

高温氧化物超导体临界温度与电负性和硬度关系*

王 鸿 江

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘 要: 从新的角度以喻典、陈志达、王繁等人应用密度泛函理论计算得到的元素电负性和硬度为参数, 首次提出并计算了 YBCO、YBCO、BISCCO、TIBCCO 和 TIRESOCO 等当代极其重要的超导体体系高温氧化物的阴阳离子电负性之差和硬度之差, 进一步研究发现这 5 类超导体体系的高温氧化物的电负性之差和硬度之差与其对应的临界温度之间存在良好的线性关系, 这无疑对寻找和制备新的超导材料和探索超导机理都具有深远的指导意义。

关键词: 高温超导体; 临界温度; 最小二乘法原理; 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)03-0060-04

The Relationship Among the Electronegativity, Hardness and Crisis Temperature of High-temperature Oxide of Superconductor

WANG Hong-jiang

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

Abstract: In this article regarding the electronegativity and hardness as parameters worked out by Yudian, Chengzhida, Wangfan in the use of density functional theory. The author from a new angle first points out and calculates the M (the electronegativity of cations minus the electronegativity of anions as M) and N (the hardness of cations minus the hardness of anions as N) of the 5 important high-temperature oxide of superconductor system YBCO, YBCO, BISCCO, TIBCCO and TIRESOCO with further studies. The results show that the relationship among M , N and crisis temperature (T_c) is found to fit in ideal line. It is clear that this result is significant to the production of new superconductor materials and exploration of the superconductor system.

Key words: high-temperature superconductors; crisis temperature; principle of least square method; density functioned theory

目前超导机制仍是一个尚未解决的问题。由于超导的量子模型^[1]较为复杂, 人们又试图通过寻找超导电性的经验规律来寻找更为理想的超导体和进一步地探索超导的机理。对于高 T_c 氧化物超导体的临界温度, 虽然洪全^[2]、韩笑^[3]、McMillan^[4]和 Allen-Dynes^[5]等人分别从不同角度进行一定的研究, 但是至今尚未发现临界温度与电负性和硬度的相关报道, 因此本文试以密度泛函理论计算的电负性和硬度值为参数, 利用多元线性回归的最小二乘法原理对它们的关系进行回归分析。

1 研究方法

根据密度泛函理论原理^[6], Parr 等人把孤立原子和分子的电负性(X)定义为体系电子化学势的负值 $X = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_v$, 而把绝对硬度(η)定义为 $\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\right)_v$, 从而得出 $X \approx \frac{I+A}{2}$, $\eta \approx \frac{I-A}{2}$ 。

原子价层轨道内电子的电离能和电子亲合能的综合行为反映了原子核对电子吸引力的大小, 而超导体的超导性又取决于原子核周围电子的自由程度^[7], 故由此决定了超导体的临界温度与电负性和硬度存在必然的联系。假设高温超导体的临界温度受到阴阳离子的电负性差(M)和硬度差(N)的作

* 收稿日期: 2006-11-08

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, 研究方向为无机化学及中学教育教学理论。

用,即 T_c 与 M 和 N 相关。据此,本文试以应用密度泛函理论的 DFT-LDA、DFT-LDA/NL、改进的 Slater 过渡态方法和有限差分法计算出的电负性和硬度^[7],并借助数学专门软件 Matlab 7.2 采用曲线拟合的最小二乘法建立模型,利用多元线性回归对其参数进行残差分析、对回归模型进行假设检验和对回归系数进行假设检验和区间分析等数学处理,探讨高温超导体的临界温度(T_c)与阴阳离子的电负性差和硬度差的关系。研究发现假设阴阳离子的电负性差(M)和硬度差(N)不仅分别与临界温度存在良好的线性关系,而且综合两个因素后仍就与临界温度成良好的线性关系,同时对于一部分高温氧化物超导体来说它们的电负性差(M)和硬度差(N)也表现出良好的线性关系,见表1。

