

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Природа явления сверхпроводимости

Потапов Алексей Алексеевич

Автором предложена гипотеза молекулярного строения вещества, которая позволяет дать естественное объяснение явлению сверхпроводимости [1]. Согласно данной гипотезе, все вещества, в том числе металлы, имеют молекулярное строение, т. е. узлы кристаллической решетки образуют не атомы (катионы), как это обычно принимается в известных моделях, а двухатомные молекулы. Исключение составляют атомные вещества (благородные газы).

Для обоснования данной гипотезы разумно начать рассмотрение с так называемых молекулярных веществ, представляющих собой систему молекул, связанных между собой относительно слабыми невалентными силами. Этот класс веществ включает все многообразие органических веществ и соединений, а также ряд неорганических веществ и материалов. Примером простейшей молекулярной структуры вещества могут служить вещества, образуемые двухатомными молекулами, типа H_2 , N_2 , O_2 , Hal_2 и др. К классу молекулярных веществ также относятся простые вещества, образуемые атомами V группы таблицы Менделеева. Особый класс молекулярных веществ составляют так называемые ковалентные вещества, образуемые атомами IV группы таблицы Менделеева. Общим признаком, характеризующим молекулярные вещества, является молекула как структурообразующий элемент вещества.

Имеются весомые аргументы в пользу предположения о том, что металлы также имеют подобное молекулярное строение. Во-первых, в свободном состоянии атомы металлов чрезвычайно активны и стремятся образовывать нейтральные структуры, каковыми являются двухатомные молекулы. Опыт подтверждает тот факт, что в газовой фазе атомы металлов находятся в связанном молекулярном состоянии. При переходе молекул в конденсированное состояние нет причин для их диссоциации или ионизации. Можно предположить, что в составе кристалла молекулы сохраняют свою индивидуальность.

Формирование надмолекулярной структуры металлов аналогично молекулярным веществам, типа кристаллического водорода, азота, кислорода, галогенов и т.п. Но неметаллические молекулярные вещества относятся к классу диэлектриков с характерной для них низкой проводимостью. Для установления причин различия свойств "обычных" молекулярных веществ от металлических обратимся к рассмотрению сущности электронного строения ковалентной связи [1].

Простейшую **одноэлектронную ковалентную связь** имеет *молекулярный ион водорода H_2^+* . Рассмотрим механизм образования молекулярного иона водорода H_2^+ в *модели кольца на оси молекулы* [1]. Ее схематический вид представлен на рис.1. Здесь два протона и электрон, вращающийся по круговой орбите, образуют устойчивую молекулярную структуру. Плоскость круговой орбиты перпендикулярна оси молекулы и располагается посередине молекулы. Устойчивость данной системы достигается в результате баланса сил притяжения между электроном и каждым из протонов, с одной стороны, и сил отталкивания между протонами, – с другой. Это условие можно выразить с помощью уравнения баланса, определяющего энергию связи u атомов в молекуле

$$u = u_{\text{пр}} + u_{\text{от}} = -\frac{2e^2l}{2b^2} + \frac{e^2}{l}, \quad (1)$$

где $u_{\text{пр}}$ и $u_{\text{от}}$ – энергии притяжения и отталкивания, l – межъядерное расстояние, равное $l = 1,05 \text{ \AA}$, b – расстояние между электроном и каждым из ядер, $b^2 = a^2 + \frac{l^2}{4}$; a – радиус круговой орбиты; $\frac{l}{2b} = \sin \varphi$, $u = 2u_0 \sin \varphi$, $u_0 = -\frac{e^2}{b}$; $u_{\text{пр}} = -\frac{2e^2 l}{2b^2}$. Первое слагаемое в (1) отвечает за притяжение электрона каждым ядром, второе – за взаимное отталкивание ядер.

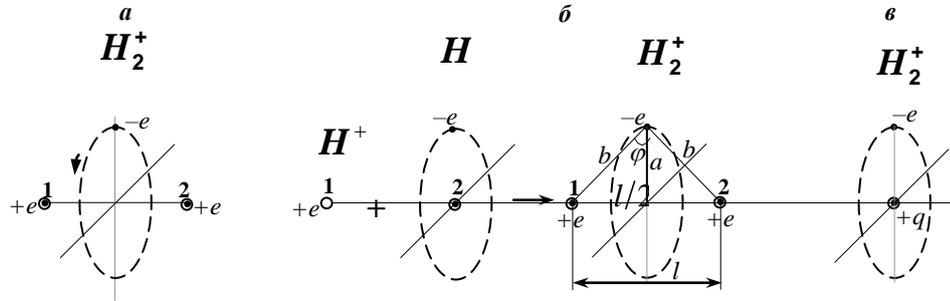


Рис.1. Схема формирования одноэлектронной ковалентной связи: а) модель олекулярного иона водорода; б) схема образования молекулярного иона H_2^+ как реакция присоединения протона H^+ к атому водорода H ; в) эквивалентная схема молекулярного водорода H_2^+

