

Органические сверхпроводники

Сверхпроводимость — один из самых удивительных квантовых макроскопических эффектов, открытых в истории науки. Собственно таких эффектов известно три: сверхпроводимость (1911), сверхтекучесть (1938) и квантовый эффект Холла (1980).

Квантовый эффект Холла открыл Клаус фон Клитцинг в 1980 г. (Нобелевская премия 1985 г.), сверхтекучесть — Петр Капица в 1938 г. (Нобелевская премия 1978 г.), сверхпроводимость — Хейке Камерлинг-Оннес в 1911 г. (Нобелевская премия 1913 г.).

Сверхпроводимость — это явление, когда у проводника ниже критической температуры полностью пропадает сопротивление. Это открытие было удивительным и непредсказуемым. Здравый смысл говорит, что в реальном мире не бывает абсолютных вещей, но в случае сверхпроводимости сопротивление материала практически превращается в абсолютный ноль. Все электроны начинают двигаться как

единое целое. Выглядит как чудо, но в квантовом мире такие чудеса возможны. Научную важность этого открытия подчеркивает тот факт, что к сегодняшнему дню в области сверхпроводимости получены 4 Нобелевские премии по физике:

- Хейке Камерлинг-Оннес (1913) — за открытие сверхпроводимости и исследования свойств вещества при низких температурах.
- Джон Бардин, Леон Купер и Джон Шриффер (1972) — за создание теории сверхпроводимости (теория БКШ).
- Йоханнес Георг Беднорц и Карл Александр Мюллер (1987) — за открытие высокотемпературной сверхпроводимости в керамических материалах.
- Алексей Абрикосов, Виталий Гинзбург и Энтони Леггетт (2003) — за вклад в теорию сверхпроводников и сверхтекучих жидкостей.

После открытия Камерлинг-Оннесом сверхпроводимости чистого металла ртути, сверхпроводимость была открыта для многих чистых металлов. Общим сложившимся мнением было, что сверхпроводимость может быть только у «хороших» проводников — металлов и их сплавов. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости на основе керамики с рекордными критическими температурами, перевернуло ранее сложившееся представление. Оказалось, что сверхпроводимость может быть и в очень «плохих» проводниках. Но на самом деле этот переворот в сознании произошел раньше, благодаря открытию органических (*sic!*) сверхпроводников. Открытие совершено в стенах нашей черноголовской химфизики, учеными нашего института. И у нас есть удивительный шанс — услышать историю открытия из уст автора — непосредственного участника тех событий, Эдуарда Борисовича Ягубского.

Начало

Из воспоминаний Эдуарда Борисовича: «Будучи студентом, до 3 курса МИТХТ я не особо задумывался о научной карьере и не выражал особого желания заниматься наукой. Я — из семьи далекой от какой-либо науки — приехал из Донецка в Москву. Но мне повезло с моим соседом по комнате — Долматовым Станиславом Александровичем. Именно он увлёк меня научной деятельностью, повлиял на то, чтобы я сменил кафедру „редкие и рассеянные элементы“ на кафедру с еще более неинтересным названием —

„лекарственные и душистые вещества“. Сегодня эта кафедра известна своими научными достижениями и носит современное название — „биологически-активные соединения“. Долматов в свое время убедил меня, что будущее в химии будет за органикой...»

После окончания института Эдуард Борисович проработал 4 года по распределению на производстве и, получив приглашение заниматься научной деятельностью в Черноголовке (по рекомендации С. Батурина, с которым они дружили со студенческих лет), сразу согласился. Так Черноголовская химфизика получила талантливого химика.

И именно здесь, в 60-х годах в стенах строящегося нового института зародилась та коллаборация ученых (физики, химики — кристаллографы), которая и позволила получить открытие мирового масштаба.



Эдуард Борисович Ягубский
Фото Анастасии Арбузовой

Коллаборация

Начинал свою деятельность Эдуард Борисович в химической лаборатории под руководством Михаила Львовича Хидекеля, синтезируя новые соединения, а исследовали их проводящие и магнитные свойства физики лаборатории Игоря Фомича Щеголева.

Эдуард Борисович вспоминает, что между ним и Щеголевым было абсолютное доверие. Показалось очень важным замечание Эдуарда Борисовича об И.Ф. Щеголеве, как о великолепном экспериментаторе и замечательном человеке: «Щеголев был специалистом в области физики твердого тела, учеником Петра Леонидовича Капицы, химия, тем более органическая, не была для него открытой книгой. Он никогда не ставил передо мной задачи по синтезу конкретных соединений, полагаясь на мое умение и интуицию. В то же время, исходя из анализа проводящих свойств синтезированных соединений, Щеголев определял направления, по которым следовало идти в синтезе новых соединений, чтобы решить поставленную задачу».

Надо заметить, что тема сверхпроводников не была изначально идеей для научного исследования нового института. Идею поддержал Николай Николаевич Семенов, как всегда, предложив проверить есть ли что-то во всем этом...