2 结果与讨论

2.1 线性回归模型的建立

利用 Matlab 7.2 程序通过回归分析和曲线拟合的最小二乘法建立模型如下。

2.1.1 YBCO 和 YBCO 系列 1)YBCO 和 YBCO 系列的阴阳离子的硬度差和电负性差与临界温度之间的关系为 $T_c = -316.7480 + 2.1465M + 15.1840N$, 相关系数 $R = 0.9498$, 证明 T_c 与 M 的关系密切;同时 $F = 59.9753 > F_{0.05}(2, 14) = 3.74$ (F 检验法), 此时称回归方程在显著性水平下效果显著; R 与 F 的值都明显偏大, 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高;其对应的概率 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平)表明回归模型假设成立;故可以进一步确定模型的可行性(图1、2)。

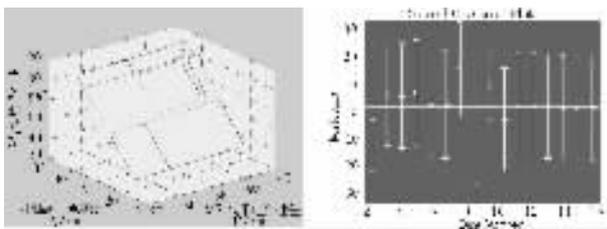


图1 综合考虑后的三维网格图 图2 残差及置信区间图

2)阴阳离子的电负性差与临界温度之间的关系为 $T_c = 7.5366N - 134.7619$, 相关系数 $R = 0.8014$, 证明 T_c 与 N 的关系密切;同时 $F = 25.1372 > F_{0.05}(1, 14) = 4.60$ (F 检验法), 此时称回归方程在显著性水平下效果显著; R 与 F 的值都明显偏大, 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高;其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平)表明回

归模型假设成立;故而可以进一步确定此模型的可行性(图3、4)。

表1 高温氧化物超导体的临界温度(T_c)与电负性差(M)和硬度差(N)的关系

oxides	M/ev	N/ev	T_c/K
YBCO and YBCO			
$YBa_2Cu_3O_7$	28.0840	23.5580	95
$YBa_2Cu_3O_{6.85}$	26.9383	23.6390	90
$YBa_2Cu_3O_{6.84}$	26.8619	22.5777	88
$YBa_2Cu_3O_{6.81}$	26.6328	22.3939	86
$YBa_2Cu_3O_{6.78}$	26.4036	22.2101	79
$YBa_2Cu_3O_{6.58}$	24.8760	20.9847	56
$YBa_2Cu_3O_{6.45}$	23.8831	20.1882	56
$YBa_2Cu_3O_{6.35}$	23.1193	19.5755	0
$YBa_2Cu_3O_6$	20.4460	17.4310	0
$YBa_2Cu_3O_{6.948}$	27.6868	23.2394	90.4
$YBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu_3O_{6.948}$	30.7986	22.2762	88.4
$YBa_{1.7}Sr_{0.3}Cu_3O_{6.948}$	30.7805	22.2358	87.4
$YBa_{1.6}Sr_{0.4}Cu_3O_{6.948}$	30.7624	22.1954	86.4
$YBa_{1.5}Sr_{0.5}Cu_3O_{6.948}$	30.7443	22.1550	85.4
$YBa_{1.4}Sr_{0.6}Cu_3O_{6.948}$	30.7262	22.1146	84.4
$YBa_{1.3}Sr_{0.7}Cu_3O_{6.948}$	30.7081	22.0742	83.4
BiSCCO			
$Bi_2Sr_2CuO_6$	26.2280	19.094	21
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	34.0040	24.304	85
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	41.7800	29.514	110
$Bi_{1.7}Pb_{0.4}In_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	41.1188	29.267	95
$Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{1.75}Ca_2Cu_3O_{10.05}$	42.0212	30.248	108
$Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.3}$	43.3042	30.976	108
$Bi_{1.4}Pb_{0.6}Sr_2CaCu_2O_8$	31.6316	24.890	78
$Bi_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.5}Ca_3Cu_4O_{10}$	40.6840	28.400	108
TBCCO and TIRESCCO			
$Tl_2Ba_2CuO_6$	30.138	22.614	85
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	37.914	27.824	105
$TlBa_2CaCu_2O_7$	30.276	24.175	103
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	38.092	29.385	110
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	49.002	34.595	120
$TlBa_2Ca_4Cu_5O_{13}$	56.798	39.805	110
$TlSr_2(Ca)Cu_3O_7$	19.430	19.797	105
$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_9$	40.180	28.3875	120
$(Tl_{0.5}K_{0.5})_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	46.246	33.490	120
$TlLaSrCuO_5$	24.628	18.197	37
$TlBa_{1.2}La_{0.8}CuO_5$	24.970	18.6738	52
$TlGdSrCaCuO_6$	30.362	20.667	30
$TlSmSrCaCuO_6$	30.224	21.992	32
$TlNdSrCaCuO_6$	30.181	21.315	35
$TlErSrCaCuO_6$	30.344	20.685	40