Образование иона H_2^+ обусловлено взаимным притяжением заряда протона H^+ и диполя p атома H согласно формуле электростатики $u = -\frac{ep}{r^2} \cos \varphi$, где φ – угол между направлением диполя p и линией связи между протонами. В результате плоскость круговой орбиты электрона смещается к протону H^+ вплоть до достижения связанной двухцентровой структуры H_2^+ (рис. 1б). В данной модели электрон на круговой орбите находится в центральном поле, создаваемым симметричными относительно центра масс зарядами протонов (рис. 1в). Для такой системы уравнение движения электрона имеет водородоподобный вид [2]

$$\mathcal{E}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{qe}{r}, \quad (2)$$

где L – момент количества движения электрона, $L = mva$, m – масса электрона, v – скорость обращения электрона по круговой орбите радиусом a ; q – эффективный заряд, действующий на электроны со стороны обоих ядер. Здесь первое слагаемое представляет кинетическую энергию центробежного отталкивания, второе – потенциальную энергию притяжения электрона со стороны эффективного заряда q , создаваемого парой протонов. Вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ раскрывает механизм связывания. На больших расстояниях между протонами и электроном преобладают силы притяжения, а при малых расстояниях – силы отталкивания. Такой вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ формируется благодаря тому, что ее притягивательная и отталкивательная составляющие имеют разные показатели степени при r , т.е. r^{-2} у функции $\frac{L^2}{2mr^2}$ и r^{-1} – у функции $\frac{qe}{r}$. Сложение этих функций приводит к результирующей функции $\mathcal{E}(r)$ с четко выраженным минимумом, который свидетельствует о наличии у системы устойчивого состояния.

Механизм образования **двухэлектронной ковалентной связи** рассмотрим на примере *молекулы водорода H_2* [1]. На рис.2а показаны атомы водорода,

соответствующие планетарной модели Резерфорда-Бора. Пунктиром показаны круговые орбиты атомов H в их невозмущенном состоянии. Ядро и электрон жестко связаны между собой (энергия связи $\mathcal{E}_H = 13,6 \text{ эВ}$) и образуют дипольный момент (показаны стрелками). На относительно больших расстояниях между атомами действуют преимущественно электростатические силы притяжения, возникающие между двумя диполями, так что $u = -\frac{2p^2}{r^3} \cos \varphi$, где r – межатомное расстояние, φ – угол между осями диполей p . По мере сближения атомов диполи стремятся к взаимной ориентации типа $\downarrow\uparrow$, при которой взаимодействия между ними максимальны. На расстояниях порядка $r \approx 1 \text{ \AA}$ энергия притяжения атомов водорода достигает величины $u \approx (6-8) \text{ эВ}$. Этой энергии достаточно для того, чтобы обеспечить взаимное “проникновение” атомов. На расстояниях между ядрами $r < 2a_B$, при которых электронные оболочки “перекрываются”, взаимодействия приобретают характер заряд-зарядовых. Электрон одного атома попадает в поле притяжения ядра другого атома и, наоборот; при дальнейшем сближении атомов 1 и 2 возникают силы отталкивания между ядрами и электронами, принадлежащими разным атомам (рис. 2). При этом для того, чтобы обеспечить устойчивость вновь образуемой системы, электроны обоих атомов должны сохранять свое вращательное движение. Это достигается в результате того, что электроны вступающих во взаимодействие атомов обобществляются на круговой орбите, образуемой посередине между ядрами в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Образование такой конфигурации возможно, если связывание атомов будет происходить по плоскостям их орбит, перпендикулярных линии связывания атомов (рис. 2).

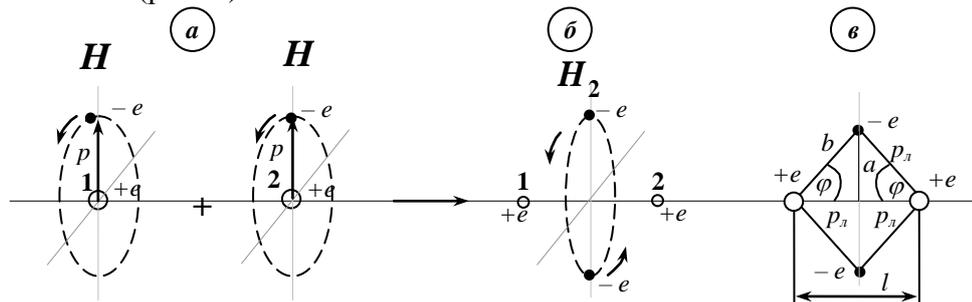


Рис. 2. Схема формирования двухэлектронной ковалентной связи: **a** – исходное состояние атомов водорода; **б** – молекула водорода H_2 ; **в** – эквивалентная схема молекулы водорода.

На рис.2в приведена схема распределения зарядов, соответствующая данной модели молекулы водорода. Для нее можно составить уравнение баланса

$$u_{H_2} = -\frac{4e^2 \cos \varphi}{b} + \frac{e^2}{l} = -\frac{2e^2 l}{b^2} + \frac{e^2}{l}, \quad (3)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения каждого из ядер парой электронов, орбита которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси молекулы; второе слагаемое отвечает за взаимное отталкивание ядер; l – межъядерное расстояние в состоянии равновесия; $b^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2$; $\cos \varphi = \frac{l}{2b}$, a – радиус молекулярной орбиты.

