

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ ПЕТЛЕОБРАЗОВАНИИ И ПЕРЕХОД «КЛУБОК-ГЛОБУЛА»

Исходя из разделов I и II данной статьи, четко прослеживается вывод, что образование псевдощели обусловлено наличием беспорядка в первичной структуре

полимера. Однако, как будет показано ниже, псевдощель и локализация  $\pi$ -элект-

ронов возможна и в совершенно упорядоченной первичной полимерной структуре.

В работе [11] было рассмотрено изменение электронной структуры идеальной

квазиодномерной цепочки атомов при образовании на ней одной петли (рис. 2, А).

На основе применения к этой квантовомеханической задаче строгого метода функции Грина было обнаружено, что замыкание петли приводит к образованию в

электронной щели локального электронного состояния, причём электрон оказывается локализованным в области петли. Однако, эта задача качественно

может быть понята и на основе более наглядных соображений. Действительно, в

области скрещивающихся атомов состояние свободного электрона цепи подвергается воздействию сразу двух потенциальных ям от скрещивающихся атомов. Топологический эквивалент этой системы – это модель свободного электрона вдоль петли, однако возмущенного этими «запирающими» потенциалами

(рис. 2, Б).

**Рис. 2.** Петля на полимере (А), её топологический эквивалент (Б).

Рассмотрим состояние электрона в поле одного (из двух) заштрихованного атома как делокализованного (т.е. зонного) состояния, на которое действует поле

другого заштрихованного атома. Тогда, в классической схеме Слэтера-Костера (см.

[12]), получим для энергии и волновой функции локализованного состояния значения:

ПОЛИМЕРЫ – НОВЫЙ КЛАСС ПСЕВДОЩЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

417

2 1/2

0

$$\begin{aligned}
 & 0 \ 2 \ 1 \ e \\
 & E \ E \ B \ V \\
 & B \\
 & \left[ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 & = + \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| \\
 & \left[ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 & \%
 \end{aligned}$$

$$; \{ \} 0 \ 1 \ 1 = B \% (0) \exp - v \operatorname{arcsh}(V \% / 2E) . (7)$$

Здесь  $E_0$  – энергия электронного состояния уединенной невозмущенной потенциальной ямы;  $0 \ V\%$  – потенциал возмущения одной заштрихованной ямы

другой;  $v$  – номер атома, начиная от рассматриваемого нулевого.

Тогда в простейшем квантовохимическом приближении Рутана (см. [3]) для двух молекулярных орбиталей получим:

$$\begin{aligned}
 & 1 \ 1 \ 1 \ 2 \\
 & 1 \\
 & 1 \ 2 \\
 & 1 \ 1 \ 1 \ 2 \\
 & 2 \\
 & 1 \ 2 \\
 & 1 \\
 & 1 \\
 & H \ H \\
 & S \\
 & H \ H \\
 & S \\
 & \left( \begin{array}{c} + \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| \varepsilon = + \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| \\ - \varepsilon = \\ - \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right| \end{array} \right) \\
 & . (8)
 \end{aligned}$$

При этом  $S_{12} = \langle 1/2 \rangle$  – интеграл перекрывания волновых функций электронов двух заштрихованных ям,  $H_{11} \approx I$  – потенциал ионизации каждого из возмущенных

(см. (9)) состояний,  $H_{12} \approx S_{12}I$ .

Таким образом, локализованное 5электронное состояние петли образуется как

результат \*молекулярного\* расщепления взаимодействующих ям \*заштрихован-

ных† атомов (рис. 3).

**Рис. 3.** Схема образования двух электронных состояний петли ( $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ ) из двух отщепленных состояний ( $Ee$ ) в ямах (область между штриховыми линиями соответствует разрешенной зоне невозмущенных состояний цепочки).

Очевидно, если в реальных клубках расстояние между двумя заштрихованными ямами случайно, то имеется спектр величин  $S_{12}$ , что немедленно приводит к

хвостам локализованных состояний, т.е. к представлению о псевдощели.

Ясно, что энергия локального состояния приближается к середине щели по мере уменьшения размера петли  $L$ . Отметим, что при размыкании петли состояние

электрона переходит в разрешенную зону. Очевидно, если в полимерном клубке

образуется много петель с различными  $L$ , то электронная щель превращается в

псевдощель (рис. 1), что ведет к изменению реакционной способности полимера

(см. (4)).

Крайне интересен и другой вопрос – что случится, если петель будет в клубке

достаточно много?

Рассмотрим две близкие петли: они нейтральны и в каждой из них локализован

электрон (рис. 4).

Е. ИВАНОВА, Б. АСКАРОВ, И. НУРГАЛИЕВ, М. КОНОПЛЁВА, Ш. ШЕРАЛИЕВА, ...

418 *Uzbek J. Phys.*, 2016, Vol.18(№6)

**Рис. 4.** Взаимодействующие две петли:  $F_1$  и  $F_2$  – силы Ван-дер-Ваальса (аналогичные взаимодействию двух нейтральных атомов).

Очевидно, что это – типично Ван-дер-Ваальсовская система, и между такими нейтральными образованиями должно осуществляться Ван-дер-Ваальсовское притяжение, энергия которого может быть оценена как [13]

1 2 1 2

6

1 2

2

$3 ( ) B d B$

$U I I$

$I I R - -$

$\alpha \alpha$

$\approx -$

$+$

$\cdot (9)$

Здесь  $I_1, I_2$  – потенциалы ионизации электронов в петлях,  $\alpha_1, \alpha_2$  – поляризуемость этих петель, причем  $\alpha_1 \approx L_1$

$3$  и  $\alpha_2 \approx L_2$

$3, R$  – расстояние между петлями.

Если  $B d B U kT - - >$ , то петли притягиваются, и это, на наш взгляд, является

микромеханизмом перехода «клубок → глобула»; отметим, что прежде этот микромеханизм не был понятен, а теория перехода «клубок → глобула» была чисто

феноменологической [14].

Существенно, что согласно разрабатываемым представлениям, этот переход оказывается зависимым от электроники петли (например, это означает, что он

может определить рН среды).

Можно полагать, что регулирование свойств полимера путем петлеобразования необычайно важно для молекулярной биологии, где образование петель на нуклеиновой кислоте является стандартным явлением, но назначение

которого пока недостаточно понято [15].