

в сочетании с одномерным характером анизотропии их движения (см. Спиновой плотности волны). Давления ~10 Кбар подавляют эти переходы, металлич. состояние сохраняется вплоть до самых низких T (соединения становятся сверхпроводящими с $T_c = 1$ К). Сильное магн. поле способно при этом восстанавливать диэлектрич. состояние. Многообразие фазовых переходов в семействе $(TMSF)_2X$ объясняется близостью этого семейства к квазиодномерным системам, фактически оно оказывается промежуточным между ними и слоистыми системами (см. Квазидвумерные соединения, Интеркалированные соединения).

Первыми органич. кристаллами без признаков одномерной анизотропии и диэлектрич. переходов стали соединения $\beta-(BEDT-TTF)_2X$. Стопки молекул BEDT-TTF образуют слои, и 8 боковых атомов S в молекулах дают лучшее перекрытие электронных волновых ф-ций соседних цепочек, чем 4 атома Se в кристаллах $(TMTSF)_2X$. Кроме того, отклонения структуры этой молекулы от плоской ослабляют перекрытие волновых ф-ций электронов соседних молекул в стопке. В результате кратчайшими оказываются расстояния между атомами S разных молекул из соседних стопок в слое (рис. 5). Движение электронов в слое катионов $(BEDT-TTF)$ практически изотропно при низких T , в то время как поперёк слоёв σ меньше примерно в 100 раз.

Проводящие полимеры на основе углеводородов (полиацетилен, полипиррол, полипарафенил, политиофен) имеют сопряжённые связи вдоль всей своей длины,

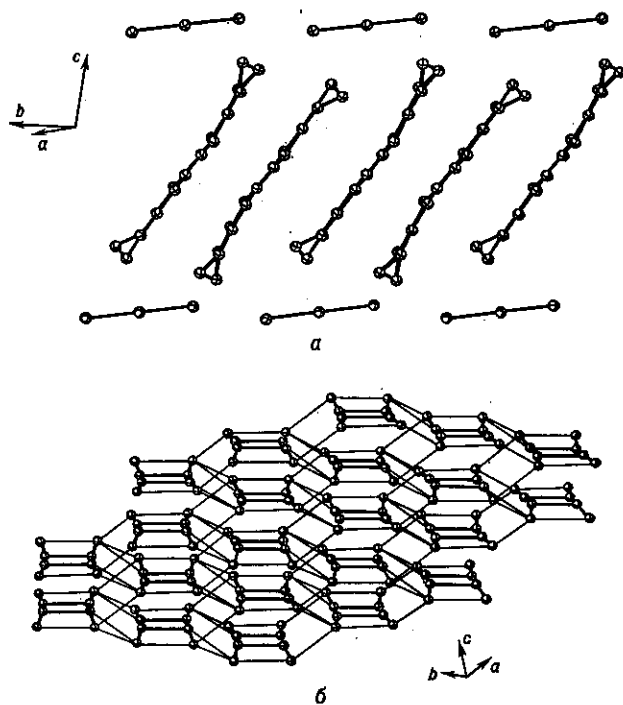


Рис. 5. Кристаллическая структура $\beta-(BEDT-TTF)_2I_3$: а — вид вдоль слоёв; б — сетка атомов S в слое BEDT-TTF (остальные атомы не показаны), по которой движутся π -электроны. Тонкими линиями показаны расстояния S-S между молекулами, которые меньше ван-дер-ваальсовых расстояний.

к-рые обеспечивают делокализацию π -электронов вдоль полимерной молекулы. В простейшей молекуле этого типа — полиацетилене $(CH)_x$ (рис. 6) длина цепи сопряжения x достигает неск. тысяч Å. Полимерные молекулы собраны в волокна с диам. 200 Å. Взаимодействие нитей в волокне слабое, и движение электронов

имеет одномерный характер. Поэтому металлич. состояние с эквидистантными расстояниями между атомами C неустойчиво относительно пайерлсовских переходов с удвоением периода (димеризации, рис. 2). В результате димеризации, а также кулоновского от-

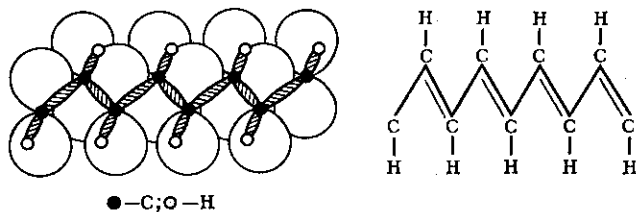


Рис. 6. Молекула полиацетилена: слева — распределение электронной плотности (заштрихованы σ -связи); справа — структурная формула.

талкивания в энергетич. спектре π -электронов появляется щель шириной 1,8 эВ. Поэтому чистый полиацетилен — диэлектрик. Легирование полиацетилена атомами K, Na, Br, I, группами атомов типа AsF_6 либо органич. донорами или акцепторами приводит к появлению бесспиновых носителей заряда — солитонов, специфических для пайерлсовского диэлектрика с удвоенным периодом. Солитоны обеспечивают проводимость соединений $(SN)_x$; при $y < 0,06$ она достигает значений $10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300$ К и падает при охлаждении. При $y \sim 0,1 - 0,2$ достигается $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причём σ медленно падает при охлаждении. При $y > 0,1$ появляется характерная для металла парамагн. восприимчивость (см. Паули парамагнетизм). Электрохимическое осаждение (допирование) полиацетилена обратимо, и полиацетиленовая плёнка используется для изготовления аккумуляторов.

Лит.: Горьков Л. П., Физические явления в новых органических проводниках, «УФН», 1984, т. 144, с. 381; Буздин А. И., Булаевский Л. Н., Органические сверхпроводники, там же, с. 415; Brazovskii S. A., Kirova N. N., Electron selflocalization and periodic superstructure in quasi one-dimensional dielectrics, Sov. Scient. Reviews, Sec. A. Physical Review, ed. by I. M. Khalatnikov, 1984, v. 5, p. 100; Schrieffer J. R., Proc. Intern. School of Physics «Enrico Fermi», Course LXXIX, ed. by F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, North-Holland, 1984, p. 767. Л. Н. Булаевский.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ — соединения углерода с нек-рыми элементами [H, O, S (или Se), N, P], обладающие сверхпроводящими свойствами. Сверхпроводящее состояние может быть достигнуто в органич. соединениях, имеющих характерный для металлов тип проводимости при низких температурах (см. Органические проводники). Исследование органич. проводников показало, что электрич. проводимость металл. типа наблюдается у органич. кристаллов с достаточно хорошим перекрытием электронных орбиталей (по крайней мере, в двух направлениях). Возможность достижения сверхпроводимости в соединениях без единого атома металла, но с двумерным (слоистым) характером электронного движения была установлена П. Грином (P. L. Green) и др. (1975) в результате синтеза полимера полисульфурнитрида $(SN)_x$ (рис. 1). Молекулы в кристаллах этого полимера сближены настолько, что движение электронов в двух направлениях практически изотропно, проводимость кристаллов достигает значений $5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 4 К, ниже критич. темп-ры $T_c = 0,3$ К наблюдается сверхпроводимость.

Впервые О. с. удалось получить К. Бекгарду (K. Bechgaard, 1980). Он синтезировал молекулу TMTSF и использовал её в качестве катиона в кристаллах с переносом заряда $(TMTSF)_2X$, где роль анионов



Рис. 1. Молекула полисульфурнитрида.