

01;05.4

©1995

О ВЗАИМОСВЯЗИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ С ПРИРОДОЙ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЕЩЕСТВА

Л.А.Байдаков, Л.Н.Блинов, Л.А.Кузнецова, Н.С.Почепцова

К настоящему времени обнаружено значительное количество веществ различной химической природы, включая фуллерениды, способных переходить в сверхпроводящее состояние при достижении соответствующего температурного порога T_c [1-10]. Однако в литературе отсутствует общий подход к выяснению причин сверхпроводимости (СП) веществ. В настоящей работе сделана попытка установления корреляции между сверхпроводимостью и природой химической связи между компонентами вещества.

Любое свойство вещества в конечном итоге определяется электронной структурой его компонентов и природой их химического взаимодействия. В свою очередь, электронная структура атомов задается зарядом ядра (\bar{Z}), от которого также зависит местоположение химического элемента в периодической системе и соответствующий набор квантовых чисел валентных электронов. Следовательно, определив характер изменения указанных характеристик, находящихся во взаимосвязи с составом вещества, в зависимости от заряда ядра усредненного атома (\bar{Z}) или какой-либо другой надежно установленной числовой величины, например общего числа электронов в моле вещества (N_e), можно вплотную подойти к разрешению поставленного выше вопроса.

В [11-13] было установлено, что соотношение вида

$$G_T = \frac{\bar{n} \cdot \bar{K}}{\bar{Z}} \quad (1)$$

однозначно определяет способность расплава вещества к стеклообразованию при его самопроизвольном охлаждении. В (1) G_T — стеклообразующая способность расплава, \bar{n} и \bar{Z} — вклады главных квантовых чисел валентных электронов и зарядовых чисел ядер моля компонентов расплава соответственно, \bar{K} — средняя жесткость электронного каркаса химических связей (ЭКХИС). Эта характеристика является функцией орбитального (l) и магнитного (m_l)

квантовых чисел катионообразователя, связанного химическими силами взаимодействия с ближайшим окружением. Суммарная величина \bar{K} в общем случае складывается из нескольких составляющих: ковалентного вклада (K_k), ионного вклада ($K_{и}$), донорноакцепторного ($K_{да}$), вклада металлизации химических связей (K_m), универсального вклада межмолекулярных взаимодействий ($K_{мм}$) и вклада водородных связей ($K_{вс}$). В соответствии с [13] эти вклады могут быть рассчитаны из следующих соотношений:

$$K_k = \sum_i u_i N_{ик}, \quad (2)$$

$$K_{и} = \sum_i (x/y)_i N_{ia}, \quad (3)$$

$$K_{да} = \sum_i (x/y)_i N_{ид}, \quad (4)$$

$$K_m = \sum_i (x/y)_i N_{ик} N_{ia} \left(\frac{M_i}{2Z_i} - 1 \right), \quad (5)$$

$$K_{мм} = \sum_i (x/y)_i N_{ик} N_{ia} \left(\frac{M_i}{2Z_i} - 1 \right) S_v, \quad (6)$$

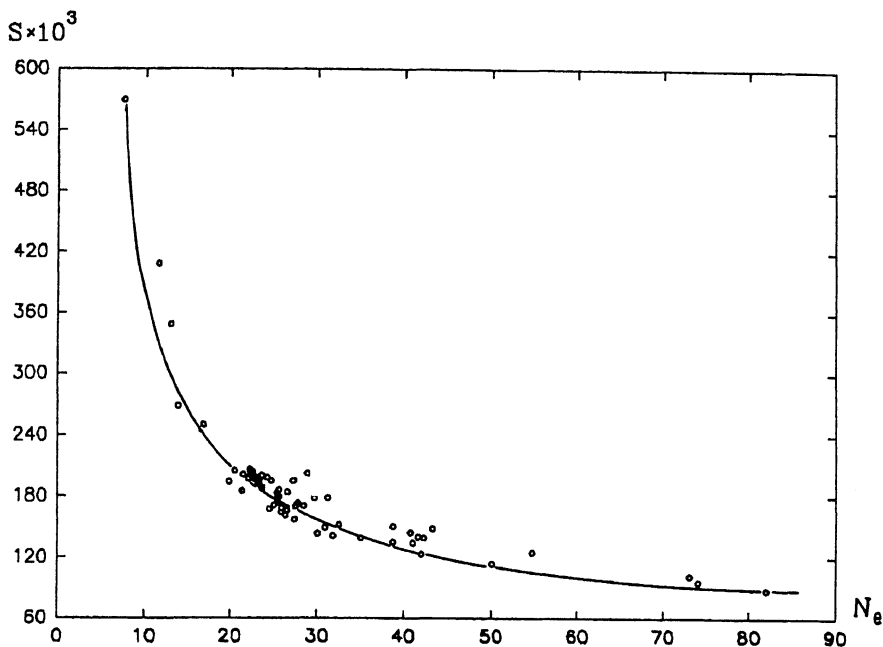
$$K_{вс} = \sum_i (x/y)_i N_{ин} \quad (7)$$

В (2)–(7) u_i — число неспаренных валентных электронов химического элемента в основном и возбужденном состояниях, принимающих участие в связывании атомарных частиц. Обычно число неспаренных спинов для свободного атома равно его степени окисления в химических соединениях. $N_{ик}$, N_{ia} , $N_{ид}$ и $N_{ин}$ — мольные доли катионо- и анионообразователей и атомарных частиц доноров электронов и атомов водорода соответственно. Наконец, $(x/y)_i$ есть отношение индексов i -х катионо- и анионообразователей, M_i — их мольная масса, а S_v — число валентных электронов на усредненный атом $A_x B_y C_z \dots$, в котором сумма индексов $x + y + z + \dots = 1$.

