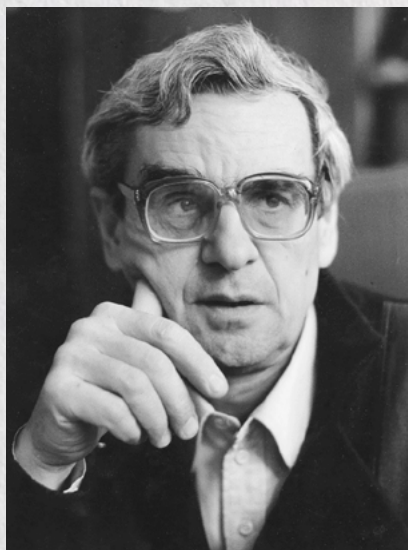


Органические сверхпроводники

История науки часто хранит парадоксы: порой фигура учёного обрастает мифами, заслоняющими реальный масштаб его вклада. Именно так случилось с Игорем Фомичем Щеголевым — выдающимся исследователем, чьё имя в Черноголовской химфизике нередко ассоциировали... с Институтом физики твёрдого тела. Почему? Ответа на этот вопрос мы искать не будем. Наша задача — открыть забытую страницу истории химфизики и рассказать о человеке, который более 20 лет посвятил работе в стенах родного института. Очень многие отмечали, что И.Ф. Щеголев был талантливым организатором, который смог объединить и вдохновить на совместную деятельность очень разных специалистов (физиков, химиков, теоретиков и многих других)... о подобной коллаборации сегодня можно только мечтать.

Особая благодарность — Эдуарду Борисовичу Ягубскому, чьи архивные материалы помогли восстановить ключевые моменты биографии Щеголева и раскрыть малоизвестные аспекты его деятельности.

Наследие Игоря Щеголева



*Игорь Фомич Щеголев
(4 октября 1929, Баку —
22 июня 1995, Черноголовка) —
советский и российский
физик, академик РАН (1994)*

Игорь Фомич Щеголев, выдающийся физик и организатор. Его умение объединять химиков и физиков, а также его настойчивость в поиске новых решений, позволили Черноголовке стать одним из мировых центров исследований в области органических сверхпроводников. Его вклад в науку остается неоценимым, а его работы продолжают вдохновлять новые поколения ученых.

Из воспоминаний академика Льва Горькова (Институт теоретической физики имени Л.Д. Ландау) о начале научного поиска Щеголева: «Все, однако, началось с курьеза. В 1964 г. американский физик В. Литтл

предложил модель механизма, способного повысить температуру сверхпроводящего перехода. Свою модель он строил для полимерной цепочки и органических красителей и по его расчетам выходило все уж очень хорошо. Экспериментаторы слышали родное слово — полимеры. Сверхпроводимость уже была магическим словом! В итоге Николай Николаевич Семенов позвал Игоря Щеголева и автора (Лев Горьков) и призвал «заняться», т.е. разобраться и понять: есть ли в утверждениях Литтла дело. Отвлекаясь от заявлений и ожиданий самого Литтла, оказалось, что имеется огромное количество трудных, но интересных проблем в органических материалах, если на них смотреть с точки зрения квантовой физики твердого тела. Н.Н. Семенов имел чутье на новые вещи!

Первая трудность, которую предстояло преодолеть... нужны были хорошие вещества. А точнее – хорошие кристаллические образцы... Новые кристаллы предстояло создавать – невероятно трудное дело, которым никто прежде не занимался. Игорь Щеголев поставил цель и шел к ней, пока др группы публиковали «сенсационные» (и ошибочные) результаты о «наблюдении флуктуационной сверхпроводимости»! Игорю, в свой черед посчастливилось, что в эту деятельность включился Эдик Ягубский. Вместе они составили ядро и определили лицо черноголовской группы.

Трижды, по крайней мере, эта группа вырывалась вперед, определяя уровень области, и трижды наша бедность и изолированность отбрасывала их назад и позволяла Западу наверстать разрыв. Так, сначала это были замечательные кристаллы т.н. солей TCNQ... Следующий успех – стабилизация металлического состояния (за пару лет до французской группы). Сверхпроводимость была найдена впервые францужско-датской группой, но именно Черноголовка сделала важный шаг, перейдя к изучению нового класса соединений (BEDT-TTF). Именно черноголовская группа установила рекорд – открыла в них фазу с температурой сверхпроводящего перехода около 8 К. В те годы эта температура в обычных металлах редко достигала такой величины...

Интересно, как все взаимосвязано в науке – работа с органическими металлами приобрела совершенно неожиданно новый аспект в результате открытия т.н. «высокотемпературной сверхпроводимости». Опыт, приобретенный в органических материалах в химифизике, был неоценим в тех

исследованиях, которые вела группа Щеголева в ИФТТ...»¹

¹ В память об И. Ф. Щёголеве издательство «Янус» в 1996 году издало его книгу «Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики», написанную на основе лекций в МФТИ. Помимо собственно учебного материала в книге есть замечательные фотографии и воспоминания друзей, коллег.

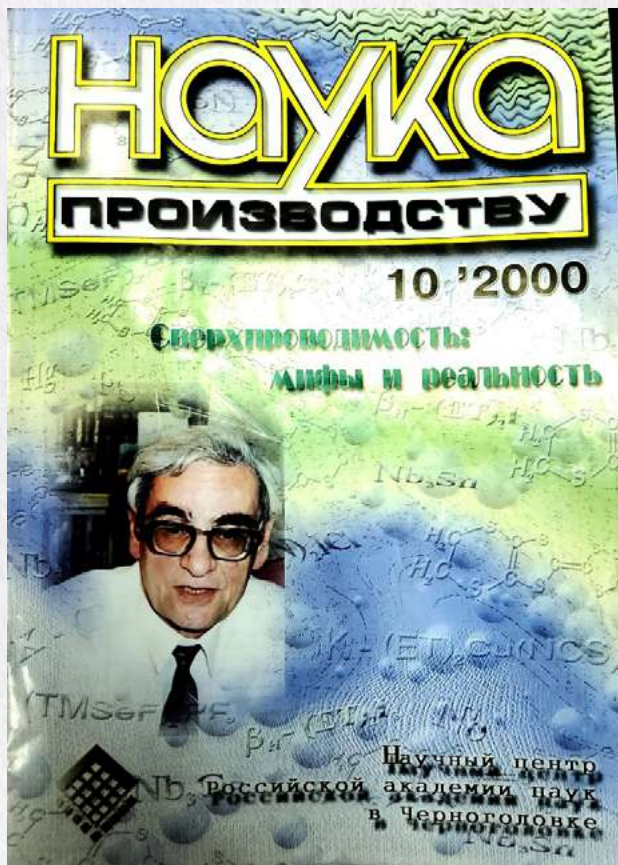
Как вспоминал академик А. Ларкин, Щеголев, будучи «исследователем до мозга костей», сумел создать в Черноголовке школу, где физический эксперимент и химическая интуиция дополняли друг друга: «Большая часть его [Игоря Щеголева] научной жизни прошла в Черноголовке... Вокруг него собралась группа талантливых физиков и химиков, которая занялась изучением нового класса соединений – органических проводников. Игорь Щеголев, по своему характеру был исследователем, даже материаловедом. Талант и исключительная добросовестность привели к тому, что изучение органических проводников его группа обогнала многих открывателей и изобретателей...»

