

05.4

Металлизация молекулярных конденсатов и сверхпроводимость

© В.Н. Богомолов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: V. Bogomolov@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2001 г.
В окончательной редакции 11 октября 2001 г.

Рассмотрена возможность объяснения поглощения света при металлизации ксенона под давлением как перехода в сверхпроводящее состояние. Обсуждается энергетическая структура вандерваальсовых конденсатов, альтернативная зонной. Предполагается, что при сжатии таких конденсатов и уменьшении межатомных расстояний до a_B , таких что $a_F < a_B < a_W$, где a_F и a_W — равновесные расстояния в фермиевских металлах и в вандерваальсовых диэлектриках, конденсат попадает в область сверхпроводящего состояния (до его металлизации и БКШ (теория Бардина–Купера–Прифера) сверхпроводимости). Это область энергий связи 40–60 кДж/моль. Многие молекулярные конденсаты и металлы близки к этой области неустойчивости. Попасть в нее можно не только сжимая конденсат или используя химические связи, но и заменяя сжатие силами адсорбции, например в сорбционных соединениях.

Введение. Изучение возможности металлизации молекулярных или вандерваальсовых конденсатов (ВК) и появления в них сверхпроводимости имеет длинную историю. В XVIII в. предполагалось, что водород при конденсации может стать металлом [1]. Проблема его металлизации и сверхпроводимости остается и сейчас [2]. В 1927 г. был найден простой критерий металлизации ВК под давлением [3]. В 1935 г. были теоретически оценены давления металлизации атомарного водорода [4]. В 1938 г. было предположено, что сверхпроводимость можно рассматривать как конденсацию бозонов [5]. В 1946 г. были выполнены первые попытки найти область концентраций бозонов, при которой возникает Бозе-сверхпроводимость. Бозоны предполагались в виде электронных пар в пузырьках, возникавших при растворении (“растяжении”) натрия (металла) в аммиаке (диэлектрике) [6]. В этой области неустойчивости между металлами и диэлектриками были об-

наружены чрезвычайно слабо затухавшие при 80 К "замороженные" в магнитном поле токи. Однако эти результаты были подвергнуты сомнению [7]. К 1949 г. относится начало теоретических и экспериментальных исследований процессов, происходящих при сближении атомов, т.е. в неустойчивой и труднодоступной области между диэлектриками и металлами [8,9]. Благодаря интересу к проблеме металлического водорода развитие техники высоких статических давлений позволило в 1989 г. проследить в области от 130 до 200 GPa металлизацию ксенона оптическим методом [10]. Полученные данные интерпретировались как результат перекрытия электронных зон при сжатии решетки. В 2000 г. изучалась проводимость Xe на постоянном токе до давлений 155 GPa, но было достигнуто лишь начало металлизации [11].

Анализ опытных данных [10]. Надежное доказательство сверхпроводимости может быть получено лишь по магнитным измерениям. Оптические данные меньше подходят для этой цели. Тем не менее исключительно высокая точность данных [10] и в то же время их заметное отклонение от предсказаний зонной модели могут служить основанием для попытки их объяснения с иных позиций [12,13].

На рис. 1 по данным [10] построены зависимости a — коэффициента поглощения света от его энергии W в пленке ксенона при давлениях 130 GPa (кривая 1) и 200 GPa (кривая 2). Кривая 3 — расчетное значение a для пленок сверхпроводников в зависимости от $W/3.5kT_c$ — отношения энергии фотонов к температуре перехода в сверхпроводящее состояние [14]. Правая часть кривой объясняется поглощением на нормальных электронах. На кривых типа 3 иногда наблюдается горб "предвестник", как и на кривой 2 в ксеноне. Из сравнения кривых 2 и 3 можно формально оценить T_c ксенона при давлении 200 GPa примерно как 4000 К.

