



столь же низкой температуре. Есть веские основания полагать, что возможно получение органических материалов, остающихся сверхпроводниками вплоть до температур порядка 20 К. Действительно, теперь, когда список свойств органических материалов пополнился сверхпроводимостью, все ресурсы синтетической химии могут быть направлены на смягчение условий существования органической сверхпроводимости.

□

Со времени открытия сверхпроводимости в 1911 г. Гейке Камерлинг-Оннесом, работавшим в Лейденском университете, она рассматривалась как низкотемпературное явление. Само открытие Камерлинг-Оннеса стало возможным лишь благодаря выдающемуся технологическому достижению — охлаждению гелия. При атмосферном давлении гелий конденсируется при 4,2 К. Используя для охлаждения эту новую жидкость, Камерлинг-Оннес смог приступить к изучению электрического сопротивления различных металлов при низких температурах. Обычно в металле сопротивление падает с понижением температуры, и, как следовало даже из классических (не квантовых) теорий проводимости, сопротивление металла с регулярной атомной структурой при абсолютном нуле температуры должно обращаться в нуль. Камерлинг-Оннес обнаружил резкое падение до нуля сопротивления ртутной проволочки при температуре 4,2 К — довольно низкой, но все же весьма далекой от абсолютного нуля. Вскоре после этого исследователи из Лейдена смогли наблюдать явление сверхпроводимости и в других металлах: в свинце — ниже 7,2 К и в олове — ниже 3,7 К.

Температура, при которой происходит переход в сверхпроводящее состояние, носит название критической температуры. По мере открытия новых сверхпроводящих материалов максимальная критическая температура медленно увеличивалась со средней скоростью 0,3 градуса в год. Относительно высокие критические температуры наблюдаются в таких металлических сплавах, как: ванадий-силиций (17 К), ниобий — олово (18 К), ниобий — алюминий (18,7 К). Тем не менее непрерывный рост максимальной критической температуры с 1911 г. к настоящему времени обнаруживает тенденцию к насыщению. Наиболее позднее достижение относится к 1973 г., когда был обнаружен сверхпроводящий переход в сплаве ниobia и германия ( $Nb_3Ge$ ) при температуре 23,2 К.

Сразу же после открытия сверхпроводимости стало ясным, что данное явление может найти практические неограниченные технические применения, если удастся получить сверхпроводник с высокой критической температурой. При этом широкое распространение получили бы линии передачи энергии, потери в которых полностью отсутствуют, более экономичные электродвигатели, сверхмощные электромагниты. Предложены суперкомпьютеры, в полной мере использующие преимущество сверхпроводящих цепей, — исключительно малую рассеиваемую мощность. Быстродействие компьютера принципиально ограничено его размером благодаря конечной скорости передачи сигнала внутри компьютера. Размер компьютера, в свою очередь, ограничен рассеиваемой мощностью в элементах его электрических цепей. В случае слишком большой плотности упаковки элементов выделяемое тепло попросту расплавит компьютер. Использование сверхпроводящих элементов снимает эту проблему. Кроме того, их быстродействие намного превосходит быстродействие аналогичных полупроводниковых устройств.

Характерным для сверхпроводимости является магнитный эффект, называемый эффектом Мейсснера, впервые наблюдавшийся в 1933 г. немецкими исследователями Мейсснером и Оксенфельдом. Суть его заключа-

чается в том, что сверхпроводник, помещенный в магнитное поле, создает свое собственное поле, компенсирующее внешнее. В результате силовые линии поля обтекают сверхпроводник вместо того, чтобы проникать вовнутрь. Эффекта Мейсснера также имеет техническое приложение: железнодорожное полотно, сделанное из сверхпроводника, выталкивает магнитное поле, создаваемое вагоном — вагон как бы «плавает» над полотном на магнитной подушке и может двигаться без трения.

Поиск высокотемпературной сверхпроводимости является, таким образом, одной из важнейших задач физики твердого тела. Интересно отметить, что несмотря на мощнейшие технологические и экономические стимулы полное понимание сущности феномена сверхпроводимости в металлах было достигнуто лишь спустя почти 50 лет после открытия самого явления. Построение теории сверхпроводимости потребовало широкого привлечения идей квантовой механики для адекватного описания движения атомов и электронов в твердом теле. И сейчас желание достичнуть лучшего понимания свойств твердых тел в целом также является одним из стимулов поиска высокотемпературной сверхпроводимости.

□

Микроскопическая теория сверхпроводимости в металлах была построена Бардином, Купером и Шриффером в 1957 г. За создание этой теории они были удостоены в 1972 г. Нобелевской премии. В соответствии с теорией БКШ сверхпроводимость обусловлена возникновением в проводнике связанных электронных пар, называемых куперовскими парами. Оба электрона в куперовской паре двигаются с одинаковыми скоростями, но в противоположном направлении.

Свойства куперовских пар, хотя они состоят из электронов, сильно отличаются от свойств электронов. Фактически куперовские пары представляют собой новый вид частиц, и сверхпроводящий ток есть сильно коррелированное движение этих частиц.

Может показаться удивительным возникновение притяжения между электронами, несущими одноименный заряд. В металлах орбитали, определяющие пространственное распределение внешних электронов соседних атомов, перекрываются. Эти электроны носят название валентных, они слабо связаны с атомами и могут свободно «странствовать» по кристаллу. Атомы, лишенные валентных электронов, представляют собой положительно зарженные ионы. Их наличие и обуславливает возникновение притяжения между валентными электронами, образующими куперовскую пару.

Электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ионом приводит к тому, что движущийся электрон создает искажение кристаллической решетки. На пути следования электрона положительно заряженные ионы несколько сближаются. Взаимодействие между ними приводит к возникновению возвращающей силы, что вызывает колебания решетки. Колебательные движения решетки намного более медленны, чем движение электрона. Это значит, что довольно длительное время после пролета электрона положительные ионы находятся поблизости. Таким образом, в кристаллической решетке создается область, полный заряд которой положителен и к которой может притягиваться другой электрон, формируя куперовскую пару.