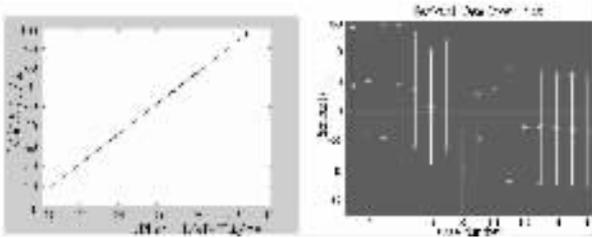


图 3 电负性差和临界温度的关系 图 4 残差及置信区间图

3) 阴阳离子的硬度差与临界温度之间的关系为 $T_c = 18.5554N - 331.1661$, 相关系数 $R = 0.9377$, 证明 T_c 与 N 的相关关系密切 ; 同时 $F = 111.9002 > F_{0.05}(1, 14) = 4.60$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著 ; R 与 F 的值都明显偏大 , 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高 ; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立 ; 故而可以进一步确定此模型的可行性 (图 5、6) 。

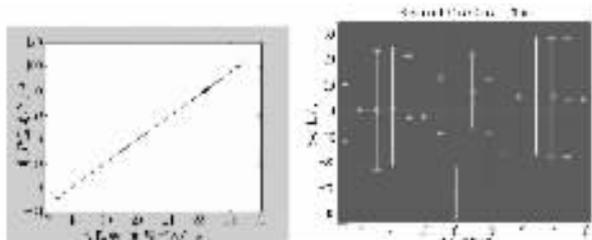


图 5 硬度差和临界温度的关系 图 6 残差及置信区间图

2.1.2 BiSCCO 系列 1) 阴阳离子的硬度差和电负性差与临界温度之间的关系为 $T_c = 0.2750M + 6.6214N - 100.5643$, 相关系数 $R = 0.9448$, 证明 T_c 与 M 的关系密切 ; 同时 $F = 20.7913 > F_{0.05}(2, 6) = 5.14$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著 ; R 与 F 的值都明显偏大 , 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高 ; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立 ; 故而可以进一步确定此模型的稳定性 (图 7、8) 。

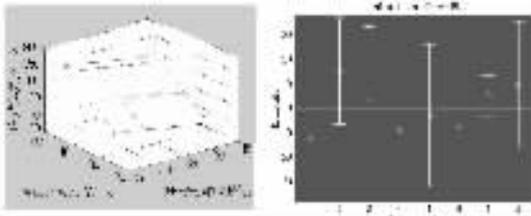


图 7 综合考虑后的三维网格图 图 8 残差及置信区间图

2) 阴阳离子的电负性差与临界温度之间的关系为 $T_c = 4.5046N - 80.2325$, 其相关系数 $R = 0.9298$, 证明 T_c 与 N 的关系密切 ; 同时 $F = 162.9703 > F_{0.05}(1, 6) = 5.59$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著 ; R 与 F 的值都明显偏大 , 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高 ; 其对应的概率为

$P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立 ; 故而可以进一步确定此模型的可行性 (图 9、10) 。