И началось исследование: Ягубский занимался синтезом образцов, Щеголев — анализом их проводящих свойств. Звучит просто, но сколько за этим скрывается работы, экспериментов, неудач и открытий! Химический образец не отличался массивностью и устойчивостью, а наоборот был хрупок и мал, тоньше волоса. Гений Щеголева проявился в том, что он смог вдохновить своих коллег-физиков найти или создать такие методы измерений, которые позволяют анализировать подобные образцы. И это получилось: были созданы как контактные, так и бесконтактные методы анализа проводящих свойств кристаллов малых размеров.

И такого рода задачи были не только у физиков — в решении химических задач также хватало проблем: начиная от поиска материалов до методов синтеза.

Развитие. Путь длиной в 17 лет

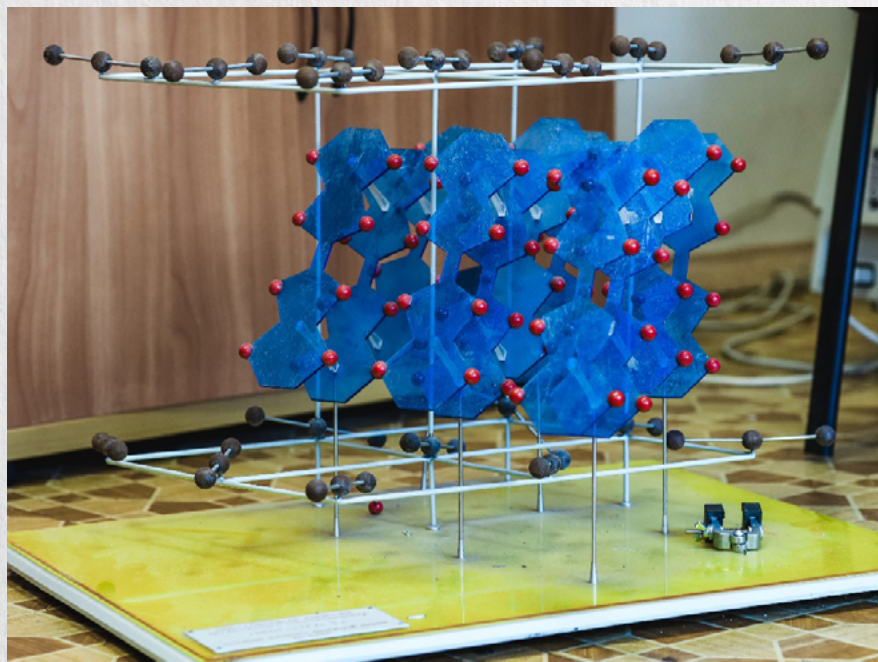
В 1966 году Эдуард Ягубский пришел в науку Черногловки, в 1983 году был получен первый органический квазидвумерный сверхпроводник при нормальном давлении. На этом пути у Ягубского было много соблазнов уйти в сторону, но он целенаправленно продолжал эти исследования.

С теплотой Эдуард Борисович вспоминает неоценимый вклад Риммы Павловны Шибяевой, которая проводила структурный анализ. Много лет спустя Римма Павловна на вопрос: «Кто такой Эдуард Ягубский?» — ответила пушкинской строкой: «Нас мало избранных, пренебрегающих презренной пользой...»

Итак, как же все это было... Эдуард Ягубский перешел работать уже непосредственно в лабораторию И.Ф. Щеголева, что было весьма необычным: химик пришел в лабораторию физиков, но как показала дальнейшая жизнь, может, это и стало началом большого успеха...

Эдуард Борисович перед уходом в отпуск дал очередное задание сотруднице, Татьяне Георгиевне Прохоровой, поставить синтез нового образца и, вернувшись из отпуска, начали проводить его измерения. Был уже конец рабочего дня, когда начались измерения при гелиевых температурах. Все увидели, что сопротивление не падает, опускаемся ниже по температуре — стоит сопротивление, и тут при 1,5К сопротивление упало.

ПЕРВЫЙ квазидвумерный сверхпроводник при нормальном давлении был получен! Осень 1983 года, но результат этого открытия был опубликован только в начале 1984 года.



Макет сверхпроводника, который был специально изготовлен для Э.Б. Ягубского. Фото Анастасии Арбузовой

Чтобы опубликовать этот результат, И.Ф. Щеголеву пришлось добиваться встречи с Анатолием Петровичем Александровым — президентом Академии наук СССР, после этого уже была публикация в знаменитом издании Письма в ЖЭТФ».

Дело в том, что, хотя органических сверхпроводников еще не существовало, уже был запрет главлита на публикацию работ по органической сверхпроводимости. По предложению Щеголева первым автором в этой статье был поставлен Э.Б. Ягубский, хотя до этого во всех статьях с участием Щеголева авторы ставились по алфавиту, таков был принцип Щеголева, вероятно, чтобы никому не было обидно. Щеголев объяснил коллективу этот отход от традиций тем, что в данном случае следовало подчеркнуть особый вклад Ягубского в эту работу, никто из соавторов не возражал.