В принципиальном отношении механизм формирования двухэлектронной ковалентной связи остается таким же, как у одноэлектронной ковалентной связи молекулярного иона водорода. Силы взаимодействия между электронами на молекулярной орбите ортогональны силам, действующим на связи между протонами, и поэтому не оказывают дестабилизирующего влияния на молекулу в целом. Структура молекулы в модели кольца на оси молекулы симметрична относительно плоскости круговой орбиты, а движение электронов можно представить как их вращение в центральном поле, образованном

зарядами протонов. В этом отношении конфигурация молекулы H_2 такая же, как и у молекулярного иона H_2^+ . Оба электрона молекулы находятся на общей круговой орбите и в силу электрон-электронного отталкивания располагаются на максимальном удалении друг от друга. Для такой водородоподобной модели можно записать уравнение движения электронов в виде [1,2]

$$\mathcal{E}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{qe}{r} + \frac{e^2}{r}, \quad (4)$$

в котором первое слагаемое представляет кинетическую энергию электронов, второе слагаемое – потенциальную энергию притяжения каждого электрона к эффективному заряду q , создаваемому протонами, третье слагаемое – энергию взаимного отталкивания электронов.

Данное уравнение имеет смысл потенциальной функции, образуемой отталкивательной ветвью (первое слагаемое) и притягивательной ветвью (как совокупность второго и третьего слагаемых). Вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ такой же, как у молекулярного иона H_2^+ и иллюстрирует принцип связывания атомов H в молекулу H_2 через посредство электронов на круговой орбите. Уравнение (4) позволяет найти *энергию ионизации* водорода [1]

$$\mathcal{E}_{H_2} = \frac{e^2}{a} \frac{\left(1 - \frac{l^2}{4a^2}\right)}{\left(1 + \frac{l^2}{4a^2}\right)^2} + \frac{e^2}{4a} - \frac{2e^2}{a\left(1 + \frac{l^2}{4a^2}\right)} = \frac{e^2}{a} \left[\frac{1-x}{(1+x)^2} + \frac{1}{4} - \frac{2}{1+x} \right], \quad \text{где } x = \frac{l^2}{4a^2} \quad (5)$$

Входящий в (5) радиус a молекулярной орбиты можно определить, используя свойство круговой орбиты, которое заключается в равенстве кинетической энергии кругового движения электронов половине потенциальной энергии притяжения электронов эффективным зарядом q , создаваемым протонами на оси молекулы, так что [1,2]

$$\mathcal{E}_k = \frac{e^2 a_B}{a^2} = \frac{2e^2 a}{b^2} - \frac{e^2}{4a}, \quad (6)$$

где слева равенства кинетическая энергия \mathcal{E}_k , в выражении которой принято фундаментальное соотношение между боровским радиусом a_B – боровский радиус, определяемый как $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$, а также тождество $L = \hbar$. Справа – потенциальная энергия, включающая энергию притяжения электронов к заряду q и энергию электрон-электронного отталкивания.

Т.о., согласно модели кольца на оси молекулы ковалентная связь между атомами представляет собой молекулярную орбиту, образованную валентными электронами, которые предоставляют атомы данной молекулы.

Рассмотренный механизм образования ковалентных связей применим и к другим двухатомным молекулам, в том числе к щелочным металлам. Атомы щелочных металлов имеют по одному валентному электрону, создающему совместно с остовом атома дипольный момент, который предопределяет у атомов высокую электрическую и, соответственно, химическую активность [2]. Поэтому атомы I группы при обычных условиях стремятся к объединению в молекулы благодаря образованию ковалентной двухэлектронной связи между атомами $M = M$ [1]. Именно димеры-молекулы M_2 , но не атомы (ионы) в теории свободных электронов, выступают в роли структурообразующих

элементов кристаллической решетки. Для щелочных металлов характерна объемно-центрированная кубическая структура, в узлах которой находятся двухатомные молекулы. Металлы наряду с собственно ковалентными кристаллами (типа алмаза) следует отнести к категории ковалентно связанных структур. Их объединяет лежащее в основе их организации явление ковалентной связи. Ковалентная связь представляется универсальным и фундаментальным свойством атомов, предопределяющим характер структурообразования вещества и его архитектуру.

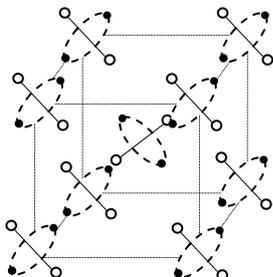


Рис.3. Схематическое изображение ОЦК-структуры щелочного металла в модели молекулярной кристаллической решетки. Пунктиром изображены молекулярные орбиты. Точками на орбитах показаны электроны. Светлыми кружками показаны остовы-катионы атомов щелочных металлов

На рис. 3 приведена ОЦК-структура щелочного металла, узлы решетки которого образованы молекулами. Каждая из молекул представляет собой два остова-катиона (на рис.3 показаны кружками), которые связаны между собой электронами (показаны точками) на молекулярных орбитах (показаны пунктиром). Особенность двухатомных молекул в том, что их двухэлектронные круговые орбиты создают объемное распределение электронной плотности в кристалле. Благодаря пространственному перекрытию орбит атомов валентные электроны на связях могут перескакивать с одной молекулярной орбиты на другую, преодолевая относительно небольшие энергетические барьеры. Возможность переноса электронов по ковалентным связям объясняет характерную для металлов проводимость. Идея переноса электронов по связям не нова; она предложена ранее для объяснения природы проводимости биологических молекул [3].

