

# 氧化物超导电性与硬度的密度泛函理论计算值\*

杜小旺, 张良桥

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

**摘要** 通过对氧化物超导体元素硬度的平均值进行研究, 发现其具有较好的规律性。本文提出用硬度均衡值  $\eta_{eq}$  作为氧化物超导电性新的经验判据。笔者依据 Slater 过渡态法计算元素的硬度作为标度, 用均方根的方法得出氧化物中元素硬度的均衡值  $\eta_{eq}$ , 计算了 200 余种氧化物中元素硬度的均方根值  $\eta_{eq}$ 。结果表明, 氧化物超导体的硬度均方根均衡值总是介于 4.790 ~ 5.429 之间, 而硬度均衡值在此范围之外的氧化物不具有超导电性, 这无疑为氧化物超导电性的判定提供了一种全新的判据。

**关键词** 硬度; 氧化物; 超导电性; 密度泛函理论

中图分类号: O511

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2005)02-0047-03

## Study of Hardness and Superconductivity of Oxides by Density Functional Theory

DU Xiao-wang, ZHANG Liang-qiao

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

**Abstract** By studying the average effect of the hardness of oxide superconductors, an empirical rule is found. It is suggested that the equalized hardness  $\eta_{eq}$ , can be used as a new empirical criterion for superconductivities of oxides. These data used in this article come from the hardness of the element by density functional theory. The average values,  $\eta_{eq}$ , has been obtained and the  $\eta_{eq}$  values of 200 oxide superconductors have been calculated. The result shows that the  $\eta_{eq}$  values of all the oxide superconductors range from 4.790 to 5.429 and that the oxides with values out side this region would be non-superconductive. It is clear that this article gives a new criterion for superconductivities of oxides.

**Key words** hardness; oxide; superconductivity; density functional theory

虽然 1911 年 Onnes<sup>[1]</sup> 已发现超导现象, 但至今超导理论仍不能对超导实验起到明确的指导作用, 特别是在高温超导体被发现以后, 对化合物尤其是氧化物超导电性的判定越来越有其重要意义。物质的电导与物质的成键电子在晶格原子中的性质紧密相关, 因而超导电性与  $Z$  (原子的平均价电子数)、电负性、硬度以及电子结合能等参数有密切的联系, 这些联系在探索高温超导的研究中起到重要作用。显然, 它们从某一方面体现了超导电性的本质意义。

通过对比研究发现, 硬度与超导电性之间有良好的规律性。硬度在很大程度上反映了电子与晶格的静电作用强弱, 反映了元素的极化能力和变形性, 因此, 它必然与超导电性之间存在着重要的联系。最新的 Slater 法<sup>[2]</sup> 指出, 由于电负性和硬度值是由

有限差分近似计算而得, 因此计算值都应与电离能和电子亲和能有大体相同的变化趋势, 由此可知, 硬度也与氧化物的超导电性有一定的规律性。本文采用硬度来作为氧化物超导电性的经验判据, 它是继电负性标度法以来最新的一种氧化物超导电性判据, 而且它能比电负性更为直观地体现氧化物的超导电性。

## 1 标度的确立及公式的建立

### 1.1 确定标度

化合物硬度概念源于 20 世纪 50 年代, 1963 年 Pearson 提出了软硬酸碱原理<sup>[3]</sup>, 随后有多种软硬度的标度问世<sup>[4, 5]</sup>。如 Politzer<sup>[4]</sup> 的基于极化率的原子软硬度标度, Parr 和 Pearson<sup>[5]</sup> 的基于密度泛函原理

\* 收稿日期 2004-10-08

作者简介: 杜小旺(1963-)男, 重庆人, 讲师, 主要从事无机化学的教学与科研工作。

的绝对硬度等。最近北京大学陈志达、喻典等学者提出利用密度泛函理论的 LDA/NL 为基础的 Slater 过渡态计算法<sup>[2]</sup>计算的硬度值与实验值<sup>[6,7]</sup>相当接近<sup>[2]</sup>。特别在第 72 号元素之后,Slater 法的计算结果明显好于 LDA 和 LDA/NL 的计算结果。因此本文采用 Slater 法的计算值进行硬度均衡值计算。

## 1.2 提出公式

为比较硬度均衡值与氧化物超导电性之间的关

系,以 Slater 法的计算值<sup>[2]</sup>为依据,根据以下经验公式,计算氧化物内各组成原子的硬度的均方根值。

$$\eta_{cq} = \sqrt{\frac{\sum(\eta_i \times n_i)}{\sum n_i}}$$

其中  $\eta_i$  为原子按 Slater 法计算出的元素硬度值<sup>[2]</sup>,  $n_i$  是氧化物中  $i$  元素的原子个数。由此,笔者计算了 200 余种氧化物<sup>[9~11]</sup>的硬度均衡值  $\eta_{cq}$ ,表 1 列出了部分氧化物。