Наследие Щеголева — это не только конкретные открытия, но и стиль научного мышления, где смелость теоретических гипотез сочетается с тщательной экспериментальной работой. Его имя по праву вписано в историю физики как символ междисциплинарного подхода, а созданные им традиции продолжают вдохновлять новые поколения исследователей.

P.S. 5 лет спустя, коллеги и друзья И. Щеголева выпустили специальный номер журнала «Наука производству», посвящая выпуск теме сверхпроводимости и памяти великого ученого.

Приводим здесь вступительную заметку ко всему журналу и непосредственно статью И.Ф. Щеголева, описывающего весь путь открытия сверхпроводимости с его точки зрения.

Мы надеемся, что этот материал вдохновит вас и станет напоминанием о том, как важны настойчивость и преданность делу в научной деятельности.



Вступительная статья к номеру, посвященному памяти И. Ф. Щеголева

Игорь Фомич Щеголев (1929–1995 гг.) — академик РАН, зав. лабораторией сверхпроводимости, зам. директора Института физики твердого тела РАН, руководитель первой секции Госпрограммы по ВТСП, член Совета Европейского физического общества.

И. Ф. Щеголев закончил в 1951 г. физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова по специальности «Ядерная физи-

ка» и начал свою трудовую деятельность в лаборатории профессора Н.Е. Алексеевского Института физических проблем АН СССР. Через некоторое время И.Ф. Щеголев становится специалистом в совершенно новой для него области низкотемпературной физике твердого тела. В 1961 г. по материалам исследований ядерного магнитного резонанса в металлах И.Ф. Щеголев защищает кандидатскую диссертацию и по приглашению Н.Н. Семенова переходит на работу в Институт химической физики АН.

Ученик Н.Е. Алексеевского и П.Л. Капицы, Игорь Фомич не искал легких путей в науке. Оценивая ситуацию с сегодняшних позиций, совершенно ясно, что нужно быть очень смелым и мужественным человеком, чтобы начать реализовывать безумную в то время идею высокотемпературной сверхпроводимости почти за двадцать лет до ее открытия, поскольку шансов на серьезное продвижение и достижение реальных успехов раньше чем через несколько лет напряженной работы, практически не было.

В основу начатой программы была положена идея о возможности существования высокотемпературной сверхпроводимости в системах с пониженной размерностью (сформулированная Литтлом). Одним из «веществ-кандидатов» для этого могло стать органическое соединение, состоящее из длинных или плоских и определенным образом упорядоченных молекул, которое обладало бы проводимостью металлического типа.

Трудность реализации такой программы состояла прежде всего в том, что в природе таких веществ не было найдено, их нужно было создать. Это требовало совместных скоординированных усилий высококвалифицированных специалистов: теоретиков (для теоретического поиска этих веществ), химиков (для синтеза новых соединений и анализа результатов), кристаллографов (для получения совершенных кристаллов и расшифровки сложных структур) и физиков-экспериментаторов (для исследования физических свойств очень «капризных», нежных и весьма малых кристаллов).

Грандиозность программы и успех ее реализации поражают воображение даже сейчас, особенно если учесть жесткую конкуренцию со стороны несравнимо лучше оборудованных американских, японских, французских и других западных групп и практически полное отсутствие новейшей научной информации из-за рубежа.

И.Ф. Щеголеву, обладавшему только ему присущей глубочайшей интуицией физика, умением мгновенно вникнуть в совершенно новые для него проблемы, увлечь и зажечь окружающих своими идеями, удалось собрать вокруг себя коллектив единомышленников разных специальностей и объединить их усилия для осуществления этой программы. По существу, все, с кем он работал и общался — будь то лаборант, студент-первокурсник или маститый академик, токарь, химик-органик или физик-теоретик — извлекали для себя что-то полезное, т.е. в какой-то мере становились его учениками. За 20 лет работы над этой программой были созданы первые квазидвумерные органические сверхпроводники, что дало мощный толчок дальнейшему развитию «органической сверхпроводимости».

В 1986 г. И.Ф. Щеголев переходит (почему настоящее время?) в Институт физики твердого тела РАН на должность заведующего лабораторией сверхпроводимости. Так случилось, что через год было открыто явление высокотемпературной сверхпроводимости, сразу привлечшее к себе внимание широкой научной общественности. Уникальные знания и опыт, накопленные И.Ф. Щеголевым в процессе работы с новыми органическими сверхпроводниками, выдвинули ученого в число признанных в мире лидеров и в этой новой, бурно развивающейся области. Не ограничиваясь только собственными научными интересами, И.Ф. Щеголев принимал самое активное участие в организации исследований по высокотемпературной сверхпроводимости в нашей стране.

Игорь Фомич отличался необыкновенной душевной щедростью и добротой, желанием помочь каждому, кто к нему

обращался. Он всегда находил время для тех, кто приходил к нему со своими проблемами, будь то научные, организационные, общественные или личные. Он отдавал людям всего себя без остатка.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Журнал: Наука производству 2000 г. №10 (35)

НА ПУТИ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Статья И.Ф. ЩЕГОЛЕВА, д-р физ-мат наук²

Сверхпроводимость. Так называется открытое в 1911 г. нидерландским физиком Г. Каммерлинг-Оннесом свойство металлов скачком терять сопротивление электрическому току при охлаждении их ниже некоторой определенной для каждого металла температуры перехода.