Согласно зонной модели металлизации, плазменная частота $W_p^{4/3}$ и суммарное поглощение $b^{2/3}$ в области пика должны быть пропорциональны уменьшению объема V после металлизации, т.е. $\sim (V_m - V)$ [10]. Из этих зависимостей, выполняющихся лишь приближенно, в работе [10] были определены $V_m = 10.7-10.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ и давления $P_m = 130-140 \text{ GPa}$. Однако экспериментальные данные [10] гораздо лучше описываются функциями W_p^2 и b^1 от $(V_m - V)$, что позволяет сделать два вывода.

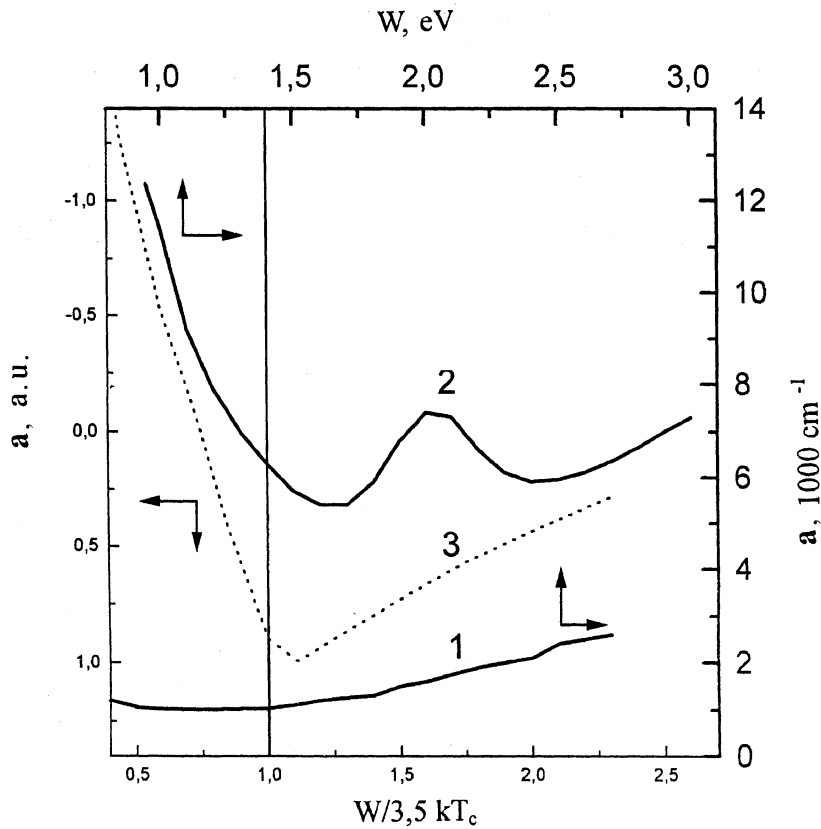


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения света a ксенона от энергии фотонов [10]: 1 — при давлении 130 GPa, 2 — при давлении 200 GPa. Штриховая кривая 3 — расчетный коэффициент поглощения света сверхпроводящих пленок в зависимости от W/kT_c — отношения энергии фотонов к энергии щели [14].

I. Первая функция может быть представлена как

$$0.5W_p = 3.2B(1 - V/V_m)^{1/2} \text{ при } B = 0.48 \text{ eV.}$$

Это соотношение может описывать энергию щели W_p в области фазового перехода, например, в сверхпроводящее состояние. В функ-