В сверхпроводниках перенос заряда обусловлен коррелированным движением центров масс куперовских пар, в то время как в обычных проводниках — движением отдельных валентных электронов. Для описания движения куперовских пар необходимо обратиться к квантовой механике. Энергия системы электронов, образующих связанные состоя-

ния, минимальна, когда импульс каждой куперовской пары равен нулю. То есть электроны, образующие пару, должны двигаться по отношению

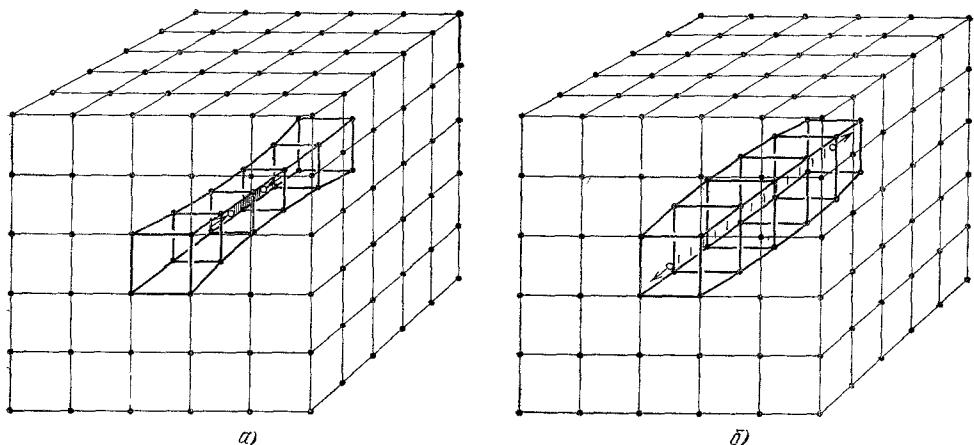


Рис. 1. Сверхпроводимость в металлической решетке возникает благодаря взаимодействию электронов проводимости с решеткой.

Отрицательно заряженный электрон, движущийся в металле, притягивает положительно заряженные ионы решетки, которые, таким образом, сближаются на пути следования электрона. В результате образуется область избыточного положительного заряда, притягивающая второй электрон, что приводит к возникновению корреляции между движением второго электрона и движением первого. Два электрона, действуя друг на друга, как если бы они были связаны пружинкой, образуют куперовскую пару. Они движутся с одинаковой скоростью, но в разных направлениях. В области избыточного положительного заряда электроны движутся навстречу друг другу (a). В решетке возвращающие силы также действуют подобно пружинкам. При этом положительные ионы проходят положения своего равновесия, начиная осциллировать, создавая область с меньшим положительным зарядом, чем в окружающей решетке. Два связанных электрона в такой области двигаются в противоположных направлениях (б).

к решетке в противоположных направлениях, а скорость центра масс куперовской пары строго равна нулю. В токовом состоянии электроны двигаются таким образом, что импульс центра масс всех пар одинаков.

□

Почему материал оказывает сопротивление потоку отдельных электронов и не оказывает сопротивления движению куперовских пар? Обычное электрическое сопротивление возникает из-за рассеяния электронов на неоднородностях и тепловых колебаниях атомной решетки. Рассеяние каждого электрона и результирующее уменьшение электрического тока сопровождается небольшим изменением энергии тепловых колебаний решетки. Теоретически сопротивление идеально регулярной металлической решетки должно быть равно нулю при абсолютном нуле температуры, поскольку в этом случае отсутствует энергия тепловых колебаний, необходимая для рассеяния электронов.

В то же время в сверхпроводнике электрическое сопротивление может быть равно нулю и при конечной температуре. Это связано с тем, что куперовские пары, приведенные в движение электрическим полем, приобретают импульс, который не может быть изменен рассеянием. В отличие от рассеяния обычного электрона, требующего мало энергии, рассеяние куперовской пары требует энергии много большей, чем энергия связи электронов в паре. В самом деле, в сверхпроводящем состоянии изменение импульса одной пары влечет за собой изменение импульсов всех пар. Таким образом, энергия, необходимая для перераспределения импульсов куперовских пар, т. е. для создания электрического сопротивления, оказывается существенно большей, чем тепловая энергия колебаний решетки при низких температурах.

Выше критической температуры спаривание электронов не происходит, поскольку при таких температурах термическое движение электронов разрывает куперовские пары. Другими словами, если тепловой энергии решетки хватает для перераспределения импульсов куперовских пар, ее также будет достаточно для разрыва пар. Состояние движения куперовских пар ниже критической температуры может сохраняться годами без заметных изменений. Рассеяние электронов выше критической температуры вполне аналогично рассеянию в обычных проводниках; сопротивление материала скачком изменяется от нуля до некоторой конечной величины.

□

Конденсация электронов в куперовские пары связана с деформациями кристаллической решетки, поэтому величина критической температуры зависит от жесткости решетки: ее сопротивления деформациям, порождаемым движущимся электроном. Если масса атомов решетки мала, и межатомные связи относительно «мягкие», деформации будут большими по

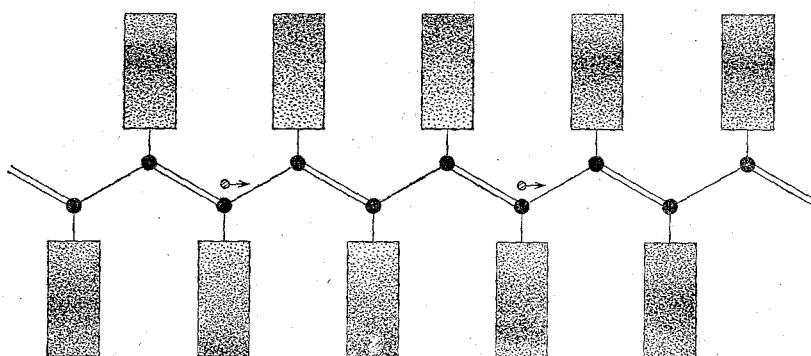


Рис. 2. За возникновение куперовских пар в сверхпроводнике может быть ответственна поляризация боковых молекул, прикрепленных к углеродному оству.