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ
В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (BEDT-TTF)₂I₃
(ТРИОДИД БИС (ЭТИЛЕНДИТИОЛ) ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА)**

*Э.Б. Ягубский, И.Ф. Щеголев, В.Н. Лаухин, П.А. Кононович,
М.В. Карцовник, А.В. Зварыкина, Л.И. Буравов*

Синтезирован новый органический металл (BEDT — TTF)₂ I₃, который не испытывает диэлектрической неустойчивости и переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении с $T_c = 1,4 - 1,5$ К. В наиболее чистых образцах при $T = 4$ К происходит не наблюдавшаяся в других органических сверхпроводниках смена режима температурного хода сопротивления, проявляющаяся в резком возрастании скорости его падения при уменьшении температуры.

Вплоть до 1978 года оставалось неясным, увенчаются ли успехом попытки синтезировать органические сверхпроводники. Все известные к тому времени органические металлы при

12

http://jetpletters.ru/ps/76/article_1361.pdf

После этой публикации американская команда ученых быстро смогла повторить и расширить результат российских ученых, потом была публикация японских ученых, которые «потеряли» ссылку на первый результат и попытались за собой оставить пальму первенства, но сейчас приоритет наших ученых общепризнан. А главное в том, что настоящий ученый никогда не останавливается, а продолжает идти вперед и осваивать новое, терпя неудобство новизны.

В 2003 году Ягубский описал все этапы этого пути в статье “From quasi-one dimensional conductors based on TCNQ salts to the first quasi-two-dimensional superconductors at ambient pressure based on BEDT-TTF triiodides”, которая была опубликована в книге “Organic conductors, superconductors and magnets: from synthesis to molecular electronics” (Материалы международной научной школы на Корфу (Греция)). Э.Б. Ягубский был одним из организаторов этой школы и одним из редакторов этой книги.



Фото Анастасии Арбузовой

2014 году Э.Б. Ягубский получил письмо от главного редактора издания «Письма в ЖЭТФ», в котором он сообщал, что наша работа 1984 года вошла в «Золотой фонд» журналов этого издания, имеющих самый высокий индекс цитирования с момента основания журнала. В связи с этим, главный редактор попросил Э.Б. Ягубского написать аннотацию к этой статье, отразив в ней следующие аспекты:

(i) что, собственно, было сделано в статье,

(ii) что сделало статью своевременной и принципиально важной в момент ее появления,

(iii) почему статья стала широко известной и почему остается востребованной до настоящего времени.

Эдуард Борисович, отвечая в аннотации на эти вопросы редактора, отметил, что открытие квазидвумерных органических сверхпроводников оказало большое влияние на направление поиска органических сверхпроводников и привело к бурному развитию химии производных BEDT-TTF и синтезу многочисленных солей на основе BEDT-TTF и его производных. В результате к настоящему времени число органических сверхпроводников семейства BEDT-TTF насчитывает более сотни, а их критическая температура возросла до 12.6К. По характеру кристаллической и электронной структуры и ряду свойств слоистые органические

сверхпроводники близки к высокотемпературным металлоксидным сверхпроводникам (ВТСП) и рассматриваются как модельные объекты для изучения механизма сверхпроводимости в ВТСП. Поиск органической сверхпроводимости привел к появлению нового класса низкоразмерных твердых тел, изучение которых дало много новых важных результатов в разных областях физики твердого тела.

Сверхпроводимость, как область науки, испытывала периоды новых открытий, бурного роста, так и периоды длительного застоя и отсутствия принципиально новых результатов и идей. Так и случилось с областью органических сверхпроводников. Э.Б. Ягубский, поняв это, переключился на новую перспективную тематику: полифункциональные соединения, сочетающие в одной кристаллической решетке разные физические свойства, в частности, проводимость и молекулярный наномagnetизм разной природы.

На современном этапе область необычных сверхпроводников переживает новый виток развития, связанный с революцией в методах квантово-химического моделирования. Благодаря вычислительным технологиям зона проводимости и сверхпроводимости теперь исследуются как сложные топологические структуры внутри кристаллической решетки. Это открывает путь к предсказанию свойств материалов «в цифре», сокращая время на экспериментальные поиски. Уже сегодня такие расчёты помогают создавать гибридные системы, объединяющие сверхпроводимость с магнетизмом или фотоактивностью, что сулит прорывы в квантовых технологиях и энергетике.

Несмотря на обнадёживающие результаты, научное общество сталкивается и с вызовами. В погоне за «Святым Граалем» — сверхпроводимостью при комнатной температуре — периодически возникают сенсационные заявления, которые не выдерживают проверки. Однако эти случаи лишь подчёркивают, насколько важен в науке баланс между амбициями и строгостью метода.

В этом контексте вклад учёных Черноголовской химфизики в открытие органических сверхпроводников остаётся краеугольным камнем. Их работы не только изменили представления о природе сверхпроводимости, но и заложили основу для междисциплинарных исследований, объединяющих химию, физику и материаловедение. Сегодня, когда мир стоит на пороге новых открытий, наследие Эдуарда Ягубского, Игоря Щеголева и их коллег продолжает вдохновлять учёных по всему миру. История, начатая в Черноголовке, — это напоминание о том, что даже самые смелые идеи становятся реальностью, когда за ними стоят упорство, сотрудничество и вера в науку.

Автор Г.Н. Кузенная