Сегодня сверхпроводимость находит все более широкое и успешное применение. Известны сверхпроводящие магниты, различные измерительные приборы, сверхвысоко-частотные резонаторы, элементы памяти вычислительных машин. Сверхпроводимость позволила этим устройствам достичь таких показателей, которые без нее, пожалуй, были бы немыслимы.

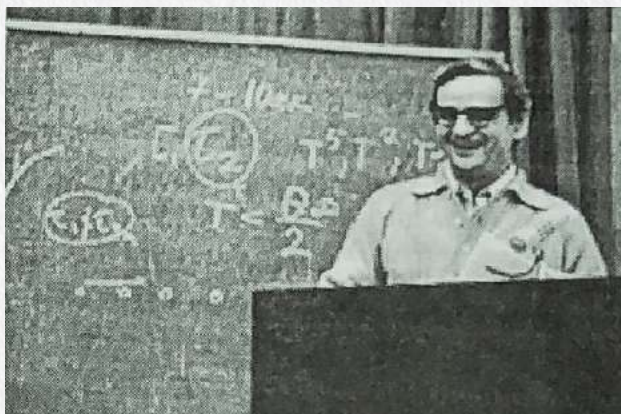
Одно плохо: используемые ныне на практике сверхпроводящие сплавы имеют, как правило, температуру перехода всего на десяток градусов выше абсолютного нуля. Чтобы достичь столь глубокого охлаждения, требуются сложное оборудование и немалые энергетические затраты.

Поиски сверхпроводников с возможно более высокими температурами перехода начались буквально на другой день

² Впервые Статья И.Ф. Щеголева была опубликована в журнале «Наука и жизнь», 1985, N 5.

после открытия Каммерлинг-Оннеса. В 1964–1965 гг. новый импульс этой работе дали теоретические исследования советских физиков акад. В. Л. Гинзбурга, чл.-корр. АН СССР Л. П. Горькова и И. Е. Дзялошинского, д-ра физ.-мат. наук Ю. А. Бычкова, а также проф. У. Литтла из Стэнфордского университета (США), поставившие на повестку дня вопрос о создании новых, нетрадиционных сверхпроводящих материалов. В журнале «Наука и жизнь» с рассказом об этой увлекательной проблеме выступали док. физ.-мат. наук И. Ф. Щеголев (N 2, 1976 г.), акад. В. Л. Гинзбург (N 8, 1967 г.; No 2, 1971 г.) и д-р.

Один из подходов к высокотемпературной сверхпроводимости связан с созданием органических сверхпроводников. В 1967 г. по инициативе акад. Н. Н. Семенова в Ногинском научном центре АН СССР, в отделении Института химической физики АН СССР пионерские работы в этом направлении начал исследовательский коллектив, возглавляемый проф. И. Ф. Щеголевым. В прошлом году этот коллектив достиг замечательного успеха: создано органическое вещество, которое становится сверхпроводящим при температуре, равной семи градусам абсолютной шкалы.



The lines of a search for organic superconductors over time since 1966 to 1985 years were considered. The most attention was concentrated on the investigations of Soviet scientists giving rise to creation of the first quasi-two-dimensional organic superconductors at ambient pressure.

График первый

Задумывались ли вы, что было бы с электротехникой, если бы не существовало ферромагнитных материалов? Тех, из которых делаются сердечники электромагнитов, обретающие благодаря такой детали способность концентрировать магнитные силовые линии и тем самым во много раз увеличивать индукцию магнитного поля? Наверное, в принципе мало что изменилось бы: были бы и двигатели, и генераторы, и трансформаторы... Но как сильно возросли бы размеры электрических машин и потери энергии! Насколько труднее давался бы каждый киловатт!

А ведь то, что железо, кобальт и многие их сплавы являются ферромагнетиками при обычных температурах, в значительной степени случайно. Это подарок природы. Нагрейте их на несколько сот градусов, и все их ферромагнитные свойства пропадут. Между тем вполне могло бы случиться, что подобная потеря наступала бы уже при 0°C или при -10°C , или при еще более низких температурах. И тогда нам пришлось бы решать, что выгоднее: охлаждать электротехнические устройства, чтобы использовать замечательные свойства ферромагнетиков, или махнуть рукой на эти прекрасные, но непрактичные материалы.

Явление сверхпроводимости во многом сходно с явлением ферромагнетизма. И то и другое возникает при понижении температуры ниже определенного предела из-за взаимодействия электронов между собой. Только вот температуры сверхпроводящего перехода очень низки. Природа почему-то не подарила нам веществ, которые обладали бы сверхпроводимостью при нормальных температурах. Поэтому можно лишь мечтать, что было бы тогда...

Эти мечты необычайно заманчивы. Сверхпроводящая электротехника отличалась бы от нашей несверхпроводящей еще разительней, чем электротехника, так сказать, ферромагнитная отличается от гипотетической электротехники

без ферромагнитных материалов. Исчезли бы потери электроэнергии. При тех же мощностях электрических машин существенно уменьшились бы их габариты. Наконец, перед конструкторами таких машин открылись бы совершенно новые возможности.



Какие же факторы определяют температуру сверхпроводящего перехода? И что ограничивает ее величину? На этот вопрос долго не было никакого ответа. В 1957 г. Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер (США) и Н. Н. Боголюбов (СССР) создали микроскопическую теорию сверхпроводимости. Появилась возможность научной трактовки вопроса.

Правда, теоретическая физика твердого тела пока очень плохо приспособлена для того, чтобы на запросы практиков выдавать конкретные числа. Еще немыслима такая картина: берем вещество, смотрим, из каких атомов оно состоит, запускаем всю эту информацию в мощную ЭВМ и получаем в ответ температуру перехода. Слишком сложен этот объект

исследования - твердое тело, слишком малы еще вычислительные возможности современных ЭВМ.

Тем не менее оценки делать можно, и оценка максимально возможной температуры сверхпроводящего перехода в обычных металлах и сплавах существует: что-то около 30–40 градусов выше абсолютного нуля. Но насколько верна эта оценка? Насколько она точна?