К классу молекулярно-ковалентных структур также могут быть отнесены металлы, образованные атомами III группы (*Al*, *Ga*, *In*, *Te*). Согласно диполь-оболочечной модели у атомов III группы 3 валентных электрона, которые образуют 3 локальных дипольных момента, обеспечивая атомам высокую химическую активность[2]. В обычных условиях атомы стремятся объединиться в более устойчивые структуры. Примером могут служить димеры атомов III группы, устойчивость которых обеспечивает двухэлектронная ковалентная связь $M = M$. При этом из трех валентных электронов на образование ковалентной связи идут по одному валентному электрону от каждого атома. Оставшиеся два валентных электрона атома образуют относительно устойчивую пару связанных между собой эллиптических орбит[2]. В результате атомы ионизируются, приобретая положительные заряды; образуется система зарядов, взаимодействия между которыми обеспечивают условия для создания двухэлектронной ковалентной связи. В этом отношении механизм образования димеров атомов III группы такой же, как и димеров атомов щелочных металлов. Различия только в строении катионов атомов в составе молекулы: у атомов I группы – это остовы с единичным зарядом $+q$, а у атомов III группы – валентная оболочка ионизированного атома, также имеющая заряд $+q$. Обычно атомы III группы стремятся к образованию кубической плотноупакованной структуры. Механизм проводимости у металлов, образованных из атомов III группы, предположительно такой же, как у щелочных металлов, т.е. межсвязевый, основанный на переносе электронов вдоль линий связывания атомов. Подобное строение имеют переходные металлы, в том числе медь, серебро и золото.

В процессе конденсации молекулы металлов сближаются, так что возникают силы межмолекулярного взаимодействия, благодаря которым формируется надмолекулярная структура. В принципиальном отношении кристаллическая структура металлов формируется аналогично молекулярным (диэлектрическим) кристаллам, таким как H_2 , N_2 ,

O_2 , Hal_2 , когда узлы решетки кристаллов образуются не атомами (ионами), а двухатомными молекулами, типа Li_2 , Al_2 , Cu_2 . Очевидно, что отличие их от молекулярных веществ заключается в степени перекрытия молекулярных орбит. У молекулярных кристаллов энергия ионизации электронов на ковалентных связях достаточно велика и молекулярные орбиты не перекрываются, что объясняет их предельно низкую проводимость. У полупроводников, таких как Si_2 , Ge_2 , Sn_2 , молекулярные орбиты сближаются до уровня, при котором становятся возможными активационные перескоки электронов с одной орбиты на другую, обуславливая характерную для полупроводников слабую проводимость. У металлов исходная плотноупакованная структура такова, что их молекулярные орбиты оказываются изначально сильно связанными. Это обеспечивает возможность переноса электронов непосредственно по ковалентным связям, что и проявляется в характерной для металлов высокой проводимости. Примером могут служить металлы Cu_2 , Ag_2 , Au_2 , у которых остаточное сопротивление вблизи температуры абсолютного нуля стремится к нулю. Эти металлы имеют гранецентрированную плотноупакованную структуру и могут служить примером бездиссипационного переноса электронов по ковалентным связям.

Анализ показывает, что сверхпроводимость простых металлов [4] обнаруживается в том случае, когда в процессе температурного фазового перехода менее плотная структура металла сменяется более плотной структурой. Примером могут служить простые вещества, такие как цезий, барий, мышьяк, сверхпроводимость которых достигается в результате перехода от объемноцентрированной структуры к более плотноупакованной гранецентрированной структуре при низкой температуре и повышенном давлении. Показателен пример зависимости проводимости в ряду атомов IV группы таблицы Менделеева $C - Si - Ge - Sn - Pb$. В этом ряду углерод относится к классу отличных диэлектриков, кремний и германий - к классу полупроводников, олово - к полуметаллам, свинец - к металлам. Единственной причиной такого неоднозначного поведения является степень перекрытия молекулярных орбит. Количественной мерой перекрытия выступает энергия ионизации электронов на молекулярных орбитах, определяющая активационный барьер u_a переноса электронов по связям: у кристаллического углерода $u_a=5,6$ эВ, у кремния - $u_a=1,1$ эВ, у германия $u_a=0,7$ эВ, у олова $u_a=0,08$ эВ, у свинца $u_a \approx 0$. Видно, что проводимость вещества повышается по мере снижения потенциала ионизации и повышения степени перекрытия молекулярных орбит. Сверхпроводимость олова и свинца наблюдается при атмосферном давлении, а сверхпроводимость германия и кремния - под избыточным давлением. В последнем случае с помощью внешнего давления удастся получить более плотную структуру вещества. Под давлением становится возможной сверхпроводимость и у других простых веществ, не являющихся металлами (например, B , Va , Si , Ge , P , As , Sb , Bi). Сверхпроводимость переходных металлов (Zn , Cd , Hg), инициируемая температурой, также связана с их переходом к более плотной структуре. Во всех рассмотренных выше случаях сверхпроводимость объясняется перекрытием молекулярных орбит структурообразующих вещество молекул.