Движущийся по оству электрон отталкивает валентные электроны боковых молекул, что приводит к увеличению плотности отрицательного заряда вдали от оства. Это, в свою очередь, создает область положительного заряда вблизи оства, что может привести к образованию связанного состояния первого электрона со вторым, движущимся за ним следом. Стрелками показано движение электронов при формировании куперовской пары. Этот механизм образования куперовских пар был предложен Б. А. Литтлом из Стенфордского университета.

сравнению с искажениями, вызываемыми тепловыми колебаниями, а критическая температура высокой. Более точно, критическая температура обратно пропорциональна квадратному корню из массы иона решетки.

Однако, как было показано Макмилланом, смягчение решетки приводит к установлению верхнего предела на сверхпроводящую критическую температуру. По мере смягчения решетки ее колебательные частоты уменьшаются, что препятствует образованию куперовских пар. Предсказанный Макмилланом эффект будет доминировать в интервале температур между 25 и 30 К. Теория Макмиллана может, таким образом, объяснить неудачу попыток найти соединения с критической температурой выше, чем у циобия — германия.

В 1964 г. Литтл предложил альтернативный механизм образования куперовских пар, не связанный с искажениями решетки (Little W. A.—Scientific American, February 1965). Сверхпроводимость, в соответствии с идеей Литтла, может иметь место в цепочке органических молекул. Остов из углеродных атомов создает проводящий путь, а органические молекулы, присоединенные к остову, играют при формировании куперовских пар роль деформируемой решетки. Литтл предложил использовать

в качестве органической молекулы углеводороды (а именно, красители) с свободными валентными электронами. Такая молекула могла бы быть легко поляризована, при этом одна ее часть приобрела бы положительный заряд, а другая отрицательный. Электрон, двигающийся по углеродному остову, будет отталкивать внешние электроны углеводородных молекул, создавая, таким образом, положительный заряд на ближайших к остову частях органических молекул. Второй электрон, двигающийся по остову, будет притягиваться к этому положительному заряду и, таким образом, косвенно к первому электрону.

Литтл высказал предположение, что в рамках такой модели возможно существование сверхпроводимости при комнатной температуре и, в принципе, сверхпроводимость может возникать даже при таких высоких температурах, как 2000 К. Столь большая величина критической температуры связана с тем обстоятельством, что область положительного заряда, следующая за первым электроном, создается смещением электрона в молекуле углеводорода, а не атомов в решетке. Поскольку масса типичного положительного иона металла примерно в  $10^5$  раз больше массы электрона, можно ожидать увеличения критической температуры в корень квадратный из  $10^5$ , т. е. примерно в 300 раз. Несмотря на противоречивость, идея Литтла вызвала повышенный интерес к поиску органических сверхпроводников.

□

До сих пор еще никому не удалось получить молекулы хотя бы в малой степени обладающей свойствами, о которых писал Литтл. Первые органические сверхпроводники были получены в результате попыток синтезировать обычный электрический проводник из органических материалов. Исторически это достижение связано с синтезом органических молекул на основе кремния и других полупроводников. Ученые, работающие в области органической химии и физики твердого тела, стремились получить органические вещества, соответствующие по своим электрическим свойствам различным химическим элементам, и создать, говоря словами Литтла, «теневую периодическую таблицу» из органических соединений. Большинство синтетических органических материалов, например таких, как винил или полиэтилен, являются изоляторами, и, таким образом, поиск органических проводников и сверхпроводников был сложной задачей.

Электропроводность является одной из наиболее широко изменяющихся величин в природе: проводимость хороших проводников, таких, как медь, превосходит более чем в  $10^{20}$  раз проводимость хороших изолаторов, таких, как стекло. Обычная проводимость, как мы уже отмечали, определяется результирующим потоком, или дрейфом, валентных электронов. Под действием электрического поля хаотическое движение валентных электронов немного изменяется — появляется выделенное направление движения. В изолированном атоме каждый валентный электрон находится в состоянии с определенной дискретной величиной энергии. Принципы квантовой механики запрещают более чем двум электронам в молекуле или в твердом теле иметь в точности одинаковые энергию и импульс. В результате каждый дискретный энергетический уровень атомных валентных электронов расщепляется на большое число уровней, заполняющих собой практически непрерывно целую энергетическую зону.

Дрейф электронов в материале соответствует увеличению полной электронной энергии. Очевидно, это возможно лишь в случае, когда заняты не все разрешенные состояния в валентной энергетической зоне, т. е. она заполнена частично.

Во многих органических материалах частичное заполнение валентных орбиталей делает энергетически выгодным образование химических связей с другими соединениями. Таким образом, частичное заполнение валентной зоны в металлах зачастую может приводить к приготовлению химически нестабильных соединений. В 1954 г. Х. Акамату, Х. Иноучи, И. Матцунага сообщили о синтезе первого органического соединения

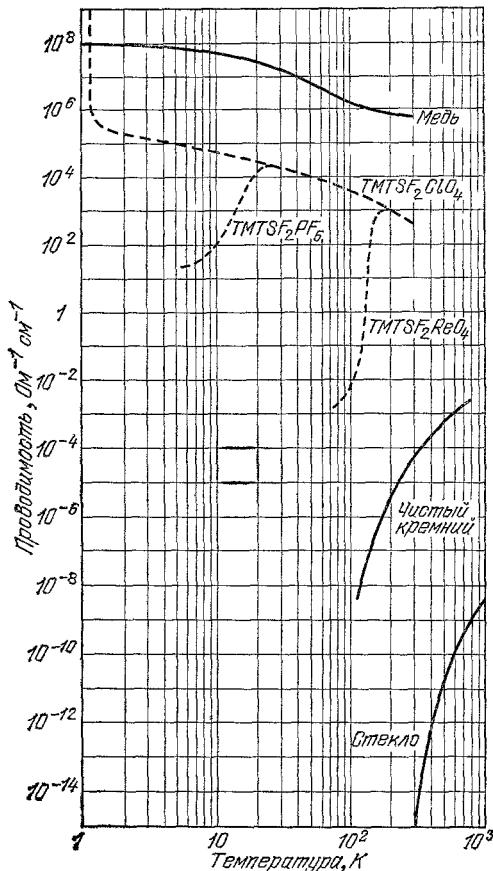


Рис. 3. Электрическая проводимость представляет собой одну из наиболее сильно меняющихся величин в природе.

