

Новое
в жизни,
науке,
технике

Подписная
научно-
популярная
серия

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

И.С.Шаплыгин

В.Б.Лазарев

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА

1989/11



Новое
в жизни,
науке,
технике

ХИМИЯ

Подписная
научно-
популярная
серия

11/1989

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

И. С. Шаплыгин
В. Б. Лазарев

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА

СОДЕРЖАНИЕ

Немного истории	4
Почему не у нас	7
Словно детская считалка: раз-два-три!	9
На горизонте другие элементы	18
Что же дальше?	24
Литература	26
Редакционные приложения	26



Издательство
«Знание»
Москва
1989

ББК 24
Ш23

Авторы ШАПЛЫГИН Игорь Сергеевич — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР;

ЛАЗАРЕВ Владислав Борисович — доктор химических наук, профессор, заместитель директора того же Института, лауреат Государственной премии и премии Совета Министров СССР.

Редактор ВОРОНЦОВА Е. Р.

Шаплыгин И. С., Лазарев В. Б.

Ш23 Сверхпроводящая керамика.— М.: Знание, 1989.— 48 с.— (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 11).

ISBN 5-07-001164-2

15 к.

За последние два года достигнуты большие успехи в области изучения сверхпроводников в оксидных системах. С начала «сверхпроводящего бума», т. е. открытия у иттрий-барий-медьоксидной керамики сверхпроводящего состояния при 90 К (выше температуры кипения жидкого азота), активно исследовались не только свойства таких сверхпроводников, но и возможные области их практического применения в недалеком будущем.

1701000000

ББК 24

ISBN 5-07-001164-2

© Издательство «Знание», 1989 г.

Как быстро летит время! Еще три года назад Алекс Мюллер и Георг Беднорц, швейцарский и западногерманский сотрудники лаборатории фирмы ИБМ в Рушликоне, близ Цюриха, сообщили о существовании сверхпроводящей фазы в системе La—Ba—Cu—O. Исследователи даже точно не определили состав фазы, но нашли переход в сверхпроводящее состояние при 35 К. Этим и было положено начало настоящему буму научных работ по получению новых керамических оксидных материалов. Многие научные коллективы в разных странах мира занялись этой новой проблемой, а само явление получило название «высокотемпературная сверхпроводимость». Теперь проблемой, по оценке американских экспертов, занимается не менее пятидесяти тысяч научных сотрудников и инженеров — специалисты в области физики твердого тела, низких температур, высоких давлений, спектроскописты, кристаллохимики, материаловеды, электротехники, энергетики, приборостроители. Уже на следующий год в мировой научной печати появилось не менее трех тысяч работ по этой теме. Да это и не удивительно, ибо успехи исследователей привели к резкому подъему критической температуры (T_c) ряда соединений оксидного типа, т. е. температуры перехода веществ из нормального состояния (когда есть конечное электросопротивление) в сверхпроводящее состояние (когда электросопротивление стремится к нулю).

Действительно, со времени открытия сверхпроводимости до наших дней (табл. 1, рис. 1) ученым удавалось все более и более повышать критическую температуру некоторых сверхпроводящих веществ.

Как быстро летит время! На керамических оксидных образцах системы

La—Sr—Cu—O уже к началу 1987 г. достигнуты критические температуры 42 и 52 К (последняя с применением высокого давления). И далее сообщается: в январе 1987 г. 70 К для керамики в системе La—Ba—Cu—O. В феврале сообщается о существовании сложного оксидного соединения при 92 К. Результат тут же воспроизводится в лабораториях многих стран мира. Состав сверхпроводящей керамики в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ обеспечивает стабильную воспроизводимость электрических и магнитных свойств практически независимо от способа получения и предыстории исходных химических реактивов с температурой перехода в пределах 90—95 К. К лету того же года изучены основные характеристики нового материала. Мир полон самых радужных надежд: на полосах популярных многотиражных изданий («Нью-Йорк таймс», «Нью сайентист», «Джапэн мэгэзин», «Дейли ньюс») появляются интригующие заголовки: «Сверхпроводимость в нашей жизни», «Будущему не грозит энергетический кризис!», «Поколение компьютеров на сверхпроводниках», «Сверхпроводимость при комнатной температуре!»

Здесь следует немного отвлечься и пояснить читателю специфику развития работ по проблеме высокотемпературной сверхпроводимости во всем мире и в нашей стране. У тех, кто интересуется этой внезапно вспыхнувшей научной эпидемией, может сложиться

Таблица 1

Критическая температура
некоторых сверхпроводящих веществ,
полученных до 1986 г.

Образец	T_c , К	Образец	T_c , К
(SN) _x	0,26	La ₂ In	10,4
Ti	0,4	NbO	10,8
Mo	0,9	BaPb _{1-x} Bi _x O ₃	13,2
U	1,8	Li _{1-x} Ti _{2-x} O ₄	14,1
In	3,4	PbMo _{5,1} S ₆	14,4
Sn	3,7	NbN	16,0
Hg	4,2	V ₃ Ga	16,5
V	5,3	V ₃ Si	17,1
Pb	7,2	Nb ₃ Al	17,5
Tc	8,2	Nb ₃ Sn	18,4
Nb	9,2	Nb ₃ Ge	23,3

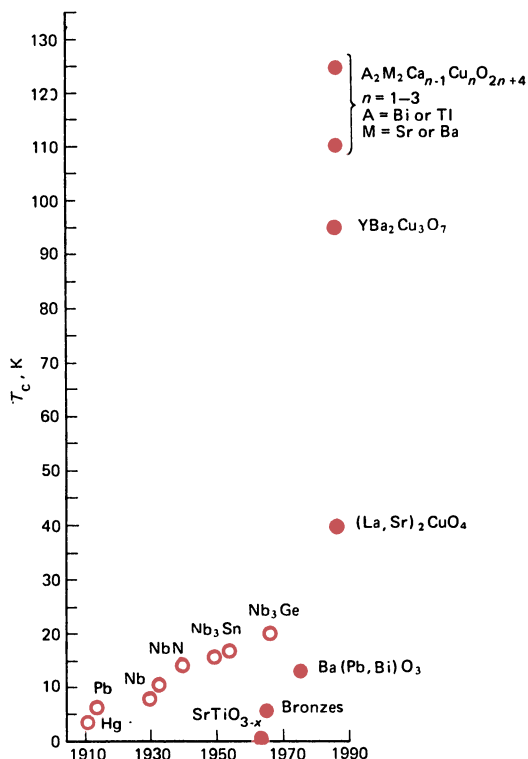
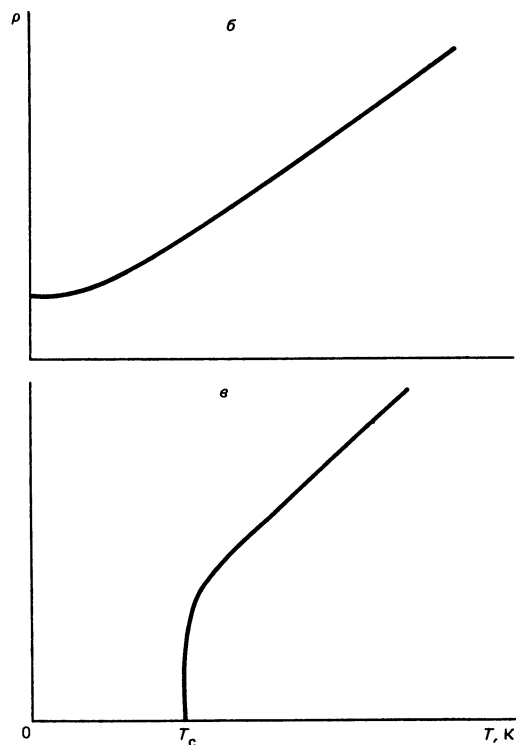


Рис. 1. Критическая температура и электросопротивление сверхпроводников (T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние)

впечатление, что все это является плодом усилий ученых ведущих капиталистических стран, и прежде всего американских и японских специалистов. Однако такое впечатление не соответствует истине и обусловлено одной лишь существенной причиной кажущегося отставания нашей страны в этих разработках: крайне длительным, не соответствующим развитию современной науки сроком прохождения рукописей научных сообщений от поступления в редакции отечественного научного журнала до даты выхода журнала в свет. Авторы этой брошюры имеют основания утверждать, что материал с наиболее высокой критической температурой для системы $La-Sr-Cu-O$ (44,5 K) без применения высокого давления был впервые получен в феврале 1987 г. в Институте физических проблем на образцах, синтезированных еще в 1980 г. в Институте общей и неорганической химии АН СССР, а материал на основе образцов си-



стемы $Y_{2-x}Ba_xCuO_4$ (92—94 K) — в Московском государственном университете также в феврале того же года. Ряд работ по исследованию свойств новых сверхпроводящих веществ тоже был впервые выполнен в нашей стране — достаточно посмотреть на дату поступления научных работ, вышедших в журналах «Успехи физических наук», «Журнал экспериментальной и теоретической физики», «Известия АН СССР», «Неорганические материалы». Под статьями, вышедшими в сентябрьских, ноябрьских, декабрьских номерах, подпись: «Поступило в редакцию... в апреле, мае, июне». В то же время пионерские статьи зарубежных исследователей выходили через две-три недели с момента поступления. Как медленно тянется время!

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Все-таки трудно говорить об истории столь современного и быстро развивающегося направления. Да еще сейчас, когда история изучения новейшей сверхпроводимости перешла на новый этап

своего развития. Поясним мысль. Первый этап — рождение оксидной сверхпроводящей керамики (35—40 К, Цюрих, 1986 г.). Тут же появление знаменитых соединений $Y-Ba_2Cu_3O_{7-x}$ всего семейства с заменой иттрия на другой редкоземельный элемент (85—95 К, Хьюстон, февраль 1987 г.). Весь мир физиков будто бы встал на дыбы. Десятки лабораторий мира днями и ночами воспроизводили эксперименты, искали новые условия синтеза и новые составы. Критическая температура «скакала» вверх по температурной шкале так, как скачут цифры в счетчике таксомотора: 36, 38, 40, 46, 60, 82, 95, 102... 240 К! (—237, —235, —233, —227, —213, —191, —178, —171... —33 °C). В гонку включились все, в том числе организации и исследователи, которые еще два года назад и понятия-то о сверхпроводимости имели весьма смутные. И это стало напоминать разве что массовую многокилометровую лыжную гонку, где стартует несколько тысяч человек, но победитель всего один (правда, каждому участнику, дошедшему до финиша, вручается почетный значок). Разница с гонкой все-таки есть — финишировать в ней придется не индивидуалам (впрочем, два первых индивидуала уже стартовали, став победителями лауреатами по физике 1987 г.), а целым командам или коллективам, которые на промежуточных этапах могут не догадываться, кто еще волеется в их общий победный забег.

Второй этап — гонка приобретает мировой характер. Начало — апрель позапрошлого, финиш — осень прошлого года с подведением большинства итогов весной на международной конференции в Интерлакене (Швейцария). Участвует свыше тысячи человек, представители всех регионов мира и более, чем шестидесяти стран. Вырисовываются основные направления исследований:

- 1) теория явления;
- 2) кристаллохимические аспекты;
- 3) поиск новых составов и изучение влияния легирования;
- 4) термические свойства (теплоемкость, фазовые превращения, теплопроводность);
- 5) получение монокристаллов (вообще проблемы их роста и поиск тех-

нологии);

6) технология и свойства тонких пленок;

7) перспективы практического использования.

Появляется формулировка — родилась новая наука! На этом этапе проведена масса исследований всевозможных свойств системы $La_{2-x}M_xCuO_4$ и $LnBa_2Cu_3O_{7-y}$. Наконец-то установлено наличие сверхпроводимости у матричного соединения La_2CuO_{4-y} : оказывается, малейшее изменение дефектности по кислороду (т. е. параметра y) может придавать металлическому исходному веществу в области низких температур либо полупроводниковые свойства (ниже 60—70 К), либо сверхпроводящие (от 10 до 38 К). Возвращаясь к первым исследованиям этого вещества, т. е. к результатам еще десятилетней давности, следует отметить, что авторы данных заметок как раз и столкнулись при изменениях зависимости удельного электросопротивления от температуры с необычным явлением: один из образцов показывал переход в полупроводник ниже 50 К, а на другом наблюдали резкое падение сопротивления в области 25 К. При отсутствии жидкого гелия в собственной лаборатории (измерения проводили в другом институте) и невозможности интерпретировать полученные экспериментальные результаты было решено прекратить исследования, и полученные (объяснимые) экспериментальные данные были суммированы в известной статье 1979 г. в «Журнале неорганической химии». В то время эксперимент с La_2CuO_4 был предположительно объяснен как некий возможный фазовый переход, но как это часто бывает, отсутствие экспериментальной базы и текущие плановые исследования привели к забвению неординарного результата (как мы видим, на десять лет).

Третий этап — с осени прошлого года. Удалось синтезировать новые сверхпроводящие составы в системах $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ и $Tl-Ba-Ca-Cu-O$, идентифицировать их структуру, изучить их свойства, даже добиться устойчивого получения сверхпроводящей фазы с уходом сопротивления в нуль при 125 К. Но в целом этап характеризуется

спадом темпа гонки; успехов нет, на промежуточном финише многие оказались с равными результатами, до широкого промышленного применения так же далеко, как и на втором этапе (когда казалось, еще чуть-чуть — и «Сезам откроется»). Число публикаций уменьшилось. Исследователи стали думать — что же дальше? Нет, энтузиазм не иссяк, наступила обычная человеческая реакция на быстрый успех — блюдо приготовлено в скороварке, но его нельзя есть. Теперь уже начались раздумья, напоминающие мысли человека у чемодана с известным содержимым, но без ручки: нести далеко неудобно, а выбросить жалко.

Что же дальше? Это мы рассмотрим в конце брошюры. А пока все-таки вернемся к истории, т. е. начнем с самого начала.

Нидерландский физик Гейке Камерлинг-Оннес (1853—1926) после окончания Гронингенского университета работал у прославленных ученых прошлого века основоположников спектроскопии Густава Кирхгофа (1824—1887) и Роберта Бунзена (1811—1899) в Гейдельбергском университете, а затем вернулся на родину. В Лейденском университете ему удалось создать уникальную криогенную лабораторию. Сконструировав оригинальную установку для получения жидкого воздуха и жидких азота и кислорода, он первым в мире получил температуры, близкие к абсолютному нулю, и изучил поведение различных веществ при очень низких температурах. Ученый на созданной им уникальной для своего времени установке впервые получил жидкий гелий и измерил температуру его кипения (позднее эти работы были удостоены Нобелевской премии по физике).

Еще в начале века этот неутомимый труженик и энтузиаст обнаружил физическое явление, истинное значение которого оценено давно, но практическая выгода для человечества в общемировом масштабе будет ощутимой, по-видимому, только в следующем веке. Было открыто явление сверхпроводимости, вначале у ртути, затем у свинца, олова и ряда других металлов. Выяснилось, что ученый на двадцать лет раньше Вальтера Мейсснера и Роберта Оксенфель-

да (факт, известный немногим специалистам) исследовал разрушение сверхпроводимости под влиянием сильных магнитных полей и обнаружил выталкивание сверхпроводником магнитного поля. Хотя первооткрыватель не смог объяснить это явление, его исследования подарили нам понятие сверхпроводимости, за что ему и воздаст должное история физики.

А что же такое сверхпроводимость? Электросопротивление различных металлов обычно уменьшается с понижением температуры и (вроде бы) плавно стремится к абсолютному нулю, хотя практически всегда есть некоторое остаточное сопротивление (см. рис. 1). У вещества, обладающего сверхпроводимостью, сопротивление вдруг скачком убывает на несколько порядков и (как обычно говорят экспериментаторы) «уходит в нуль». На самом деле реальное электросопротивление становится очень малым и при измерении находится ниже предела чувствительности измерительного прибора (т. е. примерно на уровне 10^{-9} Ом·см). Например, удельное сопротивление проволоки из сверхпроводящего материала (естественно, ниже температуры перехода) меньше 10^{-23} — 10^{-25} Ом·см. На практике это должно означать, что постоянный циркулирующий ток в замкнутой катушке из сверхпроводящего материала не будет в заметной степени затухать неопределенно долгое время (тысячи или миллионы лет). Это и дает возможность говорить о том, что при сверхпроводимости сопротивление отсутствует. Для сравнения скажем, что удельное сопротивление очень чистых несверхпроводников, например, металлической меди, обычно не ниже 10^{-9} Ом·см (при 4,2 К — температуре жидкого гелия).

Ранние исследования позволили установить, что в очень чистом металле весь ток в состоянии сверхпроводимости проходит по поверхности металла, а сам металл в массе становится как бы непроницаемым для магнитного и электрического полей. Следовательно, физические и химические особенности металла не сказываются в виде сопротивления току, который течет по поверхности. Изучение кристаллической структуры классических сверхпроводни-

ков показало, что при охлаждении металла ниже его критической температуры не происходит никаких изменений ни в симметрии кристаллической решетки, ни в численных значениях ее параметров (ниже мы увидим, что в оксидных высокотемпературных сверхпроводниках это не совсем так). Оказалось также, что свойства, зависящие от колебаний кристаллической решетки — одни и те же в нормальной и сверхпроводящей фазах (и здесь у оксидных соединений наблюдаются отличия от классических сверхпроводников). Поэтому на примере классических сверхпроводников становилось очевидным, что явление сверхпроводимости не связано с каким-либо изменением свойств кристаллической решетки.

ПОЧЕМУ НЕ У НАС

В середине 70-х годов в целом ряде областей техники, прежде всего в микроэлектронике и радиотехнике, возникла достаточно острая потребность заменить в микроплатах, резисторах, проводящих дорожках, контактных площадках остродефицитное серебро. Это было связано с резким (почти пятикратным) повышением цены серебра на мировом рынке, поскольку, как стало известно, серебросодержащие минеральные ресурсы приближаются к своему истощению. Тогда ученые, к которым обратились представители промышленности, предложили два, на их взгляд, наиболее перспективных пути:

1) поиск материалов с необходимыми электрическими и механическими параметрами, включающих менее дефицитный благородный металл (например, рутений, палладий, родий), и создание композиций с уменьшенным содержанием благородного металла;

2) синтез новых соединений без драгоценного металла (которые также могли бы удовлетворять промышленность по своим эксплуатационным параметрам, если не во всей широкой номенклатуре требований, то хотя бы в основной ее части). Аналоги этому были известны, поскольку в ряде зарубежных патентов и отечественных авторских свидетельств подобные соединения уже были применены в качестве материа-

лов для резисторов (оксиды индия, кадмия, олова, сурьмы, таллия, цинка, ряд сложных оксидов платиновых металлов).