Степень перекрытия молекулярных орбит зависит от характера и интенсивности межмолекулярных взаимодействий. В первом приближении по аналогии с (4) энергию ионизации, которая служит мерой активационного барьера u_a , можно представить в следующем виде

$$\varepsilon = -\frac{eqa}{b^2} k_1 + \frac{e^2}{2a} k_2 + \frac{eq}{l} \eta, \quad (7)$$

где первое слагаемое представляет энергию взаимного притяжения зарядов электронов e на молекулярной орбите и катионов q остовов атомов в составе молекул, находящихся на расстоянии b ; второе слагаемое представляет собой энергию взаимного отталкивания зарядов e электронов на молекулярной орбите, имеющей радиус a ; коэффициенты k_1 и k_2 учитывают степень ионизации атомов в составе молекулы; в сумме первые два слагаемые представляют энергию ионизации свободной молекулы; третье слагаемое - энергия

межмолекулярного взаимодействия как результат притяжения электронов на молекулярной орбите со стороны катионов окружающих молекул, отстоящих на расстоянии l . Энергия межмолекулярного взаимодействия возникает за счет кооперативного эффекта, мерой которого выступает координационное число η , и оказывается достаточно большой и соизмеримой с энергией ионизации свободных молекул. Этим можно объяснить резкое снижение энергии ионизации электронов на ковалентных связях при переходе молекул в конденсированное состояние вещества. Данное обстоятельство, собственно, и обуславливает возникновение "свободных" электронов на связях

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{u_a}{kT}\right), \quad (8)$$

где n_0 - общее число связей.

Перекрытие молекулярных орбит в системе может быть осуществлено путем задания соответствующих термодинамических параметров (температуры и давления), а также подбором соответствующего состава вещества. В настоящее время известно более двух тысяч металлических соединений, обладающих сверхпроводимостью. Надо отметить, что значительно большее число сверхпроводящих сплавов и соединений по сравнению с простыми веществами объясняется большими возможностями реализации плотноупакованных структур (в силу действия принципа максимальной структурной плотности металлических соединений) [5].

Аналогичным образом можно подойти к объяснению **высокотемпературной сверхпроводимости**. Одним из наиболее представительных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является керамика $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ состава 1-2-3[6,7]. На рис.4 приведена структура фрагмента данного ВТСП. Как и все купратные сверхпроводники он относится к кислородно-дефицитному перовскиту. Дефицит кислорода приводит к слоистой структуре (вместо обычной трехмерной структуры), которая выступает необходимым условием возникновения сверхпроводимости. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ представляет конструкцию ковалентно связанных между собой атомов кислорода и меди.

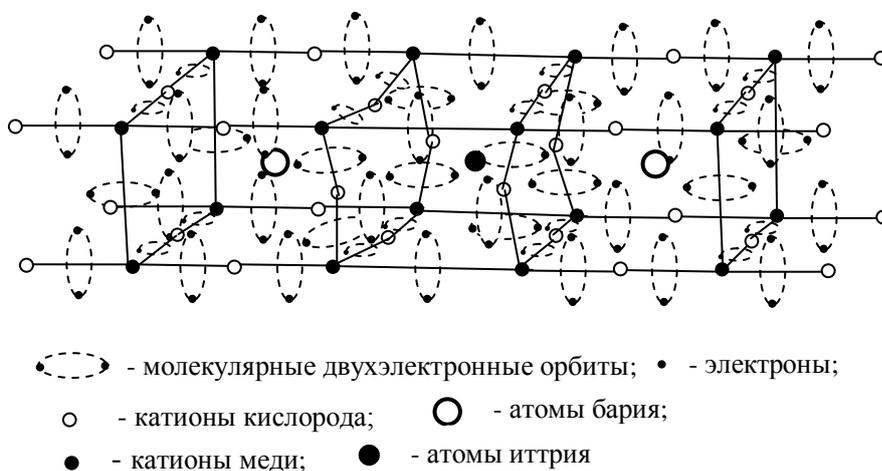


Рис.4. Фрагмент ВТСП структуры оксидной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на основе молекулярной модели кристаллической решетки и кольцевой модели ковалентных связей

Сопряжение связей достигается за счет того, что атомы кислорода двухвалентны, а атомы меди - шестивалентны. Валентность меди, равная шести, следует из структуры атомов переходных металлов, которым присуща поливалентность. Необходимое число валентных электронов складывается как сумма из внешних (трех) электронов и электронов, поставляемых внутренней оболочкой, когда необходимо обеспечить валентность, большую трех[2]. Природа и механизм образования ковалентных связей

такие же, как у рассмотренных выше молекул водорода и других димеров атомов металлов. В формировании сверхпроводимости молекулярные орбиты играют ключевую роль. На рис.4 молекулярные двухэлектронные орбиты ковалентных связей $Cu=O$ и $Cu=Cu$ показаны пунктиром. Из рисунка видно, что структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в целом имеет высокую электронную плотность. Она распределена весьма неравномерно: в области атомов бария электронная плотность минимальна; здесь атомы Ba служат своеобразным экраном между плоскостями ромбов, образованных атомами Cu и O . Дело в том, что электронная конфигурация атомов II группы, к числу которых относится атом бора, существенно отличается от атомов других групп таблицы Менделеева. Два валентных электрона атомов щелочноземельных металлов симметричны относительно ядра атома, поэтому образуемые ими пара одинаковых и разнонаправленных локальных дипольных моментов дают результирующий момент, равный нулю[2]. Электрическая нейтральность атомов II группы объясняет их относительно невысокую химическую активность. В этом отношении становится понятной роль атома Ba в формировании распределения электронной плотности кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Атомы бора слабо взаимодействуют с окружающими его атомами Cu и O , но занимая центральную позицию между плоскостями $Cu-O$ -ых ромбов, исключают саму возможность перекрывания молекулярных орбит в этой области.