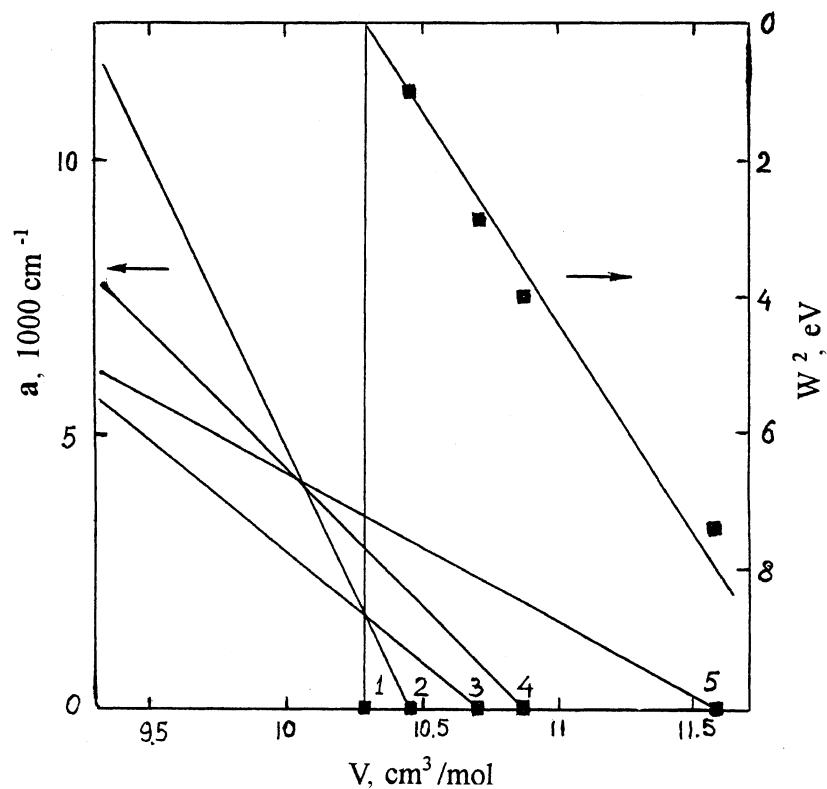


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения света a от объема ксенона V для энергий: 1 — 0 eV, 2 — 1.0, 3 — 1.7, 4 — 2.0, 5 — 2.7 eV по данным [10]. Начало металлизации зависит от частоты света. Линия б — зависимость объема, при котором начинается металлизация, от квадрата энергии света W^2 .

цию Гиббса параметры T и V входят равноправно. В этом случае $B = T_m = T_c = 5000$ К и близко к оценке, сделанной выше, а энергия щели порядка 1–1.5 eV.

II. Переход ксенона в металлическое состояние может быть описан и как перколяционный процесс в смеси проводящих и непроводящих частиц [15]. В этом случае V_m и P_m должны зависеть от энергии

света W . На рис. 2 по данным [10] построены зависимости коэффициента поглощения света разных энергий от объема ксенона. Объем, при котором появляется поглощение ($a \sim 0$), зависит от частоты. Зависимость этих объемов от W^2 позволяет определить начало металлизации в случае постоянного тока: $V_{m0} = 10.26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ и $P_{m0} = 152 \text{ GPa}$. Это ближе к $V_{m0} = 10.20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ и $P_{m0} = 154 \text{ GPa}$, полученным по критерию Герцфельда [10], чем в рамках зонной модели. Поэтому в опытах по измерению проводимости на постоянном токе, выполненных в работе [11] до 155 GPa , реальная металлизация ксенона практически достигнута не была, а слабый рост сопротивления с ростом температуры связан, возможно, с влиянием контактов и ангармонизма колебаний решетки на суммарное сопротивление образца.

Вандерваальсовы конденсаты. В 30-х гг. XX в. по крайней мере два важных шага в физике конденсированного состояния были сделаны благодаря учету реальности локализованных состояний. Это идея поляронов и объяснение вандерваальсовых сил проявлением свойств электрона как частицы. Учет корпускулярных свойств частиц и квазичастиц имеет принципиальное значение для адекватного описания реальных систем [16]. Новая информация о свойствах ВК в экстремальных условиях требует для их адекватного описания использования и других хорошо локализованных электронных состояний, например виртуальных молекул Xe_2^* , наблюдавшихся экспериментально [17].

