

密度泛函理论的硬度与氧化物超导性的关系*

王鸿江, 黄光静

(重庆师范大学 化学学院 重庆 400047)

摘要:研究了氧化物超导体与元素硬度之间的关系,用硬度均衡值 X_1 作为氧化物超导性新的经验判据,并用均方根公式确定 X_1 集中在 4.75 ~ 5.53 这样一个狭窄的范围内,而硬度均衡值在此范围之外的氧化物不具有超导性。这对于进一步探讨氧化物的超导机制有着十分重大的意义。

关键词:超导体;硬度值均衡值;密度泛函理论

中图分类号:O611.62

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2007)02-0057-03

A Study of the Correlation Between the Hardness of the Element and High Temperature Superconductivity of Oxides by Utilizing Density Functional Theory

WANG Hong-jiang, HUANG Guang-jing

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

Abstract: In this article the correlation between the hardness of the element and high temperature superconductivity for oxide is worked out. It is suggested that the equalizing hardness (X_1) can be used as an empirical criterion for superconductivity of oxides. A new formula for the calculation of X_1 values has been obtained. The X_1 values of oxides superconductivity have been calculated. The result shows that concentrate in a narrow range of 4.75 to 5.53 and that the oxides with values outside this region would be non-superconductive. It is clear that this result is able to benefit further inquiries about the mechanism of superconductivity.

Key word: superconductivity; equalized hardness; density functional theory

自从人类发现高温超导以来,由于超导的量子模型^[1]较为复杂,大批的学者从各个角度投入到寻找超导经验规律的研究中,其中氧化物超导体的硬度与超导性的关系也是该领域内的重大课题之一。过去曾有文献^[2]提出硬度平均值的经验判据,取得了一定的成果。但是其标度的范围有限,而且没有把超导性与硬度的关系讲述清楚,仅限于数据的归纳上。为此,本文提出硬度均衡值的概念,并用其分析氧化物的超导性和硬度的关系。结果表明,氧化物的超导性与其硬度均衡值有着密切的关系。

1 公式的建立

由于氧化物中价层电子在原子核周围运动的自由程度取决于价层电子平均能量的大小,显然,价层

轨道平均能量愈小,价层电子运动的自由程度就愈小,愈不利于导电,更不利于其具有超导性。相反,价层电子轨道平均能量愈大,价层电子运动的自由程度就愈大,虽然显示出强烈的金属性,但却削弱了电子之间的作用,因而也不利于其具有超导性^[3]。本文设想价层轨道平均能量在某一范围时,氧化物可能具有超导性。而元素的价层轨道平均能量(E)与硬度 η 的关系为^[4] $\eta \approx \frac{I-A}{2}$, 式中 I 表示体系的电离能 $I = -[E(n) - E(n-1)]$; A 表示体系的电子亲和能 $A = -[E(n+1) - E(n)]$ 。故元素的硬度和高温超导性存在必然的联系。为了研究高温超导性与元素硬度之间的关系,本文采用文献^[4]中利用密度泛函理论计算出来的元素硬度值,并按(1)

* 收稿日期 2006-10-16 修回日期 2007-01-15

资助项目:重庆市教委科学技术研究项目(No. 040806)