Доказывая ее реальность, акад. В. Л. Гинзбург как-то раз нарисовал полушутливый график (рис. 1). По его горизонтальной оси отложены годы. Крайней левой отметке соответствует 1911 г. Тогда Г. Каммерлинг-Оннес начал исследовать проводимость различных материалов при температурах, близких к абсолютному нулю. Вертикальная ось графика представляет собой шкалу абсолютных температур. Отсчитываемые от абсолютного нуля, они измеряются в тех же градусах, что и по шкале Цельсия, но отмечаются буквой К (напомним, что $K = -273,15^{\circ}\text{C}$; привычный кружок перед буквой К не ставится).

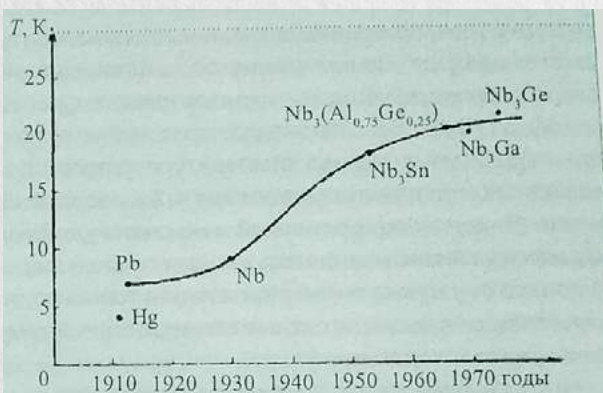


Рис.1. Каждая из точек, нанесенных на этот график и соединенных плавной кривой, означает: на соединении данного состава в данном году была зарегистрирована данная температура сверхпроводящего перехода, рекордная для своего времени

Охладив ртуть до температуры 4,1 К, Каммерлинг-Оннес обнаружил, что сопротивление металла скачком упало до нуля. Наблюдавшаяся в этом первом эксперименте способность проводников не оказывать сопротивления электрическому току и была названа сверхпроводимостью.

Вслед за ртутью физики стали испытывать на сверхпроводимость другие металлы. Многие из них при температурах, более или менее близких к абсолютному нулю, утрачивали сопротивление — совершали, как говорят физики, сверхпроводящий переход. Интересно было выяснить: у кого из них температура перехода выше? В 1913 г. рекордный результат показал свинец: 7,2 К. Семнадцать лет спустя его рекорд был побит ниобием: 9,3 К.

Участниками состязания по сверхпроводимости тем временем стали сплавы металлов и их соединения. Новый рекорд в 1954 г. отошел к соединению ниобия и олова (18,1 К), а еще два десятилетия спустя, в 1973 г. — к соединению ниобия и германия (около 23 К).

Проведем через нанесенные на график точки плавную кривую. Видно, что в последние десятилетия ее рост замедляется, грозя и вовсе прекратиться у отметки, не превышающей 30 К. Похоже, что приведенная выше оценка теоретиков не очень далека от истины. Итак, тридцать градусов... Много это или мало? И сколько их нужно для полного счастья? В отличие от Шуры Балаганова, который в ответ на аналогичный вопрос Остапа Бендера назвал число с точностью до одной копейки, мы будем менее категоричны.

Чтобы полностью использовались возможности конкретного сверхпроводника, он должен работать при температурах, примерно вдвое меньших температуры его перехода. Применяемые сейчас технические сверхпроводящие материалы имеют температуры перехода от 10 до 18 К. Это значит, что их нужно охлаждать жидким гелием, чья температура кипения при нормальном давлении составляет 4,2 К. Но жидкий гелий — очень неэффективный и не очень удобный

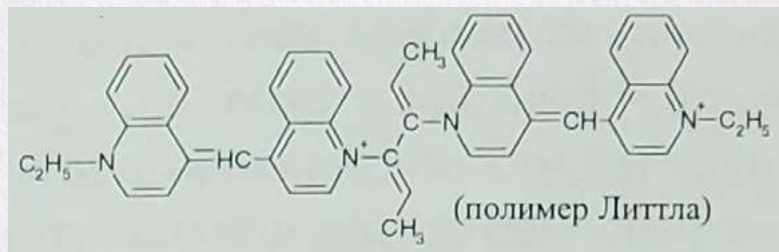
хладагент: слишком невелика у него теплота испарения, и потому нужна очень тщательная теплоизоляция, чтобы он подольше оставался жидкостью. К тому же он редок и недешев.

Чтобы использовать в качестве хладагента жидкий водород, температура кипения которого при нормальном давлении около 20 К, а теплота испарения существенно выше, чем у гелия, нужно иметь сверхпроводники с температурами перехода в районе 30–40 К. Однако жидкий водород сильно взрывоопасен. Лучше подошел бы жидкий азот, который сейчас широко используется во многих лабораториях. У него температура кипения около 78 К — стало быть, в его окружении могут работать сверхпроводники с температурами перехода выше 100 К. Если бы такие удалось создать, легко представить, какое широкое распространение они бы получили.

Но поистине огромным достижением было бы создание вещества, сверхпроводящего при комнатной температуре. Тогда сверхпроводимость стала бы бесплатной.

Возможно ли такое? И что нужно делать для достижения заманчивой цели? Где следует искать высокотемпературную сверхпроводимость? Такие корифеи сверхпроводникового материаловедения, как чл.-корр. АН СССР Н. Е. Алексеевский и ныне покойный американский проф. Б. Маттиас, годами нащупывали эмпирические правила и закономерности и шли одним из ведомых путей от одного сплава к другому, добиваясь все более высоких температур перехода. Но эти пути, похоже, уже привели на вершину, и выше этой вершины поблизости ничего не видно.

Сумасшедшая идея



После того, как в 1957 г. появилась микроскопическая теория сверхпроводимости, физики, работавшие в этой области, некоторое время находились в состоянии растерянности. Великая загадка, над решением которой они бились столько лет, была разгадана, и казалось, что делать тут уже нечего. О технических приложениях сверхпроводимости тогда серьезно еще никто не думал. Считалось, что это практически невозможно.

Но как сильно изменилась ситуация уже через несколько лет! Оказалось, что есть еще уйма работы и теоретикам, и экспериментаторам, и технологам, и изобретателям.