Первый путь основывался на наличии у диоксида рутения металлической проводимости (с низким удельным электросопротивлением около 10^{-5} Ом·см при 300 К), обнаруженной еще в начале 60-х годов западногерманскими учеными. В нашей стране обширная программа исследований в этой области была осуществлена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР. Итоговой чертой этого комплекса работ стало открытие № 197 (авторы Н. М. Жаворонков, В. Б. Лазарев, И. С. Шаплыгин), зарегистрированное в 1978 г. под названием «Закономерность изменения электропроводности смешанных оксидов платиновых металлов». Это открытие позволяло развить принципиально новый подход к изучению зависимости свойств сложного соединения от свойств веществ его составляющих. Была установлена определяющая роль атома переходного металла в формировании типа электропроводности образуемого им сложного вещества. Практическое значение открытия состоит в том, что оно позволяет целенаправленно проводить синтез веществ с металлическим типом проводимости, а также устанавливать условия протекания и природу фазовых превращений полупроводник — металл.

«Позвольте, а причем здесь сверхпроводимость?» — может спросить заскукавший читатель. А притом, что два десятка лет назад вообще понятие «оксидная керамика с металлической проводимостью» было крамольным и ничего, кроме иронических усмешек физиков, не вызывало («зачем обсуждать то, чего не бывает»). Поэтому открытие экспериментального подхода и пути понимания существования металлической проводимости в поликристаллических оксидных материалах явились предлюдием к дальнейшему осознанию самой возможности явления сверхпроводимости в таких материалах.

Что же касается второго пути, то здесь экспериментальный подход оказался значительно сложнее. Дело в том, что сразу невозможно было опреде-

лить, какие из переходных металлов в сочетании с другими элементами покажут металлическую проводимость хотя бы при комнатной температуре. Исходя из свойств простых оксидов, первую пробу по аналогии с металлическим сложным оксидом $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ осуществили, синтезировав $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_6$. Известно, что триоксид рения, как и диоксид рутения, обнаруживает высокую электропроводность металлического типа. Этот сложный оксид повел себя как металл, но проявил свои свойства довольно специфически и к тому же плохо сочетался с резистивной матрицей (а ведь исходной идеей был именно поиск новых материалов для резисторов и микропроводников). И вот тогда...

Тогда начали исследовать оксокупраты редкоземельных элементов на основе матричного соединения и других аналогов с общей формулой Ln_2CuO_4 . Оксокупрат лантана проявляет металлическую проводимость в широком интервале температур (78—750 К): обладая сравнительно небольшим удельным электросопротивлением при комнатной температуре всего 0,3—0,4 Ом·см. Невероятно и непонятно! Почему всего? Да потому, что критерий Невилла Мотта (нобелевского лауреата по физике), сформулированный еще в 50-е годы, гласит: если вещество имеет удельное сопротивление выше $\sim 6\text{--}8 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, то это полупроводник, а если ниже этого значения, то вещество может быть металлическим. Сколько вокруг этого критерия и реального сопротивления разгорелось споров и страстей! В различных институтах и на различных образцах оксокупрата лантана, синтезированных авторами этой брошюры тремя независимыми методами, проводились измерения электрических свойств (первоначально полагали, что термическая и химическая предыстории образца могут оказывать существенное влияние на свойства образующегося соединения, как это часто наблюдается у ферритов и катализаторов, но к счастью, в нашем случае это не подтвердилось). Измерения велись два года, и наконец, после неоднократного измерения числа носителей, которое по независимым измерениям в пяти различных физических лабораториях лежит в пределах ($2 \div$

$\div 5$) $\times 10^{22}$ см $^{-3}$, пришли к выводу: да это вещество имеет металлический тип проводимости.

Дальше — больше. Родилась идея (по известной схеме легирования полупроводников) «сконструировать» электроннодефицитную систему внутри исходной структуры. Внешне все очень просто — заменить часть трехвалентного лантана на какой-нибудь двухвалентный металл. А на какой? Их же больше десятка! Если пробовать все (так в конце концов и вышло), то это займет слишком много времени, а идею хочется же проверить быстрее. Выбрали кальций, стронций, барий и свинец. И что же? Эти твердые растворы со структурой типа K_2NiF_4 также оказались металлическими и с лучшей электропроводностью, чем исходная матрица (табл. 2).

Было над чем подумать!.. И начали думать (теперь-то после утраты приоритета даже не знаешь, чего здесь больше — иронии или горечи). Первым в жидкий гелий опустили оксокупрат лантана — металлическая проводимость сохранялась примерно до 50—60 К, после чего кривая температурной зависимости начинала ползти вверх (после

Таблица 2

**Параметры ячейки
и удельное сопротивление (при 298 К)
твердых растворов $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$
(данные 1979 г.)**

Образец	a	c	ρ , Ом·см
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,805	13,198	$3,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CuO}_4$	3,794	13,190	$7,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,808	13,228	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_4$	3,811	13,248	$8,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{1,8}\text{Pb}_{0,8}\text{CuO}_4$	3,814	13,230	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,796	13,279	$3,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Nd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,962	12,222	$8,2 \cdot 10^1$
$\text{Sm}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,926	12,206	$4,8 \cdot 10^1$
$\text{Sm}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$	3,920	12,188	$2,9 \cdot 10^1$
$\text{Gd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CuO}_4$	3,904	12,061	$5,3 \cdot 10^2$
$\text{Gd}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CuO}_4$	3,910	12,202	$9,5 \cdot 10^0$

* Штриховой чертой разделены твердые растворы с металлической и полупроводниковой проводимостью.

30 К почти логарифмическая), т. е. налицо был переход в полупроводниковое состояние. Ну, ладно (как думали авторы, т. е. авторы этого труда, вместе с обладателями жидкого гелия, криостата и измерительного комплекса), у оксокупрата лантана удельное сопротивление около 0,3 Ом·см, но у твердого раствора с добавкой свинца эта величина меньше чем на порядок. Будем измерять температурную зависимость его сопротивления в области ниже 78 К. Увы! Тот же результат: в интервале 40—50 К довольно резкий переход в полупроводниковое состояние. Наконец, при большом раздражении экспериментаторов были проведены измерения и на твердом растворе с добавкой бария. При 30—32 К было зафиксировано резкое падение сопротивления, но разумного объяснения этому не нашлось («Какой-то фазовый переход?» «А может, термопара закоротила на корпус?»).

Исследования были прекращены, и советская наука лишилась приоритета в области высокотемпературной сверхпроводимости, можно сказать, по чисто курьезной случайности. Досадный недостаток, но, может быть, в этом тоже есть своя закономерность: ведь важно не только обнаружить, но и умозрительно допустить возможность существования непредсказуемого явления, в данном случае возможность существования сверхпроводимости в оксидной керамике. Ведь был же синтезирован еще в 1975 г. Артуром Слейтом из фирмы «Дюпон де Немур» оксидный сверхпроводник состава $\text{Ba}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}_3$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние около 13 К, однако никого это не насторожило и не подтолкнуло к дальнейшему поиску оксидных сверхпроводников с более высокой критической температурой.

Следует заметить, что у первых исследователей, обнаруживших сверхпроводимость на оксидных керамических образцах, тоже все складывалось совсем непросто. Во всяком случае, издательство, выпускающее западногерманский журнал «Цайтшрифт фюр физик», в специальном выпуске отмечало, что только редколлегия этого журнала взяла на себя смелость опубликовать теперь уже всемирно известную приори-

тетную статью о сверхпроводимости.

А что же наши образцы? Их остатки мирно пылились на лабораторной полке в стеклянных боксах. Часть из них исследовалась на термическую устойчивость и электрические свойства, часть была повторно синтезирована. Результаты исследований регулярно докладывались на конференциях, приводился возможный механизм объяснения металлической проводимости в этих соединениях, обсуждался механизм переноса заряда в цепи медь — кислород, но никого это так и не заинтересовало. История науки терпеливо ждала своего швейцарского часа. А образцы десятилетней давности набирали уникальную пока статистику по воздействию среды, лабораторной пыли и космических лучей на сверхпроводящие свойства поликристаллов.

СЛОВНО ДЕТСКАЯ СЧИТАЛКА: РАЗ-ДВА-ТРИ!

Сообщение 1986 года произвело действительно впечатление взорвавшейся бомбы. Лаборатории мира — пока только физические — бросились воспроизводить результат. Сообщение в журнале «Физикал Ревю Леттерс» от 27 января 1987 года мы увидели случайно 21 февраля. При этом один из хранителей этих веществ не удержался от возгласа: «Так это же наши вещества». Образцы были немедленно сняты с полки и в первый весенний день было воспроизведено явление сверхпроводимости, причем была достигнута температура перехода 44 К против 38 К на том же по составу соединении, которое было получено в лаборатории Пола Чу Хьюстонского университета. Теперь уже все «старые» образцы, снятые с полки и синтезированные, были проверены на сверхпроводимость (табл. 3). Первая статья была готова в начале марта, но опубликовать ее удалось лишь в конце лета.

Объединение научных коллективов института общей и неорганической химии и Института физических проблем АН СССР позволило получить высокотемпературный сверхпроводник на прессованной керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Зависимость критической температуры (T_c) ширины перехода (Δ) от состава (x) твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{MxCuO}_4$

Образец	$x=0,05$	0,10	0,15	0,20	0,40
	T_c (Δ)	T_c (Δ)	T_c (Δ)	T_c (Δ)	T_c (Δ)
$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$	10—295* (—)	20,5 (4)	27,0 (4,5)	26,0 (4,5)	25** (10)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	10—295* (—)	35,0 (7)	44,5 (2,0)	42,5 (5,5)	35** (10)
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	10—295* (—)	17,5 (10)	37,0 (6,0)	37,0 (6,0)	10—295* (—)

* Образец в диапазоне температур 10—295 К не имеет сверхпроводящего перехода (переход металл — диэлектрик).

** В зависимости сопротивления от температуры наблюдается резкое падение его величины в несколько раз.

Это была оксидная керамика оригинального состава с началом перехода в сверхпроводящее состояние при 304 К (!) (через три дня уже появилась публикация об этом в газете «Известия» за 1987 г.). Температура перехода в сверхпроводящее состояние (уход в нуль) отмечалась при 106 К с шириной перехода 4 К. Интересно, что у этого образца наблюдались также аномальные магнитные свойства, что является очевидным следствием из теории А. А. Абрикосова для сверхпроводников второго рода. Свойства образца были воспроизводимыми, но, казалось бы, очевидная возможность повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние за счет изменения состава вещества или технологических ухищрений не была реализована. При испытаниях на критические токи и магнитные поля образец разрушился, и осталось неизвестным, какая из причин вызвала такое аномальное явление. Как следует из анализа публикаций последних двух лет, неоднозначность в экспериментальных результатах обусловлена целым рядом причин, основной из которых является деградация сверхпроводника во времени (это подробно рассмотрим ниже).

Подобные расхождения при несколько не критическом переходе к оценке эксперимента несомненно дают богатую пищу для попыток теоретического объяснения исследуемого явления. Это неоднократно обсуждалось на академических заседаниях, совещаниях, конференциях, семинарах. На одном из таких заседаний виднейший советский ученый в области сверхпроводимости академик

В. Л. Гинзбург позволил себе образно охарактеризовать изучаемую группу веществ, у которых каждый месяц, каждую неделю в разных странах и коллективах регулярно повышается критическая температура практически при одном и том же химическом составе (т. е. в рамках соотношения $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$), как «удачную дуракоустойчивую систему».

На самом деле два года исследований говорят о том, что не все так просто. Образцы керамики иногда не обнаруживают эффекта выталкивания магнитного поля (эффекта левитации) при наличии резкого падения сопротивления и содержат различное количество сверхпроводящей фазы. Такая керамика разрушается при воздействии умеренных токовых нагрузок или магнитных полей. В конце концов «умирание» эффекта сверхпроводимости (или, как принято говорить, деградация) происходит просто во времени при хранении.

Теоретикам давно уже стало ясно, что классическая модель Бардина — Купера — Шриффера, основанная на взаимодействии куперовских пар электронов, даже с учетом фонон-фононного или электрон-фононного взаимодействия, прекрасно работающая на сверхпроводниках первого рода (типа сплавов V_3Ga , Nb_3Ge и т. д., см. табл. 1), в случае оксидной керамики не совсем применима (а скорее всего, совсем неприменима). Тут надо рассматривать другие взаимодействия и другие частицы. В одном из выступлений академик Ю. А. Осипьян высказался по этому поводу так: «Главное сейчас — реальное понимание микроскопических

явлений и выяснение причин, почему высокотемпературная сверхпроводимость проявляется именно на этих оксидных системах». Действительно, почему? Ответа пока (на май этого года) нет, а вот обзор некоторых экспериментальных данных по сверхпроводимости мы попытаемся привести ниже (может быть, заинтересованный читатель может помочь в поисках ответа).

В первых числах марта одновременно двумя группами под руководством М. К. Ву в Алабамском университете и П. Чу в Хьюстонском университете все в той же системе была достигнута небывало высокая, сенсационная температура перехода — выше 90 К. Мало того, оказалось, что при замене иттрия почти на любой другой редкоземельный элемент картина практически не меняется, т. е. соотношение $\text{Ln}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ остается неизменным. Поэтому американцы, склонные к сокращениям не меньше, чем мы, всю эту группу веществ называют соединениями 1—2—3 (в зарубежных публикациях цифры пишут без дефиса). Оказалось, что новые системы нечувствительны к замене редкоземельного элемента вследствие своих структурных особенностей. Эту группу соединений, которая из-за отсутствия других веществ такого кристаллохимического типа так и называется — «структура типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ », можно получить по крайней мере пятью способами:

1) взаимодействием в твердой фазе смесей оксида лантаноида, оксида меди и пероксида, карбоната или гидроксида бария в качестве исходного источника щелочноземельного металла;

2) выпариванием смеси титрованных растворов нитратов исходных элементов с последующей термообработкой при $900\text{—}930^\circ\text{C}$ на воздухе и в кислороде;

3) криохимическим методом, разработанным на химическом факультете Московского университета под руководством академика Ю. Д. Третьякова для получения ферритов;

4) термическим разложением карбоксилатов (ацетатов, оксалатов, цитратов) или других органических производных лантаноидов, бария и меди;

5) окислением заранее полученных сплавов типа YBa_2Cu_3 при подборе

соответствующих технологических условий.

Каждый из методов с хорошей воспроизводимостью обеспечивает получение соединений определенного состава, однако конечный продукт может отличаться по свойствам, в силу того что образуется керамика с различной плотностью, разным размером зерна, разным распределением примесей по границам зерен и, что самое важное, с разным кислородным индексом, т. е. величиной x в формуле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Последнее определяет во многом сверхпроводящие свойства подобных соединений, что, очевидно, связано с их структурными особенностями.

При подробном рассмотрении структуры в целом становится понятным, почему замена иттрия на другой редкоземельный элемент (табл. 4) не сказывается на свойствах изучаемых соединений (кроме случаев введения лантана и празеодима).

Уже есть достаточно большое число публикаций, где речь идет о влиянии различных факторов на структуру изучаемой системы и связанных с этим изменениях ее сверхпроводящих свойств. Попробуем с позиций ретроспективы детально разобраться в этом.

При общем и локальном рассмотрении структур (рис. 2, 3) видно, что медь занимает два кристаллографически неравных положения, а кислород имеет четыре различных позиции, каждая из которых характеризуется различной длиной связи металла с кислородом. Многочисленными исследованиями установлено, что существуют дефекты в кислородной подрешетке, а их различное упорядочение определяет сверхпроводящие свойства материала, начало удаления слабосвязанного кислорода и температуру перехода ромбической фазы в тетрагональную. Этот переход, имеющий обратимый характер, обычно происходит при $800\text{—}850^\circ\text{C}$ и среднем составе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,45}$ (рис. 4). Исследования показали, что основное влияние на изменение критической температуры оказывает содержание кислорода, а не изоморфное замещение иттрия на лантаноид или части бария на стронций. При этом уменьшается и содержание сверхпроводящей фазы.

Интересная трактовка идеализированных дефектных структур в октаэдрах CuO_6 предложена норвежской группой Пьера Кьекшуса. С учетом возможности существования различных дефектных октаэдров (рис. 5) сочетание таких дефектов и их упорядочение в структуре должно приводить к существованию нескольких, близких по свойствам сверхпроводящих фаз. Такие фазовые состояния либо взаимопереходят друг в друга, либо существуют независимо при незначительном изменении технологии получения материала. Это, кстати, следует из исследований зависимости свойств материала от воздействия атмосферы (при термообработке), и других различного рода факторов, наконец, от колебаний температуры от эксперимента к эксперименту при разном количестве сверхпроводящей фазы.

Среди заслуживающих внимания результатов об упорядочении кислорода в изучаемой структуре выдвинуто несколько моделей. Согласно одной из них возможна реакция микроскопического упорядочения кислорода в плоскости $\text{Cu}(1)\text{—O}$, которая включает в себя

процессы зародышеобразования и роста доменов ромбической симметрии внутри одной фазы. Эти домены удлиняются в определенном направлении (110) и затем под действием температуры перестраиваются в микрообласти (некие микропакеты) ромбических и тетрагональных тонких пластин внутри целой структуры, причем пластины ориентируются по плоскости (110). Модель хорошо подтверждается экспериментальными данными по наблюдению за взаимным прорастанием структур обеих фаз, наблюдаемом в электронном микроскопе. Обобщая полученные результаты, на основе предложенной модели можно сделать вывод о том, что переход от ромбической к тетрагональной фазе в хорошем приближении интерпретируется как термоэластичное мартенситное превращение в равновесии с кислородом воздуха.

