\text{лок}}^{-1}, \quad (1)$$

$$E_{\text{пол}} \approx \left[\frac{2-K}{\alpha R_0} - \frac{4}{3}(1-K) \right] \frac{e^2}{R_0 \epsilon_{\infty}}. \quad (2)$$

Стметим, что (1, 2) не дают предельного перехода к поляронам в линейной среде с $R_0 \rightarrow 0$, т.к. эти формулы получены в предположении $R_{\text{лок}} < R_0$, достаточно хорошо выполняющемся лишь при $R_0 > 0.5$ нм.

Поскольку при типичном $\epsilon_{\infty} \approx 2$ из (1) вытекает $R_{\text{лок}} > 2$ нм, для полярнов эластомерную среду можно считать сплошной, что и используется ниже. При $c_{\text{пол}} \ll 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и равномерном распределении полярнов проводимость среды крайне низка, т.к. волновые функции электронов не перекрываются.



Электрическая структура нейтральной (в среднем) эластомерной среды, в которой свободные электроны сконденсированы в „шнурках“ диаметром d (заштрихованы). Кружки – неподвижные ионы, которые в расчете заменены равномерно распределенным положительным фоном. Стрелки показывают характер ориентации подвижных диполей среды (внутри цилиндра радиусом ρ напряженность электрического поля достаточна для насыщения ориентационной поляризации). Внизу – радиальная зависимость потенциала $V(r)$, созданного ориентированными диполями.

Среда в целом представляет собой систему параллельных друг другу, плотно упакованных электронейтральных цилиндров диаметром D , аналогичных изображенному на рисунке.

В нашей модели канальной проводимости предполагается, что в среде с $K \ll 1$ поляронам выгодно сконденсироваться в „шнурок“ диаметром $d \ll L$, в котором волновые функции всех N электронов делокализованы по длине L их общей, цилиндрически симметричной потенциальной ямы, возникающей при ориентации диполей среды полем заряда электронного шнурка (см. рисунок). При равномерном распределении N ионов в цилиндре диаметром $d \ll D \ll L$ потенциал такой ямы, зависящий только от полярного радиуса r , имеет вид

$$V(r) = \begin{cases} \frac{e(1-K)}{\epsilon_\infty} \cdot \frac{N}{L} \left[2 \ln \frac{D}{2r} + \left(\frac{2r}{D} \right)^2 - 1 \right] & \text{при } \rho < r < D/2 \\ \frac{e(1-K)}{\epsilon_\infty} \left\{ \frac{N}{L} \left[2 \ln \frac{D}{2\rho} + \left(\frac{2\rho}{D} \right)^2 - 1 \right] + \frac{\rho - r}{R_0^2} \right\} & \text{при } 0 < r < \rho, \end{cases} \quad (3)$$

где учтено, что при цилиндрическом распределении зарядов с плотностью $N/L < R_0^{-1}$ диполи среды полностью ориентированы в цилиндре $\rho \approx 2R_0^2 N/L$.

Если предположить, что спины всех делокализованных по яме электронов параллельны, то при $L \rightarrow \infty$ самосогласованному решению многоэлектронной задачи с потенциалом (3) удовлетворяет полная волновая функция в виде слэтеровского детерминанта, в котором все одноэлектронные функции имеют вид бегущих волн с одинаковой радиальной частью и различными волновыми числами $|k_n| < k_F$.

$$\varphi_n(\vec{r}_n) = \chi(r_n) e^{ik_n z_n} / \sqrt{2\pi L}, \quad \text{где } \chi(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \beta(1 + \beta r) e^{-\beta r}. \quad (4)$$

Энергию системы ищем вариационным методом с помощью гамильтониана:

$$\begin{aligned} \hat{H} = W + \sum_n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n - eV(r_n) + \frac{e^2}{2\epsilon_\infty} \sum_{n' \neq n} |\vec{r}_n - \vec{r}_{n'}|^{-1} \right] + \\ + \sum_p \left[eV(R_p) + \frac{e^2}{2\epsilon_\infty} \sum_{p' \neq p} |\vec{R}_p - \vec{R}_{p'}|^{-1} \right] - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \sum_n \sum_p |\vec{r}_n - \vec{R}_p|^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

где W — затраты энергии на создание ориентационной поляризации среды, сумма по n — электронный гамильтониан, сумма по p — гамильтониан неподвижных ионов, сумма по p и n — гамильтониан электрон-ионного взаимодействия. При заданном потенциале (3) величина W легко вычисляется с учетом того, что в области насыщения ориентационной поляризации $r < \rho$ плотность W постоянна и равна $(1-K) e^2 / \pi \epsilon_\infty R_0^4$.