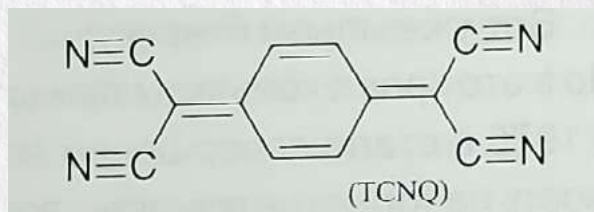
Знаменательным в этом отношении был 1964 г. Им принято отмечать начало целенаправленного подхода к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости. К этому году постепенно укрепилось понимание того, что традиционный путь практически исчерпан и решение - разумеется, если оно возможно! - нужно искать на пути создания принципиально новых материалов. А главное - в этом году была высказана первая «сумасшедшая» идея. Потом были другие идеи, может быть, даже более обоснованные - во всяком случае воспринимавшиеся более спокойно. Но первая произвела впечатление разорвавшейся бомбы. Тем более что высказавший ее проф. У. Литтл из Стэнфордского университета (США) придал своему выступлению не совсем обычную для научных публикаций эмоционально окрашенную форму.

Если барьер (для температуры перехода - И. Ш) и существует, писал Литтл, то создан он не природой, а нами, ее исследователями. Этим барьером является недостаток творческого воображения.

Что же предлагалось? В обычных сверхпроводниках взаимодействие между электронами, ответственное за переход в сверхпроводящее состояние, передается через ионный остов кристаллической решетки. Чем тяжелее ион, тем труднее его раскачать, поэтому тем хуже взаимодействуют электроны, тем ниже температура перехода. Особенно наглядно это проявляется в так называемом изотопическом эффекте: температура перехода различных изотопов одного и того же металла тем ниже, чем тяжелее изотоп.

Так вот, предложение У. Литтла состояло в том, чтобы устроить передачу взаимодействия между электронами проводимости не за счет ионов решетки, а за счет других электронов, специально приспособленных для этой цели. Электрон в сотни тысяч раз легче большинства ионов, гораздо податливее на раскачку. Поэтому, если такая замена удастся, это сулит резкий подъем температуры сверхпроводящего перехода. Электроны-посредники должны быть пространственно отделены от электронов проводимости. Для этой цели В. Л. Гинзбург предложил использовать «сэндвичи» из чередующихся слоев металла и полупроводника толщиной в несколько атомных слоев. У. Литтл «сконструировал» линейную полимерную молекулу-цепочку, вдоль которой пустил бегать электроны проводимости; электроны-посредники он поместил в боковых молекулярных группах, в таких отростках, привешенных к цепочке. Литтл произвел несложные вычисления и получил для температуры перехода своего полимера в сверхпроводящее состояние величину 2000 К. Горячие головы заговорили о близкой эпохе жаропрочных сверхпроводников.

Выбор пути



Оба предложения вызвали оживленную теоретическую дискуссию. В Ногинском научном центре АН СССР, где бок о бок в соседствующих академических институтах работают физики-теоретики, химики-органики и физики-экспериментаторы, все перипетии этой дискуссии живо обсуждались, и у группы сотрудников отделения Института химической физики АН СССР постепенно сложился план конкретных действий.

Было ясно, во-первых, что полимерная органическая молекула Литтла более соответствует профилю и возможностям института, чем тонкопленочные «сэндвичи Гинзбурга». Но подсоединять электрические контакты к одной единственной молекуле никто еще не научился. Начинать же сразу работать с перепутанным клубком молекул часто неодинакового состава и строения, которым обычно является кусок любого полимера, было бы чистым безумием. В случае неудачи (а на начальном этапе неудача гарантировалась многими участниками теоретической дискуссии) разобраться в ее причинах и вообще в том, что происходит, было бы невозможно.

Поэтому было решено попробовать на роль веществ с двумя пространственно-разделенными системами электронов незадолго до того синтезированные органические ион-радикальные соли тетрацианохинодиметана. Это название специалисты кодируют сочетанием четырех букв: TCNQ.

Итак, все началось с ион-радикальных солей TCNQ. Что это за соединения?

Возьмем всем известную соль NaCl. Когда она образуется, один электрон натрия уходит к хлору, и получается вещество, состоящее из катионов Na^+ и анионов Cl^- . Точно также к молекуле TCNQ может перейти один электрон, например, от калия. Тогда образуется ион-радикальная соль, состоящая из катионов K и анион-радикалов TCNQ (анион-радикал отличается от просто аниона тем, что содержит нечетное число электронов. Это обстоятельство иногда отмечают точкой справа вверху над символом молекулы).

В отличие от сферически-симметричных ионов Na^+ и Cl^- , образующих кубическую решетку поваренной соли, большие и плоские анион-радикалы TCNQ иначе формируют кристаллическую структуру. Решетка возникающих при этом кристаллов составлена из простирающихся вдоль одного направления стопок, в каждой из которых ионы располагаются подобно позвонкам в позвоночнике. Параллельными стопками выстраиваются в таком кристалле и катионы.

Большинство ион-радикальных солей TCNQ, как и поваренная соль, не проводит электричества совсем или проводит очень плохо. Вообще говоря, в каждом веществе обязательно имеются свободные электроны, но существует много причин, которые препятствуют им переносить электрический ток и делают вещество диэлектриком. В случае солей TCNQ главную роль играет взаимное отталкивание электронов: когда на каждой молекуле TCNQ в стопке сидит один электрон, перешедший сюда с катиона, они не дают друг другу двигаться.

Но если удастся сделать так, чтобы молекул TCNQ в соли было больше, чем катионов, или так, чтобы при равном их числе электроны отдавали молекулам TCNQ только часть катионов, тогда вдоль стопок возникает электрическая проводимость. А в поперечных направлениях молекулы-позвонки из разных стопок сидят так далеко друг от друга, что никакой проводимости не получается.

Таким образом, образуются, как говорят, квазиодномерные проводящие цепочки. Электрический ток может про-

текать по ним практически в одном направлении, как и в гипотетической полимерной молекуле Литтла. Электроны-посредники поставляются катионными стопками.

Таков был замысел. Нужно было приступить к делу. Направленный синтез подобных органических соединений, так же как получение из них монокристаллов, — нелегкая проблема. За ее решение взялись д-р хим. наук М.Л. Хидекель и замечательный энтузиаст канд. хим. наук Э. Б. Ягубский из Ногинского научного центра, д-р хим. наук О. Я. Нейланд из Рижского политехнического института и многие их сотрудники.