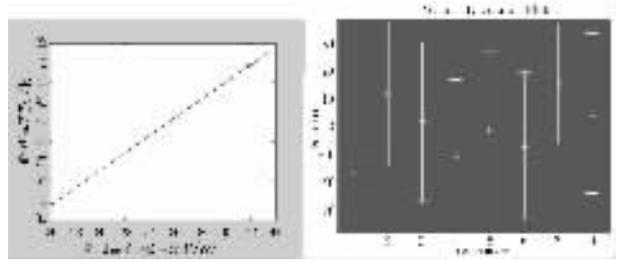


图 9 电负性差和临界温度的关系 图 10 残差及置信区间图

3) 阴阳离子的硬度差与临界温度之间的关系为 $T_c = 7.0366M - 101.4720$, 其相关系数 $R = 0.9447$, 证明 T_c 与 M 的关系密切 ; 同时 $F = 49.8397 > F_{0.05}(1, 6) = 5.59$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著 ; R 与 F 的值都明显偏大 , 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高 ; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立 ; 故而可以进一步确定此模型的可靠性 (图 11、12) 。

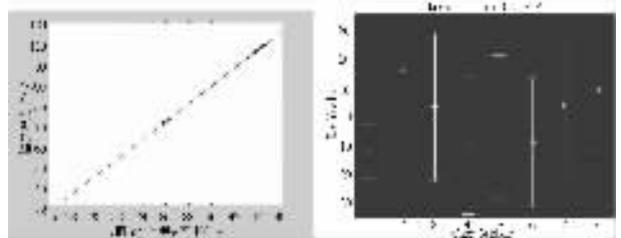


图 11 硬度差和临界温度的关系 图 12 残差及置信区间图

4) 阴阳离子的硬度差和电负性差之间的关系为 $N = 0.6388M + 3.0706$, 其相关系数 $R = 0.9821$, 证明 T_c 与 M 的关系密切 ; 同时 $F = 162.9703 > F_{0.05}(1, 6) = 5.59$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著 ; R 与 F 的值都明显偏大 , 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高 ; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立 ; 故而可以进一步确定此模型的可靠性 (图 13、14) 。

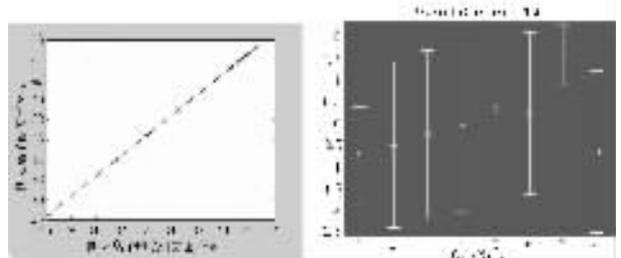


图 13 硬度差和电负性差的关系 图 14 残差及置信区间图

2.1.3 TIBCCO 和 TLRESCCO 系列 1) 阴阳离子的硬度差和电负性差与临界温度之间的关系为 $T_c =$

-55.1462 - 8.1176M + 16.3585N, 相关系数 $R = 0.9027$, 证明 T_c 与 M 的关系密切; 同时 $F = 26.4241 > F_{0.05}(2, 13) = 3.81$ (F 检验法), 此时称回归方程在显著性水平下效果显著; R 与 F 的值都明显偏大, 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立; 故而可以进一步确定此模型的稳定性(图 15、16)。

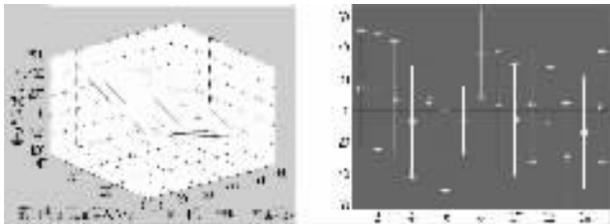


图 15 硬度差和临界温度的关系 图 16 残差及置信区间图

2) 阴阳离子的硬度差和电负性差之间的关系为 $N = 0.6294M + 3.6703$, 其相关系数 $R = 0.9712$, 证明 T_c 与 M 的关系密切; 同时 $F = 216.1569 > F_{0.05}(1, 13) = 4.67$ (F 检验法) 此时称回归方程在显著性水平下效果显著; R 与 F 的值都明显偏大, 说明回归直线对样本数据点的拟合程度较高; 其对应的概率为 $P < 10^{-4} < \alpha = 0.05$ (缺省显著性水平) 表明回归模型假设成立; 故而可以进一步确定此模型的可靠性(图 17、18)。