Важную роль отводят и наличию двойников, которые могут существовать и в керамических образцах, и в монокристаллах. Двойники тоже принимают непосредственное участие в фазовом разделении, так как при фазовом пере-

Таблица 4

Начало, середина и ширина температурного перехода, а также сопротивление при комнатной температуре, параметры ячейки и степень ромбичности для образцов типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ *

Ln	T_0 , К	T_c , К	ΔT_c , К	ρ , мкОм·м	a	b	c	$(b-a)/a \cdot 10^3$
La**	55	44	8,8	250	5,540	—	11,750	0
Pr	—	—	—	600	3,886	3,919	11,710	6,7
Nd	88	80	6,0	100	3,873	3,902	11,761	7,5
Sm	89	82	4,0	30	3,867	3,909	11,750	10,9
Eu	95	94	1,5	20	3,851	3,901	11,746	13,0
Gd	96	93	1,5	20	3,845	3,898	11,732	13,8
Dy	92	88	2,5	35	3,841	3,894	11,673	13,8
Ho	95	92	2,5	30	3,839	3,883	11,667	8,9
Er	94	90	1,8	50	3,832	3,880	11,639	12,5
Tm	94	92	1,1	50	3,832	3,882	11,618	11,2
Yb	93	91	1,2	40	3,832	3,880	11,610	12,5
Y	95	93	1,0	10	3,838	3,891	11,660	13,8

* Все данные являются усредненными из нескольких публикаций, представляющих наиболее полными и достоверными, ибо дать исчерпывающую картину пока не представляется возможным (лишь по соединению иттрия имеется более тысячи публикаций с изложением тех или иных экспериментальных данных, причем можно встретить данные с T_0 110—105 К, T_c 95—97 К и ΔT_c до 0,4 К).

** Тетрагономная структура.

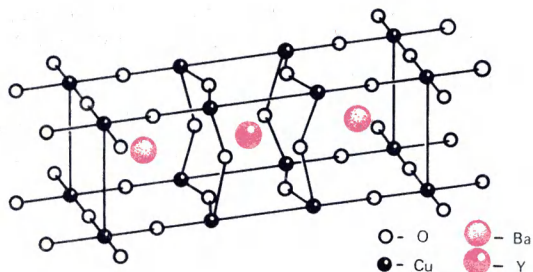


Рис. 2. Общий мотив кристаллической структуры сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

ходе происходит удаление кислорода из позиций $\text{O}(4)$ и появление в тетрагональной фазе двух коротких цепей из плоских квадратов CuO_4 различной ориентации, развернутых на 90° по плоскости (001) . Этот подход подразумевает, что тетрагональная фаза является мультидоменным кристаллом. В точке фазового перехода каждая из двух тетрагональных позиций $(1/2, 0, 0)$ и $(0, 1/2, 0)$ становится ромбической позицией $(0, 1/2, 0)$ двух различных двойниковых доменов. Подобную модель (а их выдвинуто еще несколько) тоже нельзя игнорировать при рассмотрении свойств высокотемпературных сверхпроводников.

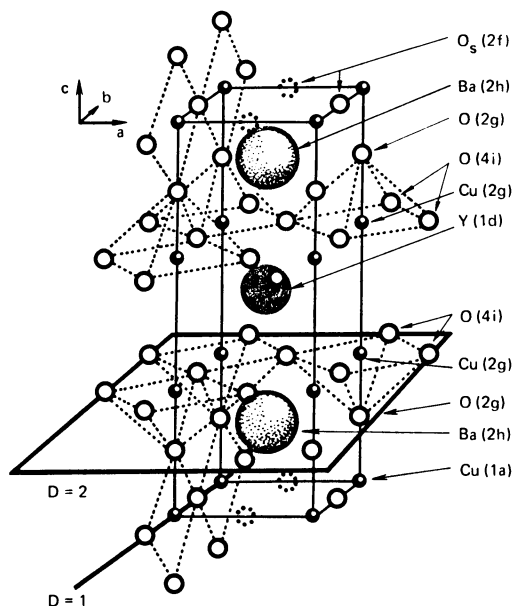


Рис. 3. Позиции атомов в кристаллической структуре сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

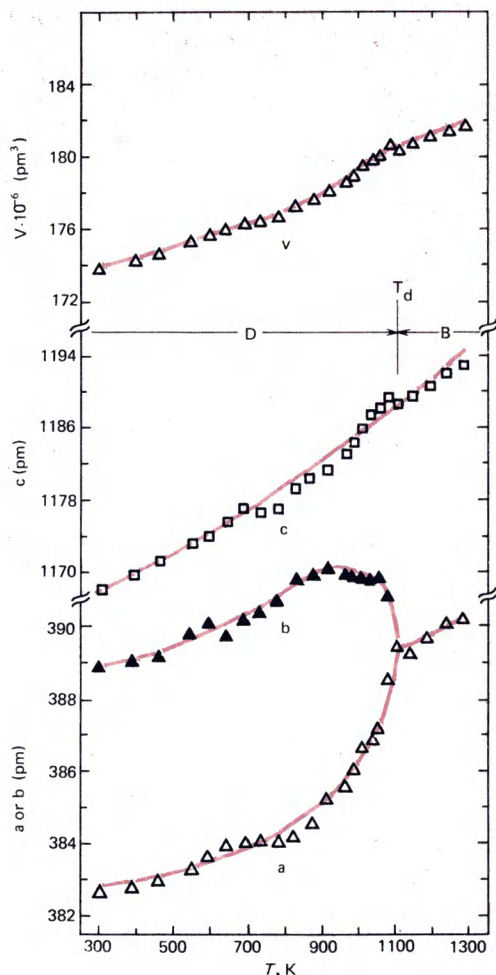


Рис. 4. Зависимость параметров кристаллической решетки сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ от температуры (точка $T_d \sim 1100$ К соответствует фазовому переходу ромбической модификации в тетрагональную)

Нет убедительных возражений против рассмотрения нестехиометрического соотношения элементов в высокотемпературных сверхпроводящих оксидов в виде упорядоченных структур в ряду $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{O}_{(n+1)/(2n+1)}) - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-n(2n+1)}$; где n — целое число. Члены этой серии в общем подобны общеизвестным фазам Магнели $\text{Ti}_m\text{O}_{2m+1}$, $\text{Mo}_m\text{O}_{2m+1}$ и не вполне устойчивы. В этих фазах между скоростями распада и упорядочением вакансий существует кинетическая конкуренция дефектов, и это действительно обнаруже-

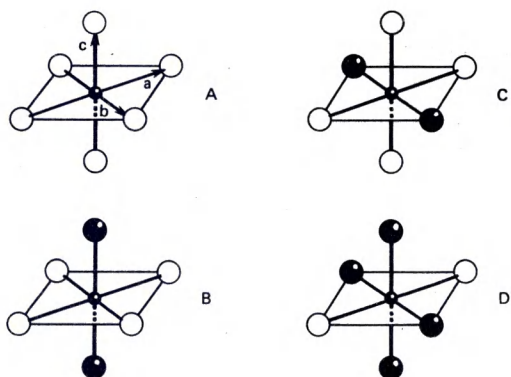


Рис. 5. Варианты заполнения октаэдров CuO_6 в структуре сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (разные возможности расположения дефектов в анионной подрешетке)

но на монокристаллах. Расщепление рефлекса (110) указывает на одновременное существование в образце хорошо разделенных трех или более фаз ромбической симметрии.

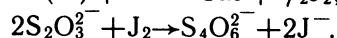
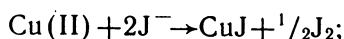
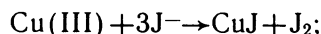
Рассмотренные выше модели подтверждаются экспериментально, причем именно с учетом многофазности образцов удастся объяснить некоторые непонятные ранние экспериментальные результаты, например разброс данных по теплоемкости или теплопроводности (появление или исчезновение аномалий при некоторых температурах).

Недавно установлено, что у образцов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8-6.9}$ в зависимости от условий термообработки и других внешних факторов существует несколько фаз, отличающихся как содержанием кислорода, так и степенью упорядочения анионной подрешетки. Количество каждой фазы по объему может колебаться от 5 до 60 %. Две высокотемпературные фазы имеют ромбическую симметрию с полным совпадением дифрактограмм, отличающихся по температуре перехода (94—98 K и 88—91 K). Низкотемпературные фазы имеют не совсем ясную структуру (50—60 K) или структуру, производную от K_2NiF_4 (32—40 K).

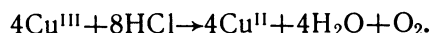
Как уже указывалось, наличие аномалий в указанных областях температур подтверждает существование этих четырех фаз, хотя можно предположить, что есть еще фазы, маскирующиеся в объеме керамического сверхпроводника. Появления низкотемпературных фаз или

уменьшения их фракции можно избежать технологическим путем: образование высокотемпературных фаз подавляется приложением высокого давления (до 1,4—1,8 ГПа). При давлении выше 2,0 ГПа не наблюдается и появления одной из низкотемпературных фаз, а в другой обнаруживаются примеси, возможно, вследствие расслоения.

Еще одним важным фактором является наличие в структуре определенного количества меди в формальном трехвалентном состоянии, что на первых порах подвергалось сомнению и даже категорически отвергалось. Это было обусловлено получением большого числа экспериментальных данных по исследованию поверхности образцов, а на поверхности происходила быстрая деградация сверхпроводника и гидролитическое разложение Cu(III) на Cu(II) и Cu(I) . Однако теперь уже доказано, что хорошие образцы содержат до четверти всей меди в формальном трехвалентном состоянии. Оработан метод йодометрического титрования, достаточно надежно позволяющий определять это соотношение. В основе его лежат следующие химические реакции:



Для более точного определения порошков сверхпроводника растворяют в разбавленной соляной кислоте и дальнейшие процедуры проводят в атмосфере инертного газа. Существует и волюметрический метод, основанный на реакции



Таким образом, в стандартно синтезированных керамических образцах сверхпроводника с контролируемым содержанием кислорода (x) по термогравиметрическим данным установлена следующая зависимость:

x	0,06	0,08	0,18	0,30
$\text{Cu}^{\text{III}}, \%$	28	28	21	13

На этих же образцах термогравиметрически определен процесс удаления кислорода из керамического сверхпроводника. Зафиксировано шесть условных

ступеней этого процесса: на первой стадии при 400—550 °С теряется 0,40 атома кислорода на элементарную ячейку, при этом температура перехода понижается с 91 до 86 К; на второй и третьей стадиях в интервале 550—790 °С теряется до 0,45 атома кислорода на ячейку, а три последующие стадии в интервале 810—1200 °С включают последовательное отщепление 1,07 атома кислорода на ячейку. На первых трех стадиях происходит потеря кислорода O(1), далее теряются O(2), O(3) и O(4). Химический анализ промежуточных продуктов показал, что на первых трех стадиях происходит постепенный переход Cu(III)→Cu(II), а на дальнейших стадиях разложения — восстановление Cu(II) до Cu(I). Характерно, что до значений $x=0,35$ химически Cu(I) не обнаруживается в объеме образца.

В целом уже к концу прошлого года можно было однозначно характеризовать свойства лучших образцов соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. У таких образцов величина x в формуле составляет 0,07—0,12, критическая температура 92—94 К, степень ромбического искажения $2(b-a)/b+a$ лежит вблизи значения 1,91. Другие константы таковы: магнитная восприимчивость $320\text{—}340 \times 10^{-6}$ эл. магн. ед/моль, удельное электросопротивление 1,5 мкОм·см, отношение удельного сопротивления при 300 К/100 К около 3,5, плотность состояний на ячейку 3,3—3,5 эВ, коэффициент Заммерфельда γ 4,2—4,6 мДж/моль·К², температура Дебая 370—390 К. Следует отметить, что такие образцы наиболее устойчивы и к температурной, и к временной деградации.

Что можно сказать о деградации образцов или «умирании» сверхпроводимости? Установлено, что при хранении на воздухе керамического оксидного сверхпроводника происходит постепенное разрушение его сверхпроводимости. Более быстрое разрушение происходит при воздействии паров воды или при помещении сверхпроводящего образца в воду. Основным фактором является гидролиз и карбонизация образцов. При выдержке в воде довольно быстро обнаруживаются гидроксид бария и карбонат иттрия, на поверхности образца, выдерживаемого в обычной атмосфере,

также присутствует карбонат бария. По-видимому, частично это можно объяснить тем, что в процессе термообработки и последующих технологических операций поверхностный слой сверхпроводника обогащается барием. Ускоренной деградации керамического сверхпроводника во многом способствует и наличие остаточного карбоната или углерода, концентрирующихся в основном по границам зерен при синтезе сверхпроводника из карбонатов или карбоксилатов металлов. Поэтому длительная термообработка при синтезе приводит не только к статистическому упорядочению дефектов в структуре, но и к окончательному выгоранию углерода и удалению углесодержащих остатков. Экспериментально в ряде случаев на свежих разломах таблетированного образца обнаруживали наличие карбоната даже после отжига при 400 °С в атмосфере кислорода в течение трех суток! В целом же данные по деградации кермических сверхпроводников носят еще довольно противоречивый характер. Наилучшим средством защиты сверхпроводника от воздействия внешней среды является обработка порошка или готового изделия (пленки, таблетки) различными органическими растворителями, что ведет к образованию тонкого покрытия, препятствующего прямому воздействию окружающей среды. В частности, хорошие результаты достигнуты при обработке сверхпроводника раствором сополимера стирола и бутадиена в тетрахлорметане. Исследователи, применившие этот способ защиты, указывают на его преимущества по сравнению с пленками на основе оксидных смол, так как покрытия сохраняются даже в кипящей воде. В целом же этот вопрос еще ждет своего решения.

Одним из широких направлений изучения сверхпроводимости стали легирование исходных соединений (табл. 5) и замещение всех входящих в них катионов. С целью исследования не только влияния входящего заместителя, но и изменения свойств соединений были проведены многочисленные эксперименты, и в настоящее время известно следующее:

1) замена иттрия на другой редкоземельный элемент практически не ска-

зывается на свойствах соединения (исключения составляют лантан, церий и празеодим);

2) замена бария возможна лишь частично (на стронций, лантан или какой-нибудь подходящий большой катион) — превышение возможного предела замещения разрушает исходную структуру или превращает ее в тетрагональную, что в любом случае ухудшает сверхпроводящие свойства;

3) замена части меди на подходящий по размерам или заряду катион заметно сказывается на свойствах сверхпроводника — у каждого катиона есть свой предел толерантности, после чего начинается резкое ухудшение свойств (причины этого мы рассмотрим ниже);

4) замена кислорода на фтор, хлор, серу, селен практически не улучшает свойств сверхпроводника (в малых кон-

центрациях), а кроме того, вызывает структурные и следующие за ним изменения (первые оптимистические результаты по фторированию в дальнейшем не были подтверждены); фторирование, на наш взгляд, может быть использовано для создания защитной пленки на поверхности сверхпроводника, когда сверхпроводимость в объеме сохраняется, однако эти работы широкого развития не получили.

Попытки заменить иттрий внезапно привели к получению сверхпроводников, содержащих висмут или таллий и не включающих редкоземельный элемент (о чем речь пойдет в следующих разделах). Но и в этом случае уйти от включения меди в состав керамического оксидного сверхпроводника не удалось. Таким образом, получение и этих новых составов говорит об исключительном

Таблица 5
Свойства чистого и легированного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Образец	Тип структуры*	Cu^{3+} , %	x	T_c , К	T_c , К
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	Р	29,3	0,06	92,5	1,5
»	Р	26,0	0,11	92,1	2,4
»	Р	22,5	0,16	91,0	3,0
»	Р	22,3	0,17	89,3	4,8
»	Р	16,4	0,25	92,3	5,0
»	Р	13,3	0,30	83,0	20,0
»	Т	0,0	0,60	33,0	40,0
»	Т	0,0	0,69	—	—
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-n}\text{Fe}_n\text{O}_{7-x}$ $n=0,02$	Р	28,0	0,07	89,0	3,0
$n=0,045$	Т	25,0	0,11	72,0	15,0
$n=0,1$	Т	26,0	0,08	48,0	16,0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{7-x}$	Р	5,3	0,37	60,0	13,0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-n}\text{Al}_n\text{O}_{7-x}$ $n=0,095$	Р	20,7	0,19	83,3	8,4
$n=0,48$	Т	16,0	0,26	68,0	15,0
$n=0,95$	Т	13,3	0,30	63,0	18,0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-n}\text{Zr}_n\text{O}_{7-x}$ $n=0,02$	Р	22,7	0,16	90,2	2,5
$n=0,06$	Р	20,7	0,19	92,3	8,0
$n=0,20$	Р	18,0	0,25	89,8	7,0

* Р — ромбическая, Т — тетрагональная.

влиянии присутствия меди на высокотемпературную сверхпроводимость оксидной керамики.

Как уже отмечалось, приведенные данные (см. табл. 5) не дают всей полноты проведенных исследований, но в то же время хорошо иллюстрируют тенденцию изменений, производимых введением катиона, замещающего медь в исходной структуре. Также отчетливо прослеживается связь между степенью дефектности по кислороду (величиной x) и сверхпроводящими свойствами. И сразу же бросается в глаза другая взаимосвязь — сверхпроводящих свойств и количества формально трехвалентной меди в составе сверхпроводника. Что же происходит при замещении?

Происходит постепенное изменение числа связей кислорода с медью и образование новых связей с другим металлом. И тут выясняется, что эта замена не только не может поддержать высокотемпературную сверхпроводимость, но и сводит ее к существенно более низкому уровню. Рамки данного обзора не предполагают обсуждения имеющихся теоретических воззрений, тем более что исчерпывающих объяснений на настоящий момент нет, однако некоторые исторические данные и экспериментальные результаты следует все же обсудить.

Появившиеся в первые месяцы после открытия несколько десятков независимых теорий по объяснению высокотемпературной сверхпроводимости постепенно, по меткому выражению лауреата нобелевской премии Джона Роберта Шриффера, начинают «приобретать характер целенаправленности». Главное же — серьезная теория должна объяснять большинство корректных экспериментов. Справедливости ради отметим, что из-за спешки в получении первых экспериментальных результатов часть их действительно была некорректной. Сказалась тут и концептуальность науки — невозможно было сразу понять и принять положение, что общепринятая теория для этого явления просто непригодна. Поэтому можно рассматривать разные модели с переменным успехом, потому что далеко не все еще в явлении строго объяснимо (в частности, сильно затрудняет продвижение вперед отсутствие безде-

фектных монокристаллов).

