

05.4

## **Особенности взаимодействия меди и кислорода, электронные пары и асимметричная $\pi$ -связь в высокотемпературных сверхпроводниках**

© М.В. Красинькова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 мая 1997 г.

Проанализированы экспериментальные данные по структурным особенностям и характеру связи в слоях высокотемпературных сверхпроводников и родственных материалов. Обнаружены корреляции между  $T_c$  и параметром орторомбических искажений, между  $T_c$  и несоразмерностью слоев в структуре, обращено внимание на асимметрию электрического поля вокруг плоскости  $\text{CuO}_2$ . В результате этого анализа предложено объяснение необычных свойств высокотемпературных сверхпроводников, основанное на смешанном ковалентно-ионном характере связи в слоях  $\text{CuO}_2$ , приводящем к наличию электронных пар в слое. Показано, что в условиях асимметрии электрического поля вокруг плоскости  $\text{CuO}_2$  эти уже готовые электронные пары могут обеспечить сверхпроводимость по асимметричной делокализованной  $\pi$ -связи.

Анализ экспериментальных данных по структуре высокотемпературных сверхпроводников и родственных материалов показал, что при всем их разнообразии имеется ряд особенностей, характерных для всех соединений.

Во всех материалах в слое  $\text{CuO}_2$  наблюдаются плоскоквадратичная или близкая к ней координация Cu, линейная координация кислорода и сильная связь между ними. Этот слой имеет некоторый отрицательный заряд, создаваемый переходом электронов из соседних слоев.

Если заряд слоя  $\text{CuO}_2$  равняется  $(2-)$ , а Cu в слое имеет неискаженную (по рентгеновским данным) плоскоквадратичную координацию, то материалы с такими слоями являются диэлектриками.

Проводимость в этих материалах появляется только после появления в них орторомбических искажений, при которых плоскоквадратичная координация Cu нарушается. При этом не важно, в результате чего

произошли эти искажения — легирования соседних слоев путем замещения или введения в них избыточного кислорода или даже добавления в структуру несоизмерных с другими слоев (TiO, BiO). И хотя орторомбические искажения характеризуются некоторым усредненным по всем слоям параметром  $(b - a)/(b + a)$ , не отражающим реальной картины искажений непосредственно в слое  $\text{CuO}_2$ , наблюдается четкая корреляция между  $T_c$  и этим параметром — чем больше искажение, тем выше  $T_c$ . Наблюдается также корреляция между  $T_c$  и несоизмерностью слоев — чем больше разница между суммой ионных радиусов для ионов в слоях со структурой NaCl и расстоянием Cu–O в слое  $\text{CuO}_2$ , умноженным на  $2^{1/2}$ , тем выше  $T_c$ .

При появлении орторомбических искажений наблюдается изменение (уменьшение) заряда слоя  $\text{CuO}_2$ .

И наконец, важной особенностью всех проводящих материалов этого семейства является асимметрия электрического поля вокруг плоскости  $\text{CuO}_2$ , в одних случаях заданная структурой ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Ti- и Bi-содержащие соединения), а в других — возникающая при легировании ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ). Асимметричное поле создается ионами, имеющими электронную оболочку инертного газа.

Все эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что объяснение необычных физических свойств этих материалов надо искать в особенностях связи в слое  $\text{CuO}_2$  и возможном изменении ее характера при орторомбических искажениях. Особенностью связи в слоях  $\text{CuO}_2$  является смешанный ионно-ковалентный характер.

Впервые на смешанный характер связи в слоях  $\text{CuO}_2$  обратил внимание L. Pauling, исходя из малой разницы в электроотрицательности меди и кислорода [1]. Он высказал предположение, что в каждом координационном квадрате  $\text{CuO}_4$  в плоскости  $\text{CuO}_2$  две связи должны быть ковалентными, резонирующими среди четырех положений ("one pure covalent bond"  $\leftrightarrow$  "no-bond"). P.W. Anderson показал [2], что диэлектрическое состояние, сопровождающее резонанс связи, не является препятствием для появления сверхпроводимости и может перейти в сверхпроводящее при легировании. Он также ввел понятие уже готовых (pre-existing) пар, которые при определенных условиях могли бы обеспечить сверхпроводящее состояние [3].

Проведенный нами анализ показал, что при наличии смешанного ионно-ковалентного характера связи между Cu и O в слое  $\text{CuO}_2$  действительно возможно существование электронных пар. Среди них: пары