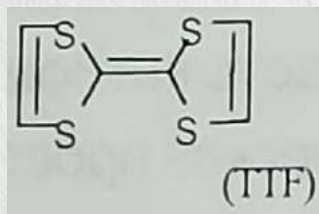
Синтезированные кристаллы, хрупкие и маленькие (их длина часто не превосходит миллиметра, а толщина – десятка микрометров), нужно было исследовать разнообразными методами. Канд. физ.-мат. наук Л. И. Бураков первым научился приспосабливать к ним надежные электрические контакты, а канд. физ. мат. наук В. Н. Лаухин подвергать действию больших давлений так, чтобы они не растрескивались. Кандидаты физ.-мат. наук Р. Б. Любовский и А. В. Зварыкина подробно изучали их магнитные свойства, а д-р физ.-мат. наук Р. П. Шибаева и канд. физ.-мат. наук В.Ф. Каминский стали виртуозами в расшифровке их очень непростых кристаллических структур.

(Стоит заметить, что кандидатами и докторами почти все они стали чуть позже, а начинали просто молодыми научными сотрудниками.)

Первые же измерения показали, что сверхпроводимостью в солях TCNQ с различными катионами вовсе и не пахнет. Вот вам и 2000 K! И даже проводниками эти соли были довольно странными: то ли они металлы, то ли нет, сразу не скажешь. У металлов сопротивление должно падать при понижении температуры. И у этих падало, когда их начинали охлаждать ниже комнатной температуры. Но только до определенной температуры. А при дальнейшем охлаждении начинало возрастать. Так иногда ведут себя сильно легиро-

ванные полупроводники, но у тех совсем другие магнитные свойства! Опять непонятно. И так практически во всем. Но это-то и было интересно. Загадки для того и существуют, чтобы их разгадывать.

Квазиодномерные органические металлы



Тем временем, несмотря на огромную трудность целенаправленного синтеза новых соединений с заданными свойствами, усугубляемую еще необычными для химиков особыми требованиями вещества и другими причинами, не в последнюю очередь чисто психологического рода, несмотря на все это, класс хорошо проводящих ион-радикальных солей постепенно расширялся. Свой вклад в приумножение их числа внесли ряд зарубежных исследовательских групп, начавших активно работать в новой области. Стало понятно, что это все-таки металлы, но металлы необычные, и их особые свойства проистекают из их квазиодномерной структуры.

Особенное впечатление произвела работа д-ра Р. Комеса из Парижского университета. В 1974 г. он исследовал ион-радикальную соль, содержащую в качестве катиона тетратиафульвален (TTF). Обнаружилось, что утрата металлических свойств при понижении температуры сопровождается точно таким изменением кристаллической структуры, которое было предсказано английским теоретиком Р. Пайерлсом в 1955 г., когда еще не было ни одного квазиодномерного металла. Предсказание, сделанное «на кончике пера», сбылось через двадцать лет.

Ион-радикальная соль TTF-TCNQ была незадолго до того синтезирована в США, и с ней связывали большие надежды на получение сверхпроводимости. Кто-то даже сочинил такой стишок:

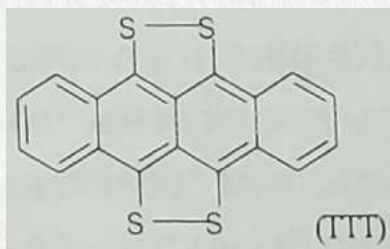
*Раз ку-ку, два ку-ку –
TTF - TCNQ.
Как найдем сверхпроводимость,
Вот уж выпьем коньяку!*

Но в этот раз с коньяком пришлось подождать.

К 1975 г. стало совершенно ясно, что квазиодномерность не только не помогает возникновению сверхпроводимости, как на то надеялись, а мешает. До сверхпроводимости дело просто не доходило. Квазиодномерные металлы использовали любую возможность, чтобы при охлаждении стать диэлектриками. Диэлектриками, правда, тоже не совсем обычными, и, может быть, их необычные свойства еще найдут себе применение. Но цель-то состояла в том, чтобы добиться сверхпроводимости! Поэтому от одномерности нужно было уходить.

Нужно было уменьшить у испытываемых кристаллов различие свойств по разным направлениям, уменьшить анизотропию, как говорят специалисты, сделать кристаллы более изотропными.

Два подхода



Наверное, было бы очень хорошо найти другой класс органических соединений, столь же электропроводящих, как

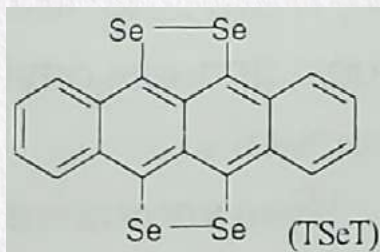
и ион-радикальные соли, но не столь анизотропных. Такие попытки все время делались и делаются, но пока не привели к особенным успехам. Поэтому оставалось использовать все способы, чтобы уменьшить огромную анизотропию кристаллов ион-радикальных солей.

Можно представить себе два таких способа. Один - химический. Он состоит в том, чтобы вводить в состав ион-радикальных молекул все более тяжелые атомы (тогда молекулы будут ближе друг к другу) или специальные функциональные группы с целью облегчить электронам переход с одной стопки на другую и тем самым увеличить проводимость кристаллов в поперечных направлениях. (Например, в молекуле ТТТ, представленной в заголовке этой главы, можно заменить атомы серы на более массивные атомы ее соседей по периодической системе - селена или теллура.)

Органическая химия предоставляет в этом направлении замечательные возможности. Химик-синтетик манипулирует бензольными кольцами, метильными группами, двойными связями и тому подобными «детальями» примерно так же, как специалист по электронике - микросхемами и транзисторами, конденсаторами и сопротивлениями. В результате и тот и другой создают все более полезные конструкции.

Другой способ - физический. Он заключается в том, чтобы подвергнуть вещество действию большого давления, сжать его. При этом все молекулы сблизятся друг с другом. В том направлении, в котором вещество проводило ток ранее, его проводимость почти не изменится, останется столь же хорошей. А проводимость в поперечных направлениях может улучшиться радикально. В результате вещество, как говорят, изотропизуется.