表 1 氧化物超导体的  $\eta_{cq}$  值及  $T_C$

氧化物	$T_C/K$	$\eta_{cq}/eV$	氧化物	$T_C/K$	$\eta_{cq}/eV$
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	68	4.912	TlGdSrCaCuO <sub>6</sub>	30	5.025
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	54	4.902	Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	108	5.021
(Pb <sub>2</sub> Cu) <sub>2</sub> YSr <sub>2</sub> ]Cu <sub>2</sub> O <sub>8+y</sub>	70	4.902	Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	106	5.039
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> (Sm <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10+y</sub>	30	5.097	Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49	5.017
La <sub>1.4</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4</sub>	40	5.091	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.889</sub>	92	4.987
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	90	5.006	DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.91</sub>	91	5.006
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	68	4.912	Tl <sub>1.5</sub> Er <sub>0.5</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	110	4.992
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	57~81	5.007	Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> CaSr <sub>1.5</sub> La <sub>0.5</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	110	5.001
ScBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	57~81	5.039	Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	106	5.018
Y <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	40	5.008	Y <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	90	4.986
Nd <sub>1.05</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4.03</sub>	21	5.270	YBa <sub>1.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	85	5.016
TlLaSrCuO <sub>5</sub>	37	4.958	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	57	4.976
TlBa <sub>1.2</sub> La <sub>0.8</sub> CuO <sub>6</sub>	52	5.070	Tl <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	36	4.938
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	68	4.912	PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	60	5.091
LaBaCuO <sub>4-y</sub>	30~40	5.002	CeBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	58	5.012
LaSrCuO <sub>4-y</sub>	30~40	5.037	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	61	4.996
La <sub>1.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CuO <sub>7-y</sub>	40	5.359	PmBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	63	4.998
Cu[ YBa <sub>2</sub> ]Cu <sub>2</sub> O <sub>6.6</sub>	60	5.071	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	82.5	5.007
(Cu) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> ][ YBa <sub>2</sub> ]Cu <sub>2</sub> O <sub>15.6</sub>	40	5.123	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	80	5.027
YBa <sub>1.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.948</sub>	83.4	5.220	Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15.6</sub>	40	5.033
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14.3</sub>	93	5.029	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	65	5.000
Y <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	82	4.988	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	68	5.002
La <sub>1.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> CuO <sub>4</sub>	37	4.965	La <sub>1.4</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4</sub>	40	5.091
La <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	29	4.790	DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	69	5.014
(La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> Sm) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	36	5.024	HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	72	5.018
CeCuO <sub>4</sub>	23	5.364	ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	73	5.022
CeBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	90.8	5.175	Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14.3</sub>	93	4.975
PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	~60	4.839	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.937</sub>	86	5.023
Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4-y</sub>	36	5.429	Pr <sub>0.6</sub> Sr <sub>1.6</sub> Tl <sub>0.8</sub> CuO <sub>4.6</sub>	40	5.057
NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	90.8	5.159	TlSr <sub>2</sub> Ca <sub>0.5</sub> Er <sub>0.5</sub> CuO <sub>6.75</sub>	110	5.091
(Nd <sub>0.66</sub> Sr <sub>0.205</sub> Ce <sub>0.135</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	26	5.063	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.85</sub>	88	4.979
Nd <sub>0.8</sub> Ba <sub>1.2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	80	5.213	Pr <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4.03</sub>	26	5.408
Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	23	5.037	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.9</sub>	90	4.997
Sm <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	~20	5.004	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	78	5.007
SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	88.3	4.998	La <sub>1.4</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4</sub>	40	5.091
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	77.8	5.161	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	66	4.999
Gd <sub>2</sub> CuO <sub>4-y</sub>	36	5.147	YbBa <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	86	5.077
TbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	94	5.173	HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.98</sub>	92.2	5.017
ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	93.7	5.184	Nd <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4.03</sub>	21	5.047

续表 1

氧化物	$T_C/K$	$\eta_{eq}/eV$	氧化物	$T_C/K$	$\eta_{eq}/eV$
TmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9-y</sub>	98.3	5.187	Nd <sub>1.85</sub> Tb <sub>0.15</sub> CuO <sub>4.048</sub>	23	4.988
Yb <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	86	5.028	La <sub>1.87</sub> Ca <sub>1.13</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	40	4.977
Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>2.8</sub> Tm <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	107	4.846	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	75	4.970
Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	108	5.018	SrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	88.3	4.998
Tl <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	125	5.019	La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> SmCuO <sub>4</sub>	36	5.024
GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.902</sub>	92	5.014	Y <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	82	4.988
ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.937</sub>	91	5.017	Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	68	4.912
Pr <sub>2</sub> CuO <sub>3.99</sub>	36	5.428	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	67	5.117