В области расположения атомов иттрия концентрация электронной плотности максимальна. В этом видится исключительная роль электронного строения атома Y . Атомы иттрия также как и атомы переходных металлов (и атомы III группы таблицы Менделеева), имеют правильную тригональную конфигурацию, образованную тремя относительно независимыми эллиптическими орбитами с общим фокусом на ядре атома [2]. Характерной особенностью трехвалентных атомов является наличие у них локальных дипольных моментов, которые образованы каждым из валентных электронов по отношению к заряду остова атома. В целом атомы электрически нейтральны как по зарядам, так и по дипольным моментам в силу их симметричного (тригонального) расположения в плоскости молекулы. Вместе с этим поверхности остовов атомов этих молекул, являющимися катионами типа Y^{+3} , открыты для электростатического взаимодействия с окружающими атомами по направлениям, перпендикулярным плоскости самой молекулы. По-видимому, плоскость трехвалентных молекул располагается параллельно плоскостям, образованным атомами Cu и O , и заряды катионов Y^{+3} стягивают эти атомы на себя, создавая таким образом повышенную электронную плотность в центре данной конфигурации. В результате атом Y (как и другие трехвалентные атомы) обеспечивают эффективное перекрывание молекулярных двухэлектронных орбит на ковалентных связях $Cu=O$ и $Cu=Cu$.

Источником свободных электронов, по всей видимости, являются электроны на связях $Cu=Cu$, которые, судя по ее достаточно большой длине (порядка $3,6\text{\AA}$), имеют относительно небольшую энергию связи и соответственно невысокую энергию ионизации. Данное обстоятельство обеспечивает слабо связанным с молекулами электронам свободно перемещаться по перекрывающимся ковалентным связям кристалла. Замена атомов меди на другие "неродственные" атомы (Zn, Fe, Co, Ga) приводит к снижению критической температуры; минимальное возмущение в систему привносят "родственные" атомы (Ag, Ni) [6,7]. Уменьшение концентрации атомов кислорода в структуре ВТСП также приводит к ослаблению сверхпроводимости, что находит свое естественное объяснение в уменьшении числа ковалентных связей $Cu=O$ и соответствующем уменьшении электронной плотности молекулярных орбит.

Переход в сверхпроводящее состояние вещества обязан пространственному упорядочению молекулярных орбит, благодаря стремлению системы к минимуму потенциальной энергии. В результате молекулы и их магнитные моменты выстраиваются в одном направлении, что проявляется в переходе вещества в диамагнитное состояние.

Существенным для обоснования связевой природы сверхпроводимости представляется тот факт, что сверхпроводимость проявляется как в кристаллических, так и поликристаллических и аморфных системах. С позиций молекулярного строения вещества это объясняется тем, что сверхпроводимость определяется только степенью перекрытия молекулярных орбит и не зависит от надмолекулярной структуры вещества.

Т.о., сверхпроводимость как явление можно объяснить в логической последовательности причинно-следственных связей: электронное строение атомов → образование молекулярных ковалентных связей → образование плотноупакованной структуры вещества → перекрывание молекулярных орбит → бездиссипационный перенос электронов по ковалентным связям.

ВТСП на основе ***FeAs*-систем**. Известны три класса соединений, построенных из *FeAs* плоскостей: *LaOFeAs*, *AFe₂As₂* (*A=Ba, Sr, Ca*), *LiFeAs*[8]. Их свойства определяются однотипной кристаллической структурой, включающей в себя общий структурный элемент – *FeAs*-слои. Наиболее высокие критические температуры получены в ряду допированных соединений *ReOFeAs*, где *Re* - редкоземельный элемент. Эти соединения имеют тетрагональную структуру. Кристаллическая структура соединения *LaOFeAs* показана на рис. 5а.

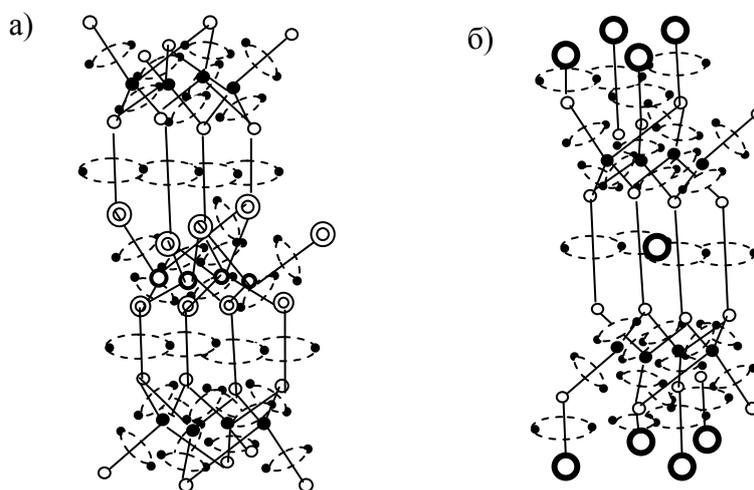


Рис. 5. Фрагменты структур *FeAs*-соединений: молекулярные орбиты показаны пунктиром, электроны на орбитах - точками