Проводимости материалов могут отличаться более чем в  $10^{20}$  раз. (В сверхпроводнике проводимость принимает бесконечное значение.) Сопротивление металлических проводников, таких, как медь, падает с понижением температуры. В органических соединениях структурный или магнитный переход может привести к реализации полупроводникового или диэлектрического состояния при низких температурах. На рисунке изображена температурная зависимость проводимости различных материалов.

с высокой проводимостью. Оно получалось в результате обработки органической молекулы перилена бромом и при продолжении реакции с бромом практически сразу же превращалось в непроводящее вещество. В результате такой химической нестабильности было найдено относительно малое число молекул, подходящих для создания органических проводников.

□

Структура любого хорошего органического проводника, по-видимому, определяется двумя требованиями. Первое: его молекулярные строительные блоки должны быть хорошо подогнаны, чтобы обеспечить переход валентных электронов с одной молекулы на другую. Второе: энергетический проигрыш, связанный с частичным заполнением валентной зоны, должен быть мал. Все молекулы, исследованные до сих пор, имеют большой плоский каркас, составленный из атомов углерода и водорода, с добавлением таких атомов, как азот, сера и селен. Как правило, валентные электроны этих молекул локализованы сверху и снизу плоского каркаса.

Молекулы можно сложить в стопки, как блины, при этом наибольшая проводимость реализуется вдоль стопок молекул.

Из молекул такого рода одной из первых была синтезирована молекула 7,7,8,8-тетрациано-*p*-хинодиметана, сокращенно — TCNQ. Она была создана сотрудниками «E.I. du Pont de Nemours» в 1960 г. Необходима небольшая энергия, чтобы добавить один лишний электрон к молекуле TCNQ

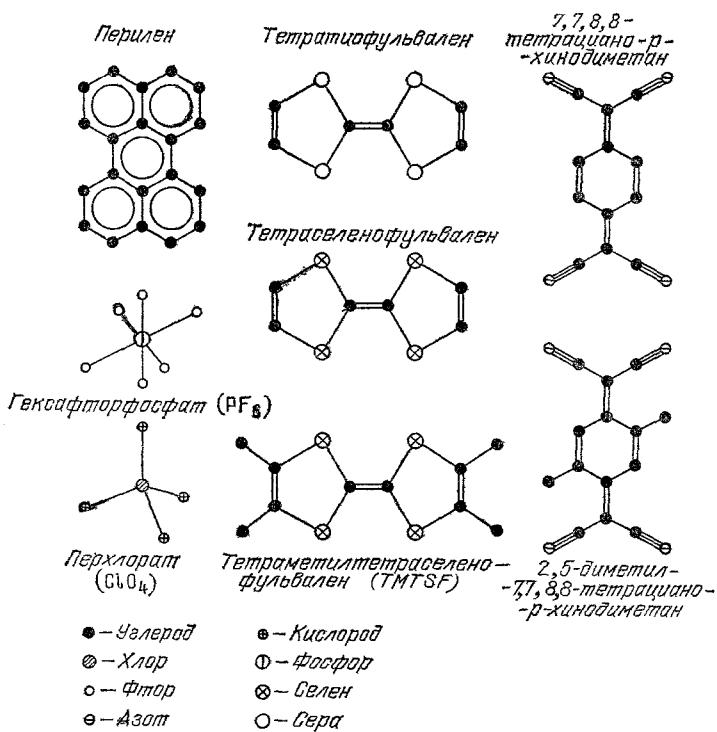


Рис. 4. Строительные структурные блоки квазиодномерных органических соединений, в которых была обнаружена сверхпроводимость.

Как правило, кристаллы образуют два типа молекул: донорные и акцепторные. Результирующая структура представляет собой разноименно заряженные стопки молекул. Впервые в органическом соединении высокая проводимость (но не сверхпроводимость) была обнаружена в перилене бромиде. Сходные между собой донорные молекулы — TTF, TSF и TMTSF, акцепторные — TCNQ и DMTCNQ. Добавление ионов  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  к TMTSF позволило создать первый органический сверхпроводник.

и, тем самым, положить начало заполнению новой валентной энергетической зоны в стопке таких молекул. Получаемая таким образом отрицательно заряженная структура является химически устойчивой. Сам по себе TCNQ является изолятором: все молекулы TCNQ имеют одинаковое электронное сродство, и в такой электрически нейтральной системе электроны не смогут переходить от одной молекулы к другой. Материал может стать проводником, если молекулы TCNQ получат электроны от других атомов или молекул из их окружения. Например, в цезиевой соли TCNQ —  $\text{Cs}_2\text{TCNQ}_2$ , каждый атом цезия отдает в среднем две трети электрона молекуле TCNQ. Таким образом, две из каждой трех молекул TCNQ становятся отрицательно заряженными. И, если прикладывается электрическое поле, избыточные электроны могут переходить с заряженных молекул TCNQ на нейтральные.

В начале 1970 г. Вудл получил органическую молекулу, названную тетратиофульвален или TTF, содержащую четыре атома серы. TTF пред-

ставляет собой в некотором смысле двойник TCNQ: он легко отдает электрон, образуя устойчивую положительно заряженную структуру. Будь добавлен к TTF атомы хлора, при этом хлор принял часть электронов, отданных TTF, и в результате получился материал с высокой проводимостью.