Итак, на что же можно опираться при поиске путей к истине? Дать исчерпывающий ответ пока трудно. К тому же подчеркнем, что авторы не являются физиками-теоретиками и не ставят своей целью полное освещение положения в теории:

1) можно рассматривать теорию Ландау с учетом квазичастиц и парного взаимодействия. Это предполагает также конденсацию пар (если они существуют по типу куперовских пар) во всей решетке сверхпроводника;

2) при рассмотрении парных взаимодействий надо учитывать существование неких новых частиц, а также наличие разных видов взаимодействий, в том числе спин-поляронных;

3) возможно, нельзя пренебрегать большим вкладом фононных взаимодействий, учитывать вклад за счет эффекта Яна—Теллера (для иона меди). Нельзя не учитывать также и наличие сильных ангармоничных состояний в оксидах;

4) в объяснении существования двумерной проводимости в плоскости ab необходимо учитывать спиновые флуктуации. Это ведет к понятию псевдощели и далее к термину «spin bag» («спиновый портфель»). Именно в этом направлении развивается теоретические воззрения Шриффера. Тогда можно представить себе некое упорядочение зарядов, что сразу хорошо объясняет, почему критическая температура чувствительна к дефектам решетки;

5) нельзя полностью игнорировать подход, развиваемый С. Лафлиным, рассматривающим существование псевдочастиц «холона» и «спинона», вместе составляющих полуфермион;

6) в последнее время получила достаточно широкое распространение теория Андерсона на основе резонирующих валентных связей;

7) определенной предсказательной способностью являются теоретические разработки советских исследователей В. Иванова и Р. Зайцева, рассматривающих высокотемпературную сверхпроводимость в рамках бозе-конденсации в модели Хаббарда. В частности, в их модели предсказано наличие высокотемпературной сверхпроводимости в систе-

мах $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4-y}$, и ближайшие экспериментальные исследования (проводимые, в частности, и авторами этой рукописи) дадут ответ о справедливости их подхода;

8) нельзя исключать и возможности привлечения кластерной модели, когда наличие в кластере вакансий требует рассмотрения ковалентной, ионной и промежуточной типов химической связи. Кластерный подход также позволяет объяснить существенную роль упорядочения дефектов и различных концентрационный порог для замещающих медь других катионов в структуре сверхпроводника.

В рамках тех или иных приведенных теоретических воззрений объяснимы и эффект влияния частичного замещения меди на другой металл, и ряд экспериментальных результатов, полученных с помощью нейтронографии высокого разрешения или сканирующей туннелирующей микроскопии. Например, при определении концентрационного предела установлено, что железо и кобальт идут в позиции $\text{Cu}(1)$, т. е. в октаэдры, а часть никеля и цинка может занимать позиции и $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$. Для железа в октаэдре FeO_6 характерно наличие четырех связей 1,8 Å и двух связей 2,30 Å. Из предлагаемых объяснений этого явления можно понять, что механизм уничтожения сверхпроводимости все же различен. Скажем, в случае введения цинка, алюминия, галлия происходит разрыв магнитного спаривания; другие ионы вызывают появление локального беспорядка, анизотропии спаривания, перераспределения анионных дефектов. Немаловажную роль играет и близость электронного строения; так, никель и серебро являются наиболее «безобидными» катионами в процессе замещения.

Заканчивая раздел, остается только признать, что на пути замещения элементов в исходном соединении так и не удалось решить ни одной из поставленных задач: выяснить механизм явления, повысить критическую температуру, устранить двойникование и получить бездефектные монокристаллы, наконец, обеспечить устойчивость сверхпроводников к внешним воздействиям и улучшить их технологические свойства. Одна-

ко не следует мрачно смотреть на вещи — ведь открытию явления нет еще трех лет, а для утверждения первой теории сверхпроводимости понадобилось сорок лет со дня открытия самого явления. С учетом прогресса в науке и технике с оптимизмом, пожалуй, можно работать еще пять—восемь лет. Впрочем, следующие разделы данной работы уже явились оптимистичными шагами в развитии исследований высокотемпературной проводимости.

НА ГОРИЗОНТЕ ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Как уже говорилось, многочисленные попытки легирования и замещения элементов в исходных соединениях (с целью улучшить их свойства и повысить критическую температуру) к успеху не привели. Исследователи разных стран принялись синтезировать различные комбинации сложных оксидов. И два года назад появились первые сообщения о синтезе сверхпроводников в системе Bi—Sr(Ca)—Cu—O . Сначала это был тетрагональный $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ с критической температурой 12 К, потом добавлением кальция получили фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с температурой начала перехода 90 и 110 К и нулевым сопротивлением около 80 К. Сразу же выяснилась особенность новых соединений — неоднородность. Здесь обнаруживаются по крайней мере две фазы — высокотемпературная (110 К) и низкотемпературная (82 К). Соотношение в смеси фаз всегда в пользу низкотемпературной, и даже специальными технологическими ухищрениями не удается повысить содержание высокотемпературной фазы. В значительной степени структура новых соединений оказалась слоистой, а это дало обильную пищу для предложений и прогнозирования путей повышения критической температуры. Однако ниже мы увидим, что все оказалось не так просто. Иногда использование довольно простых приемов приводило к изменению электрических свойств и повышению критической температуры, иногда целый комплекс технологических операций (изменение состава, внешней среды, многократные отжижки, отжиг под

давлением) не давал существенных результатов. Примером может служить такой простой технологический прием, как закалка (рис. 6), который позволяет заметно улучшить электрические свойства висмутсодержащего сверхпроводника. Тем самым можно получить практически однофазный продукт, тогда как приложение высокого давления (рис. 7), по существу, не сказывается на свойствах материала, несмотря на повышение плотности керамики и снижение межзеренного сопротивления.

В качестве дальнейшего шага было предложено легирование висмутсодержащих композиций свинцом. Механизм явления пока не очень понятен, но в отличие от других семейств, где введение свинца ухудшает сверхпроводимость, в слоистых структурах, содержащих висмут, было установлено стабилизирующее действие свинца. То же можно сказать и о таллийсодержащих системах, синтезированных в прошлом году. Эти системы, имеющие также слоистую структуру, показали более высокие значения критической температуры, чем висмутсодержащие. Один из составов имеет воспроизводимую температуру перехода 124—125 К (нулевое сопротивление), что на настоящий момент считается наивысшим достижением. Случайные результаты, полученные вследствие экспериментальных ошибок или получения короткоживущих фаз (как, напри-

мер, прошлогоднее сообщение тайваньской группы исследователей о критической температуре 164 К на таллиевых системах), ученым миром не воспринимались. Следует сразу оговориться, что новые сообщения появляются еженедельно, поэтому авторы не претендуют на исчерпывающую информативность представленных результатов (табл. 6). Например, по последним данным на свойства и структуру таллийсодержащих образцов существенное влияние оказывают условия термообработки (что вообще существенно для всех высокотемпературных сверхпроводников). Тетрагональная фаза $Tl_2Ba_2CuO_6$ имеет критическую температуру ниже 4,2 К в случае отжига образца при 860 °С с последующим медленным охлаждением. То же соединение при закалке с 890 °С до температуры жидкого азота характеризуется критическим параметром 53 К. Трехчасовой отжиг того же соединения при 805 °С приводит к появлению ромбического искажения и образованию сверхпроводника с критической температурой около 50 К при закалке образца либо к фазе с критической температурой менее 4,2 К в случае медленного охлаждения образца с печью. Потеря кислорода вследствие закалки или отжига в аргоне повышает критическую температуру до 70 К. Такое поведение этого соединения может быть связано с удлинением оси c и возможным взаимным вращением ром-

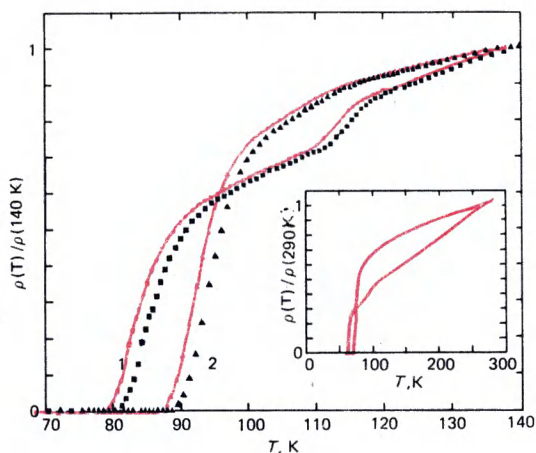


Рис. 6. Влияние скорости охлаждения на соотношение сверхпроводящих фаз в керамическом сверхпроводнике $Bi_9Ca_5Sr_9Cu_9O_x$

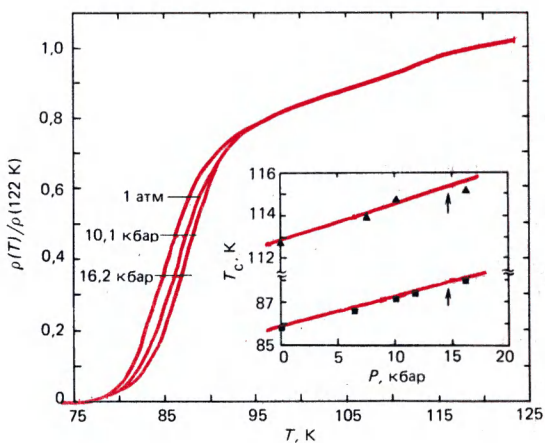


Рис. 7. Влияние гидростатического давления на температурную зависимость сопротивления сверхпроводника $Bi_9Ca_5Sr_9Cu_9O_x$

бической и тетрагональной фаз одна в другую с неизвестным порядком чередования фаз.

По-видимому, вследствие структурных особенностей влияние количества формально трехвалентной меди на температуру перехода в случае слоистых соединений сказывается менее заметно, чем в случаях ромбической и тетрагональной структуры 1—2—3. Вот вам пример тех «чудесных» изменений свойств сверхпроводника, которые могут приводить к разбросу данных. Для себя же отметим, что во многих случаях химический анализ на элементы в синтезированных образцах не проводится, а с учетом высокой летучести оксида таллия выше 650 °С и возможности диспропорционирования таллия в степени окисления 3 часто при одной и той же формуле (выведенной из начального состава шихты) исследователи на самом деле имели дело с различными фазами. Позволим, ссылаясь на собственный опыт работы с такими соединениями, сказать, что это могут быть составы, далекие по содержанию

от исходной шихты и часто неомогенные при переходе от поверхностного слоя к объему образца. Вообще при синтезе сверхпроводников, содержащих висмут и таллий, необходимо учитывать проблему материала контейнера и поддерживать строгий контроль технологических операций для обеспечения воспроизводимых результатов. И конечно же, проводить химический анализ полученных образцов, так как дифракционные методы идентификации не могут в достаточной мере характеризовать состав высокотемпературных сверхпроводников.

Вообще, таллийсодержащие системы оказались интересными, так как в слоистой структуре (рис. 8) наращивание слоев Cu—O на первых порах приводило к повышению критической температуры на 20—25 К. Это дало возможность необоснованно прогнозировать довольно быстрое достижение чуть ли не комнатных критических температур простым синтетическим путем наращивания слоев в структуре таллийсодержащих компо-

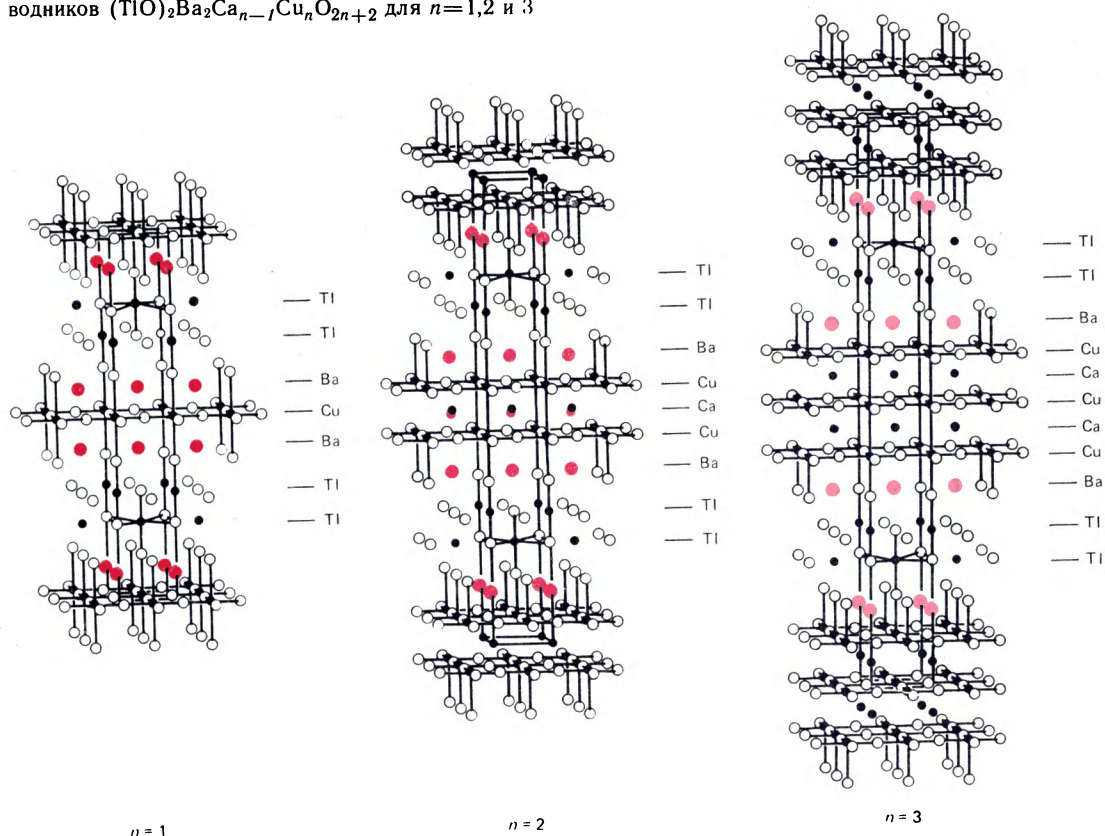
Таблица 6

Параметры решетки*
и критическая температура соединений,
содержащих висмут и таллий
(данные начала 1989 г.)

Образец	a	c	T_c , К
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	3,796	24,62	12
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	3,823	30,90	90
$\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	5,40	30,79	93
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3,818	37,88	110
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	3,83	9,55	4,2
$(\text{Tl}, \text{Bi})\text{Sr}_2\text{CuO}_5$	3,745	9,00	50
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	3,866	23,24	90
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	3,833	12,68	90
$(\text{Tl}, \text{Bi})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	3,800	12,07	90
$(\text{Tl}, \text{Pb})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	3,800	12,15	90
$\text{Tl}_1\text{Bi}_1\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	3,796	12,113	95
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	3,853	15,91	110
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	3,855	29,42	110
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	3,850	19,01	122
$(\text{Tl}, \text{Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	3,808	15,23	122
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	3,849	35,66	125

* В некоторых случаях параметры даны для идеализированной субъединицы.

Рис. 8. Слоистые структуры семейства сверхпроводников $(\text{TlO})_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ для $n=1, 2$ и 3



зиций. Однако этого не наблюдалось, в частности, вследствие существования так называемых несоразмерных модуляций структуры. На самом деле, в слоистых структурах наблюдается синусоидальное смещение атомов висмута (или таллия) и стронция (или бария) в направлениях осей a и c элементарной ячейки, тогда как атомы меди смещаются из идеальных положений только в направлении оси c . Это вызывает существование в структуре сверхпроводника неких статических волнообразных формирований в слоях Cu—O . Схематическая модель искажения структуры при введении висмута была получена из данных электронной микроскопии высокого разрешения, в проекции на плоскости (010) (рис. 9). Это явление приводит к появлению внедренных междуузельных атомов кислорода с возможным образованием в решетке формально пятивалентных ионов висмута. Некоторые исследователи полагают, что вследствие несоразмерных модуляций слои

Bi—O могут играть роль накопителей электронов. Не вдаваясь в подробности явления, отметим, что учет этих модуляций может существенно повлиять на дальнейшее развитие идей в изучении высокотемпературной сверхпроводимости.

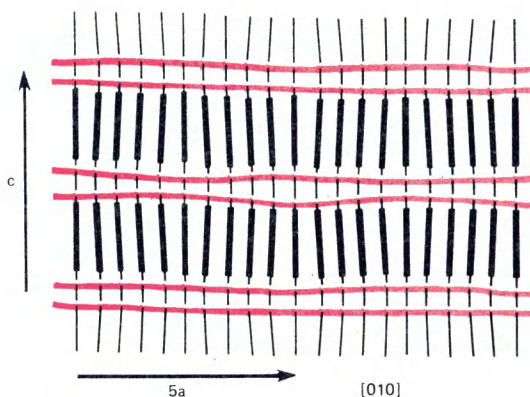


Рис. 9. Расположение слоев в структуре сверхпроводника при наличии несоразмерной модуляции (проекция на плоскость $[010]$)

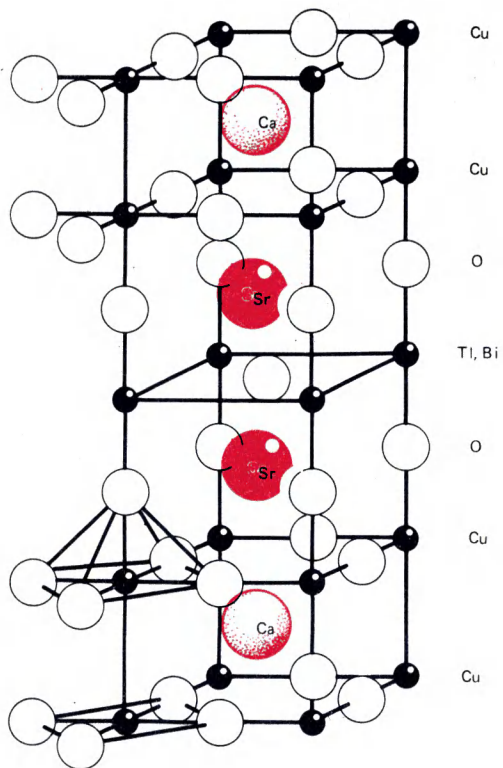
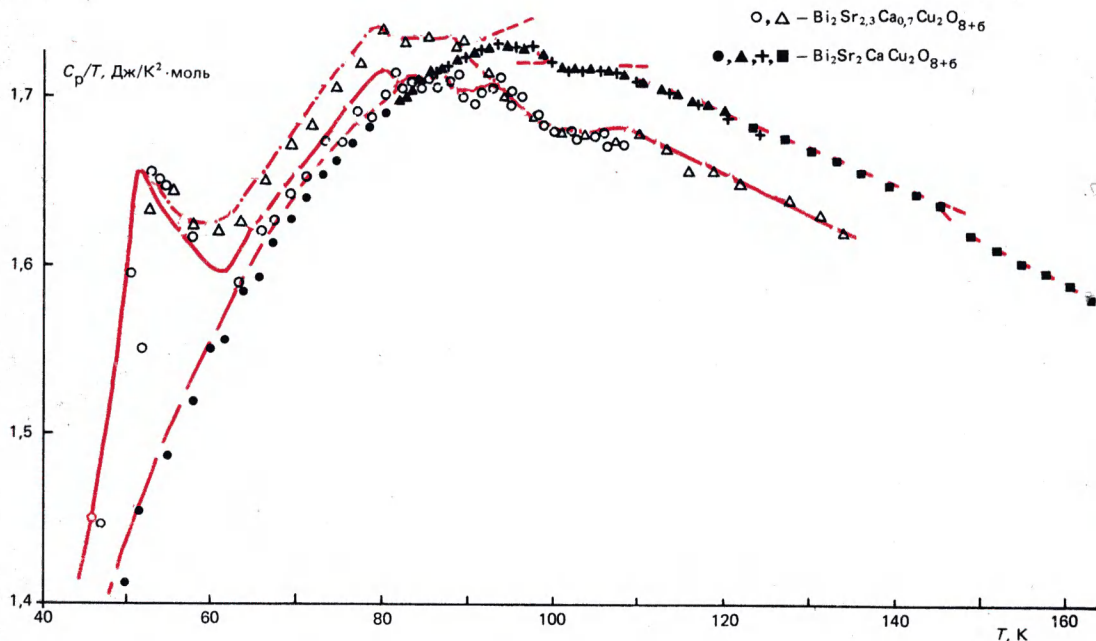