В альтернативной модели ВК с использованием только локализованных состояний в узлах решетки, например ксенона, постоянно находится в среднем $\sim 80\%$ атомов Xe в основном состоянии (водородоподобный радиус $r_1 = 0.59 \text{ \AA}$) и $\sim 20\%$ атомов в возбужденном состоянии (радиус $r_2 = 2.2 \text{ \AA}$) в виде виртуальных эксимерных молекул Xe_2^* , рассеянных по узлам решетки. Эта схема показана на рис. 3 (вставка) [12,13,22]. В такой схеме зонные эффекты не могут играть определяющую роль, так как расстояния между атомами $\sim 4.4 \text{ \AA}$ существенно больше 1.2 \AA — эффективного диаметра атомов, а концентрация молекул Xe_2^* и степень их упорядочения низки. Однако именно они благодаря ковалентной связи определяют и равновесные расстояния в конденсате, и его энергию связи. Атомы в основном состоянии испытывают лишь слабое вандерваальсово притяжение. Реализуется динамическое равновесие двух виртуальных подрешеток.

В конденсате ксенона волновые функции соседних атомов в основном состоянии, например $\Phi_{5s,5p} \sim \exp[-(r/5r_1)]$, перекрываются сла-

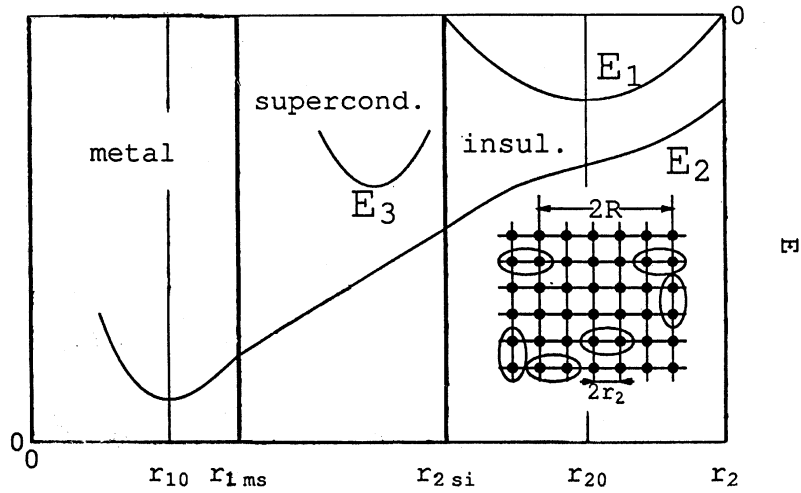


Рис. 3. Схематическое представление энергий связи E (произвольные единицы) вандерваальсовых конденсатов E_1 (из атомов с заполненными электронными оболочками), металлов E_2 (из атомов с незаполненными оболочками) и Бозе-сверхпроводников E_3 в зависимости от половины межатомных расстояний r . r_1 — стационарные радиусы основных состояний, r_2 — радиусы виртуально возбужденных состояний. $2R$ — средние расстояния между виртуальными молекулами в вандерваальсовых конденсатах (вставка).

бо. Предэкспонента опущена, а борковский радиус 0.529 \AA заменен на $r_1 = 0.59 \text{ \AA}$ — водородоподобный радиус основного состояния. При вандерваальсовом взаимодействии волновые функции соседних атомов не коррелированы (в отличие от ковалентной связи). Поэтому вероятность появления пары электронов соседних атомов одновременно в точке r , их возбуждения, перехода на орбитали возбужденных состояний и образование виртуальных молекул Xe_2^* будет

$$X \sim \exp\{-2(r/5r_1)\}\{\exp[-2(2r_2 - r)/5r_1]\} = \exp[-(4r_2/5r_1)],$$

$$X \sim \exp[-(0.8E_1^*/w)] \text{ при } w = e^2/2r_2.$$

Это соотношение можно рассматривать как вероятность перехода через барьер $0.8E_1^*$ ($E_1^* = 12, 13 \text{ eV}$ — потенциал ионизации Xe) под

