

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.

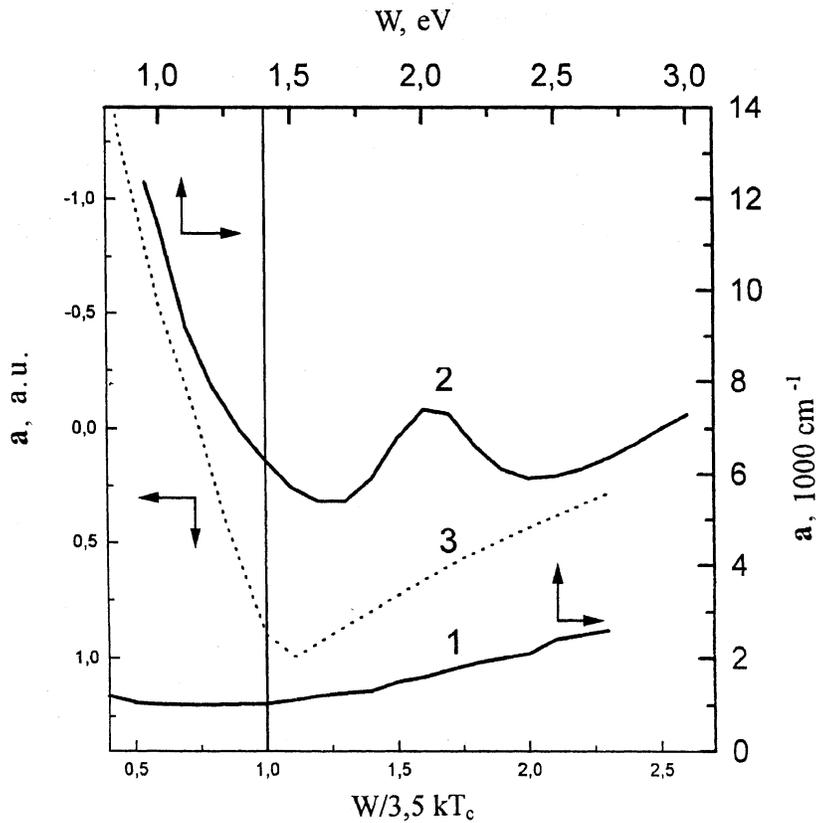
**Введение.** Изучение возможности металлизации молекулярных или вандерваальсовых конденсатов (ВК) и появления в них сверхпроводимости имеет длинную историю. В XVIII в. предполагалось, что водород при конденсации может стать металлом [1]. Проблема его металлизации и сверхпроводимости остается и сейчас [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.

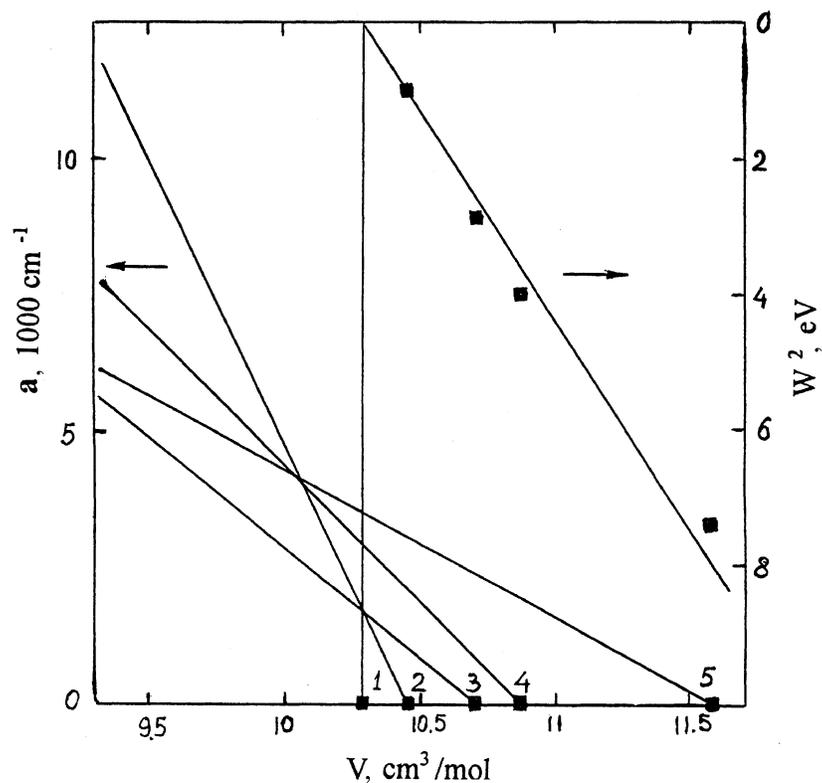


**Рис. 1.** Зависимость коэффициента поглощения света  $a$  ксенона от энергии фотонов [10]: 1 — при давлении 130 GPa, 2 — при давлении 200 GPa. Штриховая кривая 3 — расчетный коэффициент поглощения света сверхпроводящих пленок в зависимости от  $W/kT_c$  — отношения энергии фотонов к энергии щели [14].