□

В 1973 г., вскоре после того как впервые был синтезирован TTF, Коуэн и Феррарис, а также независимо Хигер и Гарито объединили две органических молекулы в соединении TTF — TCNQ. В кристаллической форме этого вещества плоские молекулы TTF и TCNQ упакованы в отдельные стопки, и электроны переходят со стопок TTF на стопки TCNQ. Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей, выполненные Комэ с сотрудниками, позволили установить, что с одной стопки на другую переходит 0,59 электрона в расчете на одну молекулу. Наличие переноса заряда обеспечивает возможность движения электронов вдоль обеих цепочек, т. е. материал является проводником. Структурные особенности кристалла TTF — TCNQ приводят к интересному свойству: материал хорошо проводит электричество лишь в одном направлении. Проводимость в этом направлении в 500 раз превосходит проводимость вдоль направления наибольшего сопротивления. Причина появления сильной анизотропии проводимости заключается в параллельности плоскостей молекул, упакованных в стопки. Молекулярные орбитали при этом перекрываются в основном в направлении вдоль стопок.

В свете соображений Литтла относительно органической сверхпроводимости открытие такого органического одномерного проводника было весьма многообещающим. Не мог ли механизм спаривания, предложенный Литтлом, привести к сверхпроводимости в TTF — TCNQ, возможно при экстремальных температурах, давлении или с небольшим изменением его молекулярной структуры? Теория утверждает, что в одномерном проводнике невозможно образование куперовских пар ни при какой температуре, отличной от абсолютного нуля. Таким образом, одномерный сверхпроводник, предложенный Литтлом, существовать не может. (Что, впрочем, никоим образом не дискредитирует основную идею теории Литтла — образование куперовских пар за счет электронной поляризации.) Структура стопок TTF — TCNQ, кроме того, имеет мало общего со структурой, рассмотренной Литтлом.

Несмотря на столь большие различия, аналогия с гипотетическим сверхпроводником Литтла заслуживает некоторого внимания. Любой реальный органический проводник может рассматриваться как одномерный лишь приближенно: между стопками молекул всегда существует некоторое взаимодействие, позволяющее куперовской паре переходить с одной стопки на другую. Для реальных соединений, таким образом, вывод об отсутствии сверхпроводимости в одномерных системах не налагает никаких запретов. Исследование свойств TTF — TCNQ, кроме того, привело к созданию родственных квазиодномерных соединений, оказавшихся сверхпроводящими. Пока не известно, имеет ли отношение механизм куперовского спаривания в таких системах к предложенному Литтлом.

□

На пути создания органического сверхпроводника исследователям пришлось изучить и решить ряд проблем, свойственных лишь одномерным системам. Одна из наиболее характерных особенностей таких систем была отмечена Пайерлсом в 1954 г. Пайерлс указал, что конфигурация с одинаковыми расстояниями между плоскостями соседних молекул, присущая

соединениям типа TTF — TCNQ при комнатной температуре, не является энергетически выгодной при всех температурах. Изменение межмолекулярных расстояний и распределения плотности валентных электронов может при понижении температуры уменьшить полную энергию системы. Возникает периодическая пространственная модуляция плотности электронного заряда, носящая название волны зарядовой плотности. Появление волны зарядовой плотности и смещений решетки приводит к расщеплению валентной энергетической зоны на две: нижнюю, полностью заполненную, и совсем пустую верхнюю. Проводимость при этом может быть

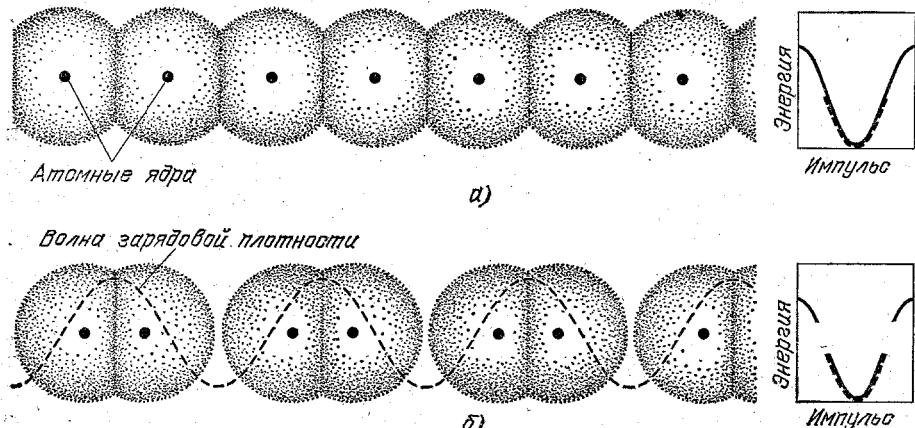


Рис. 5. Явление одномерной проводимости может быть понято на примере простой системы — линейной цепочки атомов натрия с перекрывающимися валентными орбиталами.

Каждый атом натрия имеет один валентный электрон, и при перекрытии орбиталей энергетические состояния валентных электронов образуют почти непрерывную зону. Зона заполнена только наполовину; при наложении внешнего электрического поля части электронон может перейти в свободные состояния в пределах разрешенной энергетической зоны. Сдвиг в энергии распределения электронов соответствует их движению вдоль перекрывающихся атомных орбиталей (а). Одномерный характер системы приводит к тому, что ее энергия может быть понижена путем деформации однородной цепочки атомов. При этом возникает волна зарядовой плотности валентных электронов с периодом, равным удвоенному периоду решетки. Валентная зона расщепляется на две: нижнюю, полностью заполненную, и верхнюю, абсолютно пустую: между ними находится область запрещенных значений энергии — щель (б). Проводимость такой системы равна нулю, так как необходима конечная энергия для перевода электронов через щель в свободную зону.

обеспечена только лишь тепловым или электромагнитным возбуждением электронов через энергетическую щель.