Величины вкладов главных квантовых чисел компонентов (\bar{n}) и вкладов зарядовых чисел (\bar{Z}) могут быть рассчитаны по аддитивным выражениям:

$$\bar{n} = \sum_i n_i N_i, \quad (8)$$

$$\bar{Z} = \sum_i Z_i N_i, \quad (9)$$



Способность вещества переходить в сверхпроводящее состояние (S) в зависимости от общего числа электронов в усредненном атоме (N_e).

где n_i и Z_i — главные квантовые числа и зарядовые числа i -х компонентов вещества, а N_i — мольная доля i -го компонента.

Используя соотношение, аналогичное (1) $S = (\bar{n}_s \cdot \bar{K}_s) / \bar{Z}_s$ (10), где \bar{n}_s , \bar{K}_s и \bar{Z}_s относятся к веществам, переходящим в сверхпроводящее состояние выше T_c , а S — способность вещества переходить в сверхпроводящее состояние, мы проанализировали более 70 соединений конкретного состава* самой различной химической природы (металлы, интерметаллиды, оксиды, халькогениды, фуллерениды), способных переходить в сверхпроводящее состояние при температурах, близких к 0 К, или при более высоких температурах (ВТСП). При расчете численных значений \bar{K} были учтены только ковалентный, ионный, металлический и межмолекулярный вклады в жесткость ЭКХИС, так как остальные в этих сверхпроводниках равны нулю.

* Сведения о составах соединений и значениях T_c взяты из литературы: РЖ Физика. 94. Сверхпроводимость. М.: ВИНТИ, 1993–1994 г. и БСЭ. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 23.

Далее представляло интерес установить зависимость S — функции от общего числа электронов в моле атомов вещества (N_e) $A_x B_y C_z \dots$, где A, B, C и т.д. — символы химических элементов, а x, y, z — их индексы в соединении. Установление такой зависимости дает возможность ориентации в поиске новых веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние как при низких, так и при высоких температурах. На рисунке представлен график такой зависимости, из которого следует, что все без исключения вещества, рассмотренные в данной работе, по своей способности переходить в СП состояние располагаются на одной плавной кривой. Сравнение ее с аналогичной кривой, описывающей стеклообразующую способность расплавов [11], показывает, что последняя лежит ниже кривой для веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние. Это позволяет высказать два предположения.

1. Большая часть веществ, способных переходить в стеклообразное состояние при самопроизвольном охлаждении расплавов (скорость охлаждения $q < 100$ К/с), не может быть сверхпроводниками. Возможным исключением могут быть простые тела и химические соединения постоянного и переменного составов, зарядовое число усредненного атома которых находится примерно в пределах $\bar{Z} = 20-30$ ед.

2. Большая часть веществ, способных переходить в сверхпроводящее состояние, не могут застывать в виде стекла при охлаждении их расплавов со скоростью $q < 100$ К/с. Исключение могут составить сверхпроводники с зарядом ядра усредненного атома $\bar{Z} = 20-30$. С этой точки зрения представляет значительный интерес получить из кристаллического сверхпроводника стеклообразное вещество с последующим контролем сохранения сверхпроводящего состояния и неизменности температуры перехода T_c .

Данная работа выполнялась в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- Blatt J.L. Theory of superconductivity. New-York.: Academic Press. 1964. 265 p.
- [2] Nelson D.L., Whittingham M.S., G. Thomas F. Chemistry of High-Temperature Superconductors. ACS Symposium. Series 351. Washington DC, 1987. P. 308-312.
- [3] Harrison M.R., Hegedus S.T., Freeman W.G., Jones R., Edwards P.P., David W.I.F., Wilson C.C. Chemistry of Oxid Superconductors. / Ed. C.N.R. Rao. Blackwell Scientific Publications, 1988. P. 131-146.
- [4] *Высокотемпературные сверхпроводники*. Пер. с англ. / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттенхема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988. 400 с.

- [5] Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Баздев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физикохимические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 239 с.
- [6] *Высокотемпературные сверхпроводящие материалы*. Ч. 1. Методы получения ВТСП материалов и их сверхпроводящие свойства: Обзоры по электронной технике. Сер. 6, материалы. Вып. 9. 1648 с.; Ларин В.П., Сумароков В.Н., Меньшенин Ю.В., Кузовкина Н.Н. — ЦНИИ "Электроника". 1991. 28 с.
- [7] Казаков А.П. В сб.: *Высокотемпературная сверхпроводимость*. 1989. В. 1. С. 67.
- [8] Головашкин А.Н. // УФН. 1987. Т. 152. В. 4. С. 553.
- [9] Шабанов В.А. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1993. Т. 6. В. 5. С. 1043-1049.
- [10] Блинов Л.Н., Литолит И.Л., Ананичев В.А., Оркина Т.Н., Байдаков Л.А., Лизоркин В.И., Почепцова Н.С. // *Письма в ЖТФ*. 1993. Т. 19. В. 12. С. 47-50.
- [11] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // *Письма в ЖТФ*. 1986. Т. 12. В. 15. С. 954-957.
- [12] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // *Письма в ЖТФ*. 1992. Т. 18. В. 10. С. 11-15.
- [13] Байдаков Л.А. // *Физика и химия стекла*. 1994. В. 3. С. 69-77.

Санкт-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
28 декабря 1994 г.