а) система *LaOFeAs*: светлые кружки - атомы мышьяка, черные кружки - атомы железа, темные кольца - атомы кислорода, светлые кольца - атомы лантана,

б) система *BaFe₂As₂*: светлые кружки - атомы мышьяка, черные кружки - атомы железа, черные кольца - атомы бария кислорода

В исходном состоянии структура представляет ковалентно связанную систему. Она формируется чередующимися *FeAs* слоями, разделяемыми слоем *LaO*. В свою очередь *FeAs*-слой представляет три близко расположенных друг к другу квадратные плоскости из атомов железа (сверху и снизу) и атомов мышьяка (посередине). В слоях атомы связаны между собой ковалентными связями *La=O* и *Fe=As*. Между собой слои связаны ковалентными связями *La=As*. Сопряжение связей достигается благодаря тому, что по 4 валентных электрона каждого атома железа идут на образование четырех *Fe=As*-связей, по 4 валентных электрона каждого атома кислорода идут на образование четырех *La=O*-связей, из трех валентных электрона атома мышьяка 2 идут на образование *Fe=As*-связей и по одному - на образование четырех межплоскостных *La=As*-связей. Наличие ковалентных связей между *LaO*- и *FeAs*-слоями подтверждается относительно небольшим межплоскостным расстоянием (около 1,8Å). Эти связи обеспечивают необходимую жесткость всей конструкции. Все связи *LaOFeAs* являются насыщенными и

обеспечивают тем самым системе электрическую нейтральность и химическую устойчивость.

Тот факт, что $FeAs$ -соединения являются металлами, может свидетельствовать о том, что молекулярные орбиты ковалентных связей перекрываются и объясняют тем самым электронный механизм проводимости по связям. При замещении (допировании) атомов кислорода на атомы фтора в соответствии с диполь-оболочечной моделью[2] два валентных электрона должны идти на восстановление связей лантаном путем замещения $La=O$ -связей на $La=F$ -связи, а один электрон оказывается "избыточным". По сути, возникает неустойчивая трехэлектронная связь $La\equiv F$, которая фактически выступает в роли инжектора электронов. Эти "лишние" электроны слабо связаны с молекулярными орбитами и могут свободно перемещаться вдоль ковалентных связей, объясняя тем самым природу сверхпроводимости. При достижении критической температуры, при которой энергия притяжения электронов на молекулярных орбитах со стороны собственных катионов (энергии ионизации) становится равной энергии притяжения со стороны катионов окружающих молекул. В результате баланса этих энергий система переходит в состояние с минимумом потенциальной энергии, при которой молекулы и их молекулярные орбиты принимают однонаправленную ориентацию. Благодаря взаимосогласованной ориентации молекул происходит диамагнитный переход, который экспериментально регистрируется по скачку магнитной восприимчивости[8]. Т.о., критической температуре соответствует молекулярная структура с нулевым энергетическим барьером для активированных электронов, при которой осуществляется бездиссипационный механизм переноса электронов.

При замещении в соединении $LaOFeAs$ трехвалентных атомов La на двухвалентные атомы щелочноземельных металлов, например, на атомы Sr создается дефицит ковалентных связей на молекулярных орбитах. В результате образуются одноэлектронные связи $La-As$, которые становятся центрами притяжения электронов с ближайших молекулярных орбит, что эквивалентно уменьшению энергии ионизации и созданию сверхпроводящей фазы проводимости

ВТСП на основе $BaFe_2As_2$. Даная кристаллическая структура представлена на рис. 5б Она составлена из плоскостей $FeAs$ (таких же как в $LaOFeAs$), разделенных плоскостями из атомов бария. В соединении $BaFe_2As_2$ плоскости $FeAs$ разделены друг от друга двухвалентными атомом Ba . Сопряжение связей в плоскостях $FeAs$ такое же, как в соединениях $LaOFeAs$. Связь этих слоев осуществляется с помощью четырех связей $As=As$. Роль центрального атома Ba , по-видимому, такая же, как в рассмотренных выше системах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, и заключается в уменьшении степени перекрывания молекулярных орбит в области между $FeAs$ -слоями. Обратные поверхности $FeAs$ -плоскостей связаны с атомами Ba с помощью связей $As=Ba$. Молекулярные орбиты на связях $Fe=As$ свободно перекрываются и электронная плотность в этих областях максимальна. Эти области ответственны за формирование сверхпроводимости. Эффект сверхпроводимости достигается как и в случае систем $LaOFeAs$ путем допирования примесями, приводящими к дефициту двухэлектронных связей, т.е. к образованию одно- или трехэлектронных связей.