Формула надежды $(TSeT)_2Cl$



Оба этих подхода как порознь, так и в комбинации друг с другом, стали все шире применяться, начиная с 1975 г. и привели, наконец, к желаемому результату. В 1977 г. в Ногинском научном центре было обнаружено, что синтезированная А. И. Котовым, М. Л. Хидекем и Э. Б. Ягубским ион-радикальная соль $(TSeT)_2Cl$ (хлорид-тетраселенотетрацена) уже не становится при охлаждении полным диэлектриком. В районе 20 К она испытывает фазовый переход, превращаясь в вещество с металлической, хотя и худшей, проводимостью.

Через год выяснилось, что этот переход можно подавить, если сжать кристаллы давлением выше 4,5 килобар (1 килобар = 1000 атмосфер).

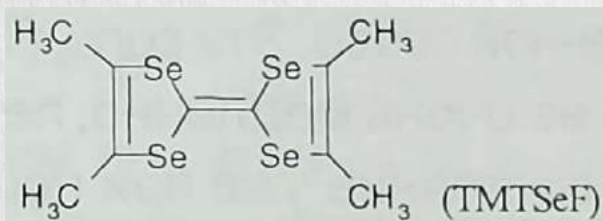
Строение молекулы TSeT показано на рисунке, помещенном в заголовке этой главы. Видно, что она содержит в своем составе четыре больших атома селена, специально введенных для улучшения проводимости в направлениях, перпендикулярных к направлению стопок.

Таким образом, хлорид тетраселенотетрацена с составом $(TSeT)_2Cl$ оказался первой ион-радикальной солью, остающейся в металлическом состоянии во всей температурной области своего существования. Нужно подчеркнуть: хотя исследователи упорно стремились к этому результату, стопроцентной гарантии успеха не существовало. Большинство органических молекул «от природы» столь анизотропны, что

было неясно, удастся ли вообще перебороть их склонность к образованию квазиодномерных кристаллов.

Проводимость названного хлорида в металлической фазе, существующей при высоком давлении, изучалась до очень низких температур: была стойкая надежда обнаружить у него переход в сверхпроводящее состояние. Эта надежда не оправдалась. Он упорно оставался нормальным несверхпроводящим металлом. Но было ясно, что органическая сверхпроводимость уже не за горами. Металлам свойственно становиться сверхпроводниками. И раз существуют настоящие органические металлы, будут и органические сверхпроводники. Так оно вскоре и оказалось.

Первые успехи



В 1979 г. д-р К. Бекгард из Института имени Эрстеда в Копенгагене синтезировал очередную хорошо проводящую ион-радикальную соль с составом $(\text{TMTSeF})_2\text{PF}_6$. Соединение, чья формула заключена в скобки, — это тетраметилтетраселенафульвален. Его молекула представлена графическим эпиграфом к этой главе. Новое соединение представляет собой производное молекулы TTF (ее формула фигурировала в качестве эпиграфа к одной из прежних глав). Сравнение обеих молекул наглядно выявляет детали химического способа борьбы с квазиодномерностью. Мы видим, что четыре атома серы в молекуле TTF заменены уже знакомыми нам атомами селена, призванными увеличить размеры молеку-

лы в поперечном направлении. Кроме того, с двух концов к остову молекулы присажены по две метильных группы CH_3 . Водородные атомы метильных групп торчат во все стороны и мешают молекулам TMTSeF слишком тесно упаковываться в стопки. Тем самым проводимость вдоль стопок немного портится.

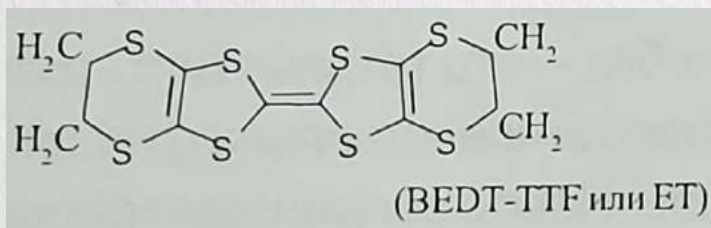
Эти меры сработали, и при охлаждении соль $(\text{TMTSeF})_2\text{PF}_6$ «сопротивлялась» переходу в диэлектрическое состояние рекордно долго - до 13,5 К. Ниже этой температуры диэлектризация все же наступала, но и здесь ее можно было подавить действием высокого давления. На одном из препринтов, присланных из Копенгагена в Москву, д-р Бекгард написал: «совсем как Ваш $(\text{TSeT})_2\text{Cl}$ ».

Но уже через год выяснилось и главное различие двух солей. Измерения, проведенные группой д-ра Д. Жерома из Парижского университета, показали, что при давлении 10 килобар и температуре 0,9 К соль $(\text{TMTSeF})_2\text{PF}_6$ переходит в сверхпроводящее состояние. Так был открыт первый органический сверхпроводник.

В лабораториях, занимавшихся этой проблемой, работа пошла горячее. В течение следующих двух лет было создано еще пять сверхпроводящих солей, отличающихся от $(\text{TMTSeF})_2\text{PF}_6$ только тем, что место группы PF_6 - занимают в них близкие по составу и строению анионы AsF_6^- , SbF_6^- , ReO_4^- - и т. д. Все эти соли-близнецы получили название солей Бекгарда, и все они, кроме одной, остаются в металлическом состоянии и обладают сверхпроводимостью только под давлением (примерно при тех же температурах перехода).

Но одна, синтезированная тем же Бекгардом и изученная Жеромом в 1981 г., заслуживает быть отмеченной особо. Эта соль, $(\text{TMTSeF})_2\text{ClO}_4$, если охлаждать ее очень медленно, переходит в сверхпроводящее состояние уже при нормальном давлении (при быстром охлаждении она все-таки диэлектризуется). Ее температура перехода равна 1,2 К. Это был важный шаг вперед.

Следующий шаг HCS



Следующий шаг был сделан снова в Черноголовке. В течение 1983-1984 гг. Э. Б. Ягубский с сотрудниками синтезировал серию ион-радикальных солей (назвать их солями Ягубского, что ли?), среди которых оказалось несколько сверхпроводников с температурами перехода 1,5 и 2,5 К; 3,3 и 7 К. И все при нормальном давлении! Без всяких предосторожностей!

Все эти соли являются иодидами довольно сложной органической молекулы BEDT - TTF или ET (бис/ этилендитио/тетратиафульвален). Они отличаются друг от друга содержанием йода.