Под влиянием волны зарядовой плотности происходит, таким образом, переход металла в полупроводниковую или диэлектрическую фазу. Характерные температуры этого перехода лежат в диапазоне от 50 до 100 К, в частности TTF — TCNQ становится полупроводником ниже 53 К.

Чтобы изменить донорные свойства TTF и аналогичных молекул, исследователи заменили атомы серы в TTF на более тяжелые атомы селена. Энглер получил тетраселенофульвален — TCNQ или же TSF — TCNQ, а один из нас (Бехгорд) синтезировал тетраметил-TSF, или TMTSF. Эта последняя молекула была в конечном итоге использована для создания сверхпроводящих органических кристаллов.

Вначале молекула TMTSF представлялась довольно бесперспективной. При ее реакции с TCNQ образовывались красные диэлектрические кристаллы. Эта фаза TMTSF — TCNQ оказалась весьма стабильной. С помощью изощренной экспериментальной техники удалось получить и другую фазу: черные проводящие кристаллы. Ниже 60 К в них реализуется состояние с волной зарядовой плотности и материал вновь оказывается диэлектриком.

Совместно с Андерсеном мы получили в реакции TMTSF с молекулой 2,5-диметил-TCNQ или DMTCNQ новое соединение TMTSF — DMTCNQ. Его кристаллы обладали довольно высокой проводимостью (того же порядка, что и TTF — TCNQ) вдоль стопок молекул при комнатной температуре, но становились диэлектриками ниже 41 К. К тому времени мы уже начали исследования влияния давления на электронные свойства TTF — TGNQ и родственных соединений. В 1973 г. Вегер привел аргументы в пользу

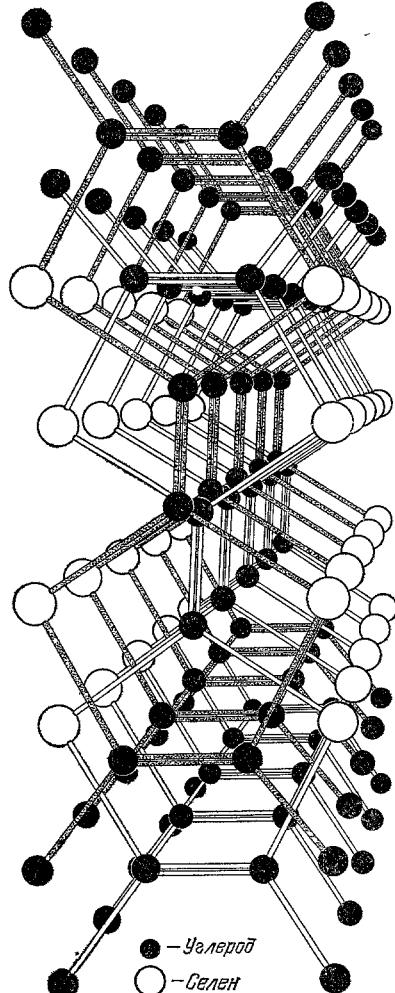


Рис. 6. Молекулярный коридор представляет собой путь преимущественного движения валентных электронов в органических кристаллах, одной из составных компонент которых является молекула тетраметилтетраселенфульвален (TMTSF). Каждая молекула TMTSF представляет собой плоскую структуру и обладает донорными свойствами.

Молекулы TMTSF в кристаллах с его участием образуют зигзагообразные стопки. Вид сверху такой стопки представлен на диаграмме путем чередования светлых и темных атомных связей в каждой молекуле. Поскольку молекулы TMTSF отдают электроны молекулам акцепторам (на схеме не показаны), стопки TMTSF несут положительный заряд. Электронные оболочки молекул TMTSF расположены по обе стороны от молекулярной плоскости, так что орбитали соседних молекул перекрываются. Движение электронов проводимости может осуществляться, таким образом, лишь вдоль коридора, образованного стопкой TMTSF, и кристалл обладает высокой проводимостью только вдоль одного направления. В сверхпроводящем состоянии проводимости образуют куперовские пары, которые двигаются по материалу, не испытывая сопротивления. В TMTSF пары, вероятно, вначале образуются вдоль молекулярных коридоров.

того, что диэлектрический переход в состояние волны зарядовой плотности может быть подавлен при уменьшении расстояния между молекулярными цепочками под действием высокого давления. Мы надеялись, таким образом, что высокое давление индуцирует сверхпроводимость в TTF — TCNQ, однако оказалось, что, наоборот, давление приводит к стабилизации диэлектрической фазы в этом соединении.

В то же время для TMTSF — DMTCNQ наложение давления при комнатной температуре приводит к переходу в новую фазу. Если осуществлять дальнейшее охлаждение, не снимая давления, то перехода в диэлектрическое состояние не происходит и TMTSF — DMTCNQ остается хорошим проводником и при гелиевых температурах.

Хотя природа фазового перехода в TMTSF — DMTCNQ еще до конца не понята, стабилизация состояния с высокой проводимостью в этом соединении явилась важной вехой в поиске органических сверхпроводников. Проводимость TMTSF — DMTCNQ при низких температурах и давлении 10 кбар превосходит  $2 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> см, что в десять раз больше максимальной проводимости TTF — TCNQ.

Несмотря на то, что проводимость лучших металлических проводников может превосходить проводимость TMTSF — DMTCNQ в сотни раз, подвижность электронов в стопках органических молекул существенно больше, чем в металле. В органической цепочке на одно рассеяние электрона приходится в среднем путь протяженностью в 1000 межмолекулярных расстояний, а в таком металле — от 50 до 100 постоянных решетки, если только не принято специальных мер к очистке металла. (Большая проводимость металлических проводников является следствием существенно большей концентрации валентных электронов.) Высокопроводящее состояние TMTSF — DMTCNQ может быть подавлено наложением магнитного поля, перпендикулярного стопкам органических молекул, или небольшой дозой облучения.