Рис. 10. Слоистая структура висмут- и таллий-содержащих сверхпроводящих оксидов

Завершая этот раздел, еще раз остановимся на возможном замещении элементов. По-видимому, введение свинца в висмут и таллийсодержащую керамику перераспределяет соотношение низко- и высокотемпературной фаз. Возможно, подбором соответствующих условий можно даже стабилизировать высокотемпературную фазу. В качестве еще одного примера можно привести влияние условий синтеза на свойства керамического образца $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Найдены три типа фаз исходя из хода кривой зависимости электросопротивления от температуры. Фаза А — однофазный образец с критической температурой в интервале 60—75 К образуется при нагревании шихты исходного состава при 870 °С в течение 17 ч. Фаза Б — также однофазный образец с критической температурой 98—105 К была получена длительной обработкой при 880 °С (от 60 до 95 ч). Наконец, фаза В — промежуточный образец, содержащий фазы А и Б, образовавшийся при термообработке шихты в течение 17 ч при 880 °С (сравните режим для фазы А!). Эти результаты показывают, как важны контроль и точность технологических

Рис. 11. Удельная теплоемкость двух керамических висмутсодержащих сверхпроводников



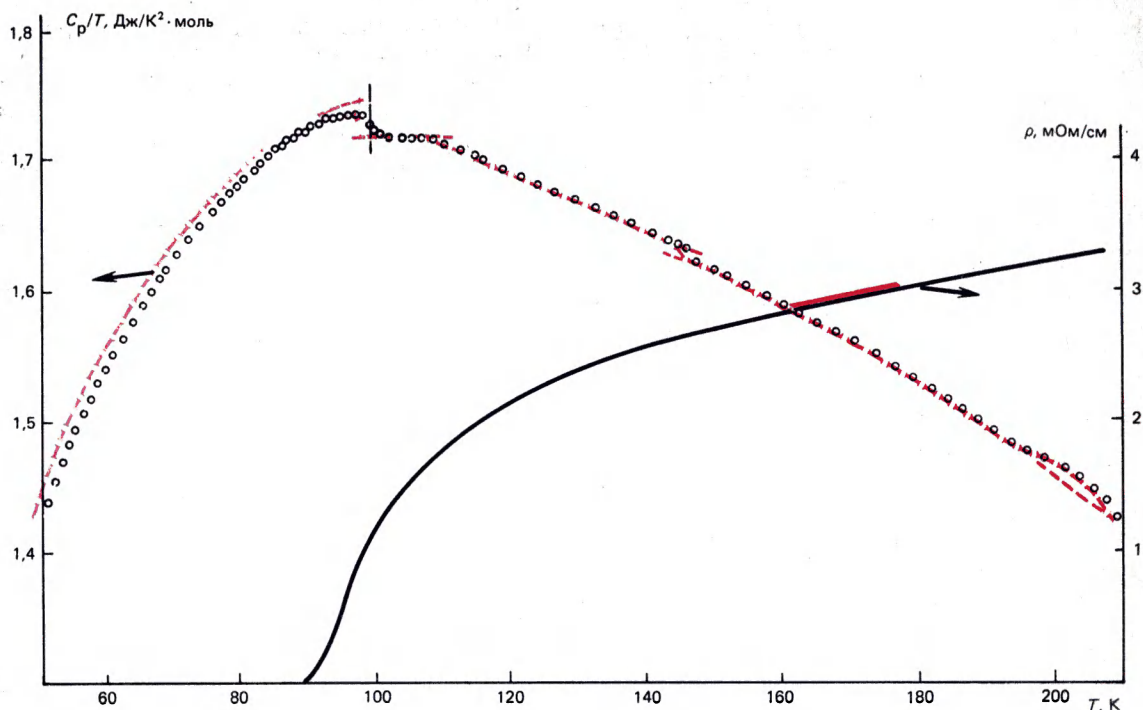
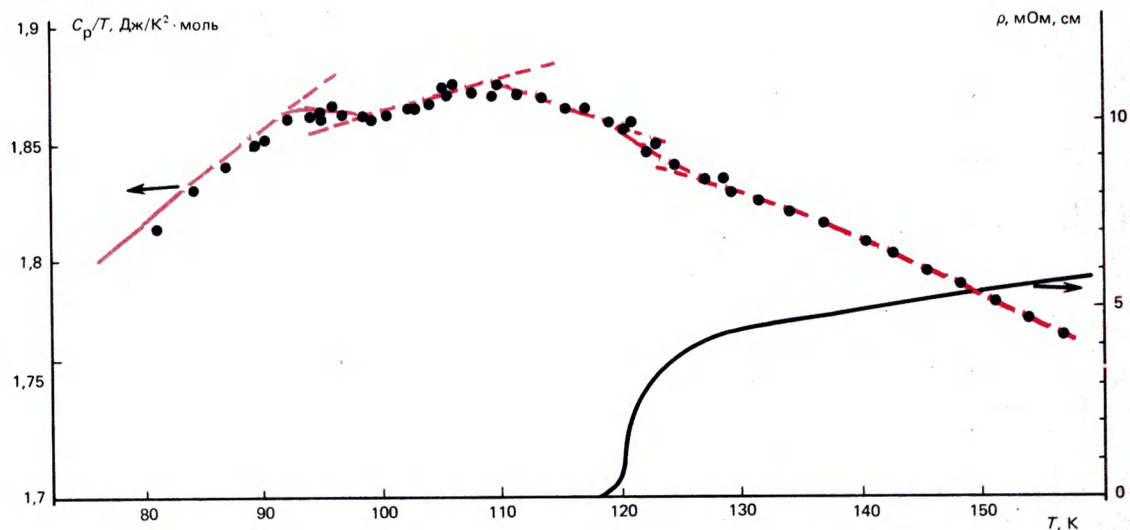


Рис. 12. Удельная теплоемкость и удельное электро-сопротивление керамического сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (две сверхпроводящие фазы с температурой перехода ~ 145 К и ~ 90 К)

операций. И это представляется серьезным препятствием в случае промышленного производства сверхпроводящей керамики в больших количествах. Кстати, несмотря на рентгенографическую однофазность образца Б, образцы Б и В имеют по две аномалии на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости при ~ 105 и 80 К. Содержание сверхпроводящей фазы в каждом

Рис. 13. Удельная теплоемкость и удельное сопротивление керамического сверхпроводника $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Ca}_2\text{O}_{8+y}$



из образцов составляет менее 20 % от объема, повысить это значение длительными термическими операциями в различной по составу газа атмосфере удается незначительно. Поскольку в этом соединении также обнаружено наличие дальнего порядка, т. е. возможных несоизмеримых модуляций, это может быть одним из следствий приведенных экспериментальных результатов. Примерно то же происходит с соединением $Tl_1Bi_1Sr_2CaCu_2O_7$, где изменения фаз можно рассматривать за счет изменения распределения таллия и висмута в слое $Tl(Bi)-O$, что можно себе представить из анализа структуры образцов (рис. 10).

Наличие нескольких фаз в структуре сверхпроводника часто однозначно определяется из графических данных, когда на кривых температурной зависимости теплоемкости существует несколько аномалий, причем крайне интересно, что при прямом и обратном ходе (т. е. при охлаждении и нагревании некоторые из них исчезают, рис. 11). Однако стоит привести этот висмутсодержащий образец к более однофазному состоянию, как ряд аномалий исчезает или сглаживается (рис. 12). Примерно такая же картина наблюдается и для таллийсодержащей керамики (рис. 13). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что измерения теплоемкости также дают важную информацию о фазовом составе исследуемого сверхпроводника.

ЧТО ЖЕ ДАЛЬШЕ?

Этим далеко не праздным вопросом задаются сейчас многие исследователи, инженеры и конструкторы, ждущие новых материалов для разработок, терпеливые менеджеры и руководители промышленных фирм и нетерпеливые потребители, ждущие избытка электроэнергии. Действительно, что же дальше?

В исследовательском плане можно только предполагать дальнейшее развитие в следующих направлениях.

Во-первых, необходимо проводить синтез известных материалов для улучшения технологических свойств в новых условиях, возможно, при воздействии полей, радиационного излучения, повышенного давления кислорода. Ведь мы уже

знаем, что дефекты во многом определяют свойства материала. Надо научиться управлять созданием упорядоченных дефектов — возможно, это путь к лучшему материалу.

Во-вторых, очень важным представляется вопрос о примесях, который пока еще совершенно не изучен. Вместе с тем, учитывая, что межзеренные эффекты являются определяющими для уровня критических токов, устойчивости к деградации, распределения двойников, необходимо знать, как ведут себя примеси. Свидетельством тому может служить история с первыми сверхпроводниками, когда исследователи разных стран пользовались реактивами разного происхождения и чистоты и считали, что получали практически один и тот же материал, поскольку примеси вроде бы ни на что не влияют (хотя мы понимаем, что в таком тонком эффекте, как сверхпроводимость, так быть не может).

При исследовании влияния примесей на свойства материала, очевидно, необходимо выяснить многие вопросы.

Каково общее содержание примесей?

Какие примеси действительно влияют на то или иное свойство, а какие ведут себя индифферентно (опять же до какого уровня проявляется их индифферентность)?

Распределяются ли примеси только по границам зерен? Как они входят в структуру сверхпроводника — замещают ли атомы в структуре или являются атомами внедрения?

Как сказывается влияние дисперсности? (Из общих законов, вроде бы, чем меньше размер частиц, тем лучше, однако проверка этого на многочисленных образцах с различной предысторией их получения однозначного ответа не дала.)

Каковы взаимоотношения примесей с кислородом и анионными дефектами? Способствуют ли они упорядочению дефектов или, наоборот, нарушают порядок (с учетом дырочного характера проводимости это крайне важный вопрос и, что неприятнее всего, весьма сложный для исследования и получения конкретных результатов)?

Наконец, необходимо широким фронтом вести поиск новых материалов. Имеется в виду как разработка и исследование новых составов, так и возмож-

ности превращения известных соединений в сверхпроводящий материал. Может быть, надо менять агрегатное состояние, совершенствовать технологические приемы, даже изменить традиционную керамическую технологию — тут много открытых вопросов. Важно знать при создании материала основное правило: технология определяет область и возможности применения.

К сожалению, существующие оксидные сверхпроводники неприменимы в подавляющем большинстве технологических процессов, т. е. из них нельзя получить промышленные изделия, пригодные к повседневной эксплуатации. Одним из их отрицательных свойств является слабая устойчивость к деформации, так как даже при незначительных сдвиговых деформациях критический ток и критическая температура стремятся к нулю.

Вот, например, требования, предъявляемые к сверхпроводящему проводу: 1) возможность изготовления провода достаточной длины (десятки метров); 2) достаточная механическая прочность; 3) термостойкость; 4) экономичность; 5) независимость величины критического тока от температуры. Легко видеть, что, кроме экономичности (кстати, определяемой пока только условно) ни одному требованию имеющиеся сверхпроводники не удовлетворяют.

Это все пессимистические стороны. Но мы знаем, какими темпами может развиваться наука, особенно когда практические применения и возможные выгоды очевидны. Итак, в оптимистическом ключе — что же может дать в повседневной жизни создание высокотемпературного сверхпроводящего материала на оксидной керамике:

компьютерный томограф для диагностики;

новый тип кардиографа (магнитоэнцефалография — более чувствительный метод, чем применяемая в настоящее время кардиография);

малые циклотроны (например, для онкологических центров, где можно будет использовать мягкое излучение);

новые малогабаритные энергетические устройства;

различные электрические машины на переменном токе (генераторы, электро-

двигатели, моторы, облегченные в несколько раз и значительно меньшие в линейных размерах, предположительно уже к началу нового века будут поставлены на гидроэлектростанции);

конденсаторы энергии для получения мощных импульсов и накопители энергии в ночные часы для использования во время пиковых нагрузок;

компьютеры нового поколения (применение сверхпроводников сокращает тепловыделение, а это позволяет создать суперкомпьютер малого объема при большом быстродействии);

СКВИДы (которые можно будет использовать, например, при геологическом поиске, при поиске затонувших кораблей);

различные ускорители;
транспорт на воздушной подушке;
электропроводящие линии различной длины.

А вот каким видится прогноз развития мирового сверхпроводникового рынка на последующие годы (по результатам опроса экспертов, проведенного фирмой «Фьюче Текнолоджи сервейз»):

1990 г. — электромагнитные экраны;

1992 г. — тонкопленочные соединения между сверхбольшими интегральными схемами и кристаллами; приборы на основе джозефсоновских переходов, датчики в инфракрасном диапазоне;

1993 г. — гибридные интегральные схемы типа сверхпроводник — полупроводник; устройства высокочастотной связи, микроволновые фильтры, упаковки и подложки для интегральных схем, силовые приборы (трансформаторы, реле) с малым нагревом;

1995 г. — замена меди в печатных платах, оптические переключающие приборы;

1998 г. — сверхпроводящие магниты и катушки для хранения электроэнергии (накопители), магнитная сепарация металлов и жидкостей, магнитная формовка металлов, новые конструкции электромоторов;

2000 г. — проволока для регенерации оптических сигналов в подводных кабелях, генераторы электричества, сервомоторы для робототехники;

2003 г. — корабли со сверхпроводящими двигателями;

2005 г. — подземные линии передачи

электроэнергии;

2010 г. — МГД-генераторы, автомобильные накопительные катушки, устройства запуска космических аппаратов, поезда на воздушной подушке;

2020 г. — термоядерный синтез.

Так что, уважаемый читатель, для оптимизма все-таки достаточно оснований.

Вот самый последний пример развития поисковых экспериментальных работ (1 июня 1989 г.) — исследователями Института общей и неорганической химии и Института АН СССР получен однофазный керамический сверхпроводник состава $\text{Pb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$, имеющий окончание сверхпроводящего перехода (нулевое сопротивление) при 105 К. Результат постоянно воспроизводится, а это свидетельствует — движение вперед продолжается!

ЛИТЕРАТУРА

Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. — М.: Мир, 1972.

Мошальков В. В. Высокотемпературные сверхпроводники. — М.: Знание, 1987. — (Сер. «Физика»; № 9).

РЕДАКЦИОННЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Полуэмпирический уровень компьютерного синтеза

Задача планирования органического синтеза с помощью компьютера еще далека от своего окончательного решения. Сравним задачу компьютерного синтеза с простой задачей планирования, например, кратчайшего автомобильного маршрута между двумя удаленными городами.

Человек, решая эту задачу без помощи машины, скорее всего начнет с мелко-масштабной карты и сначала будет рассматривать лишь главные скоростные магистрали, пересекающие страну. Крупномасштабные карты и схемы улиц будут представлять интерес лишь в случае, если по пути придется запастись пищей или переночевать. Использование мелко-масштабной карты, являющейся результатом абстракции подробной карты

дорог, при которой отбрасываются детали, является весьма существенным обстоятельством для поиска достаточно хорошего решения (а часто и вообще какого-либо решения).

В нашем случае работу с программой эмпирического компьютерного синтеза можно уподобить работе с крупномасштабной картой, при помощи которой хорошо прорабатывать детали маршрута, но выделить основное направление движения затруднительно. Этот недостаток эмпирического компьютерного синтеза связан с тем, что описания трансформаций в нем слишком конкретны, и незначительные на взгляд химика-синтетика несовпадения описания реакции и реальной структуры ведут к отбрасыванию данного пути. Работу программ неэмпирического компьютерного синтеза можно сравнить с изучением топографической карты местности, когда идет поиск не столько уже проложенных маршрутов, сколько участков, где еще нет дорог, но, если их проложить, они были бы очень кстати.

Приведенное сравнение иллюстрирует тот факт, что существующие программы компьютерного синтеза в большей степени пригодны для разработки отдельных частей синтетического плана, а не всего плана на стратегическом уровне. Поэтому представляется необходимым развитие таких методов, которые не учитывают детали реализации, а предлагают стратегические, в том числе и оригинальные, направления синтетических планов. Что же необходимо для разработки методов стратегического планирования синтеза?

Понятно, что единственный способ «научить» компьютер решать какие-либо задачи — это заложить в него хотя бы часть тех знаний, которыми пользуется специалист — человек при решении аналогичных задач. Необходимо также, чтобы эти знания были формализованы, т. е. превращены в компьютерную программу. Качество работы полученной программы будет решающим образом зависеть от качества и способа организации экспертных знаний и в значительной мере от механизма, направляющего процесс решения. Как же обстоит дело с формализацией опыта специалистов по органическому синтезу?

Традиционно одной из основных единиц знания химиков является реакция, а путь собирания и формализации органических реакций в компьютере и есть эмпирический компьютерный синтез. В повседневной работе широко используются и более абстрактные понятия, такие, как «синтон» или «стратегическая связь». Но в целом знания химиков в планировании сложных многостадийных синтезов пока не удастся «разложить по полочкам» (т. е. описать как четкую последовательность действий в каждом случае), и недаром о сложном органическом синтезе можно говорить как об искусстве.