воздействием хаотического возмущения со средней энергией w . Энергия перехода атомов в возбужденное состояние E_2^* ($8.32 \text{ eV} = 0.7E_1^*$ для Хе) близка к $0.8E_1^*$. Поэтому вероятность $X \sim \exp[-(E_2^*/w)]$ естественно трактовать как среднюю по времени долю пар возбужденных атомов Хе $_2^*$ в конденсате, а $(1 - X)$ — как долю атомов в основном состоянии. Такой конденсат представляет собой статистическую смесь атомов в основном состоянии и виртуальных молекул Хе $_2^*$ на узлах решетки, которые определяют и среднюю энергию связи решетки, и равновесные расстояния, поскольку между атомами в основном состоянии эффективны лишь слабые силы притяжения (см. рис. 3, вставка). Такая схема взаимодействия атомов соответствует периодической смене типа связи. Она позволяет просто и достаточно точно определять основные параметры ВК, используя лишь атомные характеристики [12,13,15].

Если рассматривать молекулу Хе $_2^*$ как водородоподобное образование, то ее энергия связи $Q_i \sim 1 \text{ eV}$. На 1 атом Хе в конденсате приходится средняя энергия $E_1 \sim 0.13 \text{ eV}$. Поэтому $X = 0.13/1 = 2.56 \exp[-(4r_2/5r_1)]$, где 2.56 — просто численный коэффициент, а $r_2 = 2.2 \text{ \AA}$. При металлизации Хе $r_{2m} = 1.47 \text{ \AA}$ [10], следовательно $X_m \sim 0.35$, а средняя энергия связи в металлизированном состоянии $E_m = E_3$ около $0.35(2.2/1.47) = 0.5 \text{ eV}$. Существует много ВК, энергии связи которых и без давления близки к величине 0.5 eV [22] (см. ниже).

При металлизации энергия связи молекул Хе $_2^*$ увеличится в $2.2/1.47$ раза и будет $Q_m \sim 1.37 \text{ eV}$, что близко к оценке энергии щели ($1-1.5 \text{ eV}$), сделанной выше по оптическим данным.

Области существования ВК, Бозе-сверхпроводников и металлов, а также их средних энергий связи E , в зависимости от межатомных расстояний $\sim r$, схематически показаны на рис. 3. ВК из атомов с заполненными электронными оболочками представляет собой "газ" водородоподобных виртуальных молекул Хе $_2^*$, рассеянных по узлам решетки и не взаимодействующих между собой непосредственно (рис. 3, вставка). Их энергии связи Q_i и упругие свойства всего ВК определяются ковалентной связью этих молекул размером в две орбитали возбужденного состояния $\sim 2r_{20}$. Средняя энергия E_1 имеет экстремум при $r_2 = r_{20}$. Если конденсат образуется из атомов с незаполненными оболочками, то равновесные расстояния будут при $r_{10} < r_{20}$ (кривая E_2). Попасть в область между r_{10} и r_{20} (между энергиями E_1 и E_2) можно либо сжимая ВК, либо растягивая металл. В любом случае энергия E_3 системы должна быть стабилизирована каким-либо способом (давлени-

ем, химическими связями, адсорбционными силами, интеркаляцией, с помощью соединений включения и т.п.).

В результате случайных парных взаимодействий соседних атомов в основном состоянии периодически возникают виртуальные молекулы Xe_2^* с ковалентной связью. Если спаренные электроны таких молекул (бизекситоны) рассматривать как бозоны (взаимодействие электронов через "решетку" из двух атомов), то, сжимая конденсат и увеличивая их концентрацию и степень упорядочения, можно экспериментально проследить процесс конденсации бозонов в условиях равновесия и реализовать последовательные переходы от экситонного диэлектрика к Бозе-сверхпроводнику с высокой T_c и к фермиевскому металлу с меньшей T_c (БКШ-сверхпроводимость) [19]. Стабильные молекулы Cs_2 с двумя спаренными s -электронами или атомы Ва при сближении будут сразу переходить в фермиевский металл, проскакивая неустойчивую фазу Бозе-сверхпроводимости (кривая E_2), что и происходит, например, при "разбавлении" металлов диэлектриками в условиях, когда металл может выделяться в отдельную фазу [6,17]. Сближение стационарных молекул H_2 приводит к появлению виртуальных бимолекул $(\text{H}_2)_2^*$, которые и определяют свойства конденсированного водорода.