□

Сверхпроводимость в TMTSF — DMTCNQ не была обнаружена, возможно, из-за наличия небольшой концентрации примесей в образцах. Однако их необычные свойства позволили нам выдвинуть гипотезу о том, что высокая проводимость в этих соединениях является проявлением зарождающейся флуктуационной сверхпроводимости, возникающей ниже примерно 30 К в одномерных цепочках молекул. Хотя обычная сверхпроводимость и не может реализовываться в одномерном проводнике, возможно флуктуационное куперовское спаривание в одномерных молекулярных цепочках. Такие куперовские пары могут давать заметный вклад в проводимость при температурах существенно выше критической температуры около 1,2 К объемной или трехмерной сверхпроводимости.

Критическая температура образования куперовских пар в одномерном случае зависит лишь от величины потенциала спаривания в пределах одной цепочки. Критическая температура трехмерной сверхпроводимости зависит также и от величины взаимодействия между цепочками. Если последнее существенно слабее внутрицепочечного взаимодействия, возможно возникновение флуктуационной сверхпроводимости при температурах значительно выше, чем температура трехмерного сверхпроводящего перехода. По мере понижения температуры можно ожидать постепенного образования одномерных куперовских пар.

Результаты наших длительных исследований TMTSF — DMTCNQ указывали, что свойства этого материала в основном определяются стопками молекул TMTSF. В связи с этим мы решили приготовить серию соединений, в которых были бы усилены свойства стопок TMTSF. Чтобы получить кристаллы высокой чистоты, мы растворяли нейтральные молекулы TMTSF в органическом растворителе, куда добавляли соль, представляющую отрицательно заряженные ионы. Затем в раствор помещались платиновые электроды и пропускался электрический ток. На положительном электроде электроны отбирались от молекул TMTSF, в результате чего они превращались в положительно заряженные ионы. Такая положительная молекула вступала в реакцию с нейтральной молекулой TMTSF и с одним отрицательно заряженным ионом. В результате на положительном электроде осаждалась новая соль. Таким методом был получен целый ряд так называемых солей TMTSF<sub>2</sub>X, где X обозначает отрицательно

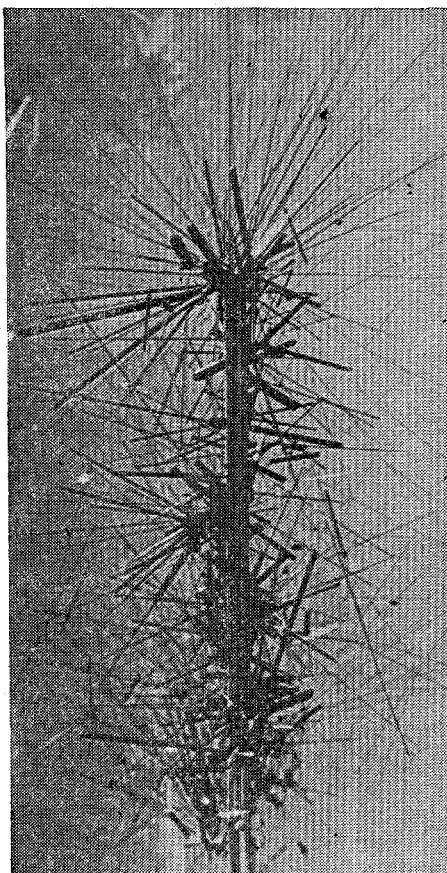


Рис. 7. Кристаллы  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  образуются при пропускании тока через раствор молекул TMTSF и отрица-

тельный ионов  $\text{PF}_6^-$ . Валентные электроны молекул TMTSF переходят на положительный электрод, где и вырастают высокочистые кристаллы  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . Длина игольчатых кристаллов на фотографии от пяти до десяти миллиметров.

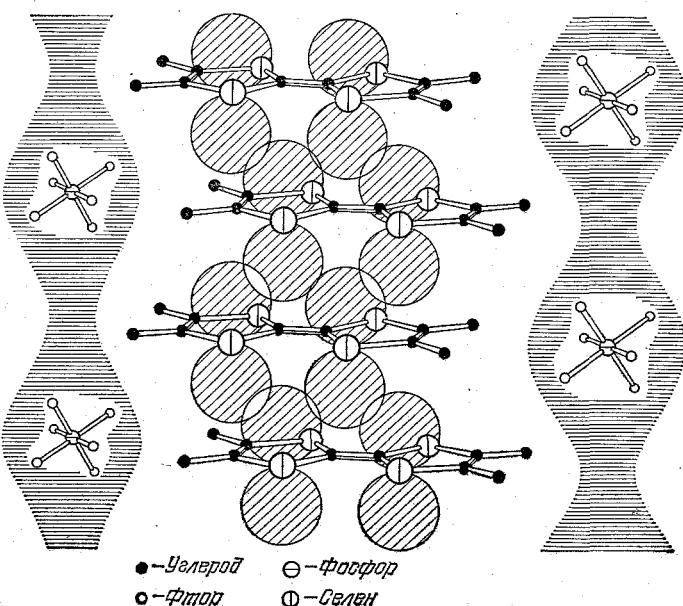


Рис. 8. Схематический вид кристаллической решетки  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  в направлении, перпендикулярном виду на рис. 1.

Области отрицательного заряда расположены вдоль вертикальных колонок  $\text{PF}_6^-$  (горизонтальная штриховка), области положительного заряда — вдоль столбов TMTSF (наклонная штриховка). Орбитали валентных электронов молекул TMTSF перекрываются в направлении вдоль столбиков. Таким образом, проводимость кристалла в этом направлении во много раз превосходит его проводимость в других направлениях.

заряженный ион, такой, как, например, гексафлуорофосфат ( $\text{PF}_6^-$ ) или перхлорат ( $\text{ClO}_4^-$ ).

Соли  $\text{TMTSF}_2\text{X}$  обладают весьма необычными свойствами. В отличие от других квазиодномерных органических соединений типа TTF — TCNQ большинство из солей  $\text{TMTSF}_2\text{X}$  сохраняет высокую проводимость при температурах существенно ниже 20 К. Особенности переноса электронов от молекул TMTSF к другим молекулам, а также периодического упорядочения отрицательно заряженных ионов в кристалле как бы делают материал «невосприимчивым» к смещениям типа волны зарядовой плотности. При этом можно ожидать при понижении температуры вместо перехода в диэлектрическое состояние сверхпроводящий переход.