Экспертные системы как способ формализации химических знаний. Таким образом, сейчас одной из основных задач в компьютерном синтезе становится понимание того, какие именно знания нужны при разработке сложных синтезов. Следует отметить, что во многом похожие проблемы формализации и использования знаний людей-экспертов возникают во многих других областях человеческой деятельности, и для этого класса систем «искусственного интеллекта» уже закрепилось название «системы, основанные на знаниях» или просто «экспертные системы».

Любая экспертная система должна иметь так называемую базу знаний, в которой хранятся «фрагменты знаний», чаще всего называемые правилами. Правила независимы одно от другого и часто записываются на некотором, подобном естественному, языке, понятном человеку. Поэтому очень важно, что эти правила может вводить в систему или изменять именно специалист в той области, для которой создается программа, а не обязательно профессиональный программист.

Другая необходимая часть экспертных систем — это управляющая программа. Такая программа находит в базе знаний правила, условия которых удовлетворяются текущими данными о решаемой задаче, выбирает наиболее перспективное из них и выполняет его, то есть добавляет или изменяет текущие факты, касающиеся задачи. После этого цикл повторяется до тех пор, пока не будет получено решение либо выполнено другое условие окончания работы.

Третьей важной компонентой экспертной системы является «блок объяснений», т. е. программа, которая по запросу пользователя «рассказывает» ему, какие правила и почему были использованы в процессе решения конкретной задачи.

Такая организация экспертной системы позволяет ей варьировать алгоритм решения задачи, опираясь на уже полученную в ходе поиска информацию, гибко реагировать на изменение исходных данных, использовать различные эвристические приемы, а в случае неудачи отступать назад и пробовать другой вариант. В ряде случаев очень важной является возможность построения сначала абстрактного решения (как в примере с поиском пути по карте между городами) с последующим его уточнением.

Программа КОМПАС. Итак, идеальная с нашей точки зрения программа компьютерного синтеза должна планировать сложные синтезы, опуская детали проведения отдельных стадий, использовать абстрактные пути химических реакций и иметь некоторые черты экспертных систем. Важно, чтобы программа компьютерного синтеза, с одной стороны, была приспособлена к воспроизведению рутинных синтетических методов, а с другой, была не лишена той исчерпывающей беспристрастности в поиске результатов, которую обеспечивают программы неэмпирического компьютерного синтеза, в частности, программа ФЛАМИНГО. Поэтому авторы поставили перед собой задачу создания так называемой полуэмпирической программы компьютерного синтеза КОМПАС, представляющей собой комбинацию эмпирического и неэмпирического направлений.

Система КОМПАС основана на оригинальной системе представления химических реакций в виде диссекций и аппроксимаций (ДИА-подход). При таком подходе химическая реакция описывается как диссекция (рассечение) одной или нескольких связей в структуре с последующей аппроксимацией (насыщением) формально возникающих свободных валентностей. Их насыщение может осуществляться различными способами. В общем виде все возможные варианты

можно классифицировать как трансформации свободных валентностей в σ - или π -связь, что соответствует σ - или π -аппроксимациям. Первая из них в свою очередь подразделяется на *F*-аппроксимацию, которая означает насыщение свободной валентности за счет присоединения функциональной группы, и *R*-аппроксимацию — насыщение свободной валентности за счет образования σ -связи в результате перегруппировочной трансформации структуры.

Метод ориентирован на описание трансформаций скелета молекулы, функциональные группы занимают подчиненное положение и описываются абстрактно. Под активированным центром понимается углеродный атом скелета, связанный с любым гетероатомом. Такая иерархия позволяет сосредоточить внимание на поиске именно стратегии синтеза, т. е. ключевых стадий формирования скелета целевой молекулы, полагая реакции замены и введения защитных групп второстепенными тактическими приемами. Второстепенными считаются и процессы изменения расположения активированных центров в окрестности связи, подлежащей расщеплению.

Данный подход вполне оправдывает себя в большинстве случаев, за исключением ситуаций, когда введенная на ранней стадии синтеза функциональная группа затем встраивается в молекулярный скелет (например, замыкание лактонного цикла после введения карбоксильной и гидроксильной групп). Другая трудность заключается в том, что не всегда органический синтез может быть представлен как строгое последовательное усложнение структур исходных веществ до некоторой конечной структуры. Известно много элегантных синтезов, в которых отдельные стадии есть не что иное, как именно упрощение соединения, более сложного по строению, чем целевая структура.

Поэтому наряду с комбинаторным перебором диссекций и аппроксимаций система компьютерного синтеза КОМПАС нуждается в развитом наборе эмпирических критериев отбора, предназначенных для управления поиском, разумного отбора результатов и реализации эвристических правил. В системе

КОМПАС реализация критериев отбора организована в виде экспертной системы. Предполагается, что наиболее эффективным будет использование модулей экспертной системы в следующих трудноформализуемых ситуациях:

1) оценка и выбор в целевой структуре связей, подлежащих диссекции;

2) оценка и выбор возможных аппроксимаций для данной диссекции;

3) диагностика и специальная обработка ситуаций, в которых возможно встраивание функциональных групп в скелет;

4) диагностика и специальная обработка ситуаций, когда в ходе ретросинтетического анализа возможно искусственное усложнение скелета структуры с последующим его упрощением;

5) оценка структур, полученных в результате применения к целевой структуре рассматриваемого подхода;

6) оценка возможности закончить построение «дерева синтеза».

Из названных задач первостепенной является задача поиска возможных аппроксимаций для заданной диссекции скелета целевой структуры.

Модуль аппроксимаций использует небольшую базу знаний (около трех десятков правил), отделенную от основной программы, и реализует процедуру порождения и проверки. Для данной диссекции изыскиваются все возможные способы ее аппроксимации как непосредственно, так и после применения правил, модифицирующих ближайшее окружение рассеканной связи, т. е. описывающих возможные изменения кратности связей и расположения активированных центров. Как правило, глубина такой «перифункционализации» не превышает двух стадий.

Основной элемент базы знаний системы КОМПАС (правило) в блоке аппроксимаций представляет собой систему продукций (если — то), имеющую структуру дерева. Вершины дерева сопоставляются атомам скелета целевой структуры, ребра сопоставляются связям. Каждая вершина содержит описание (в виде символов) набора условий, при выполнении которых сопоставление с данным атомом считается успешным, и набора изменений, необходимых для формирования решений. В системе

КОМПАС предусмотрена работа с правилами аппроксимаций с учетом как внутри-, так и межмолекулярных химических взаимодействий.

Следующая задача заключается в выборе из всего множества возможных диссекций скелета целевой структуры наиболее перспективных. На эффективность системы компьютерного синтеза большое влияние оказывает взаимодействие двух уровней иерархии в описании ретросинтетических трансформаций. В работах американского химика Дж. Хендрикса предлагалось оценивать решения верхнего уровня (т. е. диссекции) только с точки зрения достигаемого упрощения скелета молекулы. Здесь расчленения полностью независимы от решений нижнего уровня с конкретными функциональными группами. К сожалению, в ряде случаев топологическая эффективность диссекции вступает в противоречие с трудной реализуемостью такого, можно сказать, лобового пути.

Здесь, кроме топологических, оказывают влияние и структурные факторы (наличие функциональных групп в обобщенном виде и расстановка кратных связей). Это позволяет корректировать ретросинтетический план в сложных случаях либо путем введения дополнительных активирующих функциональных групп, либо через предварительное проведение перегруппировочной трансформации структуры. Следует отметить, что иногда может потребоваться и оценка решений с точки зрения реальной синтетической практики. К этому типу случаев можно отнести, например, ограничения, накладываемые сложностью получения отдельных классов соединений (например, макроциклов), либо лабильным сочетанием заместителей. По-видимому, многие подобные ограничения будут сниматься по мере разработки более мощных синтетических методов.

Программа КОМПАС пока не учитывает стереохимические особенности исследуемых структур. В целом вопросы планирования определенной стереохимической конфигурации формализованы пока недостаточно. Интересная попытка осуществить поиск стереонаправленного синтеза была предпринята недавно группой американского исследователя

У. Уипке. Основная идея их подхода заключается в том, что отделение исходных химических аксиом от механизма логического вывода новых заключений позволяет сосредоточить внимание на построении постулатов теории. Истинность же системы формального логического вывода строго доказана.

Таким образом, полумпирический подход позволяет описывать самые различные органические реакции. Так, к процессам л-аппроксимации относятся реакция Дильса—Альдера и другие реакции циклоприсоединения. В класс наиболее многочисленных процессов F - σ -аппроксимаций попадают, например, реакции конденсации, Михаэля, Виттига, Гриньяра. Как R - σ -аппроксимации описываются различные перегруппировочные процессы: сигматропные сдвиги по типу перегруппировок Коупа и Кляйзена, а также синтетически очень важный класс 1,2-нуклеофильных перегруппировок, среди которых назовем только реакции Фаворского, Гофмана, Бекмана и пинаколиновую.

Программа КОМПАС уже сейчас показала свою работоспособность при воспроизведении полных синтезов, описанных в литературе, таких соединений, как квадрон, морфин или эстрон. Одним из путей дальнейшего развития программы является включение процедуры оценки молекулярной сложности для структур, полученных в результате применения рассмотренного подхода. Основные принципы оценки молекулярной сложности органических структур были разработаны болгарским ученым Д. Бончевым, известным специалистом в области теоретической органической химии. Требуют дальнейшей разработки и экспертные функции, такие, как возможность получения объяснения по решениям, возможность редактирования экспертных правил и корректировки этих правил по результатам сравнения предсказанных программой синтетических планов с реальными синтезами.

Д. Е. Лушников

Общие принципы компьютерных перегруппировок

Перегруппировки сложных химических систем могут включать многие десятки стадий, в ходе которых образуются сотни и тысячи промежуточных соединений, характеризующихся различными свойствами. При изучении таких процессов химии часто не в состоянии учесть все возможные направления их протекания. С этим и связана необходимость применения компьютеров в этой области органической химии.

В органических реакциях исключительно важную роль интермедиатов играют карбокатионы. Таким образом, исследование карбокатионных процессов имеет большое значение для открытия новых и установления механизмов уже известных реакций. На протяжении последних трех десятилетий неоднократно предпринимались попытки компьютеризации исследований в рассматриваемой области. Задача планирования перегруппировок складывается из двух основных подзадач: генерации трансформаций (превращений) и оценки вероятности их протекания.

Так, исследование путей, ведущих к получению адамантана, было проведено в работе Уитлока, одной из первых в этой области. Для этого были определены, во-первых, базисный набор структур, состоящий из изомерных трициклодеканов, не содержащих алкильных заместителей, а во-вторых, операции отношений между структурами. В простейшем случае такой операцией может быть обычный сдвиг C—C и C—H связи. Для описания возможных направлений процессов использовался граф, каждая вершина которого отождествлялась с определенным элементом базисного набора, в то время как ребро, соединяющее две вершины, символизировало возможность перехода соответствующих структур друг в друга посредством операции сдвига. Такой граф, или одно из его возможных матричных представлений, образуют полное формальное описание (или карту) рассматриваемой системы. Преимуществом такого подхода является возможность применения аппарата математической теории графов для понимания отношений

между членами базисного набора. Формальные отношения, в свою очередь, могут быть использованы для различного рода химических прогнозов. Важной особенностью такого анализа является то, что его можно легко запрограммировать на численных компьютерах. Их использование освободило бы человека от утомительной и рутинной процедуры поиска путей перегруппировок «на бумаге».

Практическая реализация описанной выше схемы была осуществлена следующим образом. Выбирался один из элементов базисного набора, в котором один из атомов углерода принимался за карбониевый центр. Полученная карбокатионная структура подвергалась трансформации, и если структура образовавшегося катиона находилась в базисном наборе, то две вершины в графе, описывающем систему, считались смежными. При этом рассматривались только те перегруппировки, которые приводили к образованию более стабильных вторичных или третичных катионов. Повторение описанной последовательности операций для всех карбокатионов, генерированных из всех базисных структур, полностью определяет набор возможных процессов в данной системе, с учетом наложенных ограничений.

Описанный метод позволяет находить пути многостадийных процессов от одной структуры к другой. Если считать все элементарные акты перегруппировок термодинамически и кинетически эквивалентными, то можно проводить оценку вероятностей образования тех или иных карбокатионов. Чем больше путей ведет от начального катиона к заданному конечному и чем короче эти пути, тем выше вероятность перегруппировки.

Иной подход к изучению карбокатионных перегруппировок с помощью компьютеров приводится в работе В. А. Коптюга и В. А. Бархаша. Машинный метод использовался для определения преимущественных направлений процессов в уже установленной для данной системы структуре «синтетического дерева». Иначе говоря, каждому ребру «дерева» приписывался определенный вес, связанный с вероятностью осуществления символизированного этим ребром превращения. Вероятность определялась совместным

влиянием двух факторов: энергетического и орбитального. Первый представляет собой разность относительных величин теплот образования ионов, вступающих в перегруппировку и образующихся в результате ее. Легкость протекания реакции зависит также и от величины угла между вакантной орбиталью карбониевого центра и мигрирующей связью, в чем заключается суть орбитального фактора. Кроме того, совершенно очевидно, что увеличение расстояния в карбокатионе между карбониевым центром и мигрирующей группой атомов должно приводить к уменьшению вероятности протекания реакции. Это подтверждается экспериментальными данными: [1,2]-сдвиги связи происходят, как правило, чаще чем [1,3]-сдвиги. В то же время известно немало случаев протекания структурно «запрещенных» реакций, таких, как трансаннулярные, где атомы мигрируют на большое расстояние вдоль цепи благодаря близкому их расположению к карбониевому центру в пространстве.

Указанные величины могут быть вычислены методами молекулярной или квантовой механики. Далее проводится отбор путей, приводящих к наиболее стабильным ионам и имеющим благоприятную величину угла, а именно близкую к нулю. Наименее выгодным для [1,2]-сдвига в жестких каркасах считался угол, равный 60° . Для выражения величины активационного барьера [1,2]-сдвига использовалось уравнение Маркуса.

Возможности программы ФЛАМИНГО. Как уже было отмечено, ФЛАМИНГО представляет структуру в виде химического мультиграфа. В машинном представлении химическому мультиграфу соответствует матрица смежности, не несущая никакой стереохимической информации. Таким образом, в ходе машинного поиска могут генерироваться трансформации исходной химической системы, маловероятные с точки зрения стереохимии процесса и реальной геометрии молекул. Отсутствие учета влияния геометрии молекулы при перегруппировках является одним из наиболее серьезных недостатков системы ФЛАМИНГО, которые требуется устранить в первую очередь при ее дальнейшем совершен-

ствовании.

С другой стороны, эмпирические критерии отбора, используемые в системе ФЛАМИНГО, определяют лишь самый общий тип перегруппировок, не затрагивая более тонких структурных признаков трансформации. Такая классификация обычно пригодна для задач компьютерного синтеза, но явно недостаточна для поиска карбокатионных перегруппировок. Например, в системе ФЛАМИНГО может быть задан «сдвиг связи», однако потребуются специальное визуальное исследование полученных результатов, для того чтобы определить, каким является данный сдвиг. При изучении карбокатионных перегруппировок эта дополнительная информация может быть исключительно полезна для химика, так как позволит сосредоточить внимание на наиболее интересных с химической точки зрения трансформациях.

Диагностика производилась специальной программой, встроенной в тело ФЛАМИНГО. Наибольшую сложность представляла собой дальнейшая конкретизация типа, основанная на структурных особенностях перегруппировывающейся карбокатионной системы. Чтобы упростить задачу и не рассматривать все циклические перераспределения связи (ЦПС), допустимых в данной химической системе, рассматривались только трансформации, удовлетворяющие ряду критериев.

1) Поскольку использовалась программа для изучения карбокатионных процессов, учитывались только те трансформации, которые протекали с участием фантом-центра, символизирующего положительный заряд, связанного с карбониевым атомом углерода так называемой фантом-связью.

2) Исследовалась химическая система, в которой отсутствуют специфические реакционные центры (СРЦ), следовательно, автоматически отсеиваются все циклические перераспределения связей нечетного размера.

3) Достаточно рассматривать лишь те из них, которые являются четырехчленными, когда принимают участие четыре центра. Это связано с тем, что в реальных процессах такие перегруппировки наиболее вероятны. Кроме того, из них любые 6- и 8-членные можно

представить в виде последовательности 2- и более 4-членных, а это, как правило, отражает истинный механизм процесса. Исключение составляют лишь отдельные процессы, такие, например, как реакция Дильса — Альдера и некоторые сигматропные перегруппировки.

Рассмотрим подробнее возможные виды четырехчленных перегруппировок. В качестве признаков, по которым будет проводиться классификация, возьмем число образующихся связей (ЧОС) и число разрывающихся связей (ЧРС). При их подсчете учитываются только связи, возникающие или образующиеся в ходе процесса. Связи, увеличивающие или уменьшающие свою кратность, не учитываются. В общем случае эти числа могут принимать любые целые значения от нуля до двух. Таким образом, возможно девять различных типов:

- 1) ЧОС=0, ЧРС=0,
- 2) ЧОС=0, ЧРС=1,
- 3) ЧОС=0, ЧРС=2,
- 4) ЧОС=1, ЧРС=0,
- 5) ЧОС=1, ЧРС=1,
- 6) ЧОС=1, ЧРС=2,
- 7) ЧОС=2, ЧРС=0,
- 8) ЧОС=2, ЧРС=1,
- 9) ЧОС=2, ЧРС=2.

Легко видеть, что валентность любого атома типа 1—4 и 7 всегда будет не ниже двух, что противоречит требованию об одновалентности фантом-центра, присутствие которого при решении задач в карбокатионных перегруппировках обязательно. Таким образом, мы имеем четыре основных типа карбокатионных трансформаций:

- 1) ЧОС=1, ЧРС=1 (аллильная перегруппировка);
- 2) ЧОС=1, ЧРС=2 (процесс β -распада);
- 3) ЧОС=2, ЧРС=1 (присоединение карбокатиона по кратной связи);
- 4) ЧОС=2, ЧРС=2 (сдвиг σ -связи).

При детализации учитывались особенности структурных окружений центров, т. е. реакционных центров (РЦ). Для каждого из перечисленных типов реакций был выработан набор эмпирических критериев, позволяющих оценить вероятность процесса. При этом учитывалась относительная стабильность исходного катиона и образующегося в ре-

зультате реакции катиона, что позволило не рассматривать такие неустойчивые структуры, как винильные, и стимулировать генерацию дополнительно стабилизированных аллильных и бензильных катионов. Строго говоря, к перегруппировкам относятся трансформации, не приводящие к фрагментации структуры, поэтому ряд критериев предусматривал проверку образующейся структуры на связность.

