

05

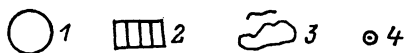
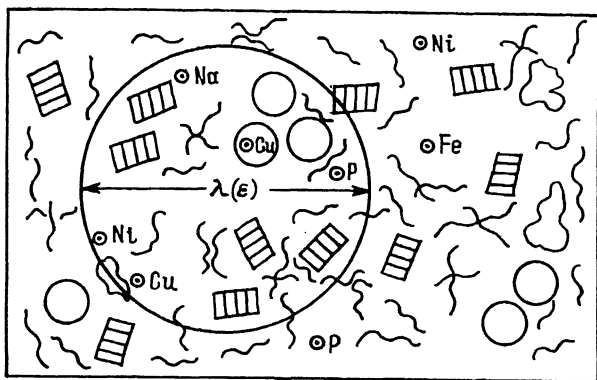
©1994

НЕОДНОРОДНЫЕ СЕЛЕНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ С ПОНИЖЕННОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ЭНТРОПИЕЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФУЛЛЕРЕНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

М. Д. Бальмаков, Л. Н. Блинов, Н. С. Почепцова

Неожиданное для теоретиков открытие высокотемпературной сверхпроводимости в таких структурно-неоднородных материалах, как металлоксидные керамики [1], свидетельствует о несовершенстве имеющихся в настоящее время концепций о природе подобного рода систем. Прежде всего это касается структуры такого рода материалов и методов ее описания. Представляется, что на современном этапе накопления и обобщения теоретических знаний по высокотемпературной сверхпроводимости данный вопрос заслуживает особого внимания, поскольку в конечном счете взаимное расположение атомных ядер определяет свойства любой конденсированной системы.

Структурно-неоднородные материалы состоят из связанных между собой фрагментов, отличающихся, как правило, друг от друга по химическому составу, структуре, размерам и т.д. Данные фрагменты могут быть атомными или молекулярными кластерами [2], молекулами [3], структурными единицами [4], кристаллитами [5] и т.п. Взаимодействие между фрагментами также может быть различным, начиная от дисперсионного и кончая химическим, за счет, например, короткодействующих ковалентных связей. К числу рассматриваемых материалов принадлежат и неупорядоченные селеноуглеродные матрицы, содержащие фуллерены и их производные [6]. Такого типа матрицы содержат большое количество фрагментов разного вида (см. рисунок). Среди них следует выделить углеродные кластеры, в частности C_{60} , C_{70} и другие, представляющие собой многогранники, состоящие из правильных шестиугольников и пятиугольников, в узлах которых находятся атомы углерода. За счет различного рода взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, ненасыщенные (оборванные) связи) углеродные кластеры могут создавать и новые образования, в частности фуллериды, что, видимо, характерно для селеноуглеродных матриц, полученных на основе шунгитов [6].



1 — фуллерены и их производные, 2 — фрагменты графита, 3 — цепочки и кольца из атомов селена, 4 — примеси.

Подавляющее же большинство атомов углерода находится в кластерах, представляющих собой фрагменты других структурных модификаций углерода (графита, карбина, поликумулена) с определенной концентрацией осколков фуллеренов. Следует также выделить цепочки и другие образования на основе атомов селена, а также примеси, основными из которых являются Cu, Fe, Ni, V, P.

Спрашивается, существует ли фундаментальная область, исходя из которой можно охарактеризовать все или хотя бы подавляющее большинство свойств неоднородной системы? Вопрос сложный и не имеет однозначного ответа. Многое зависит от того, что понимается под фундаментальной областью [7].

Она не может иметь в случае рассматриваемых матриц (см. рисунок) размеры одного или нескольких ангстрем. Действительно, исходя из любой области столь малых размеров, очевидно, нельзя даже охарактеризовать химический состав данных матриц. Для этого более подходят области, имеющие размеры тысячи и более ангстрем. Но и они по ряду своих свойств, как правило, не тождественны друг другу, поскольку существует слишком много вариантов взаимного расположения перечисленных выше примеров фрагментов разного вида.

В подобных ситуациях важной характеристикой является длина однородности $\lambda(\epsilon)$ [7]. Величина $\lambda(\epsilon)$ равна диаметру сферы минимальных размеров (см. рисунок), которая выделяет независимо от ее положения внутри макрообраз-

да одинаковые (с точностью до относительной флуктуации ε) области. Под одинаковостью подразумевается не обязательно тождественность, достаточно близость ряда интегральных характеристик областей, таких, как дипольный момент, поляризуемость, суммарный химический состав и т.д. Иначе говоря, области диаметром $\lambda(\varepsilon)$ хотя и отличаются, как правило, друг от друга порядком сочленения составляющих их фрагментов, все же схожи между собой.