表 2 新发现的氧化物超导体的  $\eta_{eq}$  值及  $T_C$ 

氧化物	$T_C/K$	$\eta_{eq}/eV$
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	40	5.007
Yb <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	86	5.028
Nd <sub>1.05</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4.03</sub>	21	5.273
TlLaSrCuO <sub>5</sub>	37	4.958
TlBa <sub>1.2</sub> La <sub>0.8</sub> CuO <sub>5</sub>	52	4.939
TlBaCa <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	63	5.070
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	73	5.021
DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	69	5.014
CeBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.99</sub>	90.8	5.174
NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.99</sub>	90.8	5.158
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.99</sub>	77.8	5.161
ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.99</sub>	93.7	5.183
TbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.99</sub>	94	5.172

## 2 结果与讨论

(1) 表 1 的数据表明:氧化物超导体的硬度均衡值处于 4.790 ~ 5.429 之间,其值在该范围外的氧化物不具有超导电性。虽然  $\eta_{eq}$  值处于 4.790 ~ 5.429 内的氧化物并非一定为超导体。但目前发现的此类氧化物数量极少,如 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>( $\eta_{eq}$  的值为 4.901)。

(2) 从表 1 中不难发现  $\eta_{eq}$  值在 4.790 及 5.429 附近的氧化物超导体  $T_C$  都较低,因此,此判据对于判定氧化物是否超导及超导  $T_C$  有着一定意义,而有超导电性的氧化物必然在此范围内。

(3) 表 2 列出了一些新发现的氧化物超导体的  $\eta_{eq}$  值,它们都处于这一范围内,从而验证了本文判据。已有实验<sup>[13]</sup>证明其具有超导电性。而其计算值  $\eta_{eq}$  处于 4.790 ~ 5.429 范围内,这也进一步表明了本判据可继续预测新的氧化物超导体。

(4) 虽然硬度均衡值处于本文判据范围内的氧化物不一定是超导体,但是,由于氧化物超导体的硬度均衡值必处于本文判据内,这就为硬度均衡值

不在此范围内的氧化物非超导体通过实验改变其组分,使其  $\eta_{eq}$  值进入本文判据而成为超导体提供了一种可能。

### 参考文献:

- [1] BURTON E F, GRAYSON H. Phenomena at the Temperature of Liquid Helium [ J ]. Ch V N Y, 1940( 1 ): 16.
- [2] 喻典, 陈志达, 王繁, 等. 元素电负性和硬度的密度泛函理论研究 [ J ]. 物理化学学报, 2001, 17( 1 ): 15-22.
- [3] PEARON R G. Hard and Soft Acids and Bases [ J ]. J Am Chem Soc, 1963, 85: 3533.
- [4] POLITZER P A. Higher Excited States of Polyatomic Molecules [ J ]. J Chem Phys, 1987, 86: 1072.
- [5] PARR R G, PEARSON R G. Electronegativity the Density Function View Point [ J ]. J Am Chem Soc, 1983, 105: 7512.
- [6] PEARSON R G. Standard Reference Data Hard and Soft [ J ]. Inorg Chem, 1988, 27: 734-736.
- [7] MOORE C E. National Standard Reference Date Series 34 [ M ]. Washington D. C.: U. S. Government Printing Office, 1974. 389-396.
- [8] 罗光, 王荣耀. 元素超导电性的新判据 [ J ]. 物理学报, 1987( 3 ): 357-362.
- [9] 喻典. 氧化物超导电性的新判据 [ J ]. 重庆师范学院学报 ( 自然科学版 ), 1997, 14( 3 ): 25-28.
- [10] OKAMANI R, MANJULA R. Correlation Between Electronegativity and Superconductivity [ J ]. Physical Review, 1989, B39: 4217-4221.
- [11] 刘隆鉴, 章壮键. 电负性与超导性 [ J ]. 低温物理学报, 1997, 19( 3 ): 227-233.
- [12] 李言荣, 李有谟, 洪广言. 新氧化物超导体中结构性质研究 [ J ]. 低温超导, 1991, 19( 3 ): 39-48.
- [13] JAYAPRAKASH R, SHANKER J. Correlation Between Electronegativity and High Temperature Superconductivity [ J ]. J Phy Chem, 1993( 4 ): 365-369.