При сжатии Хе растет концентрация молекул Xe_2^* , образующих цепочки и островки (кластеры), между которыми электроны должны туннелировать. В области $r_{1ms} - r_{2si}$ ВК выглядит как гранулированный сверхпроводник с джозефсоновским туннелированием (рис. 3, вставка). Этим могут объясняться частотные зависимости поглощения в предпереходной области давлений [10] (рис. 2). Возможность существования в Бозе-конденсатах таких цепочек ("циклов"), которые возникают перед фазовым переходом как результат притяжения между частицами, предполагалась теоретически [20].

Для выяснения возможности сверхпроводимости при сжатии могут быть использованы и молекулярные конденсаты (МК) со сложными молекулами, но не обладающими магнитными моментами. Молекулы с магнитными моментами в основном состоянии действуют как магнитные примеси с концентрацией $\sim (1 - X)$ и резко снижают T_c . Такая ситуация имеется, например, в O_2 при металлизации, когда $T_c = 0.6 \text{ K}$ [21].

На рис. 4 построена энтропия S испарения, характеризующая ВК, в зависимости от энергии связи ВК и металлов. Между энергиями порядка 0.4 eV для наиболее типичных ВК и 0.6 eV для Hg (металлов) имеется пустая область. При "насильственной" металлизации Хе его энергия

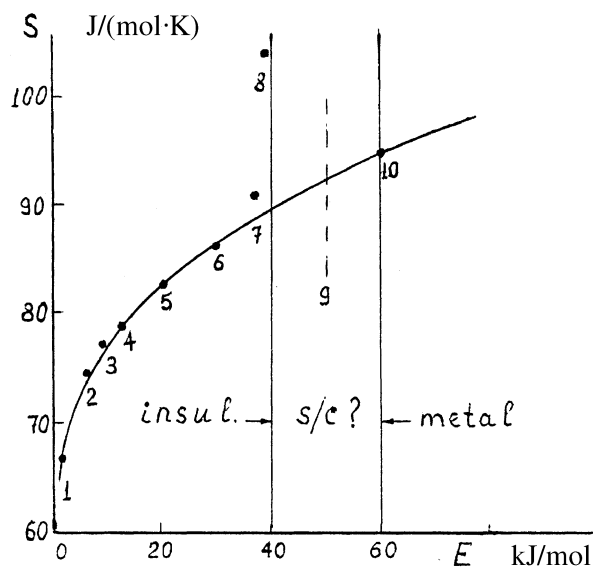


Рис. 4. Зависимость энтропии испарения S от энергии связи E_e для ряда молекулярных конденсатов и металлов: 1 — Ne; 2 — Ar; 3 — Kr; 4 — Xe; 5 — CF_2Cl_2 ; 6 — CCl_4 ; 7 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; 8 — H_2O ; 10 — Hg. Штриховая линия 9 соответствует оценке энергии связи металлизированного ксенона по данным [10].

связи ($\sim 0.5 \text{ eV}$) попадает в этот промежуток неустойчивости между диэлектриками и металлами [22]. В случае сложных молекул давления могут быть ниже, но имеется опасность их разрушения под давлением или металлизации при изменении структуры.