Новая специализированная программа ИКАР. Выше был дан краткий обзор методов исследования карбокатионных трансформаций. Как уже было отмечено, их планирование представляет собой комплексную задачу, состоящую по крайней мере из двух основных подзадач: генерации собственно реакций и оценки вероятности их протекания.

В разрабатываемой нами программе ИКАР, как и в программе ФЛАМИНГО, трансформации генерируются логико-комбинаторным путем, без использования эмпирической информации. Такой подход предъявляет жесткие требования к критериям отбора, в противном случае возникает ситуация, известная под названием комбинаторного взрыва, когда небольшое увеличение сложности задачи приводит к лавинообразному росту числа решений. Эмпирические критерии отбора, в свою очередь, могут быть реализованы двумя способами: в виде строгих методов расчета или в виде экспертной системы. Первый способ имеет те преимущества, что с его помощью можно получить более или менее точную информацию об объекте исследования. Однако, как показывает практика, использование упомянутых методов сопряжено с большими накладными расходами, причем не всегда обеспечивается достаточная надежность получаемых результатов. В органической химии, где для решения подавляющего большинства задач применяются эвристические методы, значительно больше возможностей для применения второго пути. На наш взгляд, наибольшими преимуществами обладает подход, разумно сочетающий сильные стороны обоих путей реализации эмпирических критериев.

Таким образом, ИКАР относится к полуэмпирическим программам: исчерпывающий перебор всех возможных ва-

риантов трансформаций в сочетании с мощным аппаратом критериального отбора.

Ядро программы ИКАР состоит из комбинаторного блока и системы селективных критериев.

Комбинаторный блок предназначен для построения так называемого дерева путей перегруппировок исходного карбокатиона, иначе говоря, совокупности маршрутов, ведущих к исходной структуре.

Подавляющее их большинство относится к реакциям с простой топологией, т. е. в результате элементарного акта мигрирует единственная связь, что в терминах формально-логического подхода описывается четырехчленным перераспределением. Таким образом, общая методология ФЛАМИНГО оказывается избыточной для решения рассматриваемой задачи. Для генерации трансформаций в программе ИКАР имеется простая формальная схема, описывающая процесс как миграцию ребра в мультиграфе, соответствующем исходному карбокатиону. Такой подход не требует накопления фантом-центра и позволяет сохранять традиционную форму записи структур.

Комбинаторный блок может быть использован не только для решения задачи поиска предшественников, но и установления механизмов реакций, в которых участвуют карбокатионы. Для этого в «дереве» перегруппировок производится поиск путей перегруппировок одного катиона в другой.

Наибольшую сложность при создании программы ИКАР представляют собой разработка и реализация системы критериев отбора. Эмпирические правила, жестко встроенные в программу, безусловно, бесперспективны. Одним из важнейших качеств системы должна быть гибкость, т. е. возможность адаптации ее к конкретной химической задаче. Это может быть достигнуто использованием некоторых элементов экспертной системы. В программе ИКАР имеется внешняя база знаний, содержащая знания в символьной форме, легко воспринимаемых человеком. На начальном этапе разработки программы мы ограничиваемся рассмотрением влияния только структурных особенностей карбокатиона

на его химические свойства. В дальнейшем планируется учет более сложных факторов, например, условий генерации катиона.

В программе предусмотрено также ограниченное использование численных методов расчета карбокатионных структур. Специальный интерфейс позволит осуществлять двухсторонний обмен информацией с «классическими» программами молекулярной, квантовой механики и молекулярной графики. Широкое использование графики существенно упрощает диалог человека с компьютером.

Принципиальным новшеством в программе ИКАР явилось подключение специального блока трехмерного моделирования структур, который позволяет учитывать геометрию карбокатионов. Возможность описывать стереохимию процесса, как правило, отсутствует в зарубежных программах. Тем не менее именно учет стереохимии карбокатионов позволит отсеять многие малореальные реакции, генерированные компьютером. Поэтому мы решили посвятить следующий раздел методам описания пространственного строения химических структур.

Как уже говорилось, внутри компьютера в программе химическая структура представлена таблицей связности, а не рисунком, как это привычно для химика. Одной из наиболее сложных является обратная задача: отображение химических структурных диаграмм на основании информации о связности. Решение проблемы сводится к нахождению набора двумерных декартовых координат атомов структуры, с тем чтобы их воспроизвели графические устройства. Рассматриваемую задачу можно условно разделить на две подзадачи:

- 1) в ряде приложений возникает потребность в получении структурных диаграмм, содержащих информацию о трехмерной структуре молекулы;

- 2) в подавляющем большинстве программ требуется лишь отображение структур в традиционной форме, в этом случае пространственная информация избыточна и даже мешает визуальному восприятию структурных диаграмм.

Комплекс ИКАР потребовал создания компьютерных программ для визуализации полученных решений. Для трехмерного моделирования молекул нами ис-

пользовался описанный в литературе метод Криппена. Геометрия молекулы из атомов в трехмерном пространстве однозначно определяется набором $3N-6$ переменных. Это могут быть декартовы координаты (а также подобные им) или межатомные расстояния. Имея величины равновесных углов и длин связей, можно построить модель молекулы в гипотетическом, абсолютно ненапряженном состоянии. Далее рассчитывается новый набор переменных, отвечающих принципу вложения в трехмерное пространство. Для уточнения полученной геометрии Криппен использовал центральный потенциал, что сильно ускоряет процесс вычислений. Несмотря на относительно невысокую точность метода, рассчитанные с его помощью координаты могут успешно входить в программы молекулярной графики или быть начальными условиями более сложных программ.

Уже разработан ряд методов графического отображения (т. е. в виде рисунка) химических структур. В некоторых из них применяются библиотеки стандартных фрагментов и набор правил для их объединения. В других вычисляются координаты атомов с помощью весьма изощренных эвристических приемов. К недостаткам упомянутых методов следует отнести их сложность, а в первом случае и жесткую зависимость от набора шаблонов. В связи с этим мы адаптировали известный метод Кархарта, в основе которого лежит оптимизация атомных координат (разрешающая проблему наложения атомов и частично проблему пересечения связей). Простота и отсутствие ограничений на сферу применения делают соответствующий алгоритм удобной вспомогательной процедурой при решении химических задач.

В заключение следует подчеркнуть, что программа ИКАР предназначена для широкого круга химиков, предметом исследования которых являются карбокатионы и реакции, протекающие с их участием.

В. В. Щербухин

Химическая азбука

Когда-то давно сложилась традиция все химические вещества условно делить на органические и неорганические. Действительно, многие вещества встречаются лишь в живой или неживой природе, и даже их названия строятся несколько по-разному. Причем в рамках этих двух классов существуют группы соединений, именуемых также по разным правилам, хотя в общем смысле все вещества состоят из химических элементов, названия которых не должны зависеть от раздела естествознания.

Традиционное деление химии на органическую и неорганическую, с одной стороны, вполне оправданно, но, с другой, становится причиной огромных затрат времени на поиск химической информации и чрезвычайно затрудняет систематизацию необозримого числа веществ, каждое из которых может иметь несколько названий. Поэтому можно утверждать, что, казалось бы, формальные правила составления химических названий могут стать ключом к пониманию химии и упорядочению самых разнообразных веществ и их превращений.

Химические элементы. Подобно тому как в истории письменности наиболее рациональной оказалась буквенная запись слов, так и в истории естествознания состав любого вещества стали выражать, перечисляя в некоторой последовательности элементы, из которых оно состоит. Чтобы понимать это письмо, необходимо запомнить буквы химического языка, т. е. названия по крайней мере ста химических элементов. Тем, кто только начинает изучать химию, это может показаться сложным, хотя чаще всего названия химических элементов происходят от корня какого-либо известного нарицательного или собственного имени. Но для того чтобы эти термины не путались с обиходными словами и точно воспринимались, даже новые названия образуют от корней архаичных слов неразговорного греческого или латинского языка. Благодаря такому подходу во всех европейских языках химические элементы имеют сходные названия и не требуют перевода. Исключение составляют лишь те из них, которые в виде простых веществ были извест-

ны с глубокой древности.

Очень важно то, что названия химических элементов остаются неизменными в любой области естествознания. Можно сказать, что уже прижились и частицы, позволяющие различать положение этих элементов в начале, середине или в конце их условий последовательности, выражающей состав конкретных веществ. Для облегчения восприятия этих частиц может оказаться полезным напоминание об изначальном смысле, который в них вкладывался, хотя эти слова очень старые, а потому теперь могут казаться несколько архаичными. Тем не менее, вооружившись словарями, можно предложить вполне разумное толкование теперь уже всем привычных названий химических элементов, которые в соединении с числительными могут выражать состав любого вещества. Правда, некоторые из них при таком подходе окажутся слишком длинными, что является причиной того, что и химические соединения могут иметь свои собственные названия. Но сначала рассмотрим частицы, обозначающие химический элемент в составе тех или иных соединений (некоторые из них слегка видоизменяются, в силу того что стихийно отбираются слова, удобные для произношения).

H (*гидро-, -гидрид*) — водород (из воды)

Li (*литио-*) — литий (из камня)

Na (*натрио-*) — натрий (из соды)

K (*калио-*) — калий (из золы)

Rb (*рубидио-*) — рубидий (из красноты)

Cs (*цезио-*) — цезий (из голубизны)

Fr (*францио-*) — франций (из частей)

Cu (*купро-*) — медь (из ямы?)

Ag (*аргенто-*) — серебро (из слоя)

Au (*ауро-*) — золото (из жилки)

Be (*бериллио-*) — бериллий (из грозди)

Mg (*магнио-*) — магний (из взвеси)

Ca (*кальцио-*) — кальций (из извести)

Sr (*стронцио-*) — стронций (из груды)

Ba (*барิโอ-*) — барий (из брони)

Ra (*радио-*) — радий (из лучей)

Zn (*цинко-*) — цинк (из пепла)

Cd (*кадмо-*) — кадмий (из дыма)

Hg (*меркуро-*) — ртуть (из краски?)

B (*боро-*) — бор (из буры)

Al (*алюмо-*) — алюминий (из глины)

Ga (*галлио-*) — галлий (из гальки?)

In (*индио-*) — индий (из синевы)

Tl (*таллио-*) — таллий (из зелени)

Ti (*титано-, -титанид*) — титан (из острых камней)

Zr (*цирконо-, -цирконид*) — цирконий (из круглых камней)

Hf (*гафно-, -гафнид*) — гафний (из дуговых камней?)

C (*карбо-, -карбид*) — углерод (из угля)

Si (*сило-, -силицид*) — кремний (из кремня)

Ge (*германо-, -германид*) — германий (из зерна)

Sn (*станно-, -станнид*) — олово (из сплава)

Pb (*плюмбо-, -плюмбид*) — свинец (из свитка?)

V (*ванадо-, -ванадид*) — ванадий (из чистых вод)

Nb (*ниобо-, -ниобид*) — ниобий (из бледной взвеси)

Ta (*тантало-, -танталид*) — тантал (из зеленоватой взвеси)

N (*нитро-, -азо-, -нитрид*) — азот (из селитры)

P (*фосфо-, -фосфи-, -фосфид*) — фосфор (из воска?)

As (*арсено-, -арсенид*) — мышьяк (из сена?)

Sb (*стибо-, -стибид*) — сурьма (из стебля?)

Bi (*висмито-, -висмутид*) — висмут (из семян?)

Cr (*хромо-, -хромид*) — хром (из цветных вод)

Mo (*молибдено-, -молибденид*) — молибден (из мелких камней)

W (*вольфрамо-, -вольфраמיד*) — вольфрам (из плоских камней)

O (*оксо-, -окси-, -оксид*) — кислород (из кислоты)

S (*сульфо-, -тио-, -сульфид*) — сера (из соли)

Se (*селено-, -селенид*) — селен (из следа?)

Te (*теллуру-, -теллурид*) — теллур (из земли)

Po (полоно-, -полонид) — полоний (из пыльцы)

Mn (мангано-, -манганид) — марганец (из черной взвеси)

Tc (технецио-, -технецид) — технеций (из темной взвеси?)

Re (ренио-, -ренид) — рений (из бурой взвеси?)

F (фторо-, -фторид) — фтор (из цветка)

Cl (хлоро-, -хлорид) — хлор (из хвои)

Br (бромо-, -бромид) — бром (из вина?)

I (йодо-, -йодид) — йод (из фиалки)

At (астато-, -астатид) — астат (из звезды?)

Fe (ферро-, -феррид) — железо (из руды)

Co (кобальто-, -кобальтид) — кобальт (из пятен?)

Ni (никело-, -никелид) — никель (из полос?)

Ru (рутено-, -рутенид) — рутений (из красной взвеси)

Rh (родо-, -родид) — родий (из розовой взвеси)

Pd (палладо-, -палладид) — палладий (из чешуи)

Os (осмо-, -осмид) — осмий (из алой взвеси?)

Ir (иридо-, -иридид) — иридий (из радужной взвеси)

Pt (латино-, -латинид) — платина (из лепестка)

He — гелий (холодный)

Ne — неон (новый)

Ar — аргон (гонимый)

Kr — криптон (тайный)

Xe — ксенон (чужой)

Rn — радон (лучевой)

Sc (скандио-) — скандий (из скальной земли)

Y (иттрио-) — иттрий (из путаной земли?)

La... (лантано-) — лантан (из темной земли)

Ac... (актинио-) — актиний (из своих берегов)

Конечно, пояснительные слова, обозначающие наиболее заметные признаки веществ, следует считать во многом условными. На самом деле очень старые названия могут быть многозначными и

говорить не об одном, а о нескольких признаках. Однако можно с уверенностью утверждать, что из всех разноязычных названий одного и того же вещества веками сохранялись лишь те, которые позволяли отличать его от других. Что касается веществ, открытых в прошлом и нынешнем веке, то их первооткрыватели старались давать им названия в том же стиле. Даже элементам, названным в честь древних стран и городов, созвучны слова, обозначающие их химические признаки, и это, конечно, не случайно. Ведь многие названия отвергались, вероятно, потому что были слишком далеки от химических терминов. К сожалению, этого нельзя сказать об искусственных элементах, названия которых уже не имеют химического смысла.

Оказывается, назвать вещество не так просто, хотя в языках всех народов существуют слова, обозначающие природные вещества, которые сопутствуют людям с незапамятных времен. Многие из них имеют несколько названий, что чрезвычайно затрудняет их распознавание, запоминание и чтение литературных источников. Но даже если каждому веществу будет присвоено его собственное имя, то и тогда не исключена путаница, поскольку столь огромное число названий просто невозможно запомнить.

Действительно, все, что окружает нас в природе, состоит из множества химических веществ. Но некоторые из них встречаются гораздо чаще, чем другие. Поэтому уже давно сложилась традиция присваивать собственные названия лишь распространенным в природе веществам, а менее устойчивые считать их производными.

Самородные металлы. Согласно международным правилам общепринятые химические названия обозначаются латинскими буквами и звучат как латинские слова. Но это не значит, что все корни, от которых их образуют, именно латинского происхождения. Многие природные вещества известны столь давно, что история происхождения их названий теряется в глубине веков. Некоторые из них имеют общий древний корень, но на разных языках произносятся по-разному. Изначально это могли быть слова

и восточных и западных языков, поскольку сведения об этих веществах приходили из дальних стран, где их добывали.

Уникальное положение нашей страны между востоком и западом и богатейшие уральские месторождения руд и самоцветов отразились не только в химическом, но и в обычном языке разных народов. Об этом говорит наш русский язык, где запечатлены корни почти всех евроазиатских слов, обозначающих известные людям вещества. Причем от этих корней родилось очень много русских слов, что говорит о древности их происхождения.

Действительно, отвлеченные представления о свете и цвете, кислоте и горечи, твердости и мягкости родились лишь потому, что все эти слова отражают наблюдаемые веками превращения веществ в природе. Так, твердые, жидкие и газовые вещества различались как земля, вода и небо. То, что земля могла быть твердой, мягкой или сыпучей, обозначалось камнем, глиной, песком. Эти вещества в природе заметно не изменялись, а вода могла быть цветной, соленой и даже едкой. Но водами называли все прозрачные жидкости, и это открытие говорило о том, что есть общего во всех растворах. Небо было еще более переменчивым — дневным и ночным, ясным и хмурым, холодным и жарким.

В далекие времена дым и огонь костра могли казаться соединением земли и неба, а уголь был тем веществом, что рождалось из огня и пламени, или наоборот, рождало огонь и пламя. Не удивительно, что корень именно этого известного всем вещества на языках разных народов обозначал темный или черный цвет. Другой очень древний корень обозначал белый или серый цвет каленого камня. Небо и земля могли иметь разные цвета, но если их цвет совпадал, то можно было рассказать и о небе и о земле.

Давно были известны и смеси, как бы сочетавшие в себе землю и воду. Можно сказать, что когда-то все белые непрозрачные воды считались молоком. С течением времени слова с этим корнем стали обозначать и белую мглу, и белую мусть, и белый мел. Эти же слова породили отвлеченное представление вообще о взвеси (магнезии), каше (маг-

ме) и камне (минерале), а кроме того, общее представление о смеси (массе), сплаве (металле), веществе (материи) и искусстве его приготвления (магии).

О происхождении древних слов можно высказывать лишь более или менее определенные предположения. Но, очевидно, что во многих из них проявляется внешний вид вещества, которое их могло породить. Конечно, эти слова звучали по-разному. Однако к нам из глубины веков дошло именно то, что не забылось и было всем понятным. Интересно, что наблюдаемые тысячелетиями превращения веществ, как бы они не выражались на языках разных народов, всегда говорят об одном и том же. Так, древняя бронза, покрытая зеленоватой паутиной, или патиной, пожалуй, напоминала землю, но цвет и блеск ее чистой поверхности можно было считать лунным или звездным. Действительно, сияние ночного светила напоминает блеск красноватой самородной меди, ранее почти не отличимой от бронзы. Можно было бы полагать, что название этому металлу дал созвучный по произношению средиземноморский остров, где имелись медные рудники. Но может быть, сами рудники породили название острова. Ведь именно этот металл (а точнее, его сплавы, из которых делались всевозможные орудия) дал название более чем трехтысячелетнему периоду в истории человечества — бронзовому веку. Это вещество могли добывать из разных руд. Давно известна его черноватая руда (халькозин, *дикупросульфид*), чаще всего смешанная с другими разноцветными медными минералами, при увлажнении приобретающих голубой или зеленый оттенок. Примеси в древних бронзах говорят о том, что ее выплавляли во многих странах, и медным, видимо, называли вообще любое вещество с медовым блеском, которое, как руда, добывалось из земли и, как сплав, переливалось на огне.