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.

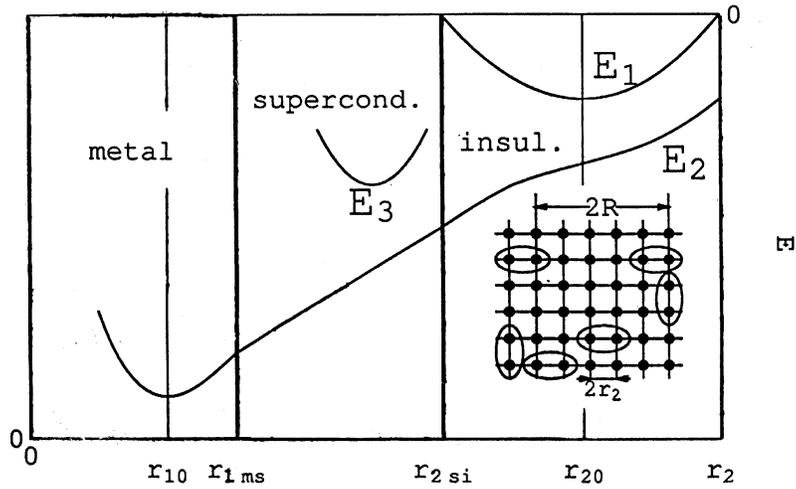
II. Переход ксенона в металлическое состояние может быть описан и как перколяционный процесс в смеси проводящих и непроводящих частиц [15]. В этом случае  $V_m$  и  $P_m$  должны зависеть от энергии

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  $\text{Xe}_2^*$ , 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  $\text{Xe}_2^*$ , 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  $1.2 \text{ \AA}$  — эффективного диаметра атомов, а концентрация молекул  $\text{Xe}_2^*$  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  $0.529 \text{ \AA}$  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  $\text{Xe}_2^*$  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  $\text{Xe}$ ) 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  $0.5 \text{ eV}$  [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-

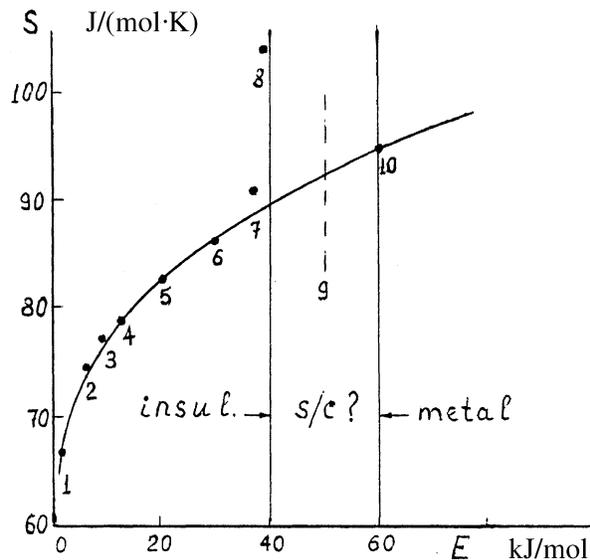
ем, химическими связями, адсорбционными силами, интеркаляцией, с помощью соединений включения и т.п.).

В результате случайных парных взаимодействий соседних атомов в основном состоянии периодически возникают виртуальные молекулы  $\text{Xe}_2^*$  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  $\text{Cs}_2$  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  $\text{H}_2$  приводит к появлению виртуальных бимолекул  $(\text{H}_2)_2^*$ , которые и определяют свойства конденсированного водорода.

При сжатии Хе растет концентрация молекул  $\text{Xe}_2^*$ , 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  $\text{O}_2$  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  $0.4 \text{ eV}$  для наиболее типичных ВК и  $0.6 \text{ eV}$  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 —  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ; 6 —  $\text{CCl}_4$ ; 7 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 8 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 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.