Каждая из таких областей в определенной мере может претендовать на роль, подобную элементарной ячейке в теории идеального кристалла. Более полная информация должна включать также данные о вероятностях p_i реализации областей диаметром $\lambda(\varepsilon)$ каждого вида. Тогда конфигурационная энтропия неоднородной системы, отнесенная к одному атому, равна

$$S_\lambda = -\frac{1}{\bar{M}} \sum_{i=1}^{J_\lambda} p_i \ln p_i, \quad (1)$$

где \bar{M} — среднее число атомов в сферических областях диаметра $\lambda(\varepsilon)$, J_λ — число попарно не тождественных областей такого диаметра, имеющих в рассматриваемой системе.

В приближении $p_1 \simeq p_2 \simeq \dots \simeq p_{J_\lambda} \simeq 1/J_\lambda$ соотношение (1) значительно упрощается:

$$S_\lambda \simeq \frac{1}{\bar{M}} \ln J_\lambda. \quad (2)$$

Это позволяет получить ряд оценок для величины J_λ [1]. Одна из них основана на неравенстве

$$J_\lambda < J, \quad (3)$$

где J — число всевозможных различных структур фрагмента из \bar{M} атомов того же химического состава, что и у рассматриваемой системы. Величина J учитывает все многообразие структур данной совокупности атомов. Это структуры расплава, полиморфных модификаций, пленок, поликристаллов, систем подобных той, что изображена на рисунке, и т.д.

Для чисел J различных структур (минимумов адиабатического терма $U_{\bar{M}}(\mathbf{R})$ системы) при $\bar{M} \rightarrow \infty$ справедлива асимптотическая формула

$$J \sim \exp \alpha \bar{M}, \quad (4)$$

где α — параметр, зависящий от химического состава и имеющий, согласно [8], значения $\alpha \lesssim 3$. С учетом этого, а также соотношений (2)–(4) конфигурационную энтропию S_λ можно оценить следующим образом:

$$0 < S_\lambda \lesssim 3. \quad (5)$$

Конфигурационная энтропия обычных (классических) неупорядоченных систем, таких как расплавы, стекла, пленки и т.п., по порядку величины совпадает с $\ln 2$ [9]. “Необычные” неупорядоченные системы характеризуются существенно меньшим беспорядком (меньшими значениями конфигурационной энтропии S_λ (1)). В частности, это характерно и для селеноуглеродных матриц, содержащих фуллерены и их производные, поскольку конфигурационная энтропия их фрагментов (см. рисунок) близка к нулю. Матрицы такого рода можно отнести к классу неупорядоченных систем с пониженной конфигурационной энтропией.

Следует отметить, что в системах данного класса, количество которых может быть достаточно большим, можно ожидать появления материалов с необычными свойствами. Это подтверждает и обнаруженный при 100 К сверхпроводящий фазовый переход в селеноуглеродных матрицах, содержащих фуллерены и их производные [6,10]. К настоящему времени неупорядоченные системы с пониженной конфигурационной энтропией изучены явно недостаточно как экспериментально, так и теоретически. Важность проведения исследований в данном направлении очевидна еще и потому, что биологические системы также принадлежат к рассматриваемому классу.

Список литературы

- [1] Гинзбург В.Л., Куржниц Д.А. // УФН. 1987. Т. 152. В. 4. С. 575–582.
- [2] Phillips J.S. // J. Non-Cryst. Sol. 1979. V. 34. N 2. P. 153–181.
- [3] Фельц А. // Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986. 558 с.
- [4] Мюллер Р.Л. В сб: Химия твердого тела. Л., 1965. С. 9–63.
- [5] Лебедев А.А. // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2. В. 10. С. 1–20.
- [6] Блинов Л.Н., Лихолит И.Л., Ананичев В.А., Оркина Т.Н., Байдаков Л.А., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 12. С. 47–50.
- [7] Бальмаков М.Д. В кн.: Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 27–33.

- [8] Бальмаков М.Д. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. В. 5. С. 527–535.
- [9] Бальмаков М.Д. // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. В. 6. С. 801–809.
- [10] Blinov L.N., Licholit I.L., Baidakov L.A. Abstr. Intern. Workshop "Fullerenes and atomic clusters". St. Petersburg, 1993. P. 55.

Санкт-Петербургский
государственный технический
университет

Поступило в Редакцию
29 марта 1994 г.