Если не учитывать обменную энергию взаимодействия электронов, то вариационный функционал, логарифмически зависящий от (D/d) , положителен при всех значениях параметров β , N/L и R_0 , т.е. без обменного взаимодействия связанное состояние системы невозможно. Однако благодаря тому, что при параллельных спинах всех электронов ($k_F = \pi N/L$) обменная энергия отрицательна и для квазидномерного случая особенно велика.

$$E_{\text{обм}} \approx -\frac{Ne^2 k_F}{\pi \epsilon_\infty} \left(1.5 + \ln \frac{\beta}{2k_F} \right); \quad \beta \sim d^{-1}, \quad (6)$$

то полная энергия (на 1 электрон) зависит теперь только от $L_n(D)$ и может стать отрицательной при достаточно малом K :

$$\frac{E}{N} = \frac{\hbar^2}{6m} (k_F^2 + \beta^2) + \frac{14e^2}{9\beta R_0^2 \epsilon_\infty} + \frac{e^2 k_F}{\pi \epsilon_\infty} \left\{ \ln \frac{2}{\pi} (k_F R_0)^2 - 2.5 + \right. \\ \left. + 8 \left[\frac{1}{(\beta D)^2} - \left(\frac{k_F R_0^2}{\pi D} \right)^2 \right] + K \left[0.5 + 8 \left(\frac{k_F R_0^2}{\pi D} \right)^2 - \frac{14\pi}{9\beta k_F R_0^2} + \ln \frac{\pi D}{4k_F R_0^2} \right] \right\}. \quad (7)$$

Видно, что при $K \ll 1$ соответствующим членом в (7) можно пренебречь. Тогда для больших D , соответствующих низкой концентрации $c_{\text{пол}}$, (7) упрощается:

$$\frac{E}{N} = \frac{\hbar^2}{6m} (k_F^2 + \beta^2) + \frac{14e^2}{9\beta R_0^2 \epsilon_\infty} + \frac{2e^2 k_F}{\pi \epsilon_\infty} (\ln k_F R_0 - 1.48). \quad (8)$$

При $k_F R_0 \approx 1.6$ и весьма близком к (1) $\beta \approx 5/R_0$ достигается минимум энергии, равный

$$\frac{E_{\min}}{N} \approx \frac{4.7\hbar^2}{m R_0^2} - 0.71 \frac{e^2}{\epsilon_\infty R_0}. \quad (9)$$

Из (9) видно, что связанное состояние ($E_{\min} < 0$) электропроводных, ферромагнитных электронных „шнурков“ возможно лишь

при $R_0 > \frac{7\hbar^2 \epsilon_\infty}{m e^2} \approx 0.6$ нм, что, конечно, не выполняется для обычных твердых тел, но вполне типично для эластомеров с $K \ll 1$. Например, при $R_0 = 3$ нм энергия (9) ≈ -0.14 эВ, что почти совпадает с $E_{\text{пол}}$ (2). Если же воспользоваться тем, что основная часть ионного заряда цилиндра D расположена далеко от электронов, и заменить равномерно размазанный ионный фон локализованными ионами, что ближе к реальности, то входящая в (7-9) энергия ионного отталкивания снижается на

$$\frac{\Delta E}{N} \approx - \frac{1.38 e^2}{\epsilon_\infty} \sqrt[3]{c_{\text{ион}}}, \quad (10)$$

благодаря чему даже при низкой концентрации ионов $c_{\text{ион}} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ „шнурок“ становится на ~ 0.1 эВ/электрон выгоднее, чем коллектив невзаимодействующих поляронов.

Обращает на себя внимание, что в отличие от обычных металлов, где обменная энергия представляет сравнительно небольшую поправку к кинетической, для ферромагнитных „шнурков“ в эластомерах ситуация прямо противоположна. При оптимизированных k_F и β , в соответствии с (6), обменная энергия ~ -0.25 эВ/электрон (при $R_0 = 3$ нм), тогда как средняя кинетическая энергия движения

вдоль оси z — лишь ~ 0.004 эВ/электрон. Из этого вытекает, что в рассматриваемом случае ферромагнитная организация электронов более выгодна, чем диамагнитная, которая приводит к резкому проигрышу обменной энергии (примерно вдвое), ни в коей мере не компенсируемому незначительным выигрышем в кинетической энергии.