作者简介:王鸿江(1985-),男,四川巴中人,2004级本科生,研究方向为超导理论。

式计算氧化物超导体的硬度均衡值。

$$X_1 = \sqrt{\frac{\sum n_j x_i^2}{\sum n_i}} \quad (1)$$

式中 X_1 为氧化物超导体的硬度均衡值(以下简称为

硬度均衡值) n_i 和 x_i 分别代表氧化物化学式中第 i 种元素的原子个数和硬度值。通过(1)式,本文计算了137种氧化物超导体的硬度均衡值,见表1。

表1 氧化物超导体的硬度均衡值

化合物 ^[2,5]	X_1	化合物 ^[2,5]	X_1	化合物 ^[2,5]	X_1	化合物 ^[2,5]	X_1
La _{1.4} Sr _{0.2} CuO ₄	5.53	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.25}	4.93	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Sm _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	NbO	4.88
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	5.36	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	4.90	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Eu _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	BaPb _{0.5} Bi _{0.25} Ti _{0.25} O ₃	5.10
La _{1.8} Sr _{0.2} CuO ₄	5.37	YBa ₂ Cu ₄ O ₈	5.01	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Gd _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Ba _{0.1} Sr _{0.9} TiO ₃	4.98
La _{1.86} Sr _{0.14} CuO ₄	5.36	YBa ₂ SrCu ₃ O _{6.9}	4.89	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Tb _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.03	YBa _{1.3} Sr _{0.7} Cu ₃ O _{6.948}	5.00
La _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₄	5.36	YBa ₂ SrCu ₃ O _{7.2}	4.92	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Dy _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Ce ₂ CuO ₄	5.10
La _{1.87} Ca _{1.13} Cu ₂ O ₆	5.00	YBa _{1.5} Sr _{0.5} Cu ₃ O ₇	5.02	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Ho _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Nd ₂ CuO ₄	5.04
La _{1.82} Ca _{1.18} Cu ₂ O ₆	5.08	Y ₂ Ba ₂ Cu ₄ O ₉	4.99	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Er _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.12	Ba ₃ Cu ₆ O ₈	4.85
La _{1.85} Ca _{0.15} CuO ₄	5.00	Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	5.01	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Tm _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	4.86
La ₂ CuO ₄	5.00	La _{1.8} Y _{0.2} CuO ₄	4.97	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Yb _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Tl ₅ Ba ₅ Ca ₂ Cu ₆ O _{20.5}	4.94
LaBa ₃ Cu ₃ O ₇	4.85	La _{0.75} Sr _{0.25} SmCuO ₄	5.02	TlBaCa ₃ Cu ₄ O ₁₁	5.07	TlLaSrCuO ₆	5.09
Nd ₂ CuO ₄	5.04	La _{0.75} Sr _{0.25} GdCuO ₄	5.05	TlBa ₂ CaCu ₂ O _{6.5}	4.93	TlLa _{1.2} Sr _{0.8} CuO ₅	4.79
NdBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.00	GdBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.15	TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.5}	4.94	TlSr ₂ Cu ₅ O ₅	5.03
NdBaCaCuO ₇	5.25	Ce ₂ CuO ₄	5.10	TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O _{10.5}	4.95	(Tl _{0.5} Pb _{0.5}) ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₇	4.89
Nd _{0.8} Ba _{1.2} CaCuO ₇	5.25	ErBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.02	TlBa ₂ Ca ₄ Cu ₅ O _{12.5}	4.96	TlCa ₂ Ba ₃ Cu ₄ O ₈	4.75
SmBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.00	HoBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.02	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	5.02	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ CaCu ₂ O ₇	5.02
Bi ₂ Ca _{0.75} Sr ₂ Cu ₂ O ₈	5.11	TmBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.03	TlLaSrCuO ₅	4.96	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ Cu ₃ O ₉	5.19