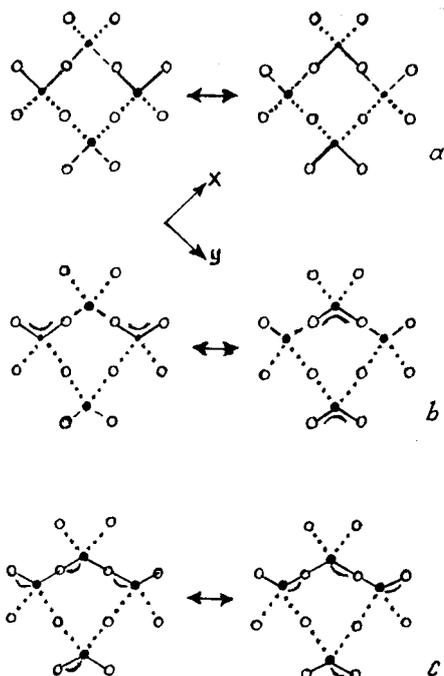
электронов, обеспечивающие  $\sigma$ -связь между ионами и участвующие в ковалентно-ионном резонансе (диэлектрическое состояние); затем пары электронов, образующие  $\pi$ -связь между ионами и также участвующие наряду с парами  $\sigma$ -связи в резонансном состоянии, распространяющемся вдоль цепочек ионно-ковалентно связанных ионов (металлическое состояние). И наконец, после перехода от состояния ионно-ковалентного резонанса к состоянию ковалентной  $\sigma$ -связи в этих цепочках — делокализованные пары  $\pi$ -электронов асимметричной  $\pi$ -связи, созданной асимметрией электрического поля вокруг плоскости  $\text{CuO}_2$ , которые и обеспечивают сверхпроводящее состояние.

Прежде чем перейти к обсуждению высокотемпературных сверхпроводников и родственных материалов, несколько слов о смешанном характере связи. Он обычно рассматривается как суперпозиция нескольких равнозначных состояний связи или, иначе, как резонанс нескольких канонических форм [4]. Резонансное состояние понижает энергию системы и стабилизирует ее. Но само резонансное состояние очень чувствительно к искажениям решетки, при которых изменяются расстояния между атомами или углы между связями. При деформациях решетки исчезает равнозначность канонических форм, некоторые из них выходят из резонансного состояния, происходит разделение связей по характеру и их упорядочение.

Изменение характера связи сопровождается изменением физических свойств материала. Причем влияние характера связи настолько сильное, что появление очень небольшого количества фазы с измененным характером связи оказывается достаточным, чтобы наблюдалось изменение свойств материала. В этом и заключаются основные трудности интерпретации результатов исследования физических свойств таких материалов, поскольку изменение свойств фиксируется, а то, что вызвало эти изменения, выделить трудно.

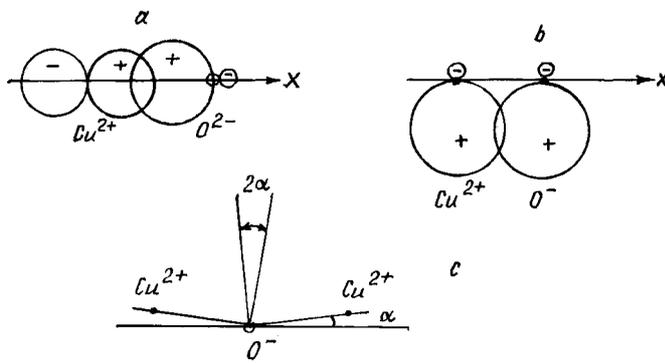
По этим причинам из имеющихся на данный момент экспериментальных данных трудно однозначно указать все возможные канонические формы, участвующие в резонансном состоянии в высокотемпературных сверхпроводниках, но в общем виде картина изменения характера связи может быть представлена в следующем виде — (рис. 1, *a-c*).

Диэлектрическое состояние (рис. 1, *a*) (стехиометричные  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) характеризуется ионно-ковалентным резонансом между двумя каноническими формами, каждая из которых включает четыре координационных квадрата меди. В каждом квадрате — две



**Рис. 1.** Канонические формы, образующие резонансное состояние: *a* — диэлектрическое состояние, *b* — металлическое состояние, *c* — сверхпроводящее. Обозначения: темные кружки — ионы меди; светлые кружки — ионы кислорода; двойная стрелка — состояние резонанса; сплошные линии —  $\sigma$ -связь; пунктирные — ионная связь, участвующая в резонансе; точки — чисто ионная связь; изогнутые кривые —  $\pi$ -связь.

связи  $O^{2-}-Cu^{2+}-O^{2-}$  ионно-ковалентные, участвующие в резонансном состоянии, и две чисто ионные. Выбор именно таких канонических форм сделан из соображений симметрии с учетом наблюдаемого экспериментально антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов на ионах  $Cu^{2+}$ , которые ориентируются по диагонали квадрата  $Cu_4O_4$  и слегка наклонены к плоскости  $CuO_2$  [5]. Сам факт наличия такого вида АФ упорядочения свидетельствует о существовании некоторого выделенного направления в плоскости, которое может быть связано,



**Рис. 2.** Образование ковалентной связи: *a* —  $\sigma$ -связи при поляризации иона кислорода ионом меди; *b* —  $\pi$ -связи при поляризации ионов меди и кислорода в асимметричном электрическом поле; *c* — поворот  $p_z$  орбитали  $O^-$  при образовании  $\sigma$ -связи с ионами меди, расположенными слева и справа, в условиях гофрированной плоскости  $CuO_2$ .