Повышение концентрации виртуальных молекул и получение стабильных сверхпроводников возможно и без давления за счет адсорбционных взаимодействий [18,19,22]. При контакте ВК с металлами адсорбционные силы переводят адсорбированные молекулы в эксимерное состояние (механизм каталитического эффекта [23]). Системы такого типа должны представлять собой нанокompозит типа (Металл)–(ВК) $_x$, где $x > 1$. Примером таких систем, возможно, служат фуллериды $(\text{Me}_3)\text{C}_{60}$ с T_c до 40 К [24]. В сложных молекулах виртуальные возбуждения возникают, по-видимому, в их частях. Практический интерес представляют

именно такие системы (соединения включения), в которых хотя бы одна из компонент была бы молекулярным конденсатом. В обычных ВТСП, с рассматриваемой точки зрения, система стабилизирована химическими связями, а относительно низкие T_c определяются магнитными атомами.

Выводы. Известные в настоящее время свойства металлизированного ксенона могут быть проявлением сверхпроводимости с $T_c > 300$ К. Молекулярные (вандерваальсовы) конденсаты представляют собой системы, описание которых возможно с использованием только локализованных электронных состояний. В ВК реализуется динамическое равновесие двух виртуальных подрешеток. От фермиевских металлов их отделяет протяженная область неустойчивости (по межатомным расстояниям и по энергиям связи), в которой возможно зафиксировать состояние электронного Бозе-конденсата сжатием, химическими связями, адсорбционными силами. Прямого экспериментального подтверждения рассмотренной модели ВК в настоящее время нет, однако фазовая диаграмма, приведенная на рис. 3 [19], позже была получена и теоретически в работе [25].

Список литературы

- [1] *Mendelsson K.* // The Quest for Absolute Zero / World University Library, Weidenfeld and Nicolson, 1968. P. 110.
- [2] *Максимов Е.Г., Шилов Ю.И.* // УФН. 1999. Т. 169. С. 1223.
- [3] *Herzfeld K.F.* // Phys. Rev. 1927. V. 29. P. 701.
- [4] *Wigner E., Huntington H.B.* // Journ. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 764.
- [5] *London F.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 947.
- [6] *Ogg R.A., jr.* // Phys. Rev. S.S. 1946. V. 69. P. 243.
- [7] *Daunt J.G., Desirant M., Mendelsson K., Birch A.J.* // Phys. Rev. S.S. 1946. V. 70. P. 219.
- [8] *Mott N.F.* // Proc. Phys. Soc. 1949. A 62. P. 416.
- [9] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 1492.
- [10] *Goettel K.A., Eggert J.H., Silvera I.F., Moss W.C.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 665.
- [11] *Fremets M.I., Gregoryanz E.A., Struzhkin V.V., Mao H., Hemley R.J., Mulders N., Zimmerman N.M.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 2797.
- [12] *Bogomolov V.N.* Metallic Xenon. Conductivity or Superconductivity? Preprint 1734 Russian Academy of Sciences. A.F. Ioffe Physical Technical Institute. 1999.
- [13] *Bogomolov V.N.* e-print cond-mat/9902353.
- [14] *Ginsberg D.M., Tinkham M.* // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 990.

- [15] *Bogomolov V.N.* // *Tech. Phys. Lett.* 1995. V. 21. P. 928.
- [16] *Wigner E.* *Symmetries and Reflections.* Blumington–London, 1970. P. 78.
- [17] *Tilton R.A., Flynn C.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 34. P. 20.
- [18] *Bogomolov V.N.* e-print cond-mat /0107029.
- [19] *Bogomolov V.N.* e-print cond-mat /9912034.
- [20] *Braut R.* *Phase Transitions.* N.Y.–Amsterdam: Univ. of Bruxelles, 1965. P. 251.
- [21] *Shimitsu K., Suhara K., Ikumo M., Eremets M.I., Amaya K.* // *Nature.* 1998. V. 393. P. 767.
- [22] *Bogomolov V.N.* e-print cond-mat /0103099.
- [23] *Bogomolov V.N.* // *Phys. Rev.* 1995. V. 51. P. 17040.
- [24] *Gunnarsson O.* // *Rev. Mod. Phys.* 1997. V. 69. P. 575.
- [25] *Capone M., Fabrizio M., Tossatti E.* e-print cond-mat /0101402.