Bi ₂ Ca _{0.99} Sr _{1.67} Cu ₂ O ₈	5.12	EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.00	YbaSrCu ₃ O ₇	5.02	TlNd ₂ CuO ₅	4.92
Bi ₂ (CaSr) ₃ Cu ₂ O ₈	4.84	DyBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.01	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.01	TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	4.99
Bi ₂ Ca ₂ SrCu ₂ O _{8.23}	5.05	PdNd ₂ CuO ₅	4.98	Y _{0.9} Ca _{0.1} Ba ₂ Cu ₄ O ₈	5.01	TlSrCaCu ₂ O ₇	5.14
Bi ₂ Ca ₂ Sr _{0.9} Y _{0.1} Cu ₂ O _{8.23}	5.10	PdLa ₂ CuO ₅	4.91	Pb ₂ Ca ₃ Cu ₂ O ₈	5.02	Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₃ O ₁₀	5.02
Bi ₂ Ca ₂ Sr _{0.7} Y _{0.3} Cu ₂ O _{8.30}	5.10	PdSr ₄ Cu ₃ O ₉	5.00	Pb ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	4.97	Tl _{0.8} Pr _{0.2} Sr _{1.6} Pr _{0.4} CuO _{5.6}	5.18
Bi ₂ Ca ₂ Sr _{0.65} Y _{0.35} Cu ₂ O _{8.30}	5.10	Tl ₂ CaBa ₂ Cu ₂ O ₈	4.90	Pb ₂ Sr ₃ Cu ₂ O ₈	4.99	YbBa ₄ Cu ₇ O ₁₆	5.07
Bi ₂ Ca ₂ Sr _{0.6} Y _{0.4} Cu ₂ O _{8.29}	5.10	Tl ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	4.93	Pb ₂ Sr ₂ Y _{0.5} Ca _{0.5} Cu ₃ O ₈	4.91	YbBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.03
Bi ₂ Ca ₂ Sr _{0.5} Y _{0.5} Cu ₂ O _{8.33}	5.10	TlSr ₃ Cu ₂ O ₈	5.09	PbBaYSrCu ₃ O ₈	4.99	Yb ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	4.99
Bi _{1.6} Ca _{0.4} Sr ₂ Y ₂ Cu ₃ O ₁₀	5.04	TlSr ₂ Ca _{0.5} Er _{0.5} Cu ₂ O _{6.75}	4.99	Pb ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈	5.11	LiTiO ₄	5.00
BiSr ₂ CuO ₅	5.12	Tl _{1.5} Er _{0.5} Sr ₂ CaCu ₃ O ₉	4.99	TlBa ₂ SmCu ₂ O ₇	4.95	Sm ₃ Cu ₆ O ₁₀	5.00
BiSr ₂ CaCu ₂ O ₇	5.08	Tl _{0.5} Pd _{0.5} CaSr _{1.5} La _{0.5} Cu ₂ O ₇	5.00	TlSr ₂ CaCu ₂ O ₇	5.02	SmBa ₂ Cu ₃ O ₇	5.23
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈	5.00	Tl ₂ Sr ₃ Cu ₂ O ₈	4.96	Tl _{2.7} Ba _{1.25} PrCu ₂ O ₈	5.00	Yb ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	5.03
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	5.08	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	4.95	TlBa ₂ PrCu ₂ O ₇	5.05	Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	4.92
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	5.12	Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₈	4.79	TlBa ₂ Ycu ₂ O ₇	4.96	PbSr ₄ Cu ₃ O ₉	5.00
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₃ O ₁₀	5.14	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Y _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	TlBa ₂ NdCu ₂ O ₇	4.94	Bi _{1.7} Pb _{0.4} Tn _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	5.04
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₃	4.97	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} La _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.01	TlLa ₂ CuO ₅	4.89	Bi _{1.8} Pb _{0.4} Sr _{1.75} Ca ₂ Cu ₃ O _{10.05}	5.07
Y _{0.5} La _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O ₇	4.99	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Ce _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	TlSr ₄ Cu ₃ O ₉	5.08		
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.75}	4.98	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Pb _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₂	4.96		
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	4.96	Tl _{0.5} Pb _{0.5} Ca _{0.8} Nd _{0.2} Sr ₂ Cu ₂ O ₇	5.02	Li _{0.8} Ti _{2.2} O ₄	5.01		