Рассмотренная модель объясняет как возникновение крайне анизотропной, локальной проводимости полярных эластомеров [1–5], так и одновременное появление у них ферромагнетизма [2, 6], причем расчетный диаметр „шнурка“ $d \approx 4/\beta \sim R_0$ близок к экспериментальным оценкам [4]. Следует подчеркнуть, что самопроизвольная конденсация поляронов в многоэлектронную, одномерно проводящую структуру, своего рода „суперполярон“, возможна лишь в очень эластичной и высокополярной среде. Вторым необходимым условием является такая организация электронов в суперполяроне, которая приводит к значительному выигрышу обменной энергии. Вполне возможно, что и для диамагнитного случая этот выигрыш достаточен для существования связанного состояния, что приведет к динамическому равновесию между магнитными и немагнитными „суперполяронами“. Это объяснило бы сосуществование двух типов каналов проводимости — сверхвысокопроводящих и резистивных [1, 2], равновесие между которыми сдвигается в магнитном поле, как было обнаружено в [10].

На первый взгляд может показаться, что ферромагнитное состояние квазиодномерного „шнурка“ противоречит теореме [11], утверждающей, что спин одномерной системы электронов должен быть минимальным. Тем не менее никакого противоречия здесь нет, т.к. теорема [11] не применима к системам с кулоновским потенциалом взаимодействия электронов, описываемым к тому же комплексными волновыми функциями.

Поскольку выше показано, что слипание неограниченного числа электронов может быть энергетически выгодно в эластомерах, весьма интересен вопрос, не может ли быть выгодной иная конфигурация „суперполярона“, например, в форме капли. Легко, однако, показать, что каплевидную форму могут иметь только „суперполяроны“ с ограниченным числом электронов, т.к. при неограниченном росте их числа сохранение устойчивости системы требует бесконечной глубины потенциальной ямы, создаваемой поляризацией эластомера, что физически бессмысленно. Таким образом, цилиндрическая форма электронного коллектива при $N \rightarrow \infty$ вытекает из условия устойчивости. В то же время предварительные расчеты показывают, что существуют и иные цилиндрически симметричные электронные конфигурации, сохраняющие устойчивость при значительном (на 1–2 порядка) возрастании диаметра шнурка d .

В задачу данной работы не входит подробный анализ причин сверхвысокой проводимости суперполяронов. В качестве одной из возможностей можно лишь указать, что для ферромагнитно организованных „шнурков“ существует довольно широкая область

в импульсном пространстве $|k_n| > k_F$, где эффективная масса электронов отрицательна. Квазиклассические оценки показывают, что для пар электронов с близкими значениями k_n в этой области кулоновское взаимодействие приводит к появлению эффективного потенциала притяжения, заметно снижающего энергию пары. При высокой концентрации таких пар снижение их энергии достигает ~ 0.6 эВ, что в принципе может соответствовать сверхпроводящему состоянию с $T_c \gg 10^3$ К, не противоречащему экспериментальной оценке [5] для окисленного полипропилена $T_c > 700$ К.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. Деп. в ВИНТИ 23.03.1988. № 2381-В 88.
- [2] Ениколопан Н.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. В. 6. С. 326.
- [3] Демичева О.В. и др. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32(Б). № 1. С. 3.
- [4] Архангородский В.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 1. С. 56.
- [5] Демичева и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 4. С. 228.
- [6] Смирнова С.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. В. 4. С. 212.
- [7] Смирнова С.Г. Канд. дис. М.: МФТИ, 1989.
- [8] Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30(Б). № 12. С. 885.
- [9] Пекар С.И. Исследования электронной теории кристаллов. М.-Л.: Наука, 1951. 175 с.
- [10] Смирнова С.Г. и др. // Высокомолек. соед. 1989. Т. 31(Б). № 9. С. 667.
- [11] Leib E., Mattis D. // Phys. Rev. 1962. V. 125. N 1. P. 164.

Институт синтетических
полимерных материалов
АН СССР,
Москва

Поступило в Редакцию
8 апреля 1991 г.