например, с анизотропией тепловых колебаний ионов. Можно предположить, с анизотропией тепловых колебаний связано и разделение связей на чисто ионные и ионно-ковалентные, принимающие участие в резонансном состоянии. Из рисунка видно, что в резонансное состояние включены все ионы  $Cu^{2+}$  и половина ионов  $O^{2-}$ , и эти участвующие в резонансе ионы образуют зигзагообразные цепочки, идущие вдоль плоскости  $CuO_2$ . Не участвующие в резонансном состоянии  $O^{2-}$  образуют чисто ионную связь между цепочками. Ковалентная связь ( $\sigma$ -связь) образуется использованием свободных  $p_x$  и  $p_y$  орбиталей  $Cu^{2+}$  и полностью заполненных  $p_x(p_y)$  орбиталей  $O^{2-}$  (рис. 2, *a*). Поскольку  $O^{2-}$  не может образовать две  $\sigma$ -связи под углом  $180^\circ$ , он образует только одну, используя поочередно при резонансе то положительный, то отрицательный лепесток одной и той же орбитали. Таким образом, ковалентная связь осуществляется электронными парами, и они "локализованы" в пределах гибридных орбиталей связи. Неспаренный электрон  $Cu^{2+}$  участия в связи не принимает и находится, видимо, на  $p_z$  орбитали.

Металлическое состояние (рис. 1, *b*), которое наблюдается при усилении орторомбических искажений решетки легированием, характеризу-

ется усилением гофрированности слоя  $\text{CuO}_2$  (на рисунке дана проекция гофрированного слоя на плоскость  $\text{CuO}_2$ ), удлинением чисто ионных связей между цепочками и укорочением связей в самих цепочках, а также изменением зарядового состояния кислорода в цепочках от  $\text{O}^{2-}$  до  $\text{O}^-$ . Последнее создает возможность образования резонирующей  $\pi$ -связи между ионами  $\text{O}^- - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^-$ .  $\pi$ -связь образуется перекрыванием  $p_z$  орбиталей  $\text{O}^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , на каждой из которых по одному электрону. Образование  $\pi$ -связи при довольно большом расстоянии между ионами становится возможным за счет деформации  $p_z$  орбиталей  $\text{O}^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в асимметричном электрическом поле вокруг плоскости  $\text{CuO}_2$  (увеличения объема лепестка, обращенного к большему положительному заряду) (рис. 2, *b*). Делокализации  $\pi$ -связи вдоль всей цепочки связей в данном состоянии системы препятствуют резонанс  $\sigma$ -связи и гофрированность слоя  $\text{CuO}_2$ , в результате которой  $p_z$  орбиталь  $\text{O}^-$  при образовании им  $\sigma$ -связи с соседними ионами  $\text{Cu}^{2+}$  должна совершать колебания в направлении диагонали квадрата  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  на угол, равный удвоенному углу наклона  $\sigma$ -связи к плоскости  $\text{CuO}_2$  (рис. 2, *c*).

Сверхпроводимость наступает при делокализации  $\pi$ -связи вдоль всей цепочки, когда кислород и медь переходят в состояние  $sp$ -гибридизации. При этом прекращается состояние ионно-ковалентного резонанса. Вдоль всей цепочки образуются и стационарные  $\sigma$ -связи между ионами (рис. 1, *c*). Исчезает, видимо, и гофрированность слоя, поскольку  $\text{Cu}^{2+}$  в состоянии  $sp$ -гибридизации может образовать связи под углом, отличным от  $90^\circ$ . В условиях асимметричной  $\pi$ -связи  $\pi$ -электроны остаются спаренными, в отличие от симметричной, где электроны распределяются между двумя лепестками  $\pi$ -орбитали.

Таким образом, предложенная в данном сообщении модель позволяет ответить на основной вопрос высокотемпературной сверхпроводимости о природе спаривания. Механизм спаривания — это обменное взаимодействие между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^-$  в асимметричном электрическом поле, приводящем к образованию асимметричной  $\pi$ -связи. Плавный переход к сверхпроводимости без заметных структурных изменений определяется делокализацией уже готовых электронных пар. Таким образом, смешанный характер связи обеспечивает наличие электронных пар, а асимметричное поле вокруг плоскости со смешанным характером связи, поляризующие ионы, обеспечивает сверхпроводимость по асимметричной  $\pi$ -связи. Сверхпроводимость такого рода уже по своей природе имеет филаментарный характер.

Рассмотренный механизм превращения делокализованной  $\pi$ -связи в сверхпроводящую в асимметричном электрическом поле может быть использован, видимо, и для объяснения сверхпроводимости фуллеренов, интеркалированных графитов и других высокотемпературных сверхпроводников.

Автор выражает благодарность за обсуждение и критические замечания своим коллегам А.П. Паугурту и Н.В. Агринской.

## Список литературы

- [1] *Pauling L.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. №. 2. P. 225.
- [2] *Anderson P.W.* // Science. 1987. V. 235. P. 1196.
- [3] *Khurana A.* // Physics Today. 1987. V. 40. №. 4. P. 17.
- [4] *Паулинг Л.* Природа химической связи. Госхимиздат, 1947. 440 с.
- [5] *Birgeneau R.J., Kastner M.A., Aharony A.* et al. // Physica C. 1988. V. 153–155. P. 515.