Строение молекулы BEDT - TTF, как и раньше, показано на рисунке, предваряющем текст главы. В ее составе нет атомов селена, так хорошо зарекомендовавших себя раньше. Но зато она содержит восемь атомов серы. В сочетании с группами CH_2 , по краям этого оказывается достаточным, чтобы практически полностью ликвидировать тенденцию к одномерности. Все иодиды BEDT - TTF являются уже, по существу, не квазиодномерными, а квазидвумерными металлами. В их кристаллах образуются не стопки, а целые слои молекул BEDT - TTF с проводимостью, одинаково хорошей во всех направлениях в слое. Плохая проводимость остается теперь только в направлении поперек слоев.

История с иодидами BEDT - TTF вполне могла бы послужить сюжетом для рождественского рассказа на тему о торжестве терпеливости и трудолюбия. Дело в том, что сама мо-

лекула BEDT - TTF была синтезирована еще в 1978 г. группой американских ученых из Пенсильванского университета, которые получили также ее соль с известной нам молекулой TCNQ. (В те времена большинство считало, что присутствие молекулы TCNQ в ион-радикальной соли почти обязательно. Это уже потом, под влиянием работ, проведенных в Ногинском научном центре, от «услуг» TCNQ стали постепенно отказываться.) Эта соль ничем интересным себя не проявила, и про BEDT - TTF забыли.

О ней вспомнили снова примерно в 1982 г., в звездный час бекгардовских солей, практически одно- временно в Японии, США, ФРГ и СССР. Чуть раньше это сделали японцы. В 1982 г. они получили две соли BEDT – TTF... с какими анионами, как вы думаете? Конечно, с теми, что принесли успех Бекгарду, PF_6 и ClO_4 . Но ничего хорошего на этот раз не получилось, японцы опубликовали свои результаты и успокоились.

Чуть удачливей оказались американцы. Они воспроизвели японские результаты, а потом (ох как трудно сделать шаг в неведомое!) взяли еще один «бекгардовский» анион- ReO_4^- и в 1983 г. сообщили о получении соли (BEDT - TTF) ReO_4^- , которая повела себя как типичная бекгардовская соль. Она оказалась сверхпроводящей при давлениях выше 6 килобар и температуре 1,5 К.

Как выяснилось позже, курсом, параллельным курсу советской группы, шла группа в ФРГ. Там тоже пытались соединить BEDT - TTF с йодом. Этой группе удалось получить один из иодидов BEDT TTF, но, к несчастью, как раз тот, который при охлаждении ниже 137 К скачком диэлектризуется. (Существует и такой в богатой коллекции «солей Ягубского»). До сверхпроводящих иодидов исследователи из ФРГ самостоятельно так и не дошли ни в 1983, ни в 1984 гг.

Только Э. Б. Ягубский и его коллеги в Черноголовке спокойно и тщательно разобрались в запутанной ситуации и сумели выделить соединения с рекордными на сегодняш-

ний день для органических веществ сверхпроводящими характеристиками. Но, честное слово, было бы несправедливо, если бы вышло иначе.

Что же дальше?

Конечно, рекорды рекордами, но 7 К особенно высокой температурой не назовешь. Многого ли мы добились? И можно ли надеяться на большее?

Прогнозы вещь достаточно зыбкая. Но бесспорно несомненное продвижение вперед. Еще десять лет назад не было не только органических сверхпроводников, но и настоящих органических металлов. А двадцать лет тому назад вообще было неясно, где их искать, как синтезировать и возможно ли такое.

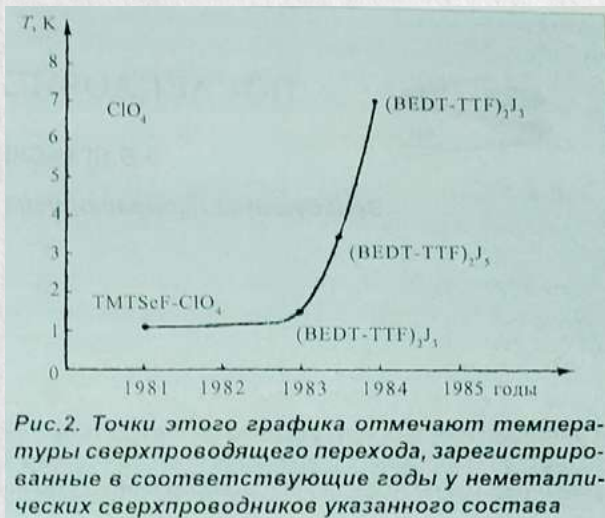


Рис.2. Точки этого графика отмечают температуры сверхпроводящего перехода, зарегистрированные в соответствующие годы у неметаллических сверхпроводников указанного состава

Вглядитесь в наш завершающий, тоже полушутливый график (рис. 2). По его горизонтальной оси, как и на первом графике, отложены годы, в которые регистрировались рекордные температуры перехода, только теперь у органи-

ческих сверхпроводников. А по вертикальной оси отложена температура, причем мы ограничились только случаем сверхпроводимости при нормальном давлении. Кривая, соединяющая нанесенные на график точки, пока что круто растет. Означает ли это что-нибудь?

Если даже не произойдет ничего необычного, можно надеяться, что в ближайшие годы температура перехода органических сверхпроводников превзойдет отметку в 10–15К. Это значит, что на повестку дня будет поставлен вопрос о разработке технологии их применения вместо используемых сейчас сплавов или вместе с ними.

Но зачем это нужно? Чем плохи сегодняшние сплавы?

Все зависит от обстоятельств. Органические сверхпроводники могут оказаться более дешевыми, чем металлические, а возможно, и более технологичными. Правда, разработка соответствующей технологии - дело очень непростое.

Ну, а что может случиться необычного? Надежды на одномерные сверхпроводники, по-видимому, не оправдались. Но сверхпроводящие йодиды BEDT - TTF на молекулярном уровне неплохо моделируют «сэндвичи Гинзбурга». В их кристаллах проводящие слои катион-радикалов $(BEDT - TTF)^+$ ₂ чередуются со слоями анионов I^- . Не с этим ли связаны их высокие температуры перехода? Ответа на этот вопрос пока нет.

И вообще — не нужно забывать, что органические сверхпроводники — это новый, только что открытый класс сверхпроводящих соединений. О многих их особенностях мы можем сейчас даже не догадываться. Поэтому давайте подумаем пока ставить точку...

P.S. Напомним, что эта статья увидела впервые свет — в 1985 году...