Органические сверхпроводники [6, с.467; 9]. Примером органических сверхпроводников может служить лицен $C_{22}H_{14}$, допированный атомами щелочных металлов. Он относится к классу молекулярных веществ, т.е. веществ, структурными элементами которых выступают молекулы. Характерной особенностью молекулярных (органических) веществ является то, что расстояния между молекулами, образующими надмолекулярную структуру вещества, существенно больше внутримолекулярных расстояний и соответственно энергии межмолекулярных взаимодействий много меньше внутримолекулярных сил взаимодействий. В этом отношении молекулярные вещества в подавляющем большинстве относятся к диэлектрикам (изоляторам). Существенным для понимания природы сверхпроводимости является электронное строение молекул как

ковалентно связанных между собой атомов, обеспечивающих формирование системы перекрывающихся молекулярных орбит. Из данного факта следует, что внутри молекул электроны могут свободно перемещаться. Исследования механизма переноса электронов по связям белковых молекул подтверждают данный факт[3]. Ограничение проводимости вещества в целом связано с большими межмолекулярными барьерами, которые обусловлены природой межмолекулярных взаимодействий. Это означает, что на пути свободного перемещения электронов по ковалентным связям внутри молекул возникают разрывы в цепях ковалентных связей, которые препятствуют сквозному переносу электронов в объеме вещества.

Сверхпроводимость возникает, когда ковалентные связи молекул закорачиваются. Практически это достигается путем допирования, т.е. внедрением в состав вещества соответствующих атомов. Примером практической реализации сверхпроводимости в

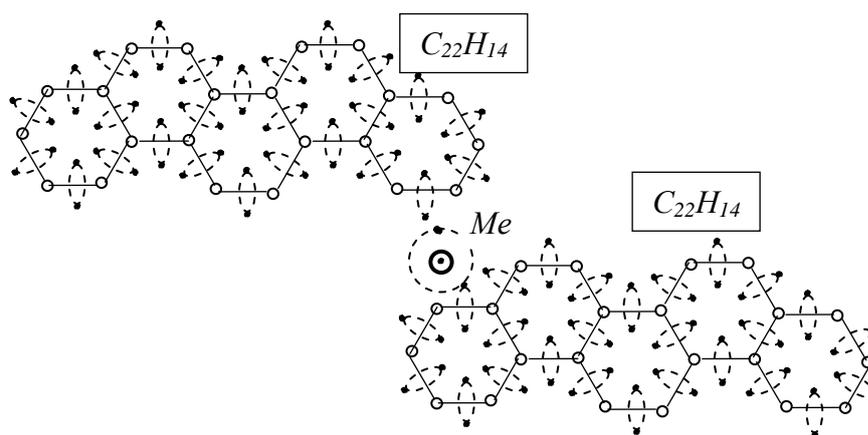


Рис.6. Схематическое изображение перекрывания электронных орбит молекул лицена ($C_{22}H_{14}$) и атома щелочного металла (Me). Электронные орбиты показаны пунктиром, светлые кружки - атомы углерода, точками - электроны

органических веществах может служить лицен, допированный атомами щелочных металлов (K, Na, Rb, Cs). Лицен представляет пять бензольных колец, связанных между собой общими ребрами, как показано на рис. 6. Перенос электронов внутри молекул осуществляется по двух- и трехэлектронным ковалентным связям между атомами углерода[1]. При внедрении в вещество одновалентных атомов щелочных металлов внедряются в сетку ковалентных связей и выполняют функцию своеобразных переключек-мостиков между молекулами, обеспечивая этим сквозной перенос электронов по связям. Этому благоприятствует молекулярная конфигурация лицена со своеобразными карманами, в которые беспрепятственно могут внедряться одновалентные атомы. Атомы щелочных металлов имеют большие размеры (порядка 3-4 Å в поперечнике) и своим объемом заполняют пространство между молекулами лицена. Одновалентные атомы щелочных металлов имеют относительно небольшие потенциалы ионизации и легко отдают свои электроны на формирование молекулярных орбит ковалентных связей лицена и создают тем самым необходимые условия для переноса заряда по связям.

Такой же механизм формирования сверхпроводимости имеет место у фуллеридов - фуллеренов, допированных атомами щелочных металлов (например, $Cs_3 C_{60}$), у графита, допированного кальцием, и др.

Т.о., явление сверхпроводимости находит свое объяснение в рамках представлений о молекулярном строении вещества и заключается в бездиссипационном переносе электронов по ковалентным связям молекул. При этом молекулы выступают как структурообразующие элементы кристалла, так что узлы кристаллической решетки формируют двухатомные молекулы, которые в свою очередь образуются путем

обобществления валентных электронов атомов на молекулярных орбитах. Электроны приобретают свободу перемещения вдоль ковалентных связей благодаря пространственному перекрыванию молекулярных орбит. Сверхпроводимость возникает в результате фазового перехода вещества к более плотноупакованной структуре.

Литература

1. Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2013. – 295с.
2. Потапов А.А. Ренессанс классического атома. – М.: Издат. дом «Наука», 2011. – 444 с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 444с.
3. Петров Э.Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. – Киев: Наукова думка, 1984. – 368 с.
4. Физическая энциклопедия. Т.4. - М.; - Изд-во: Большая Российская энциклопедия, 1994. - с.435 - 443.
5. Финкель В.А. Структура сверхпроводящих соединений.- М.:Металлургия, 1983. - 104с.
6. Физическая энциклопедия. Т.3. - М.: - Изд-во: Большая Российская энциклопедия, 1992. - с.402; с.467.
- 7.Швейкин Г.П. и др. Электронная структура и химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. - М.: Наука, 1990. - 240с.
8. Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. - М. - Ижевск: РХД, 2010. - 336с.
9. Ерин Ю. Сверхпроводимость в ароматическом углеводороде. - <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2010/svekhprovodimost-v-atom>.