В декабре 1979 г. мы поместили соль  $\text{TMTSF}_2\text{PF}_6$  в условия, сходные с теми, при которых наблюдалась высокая проводимость в  $\text{TMTSF} - \text{DMTCNQ}$ . В тщательно разработанном эксперименте, проведенном Рибо (Орса), кристалл  $\text{TMTSF}_2\text{PF}_6$  сначала был подвергнут действию давления 12 кбар, а затем при постоянном давлении медленно (в течение 12 часов) охлажден до температуры несколько ниже 1 К. По мере охлаждения образца мы измеряли его сопротивление и магнитную восприимчивость. Вблизи температуры 1 К сопротивление начало падать, и при 0,9 К оно скачком упало до нуля. Магнитные измерения также показали выталкивание слабого магнитного поля из образца, что является непосредственным проявлением эффекта Мейсснера. Материал, таким образом, перешел в сверхпроводящее состояние.

Впоследствии мы обнаружили сверхпроводимость в кристаллах  $\text{TMTSF}_2\text{X}$ , где X — гексафторарсенат ( $\text{AsF}_6^-$ ), гексафторантимонат ( $\text{SbF}_6^-$ ), гексафортанталлат ( $\text{TaF}_6^-$ ), перхенат ( $\text{ReO}_4^-$ ) и перхлорат ( $\text{ClO}_4^-$ ). Свойства кристаллов зависят в некоторой степени от свойств отрицательных ионов, хотя непосредственного участия в проводимости они не принимают. При нормальном давлении соль  $\text{PF}_6^-$  при температуре 12 К переходит в магнитное диэлектрическое состояние, а соль  $\text{ReO}_4^-$  претерпевает диэлектрический переход в состояние волны зарядовой плотности при температуре 180 К. Сверхпроводимость возникает в этих двух кристаллах лишь при достаточно высоком давлении.

Кристалл  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , напротив, переходит в сверхпроводящее состояние при 1,2 К при нормальном атмосферном давлении.

□

Сейчас имеются веские экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу нашей гипотезы о флуктуационной сверхпроводимости в одномерных молекулярных стопках при температуре, существенно превышающей температуру возникновения трехмерной сверхпроводимости. Поглощение излучения в далекой инфракрасной области начинается лишь с некоторой далекой частоты, связанной с энергией связи куперовской пары на одной цепочке. Эксперименты, демонстрирующие переход электронов из сверхпроводника на тонкую пленку полупроводника, также свидетельствуют в пользу возникновения при относительно высоких температурах куперовских пар в каждой цепочке. Наконец, высокая проводимость соединений при температурах существенно большие критической резко подавляется магнитным полем.

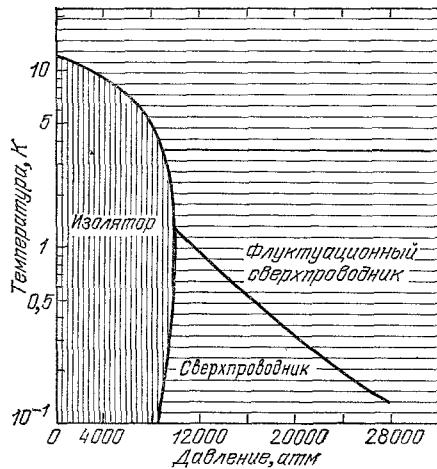
Эти результаты, а также ряд других довольно определенно указывают на существование в изолированной цепочке куперовских пар при температурах ниже примерно 30 К. Таким образом, относительно низкие критические температуры исследованных к настоящему времени органических сверхпроводников не могут служить для установления верхнего предела критической температуры. Наоборот, проведенные эксперименты свиде-

тельствуют в пользу существования флюктуационной одномерной сверхпроводимости при температурах выше критической температуры любого из известных сверхпроводников.

Многое еще предстоит узнать о сверхпроводимости в органических материалах. Например, пока еще не известно, является ли ответственным

Рис. 9. Фазовая диаграмма органического соединения  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , иллюстрирующая типичное поведение органического сверхпроводника при различных температурах и давлениях.

При низких температурах и давлениях (область, вертикально заштрихованная) соединение является магнитным диэлектриком. Магнитное упорядочение действует аналогично переходу в состояние волны зарядовой плотности; возникает щель, разделяющая заполненную и пустую части валентной электронной зоны. При высоких давлениях материал становится сверхпроводящим (область, горизонтально заштрихованная). Авторы полагают, что вне этой области, вплоть до температур порядка 30 К, реализуется флюктуационная сверхпроводимость: куперовские пары возникают на непродолжительное время в стопках молекул. Флюктуационная сверхпроводимость проявляется в понижении (но не до нуля) сопротивления образца.



за куперовское спаривание в органических сверхпроводниках взаимодействие электронов через решетку, как в обычных сверхпроводниках, или же (в соответствии с идеей Литтла) какой-либо другой механизм. По мере дальнейшего прогресса в понимании свойств одномерных систем синтетическая химия может открыть путь к созданию сверхпроводящих материалов, имеющих практические технологические применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Little W. A.—Sci. American, February 1965, v. 212, No. 2, p. 21.—(Перевод: УФН, 1965, т. 86, с. 315.—Прим. ред.).  
 Shchegolev I. E.—Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1972, v. 12, p. 9.  
 Garito A. F., Heeger A. J.—Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 232.  
 Torrance J. B.—Ibid., 1979, v. 12, p. 79.  
 The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids: Proceedings of the NATO Advanced Study Institutes held at Tomar, Portugal, August 26-September 7, 1979/Ed. by L. Alcacer.—Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1980.  
 Miller J. S. Extended Linear Chain Compounds.—N.Y.: Plenum Press, 1982.