2 结果与讨论

1) 显然,本文标度的氧化物超导体的数目比文献[2-3,6]所标度的数目多。以往文献用元素的硬度值有限,因此,标度的氧化物超导体的数目也有

限,而本文所用的硬度值^[3]的数目较多,且这些元素的硬度值是通过密度泛函理论和有限差分法计算而来^[3],是目前最新的一套硬度值,不仅比Rbbles等用密度泛函理论算出的相关结果好,与Pearson等的实验值较接近,并且还补充了Pearson等硬度值的空

白,因此选用此计算得出的 X_1 具有一定的可靠性。

2)一切氧化物超导体的硬度均衡值均在 4.75 ~ 5.53 之间,虽然硬度均衡值在该范围并非全部是超导体,但是就目前发现的在该范围内不是超导体的氧化物数量较少,而硬度均衡值不在该范围不具有超导性。文献[7]曾预测与 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 成分

表2 与 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 成分相似氧化物的 X_1

氧化物	$Pb_2Ba_2CaCu_2O_8$	$Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$	$Tl_2Sr_3Cu_2O_8$	$Pb_2Sr_3Cu_2O_8$	$Pb_2Ca_3Cu_2O_8$
X_1	5.00	4.97	4.96	4.99	5.02

3)虽然氧化物的组成是影响其超导性的重要因素,但是氧化物的结构对其超导性能的影响也是很重要的^[9],这不仅解释了少数硬度值接近的元素之间的替代对氧化物超导体的临界温度(T_c)较大的影响,还说明了即使氧化物的硬度均衡在判据的范围内,如果它的结构不合乎超导性要求,也不能成为超导体。本文认为这是少数氧化物的硬度均衡值落在判据范围内但并不具有超导性的主要原因。

4)本文首次提出化合物的硬度存在均衡性,即在两个或多个原子(或其他组合集团)结合在一起形成分子时,体系中各个部分的硬度差导致电子从硬度较低区域流向硬度较高区域(即从电子化学势高区域流向化学势低区域),从而使组成原子或基团调节硬度趋向平衡,直至等于最终的硬度。按照此原理,每一种化合物只有一个硬度值,它体现了化合物的综合行为,即化合物对其电子的整体吸引能力。其实这和文献[4]中 Parr 等人根据密度泛函理论定义的硬度公式的含义相吻合,当然这也就更加有力的证明了本文建立公式的合理性。

由此可见,本判据不仅物理意义明确、参数可靠、计算方便而且,应用范围也比较广泛,这为进一步探讨超导性提供一定的指导意义。

致谢:本文对喻典教授的有益交谈表示感谢!

相似的氧化物可能为氧化物超导体,经计算它们的硬度均衡值在 4.75 ~ 5.53 之间,而实验事实已经证明^[8],这些氧化物的确具有超导性(见表2),这也为本文判据预测未知氧化物超导体的可能性提供了有力的佐证。

参考文献:

- [1] 颜骏,陶必友.量子统计关联动力学中的关联模式及其图形表示[J].四川师范大学学报(自然科学版),2003,26(3):268-270.
- [2] 鄢小红.氧化物的超导性与元素的硬度的关系[J].渝西学院学报(自然科学版),2003,2(3):39-41.
- [3] 喻典.高温超导电性与价层轨道平均能的关系[J].重庆师范学院学报(自然科学版),1998,15(2):16-18.
- [4] 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,1997(19):227-233.
- [5] 洪全.双层 CuO_2 铜酸盐高温超导体的临界温度与电负性标度[J].西南师范大学学报(自然科学版),2001,26(1):83-85.
- [6] 喻典.氧化物超导性的新判据[J].重庆师范学院学报(自然科学版),1997,14(3):26-28.
- [7] ASOKAMANI R, MANJULA R. Correlation Between Electronegativity and Superconductivity[J]. Phys rev, 1989, 39(B):4217-4221.
- [8] JAYAPRAKASH R, SHANKER J. Correlation Between Electronegativity and High Temperature Superconductivity[J]. J Phy Chem, 1993, 54:365-369.
- [9] 李言荣,李有谟,洪广言.新氧化物超导体中结构性质研究[J].低温与超导,1991,19(3):39-48.

(责任编辑 欧红叶)