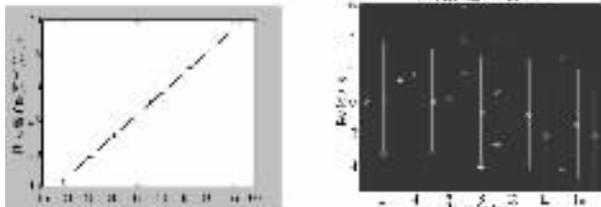


图 17 硬度差和电负性差之间的关系 图 18 残差及置信区间图

2.2 讨论

1) 从本文生成的线性递增模型来看, 当电负性差和硬度差增加时, 临界温度也随之增大。这一点和 BCS 理论中的电子—声子理论的观点是一致的。根据 BCS 理论, 电子—声子(即电子—晶格)的作用越大, 耦合作用就越大, 临界温度也就越大。而本文中的电负性差和硬度差的综合行为将直接影响电子与晶格之间的耦合能力强弱, 因此只要设法提高化合物的电负性差和硬度差, 就能够进一步的提高临界温度。这一点和文献[8]中提出的将离子团 $(CO_3)^{2-}$ 、 $(SO_4)^{2-}$ 、 $(PO_4)^{3-}$ 、 $(BO_3)^{2-}$ 键合到高温超导体中形成新的高温超导材料的观点不谋而合。

笔者认为这不是巧合, 具有必然性, 当然这也为寻找新的组分和结构体系提高 T_c 提供了新的契机。

2) 本文的研究发现 BiSCCO、TIBCCO 和 TL-RESCCO 系列的阴阳离子的硬度差和电负性差之间的关系差之间成相关性较好的线性关系, 这为在寻找这 3 类更理想的临界温度氧化物超导体进一步缩小范围。

3) 阴阳离子的硬度差和电负性差这两个概念, 已经包含了各种离子的电负性和硬度, 它们的“权”对于阴离子取其系数, 对于阳离子则取其对应系数的负值。本文采用这概念研究了 YBCO、YBSCO、BISCCO 等当代极重要的超导体, 结果表明它是一个值得重视的研究手段。

4) 本文研究发现临界温度与硬度阴阳离子的硬度差的相关性大于阴阳离子的电负性差与临界温度的相关性, 即在这一系列氧化物超导体中硬度差对临界温度的影响大于电负性差对其的影响, 至于这个问题是否与 BCS 理论中德拜的三维晶格模型的理论相关^[9], 还有待进一步的考证。

由此可见, 本文建立的模型物理意义明确, 参数可靠, 计算方便, 相关性和稳定性以及预测能力也较好, 对于进一步探讨高温超导体的超导机理和寻找更加理想的临界温度超导体提供一定的指导性。

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] 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, 1998, 15(2): 16-18.
- [3] 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, 2001, 26(1): 83-85.
- [4] 韩笑. 高 T_c 氧化物超导体的特征参数的研究[J]. 化学物理学报, 1996, 9(5): 429-435.
- [5] MCMILLAN W L. Transition Temperature of Strong-coupled Superconductors[J]. Phys Rev, 1968, 167: 331.
- [6] ALLEN P B, DYNES R C. Transition Temperature of Strong-coupled Superconductors Reanalyzed[J]. Phys Rev, 1975, 12(B): 905.
- [7] 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.
- [8] 韩汝珊. 高温超导体[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [9] 章立源. 神奇的超导体[M]. 北京: 科学出版社, 2005.