Вероятно, все древние народы считали блеск драгоценных металлов солнечным, лунным или звездным. Теперь и в латинском и русском названии серебра и золота как бы угадывается белый или желтый блеск небесных светил. Но в разных сплавах эти два металла могли иметь и красный, и желтый, и белый,

и серый оттенки. Может быть, поэтому их названия больше говорят не о цвете самих самородных веществ, а о том, где их можно найти. Так, золотые самородки обнаруживаются в трубках или жилках твердой породы, а серебряные — в слоях или пластах сероватой глины. Хотя оба этих металла встречаются и в россыпях, т. е. в размытых и перенесенных водой отложениях, а их самородки следует считать природными сплавами с преобладающим содержанием того или иного вещества.

Условное название еще одному периоду истории — железному веку — дал металл, также встречающийся в виде самородков, но очень редко. Под действием влаги его поверхность обычно покрывается рыжеватым налетом, или ржавчиной, цвет которой замечен в некоторых песках и натеках на камнях. Одной из наиболее распространенных считается его желтоватая руда (пирит, *ферродисульфид*), хотя металл входит в состав более трехсот минералов. Причем желтый, красный или коричневый оттенок проявляется почти во всех породах, где присутствует этот очень распространенный металл. Кто станет отрицать, что и под русским и под латинским названием *железа* подразумевается именно земля, окрашенная ярким цветом, хотя, возможно, что не цвет породил представление о веществе, а само вещество обозначило и заставило различать именно такой цвет. Вообще-то рудой раньше называли земли преимущественно красных оттенков.

Таким образом, четыре металла, известные с глубокой древности, именно потому и были известны, что существуют в природе как самородные вещества, поддаются обработке и дают устойчивые сплавы. Именно из этих сплавов древние мастера делали удивительные по красоте и изяществу вещи, издавна служившие людям. Теперь известно, что в эти сплавы входили и другие примеси, придававшие им особые, неповторимые свойства. Секрет изготовления некоторых из них до сих пор не разгадан. Но, видимо, не следует преувеличивать таинства древней металлургии. Ведь свойства выплавляемых металлов во многом зависели от состава исходных природных веществ, всегда

содержащих сопутствующие примеси. При плавлении эти примеси могли частично или полностью выгорать, но их присутствие влияло на саму плавку, а разные условия обжига и приводили к разным по прочности и ковкости сплавам. Кроме того, стремление получить необычные и красивые оттенки металлов заставляло вводить в сплавляемую смесь не только руду, но и другие случайные вещества.

Теперь трудно сказать, с каких времен различались металлы, сопутствующие медным или железным рудам. Судя по латинским названиям, руду двух из них сначала считали полосатой и пятнистой разновидностью медной. Действительно, никель встречается в столбчатых рудах с темными полосами или нитями, а сопутствующий ему как примесь кобальт в зернистых вкраплениях с глазковыми пятнами или кругами. Изредка эти металлы обнаруживаются и в самородном состоянии. Известно, что их именами называли злых горных духов, возможно, потому, что из обманчивой руды выплавляли совсем не то, что ожидали. Но, может быть, эти металлы потому связывали с нечистым духом, что их распространенная красная руда (никелин, *никеларсенид*) порождала вредные ядовитые испарения.

Названия и других металлов напоминают об узорах на природных камнях. Среди них еще два редких металла, встречающихся в виде самородных сплавов. Эти вымываемые из пород тяжелые металлы обычно обнаруживаются в старых руслах, там, где замедлялось течение воды. И палладий, и платина, образующие совместные сплавы, оказались самыми устойчивыми металлами и могли использоваться как защитные покрытия. Название первого из них напоминает о щитках или чешуйках, а второго — о пластинках или лепестках, поскольку в россыпях их в таком виде и находили.

Другие благородные металлы из-за того, что их примеси можно было обнаружить уже после растворения самородков, получили свое название не по виду камней, а по цвету растворов. Следует отметить, что природные вещества не всегда удается растворить

нацело, а иногда уже из растворов выпадают цветные осадки, поэтому при испытаниях чаще наблюдались замутненные взвеси, а не прозрачные растворы металлов. Однако цвет их вполне узнаваем, и названия двух благородных металлов буквально указывают на то, что при разных условиях их растворения можно наблюдать яркое окрашивание в красные и розовые тона. Так, название рутения напоминает о цветах руты, а родия — о цветах розы. Причем первый из них назван так, чтобы подчеркнуть уральское происхождение благородных металлов, а потому в латинском слове слышится одно из старинных названий России.

Следует полагать, что названия осмия и иридия также говорят о цвете. Первое слово напоминает об алых устах, а второе — о разноцветной радуге. Однако принято считать, что первое из них говорит о запахе осмиевых растворов, хотя в природе много пахучих веществ, и описать их запах словами довольно трудно. По-видимому, цвет здесь, как и в других случаях, является более понятным признаком вещества. Вообще платиновые металлы научились различать только в прошлом веке, а раньше их, вероятно, путали с драгоценными.

Известно, что и другие металлы когда-то не отличали друг от друга. Так, при обжиге некоторых руд можно было наблюдать осаждение пыльного белого налета, который называли пеплом, или цинком. В этом же летучем осадке могла быть и примесь кадмия, но название этого металла говорит о том же дыме или чаде, который наблюдался при возгонке кадящей цинковой пыли. Другими словами, одно и то же белое вещество на разных языках называли по-разному, но позднее стали различать основную белую и примесную желтоватую часть летучего порошка, который шел на приготовление минеральной краски. Распространенная белая или коричневатая цинковая руда (сфалерит, *цинкосульфид*) называлась обманкой, поскольку ее можно было спутать с другими. Тем не менее с глубокой древности известна латунь, или сплав, получаемый при обжиге смешанных цинковых и медных руд.

Еще один металл, известный с незапамятных времен, изредка встречался в самородном состоянии, но в основном добывалась его красная руда (киноварь, *меркуросульфид*), шедшая на приготовление минеральной краски. Впрочем, простое прокаливание и возгонка позволяли выделить из руды единственный жидкий металл, превращения которого нашли отражение и в его названиях. Так, русское название ртути говорит о рдеющих вкраплениях в черноватых породах, а латинское — о самом жидком металле, серебристые капли которого можно было увидеть в природе и получить из руды. Очень давно известные ртутные сплавы назывались амальгамами. Легкость их образования позволяла путем дробления и перемешивания собирать мелкие частицы драгоценных металлов и извлекать их из породы. Любопытно, что совместимость разных металлов в амальгамах породила представление о том, что именно жидкий металл является сущностью или носителем металлических свойств вещества.

По-видимому, раньше к металлам относили все вещества с особым блеском, если из них можно было получать сплавы. Поэтому самородный мышьяк также считался металлом. Его присутствие обнаружено в древнейших бронзах. Оказывается такая добавка облегчала плавку медной руды, повышала плотность получаемого сплава и обеспечивала его хорошую ковкость. Красная мышьяковая руда (реальгар, *арсеносульфид*) была доступной в силу ее распространенности и привлекала своей яркой окраской. Самородное же вещество, почти белое по блеску, в природных условиях покрывается сероватой побежалостью. Возможно, узор этих камней напоминал сухую траву и шерсть грызунов, похожую на сено, где они прятались. Как бы то ни было, русское название этого ядовитого вещества, действительно, говорит о мышах и, возможно, о яде, с помощью которого пытались от них избавиться. Отметим, что нашествие грызунов было настоящим бедствием для древних поселений и городов. Значит, старое название, даже если оно изменилось в понятном для всех направлении, было очень важным, раз его не заменили другим. Интересно, что и латинское название го-

ворит о каком-то мелком травянистом узоре на камнях, по которому их можно было отличить от других. Что касается яда, то медных, ртутных и других ядовитых веществ в природе довольно много. Сам же внешний вид мышьяковых самородков мог подсказать их применение.

Следует полагать, что и в других случаях опознавательными знаками полезных веществ становились узоры природных камней. Причем имелись в виду какие-то растения, их стебли или листья, хотя не всегда можно сказать, что было названо раньше — растение или вещество. Однако, если иметь в виду общее название, то смысл его вполне можно понять. Так, еще одно самородное вещество, хрупкие палочки которого можно было использовать для рисования, своим названием напоминает о стебле или стволе растения. От самой самородной с у р ь м ы почти не отличима ее руда (антимонит, *дистиботрисульфид*), ранее называемая сурьмяным блеском. Руда обычно заполняет вертикальные и изогнутые жилы, что действительно могло напоминать какое-то растение. При рисовании вещество оставляет серую или черную черту, и эта краска предположительно использовалась в древней косметике. Известно также, что из хрупких черноватых камней делали бусы и другие украшения. Вещество обнаружено и в составе древних бронз, но об его известности и применении до сих пор ведутся споры.

Неизвестно к какому времени следует отнести появление в и с м у т а, поскольку его могли добывать попутно с другими рудами и путать с другими металлами. Самородное вещество редко, но встречается в виде напоминающих семена зернистых или слоистых скоплений. В чистом виде белый блестящий и хрупкий металл, возможно, напоминал бусы или бисер, с чем могло быть связано его название. Тот факт, что у вещества было довольно много названий, говорит о том, что сохранилось, вероятно, самое понятное. Его редкая серая руда (висмутин, *дивисмутотрисульфид*) ранее называлась висмутовым блеском.

Интересна судьба еще одного металла, также обнаруженного в изделиях древних мастеров. Его медный сплав считался самой обычной бронзой. Речь идет об о л о в е, редко встречаемом как са-

мородное вещество, но распространенном в виде примеси в разных рудах. Его красная или коричневая руда (касситерит, *станнодиоксид*) достаточно известна и ранее называлась оловянным камнем. Хотя русское и латинское названия вещества происходят от разных корней, по смыслу эти слова ближе всего к тому, что могло бы литься, плыть, стекать и застывать. Действительно, этот металл легко плавится, и получали его, видимо, при обжиге руд других металлов, с которыми само вещество было легко спутать. Присутствие металла в бронзе облегчало ее литье, но большие его добавки делали сплав слишком хрупким.

Завершая обзор металлов, существующих в самородном состоянии и образующих устойчивые сплавы, следует вспомнить, конечно, о с в и н ц е. Этот самый тяжелый металл из тех, что давно использовались в быту, очень редко находили в виде самородков, но очень легко выплавляли из руд. Особая пластичность позволяла изготавливать из него кольца, бусы, грузила, гири и даже боевое оружие и водопроводные трубы, хотя речь шла все-таки о свинцовых сплавах, а не о самом слишком мягком металле. Может быть, в названии вещества и подчеркивалась его мягкость, вернее, легкость придания ему различных форм, но скорее всего, имелись в виду его покрытые перистыми или волнистыми кругами рудные камни. Поэтому русское название созвучно венцу или свитку, а латинское — перьям или пуху. Действительно, свинцовые белила были давно известны. Их даже специально получали, для чего использовались и сам металл и его руда (галенит, *плюмбодисульфид*), ранее называемая свинцовым блеском. Известна была и красная краска — свинцовый сурик, получаемая при сильном нагревании белил. Следует отметить, что похожие друг на друга оловянные и свинцовые сплавы в некоторых странах считали белой и черной разновидностью одного и того же металла.

Все металлы, известные как самородные вещества, раньше встречались в природе гораздо чаще, чем теперь. Ведь их поисками и переплавкой люди занимаются так давно, что даже трудно сказать, с каких времен им сопутствуют эти прочные, твердые, но и пластичные

материалы.

Природные кристаллы. Способным к росту, но холодным кристаллом когда-то называли только лед, возникавший почти на глазах при замерзании воды. По внешнему сходству этим же словом потом стали описывать все подобные льду прозрачные и полупрозрачные камни не только белого, но и любого другого цвета. Очень похожими на лед были те вещества, которые можно было растворить в воде и осадить при ее испарении. Их называли солями, что было созвучно словам, говорившим о белом холодном свете. В природе соляные отложения на дне высыхающих озер и морских заливов могут на самом деле окрашиваться всеми цветами радуги. Разные соли и их примеси научились распознавать далеко не сразу, и только в прошлом веке из них удалось выделить щелочные и щелочноземельные металлы.

Действительно, натрий и калий в виде металлов получили около двух столетий назад, но щелочные вещества использовались для чистки и стирки с незапамятных времен. Среди них различали едкий натр и едкое кали, поскольку первое вещество получали из солевых отложений озер, а второе из прокаленных растительных остатков. Причем именно нагревание и прокаливание усиливали их едкие щелочные свойства, что использовалось для спекания и разложения некоторых руд. Следует полагать, что это были смеси с преобладающим содержанием того или иного металла, а главным минеральным источником их получения была сода (натрон, *динатриокарботриоксид*).

Другие щелочные металлы даже в составе соединений стали известными только в прошлом веке. Их присутствие обнаруживается в виде примеси в разных минералах. Название лития говорит о том, что его получили просто из камня, но подразумевается и то, что его можно подвергнуть литью. Названия обнаруженных по спектральным линиям рубидия и цезия свидетельствуют о том, что первый металл окрашивает пламя в красный или рубиновый цвет, а второй в голубой или сизый. Радиоактивный щелочной металл был назван в честь Франции, где его удалось получить, но по смыслу слова *францием* можно

назвать и то, что получено из фракции, и то, что само состоит из частей.

Немало солеподобных камней обнаруживалось после застывания извергаемой вулканами магмы. Подымаясь из глубин земли, расплавленная масса смешивалась с разными слоями, а потому включала в себя довольно много разных веществ. Но можно сказать, что при ее частичном растворении почти всегда образуется белая взвесь, или магнезия. Как оказалось, в этой взвеси и образуемых после ее высыхания камнях присутствует металл, названный *магнием*. Другим его источником могла быть и горькая морская соль, используемая в медицине, где вещество и сейчас называют магнезией, хотя медицинский термин соответствует химическому магниевому основанию. Названию металла созвучны магнитные породы, среди которых его также можно было обнаружить, но самым доступным источником магниевого основания был белый минерал (магнезит, *магнитокарботриоксид*), всегда сопутствующий известковым породам. Среди них не только распространенный известняк (кальцит, *кальциокарботриоксид*), но и такие удивительные по красоте камни, как разноцветный по оттенкам мрамор или морской и речной жемчуг. Когда-то различие между обычным природным камнем, прокаленным порошком и растворенным щелочноземельным основанием едва обнаруживалось, хотя повсеместно применялись строительные белила, получаемые путем дробления, каления и гашения известняка. Из этого известкового вещества и был выделен кальций, название которого напоминает именно о белом калении.

Названия других щелочноземельных металлов также очень старые, поскольку их удалось выделить из давно известных, как правило, солеподобных камней. Среди них похожие на россыпи града или грозди ягод разноцветные и слегка затуманенные камни, по внешнему виду и названные бериллами. Оказалось, что драгоценные зеленые изумруды и камни других оттенков довольно сложны по составу, хотя можно сказать, простейшим среди них признан желтый камень (хризоберилл, *бериллиодиалюмотетраоксид*). Эти голубоватые и желтоватые, но больше зеленые камни и послужили источ-

ником бериллия. Название стронцию дал окрашенный примесями волнистый минерал (стронционит, *стронциокарботриоксид*). Слово, обозначающее и твердый минерал, и шведское поселение, где его нашли, говорит о гряде или скоплении пестрых камней, хотя это название считается географическим. Сходный минерал образует и барий, но название ему дал очень прочный, тяжелый и плотный камень (барит, *барисульфотетраоксид*). Радиоактивный щелочноземельный металл был назван радием, что видимо, не требует пояснений.

Оказалось, что веществ по цвету и блеску, похожих на лед, довольно много, и в их названиях так или иначе отражено это сходство. Одно из них давно использовалось для спекания и растворения рудных камней. В безводном состоянии бура (*динатриотетраборогентаоксид*) — белый порошок, название которого говорит, что эта соль была буровой, а не бурой по цвету. Ее обнаруживали на дне высохших солевых озер в виде выцветов поверх пустынных пород. Разные примеси могли придавать ей окраску, а при спекании с некоторыми рудами, действительно, проявлялся бурый цвет, и разноцветные перлы служили для распознавания металлов. Само название вещества говорит о сходстве его со снегом и льдом, приносимым холодным пронизывающим ветром, бурой, бурей или бураном, и это сходство проявлялось не только внешне, но и в действии вещества на, казалось бы, нерушимые камни. Не удивительно, что в старой металлургии и в буровом деле эта соль была одной из важнейших, но бор стал известным только в начале прошлого века, когда его выделили как особое вещество. Так же произошло и с одним из самых распространенных металлов, который можно обнаружить и в прозрачных камнях, и в серой глине, и в матовом песке. Латинское название алюминия, образующего несколько сот различных минералов, говорит о белом рассеянном свете, поскольку металл выделили именно из белых солей. Главной же составной частью большинства его минералов является глинозем (корунд, *диалюмотриоксид*), а самыми красивыми его разновидностями признаны красный рубин и синий

сапфир. Хотя этим названием по ошибке называли и другие красные и синие драгоценные камни, все же их можно было отличить по особой твердости.

Надо отдать должное химикам, стремившимся не нарушить традиции, давая названия сопутствующим друг другу веществам. Так, название галлия, открытого только столетие назад, напоминает о том же рассеянном белом свете, поскольку этому слову в разных языках созвучны и соль, и лед, и наблюдаемое в виде светлых небесных кругов гало, и окатанная выбеленная водой галька. Это же название говорит о древней Галлии, расположенной за гребнем белых и снежных горных вершин. Два других близких металла также встречаются довольно редко и были открыты спектральным путем. Название индия связано с синей или индиговой спектральной линией, а таллия — с зеленой или травянистой.

Самым прочным среди всех камней издавна считался прозрачный алмаз. Этот же камень признан и прекраснейшим среди всех драгоценных. Но может быть, именно необычайная стойкость сделала его в глазах людей таким прекрасным. Сами же редкие кристаллы, слегка округленные и похожие на каплю, могут быть бесцветными, желтыми, розовыми и даже черными. Оказалось, что этот прозрачный камень горюч и состоит из того же вещества, что и мягкий черный графит, природный каменный уголь и самые обыкновенные уголья. Поэтому считается, что углерод сопутствует людям с глубокой древности, хотя природные вещества, конечно, содержали разные примеси. И другой очень твердый камень, бесспорно, давно известен людям. В разных языках название кремневого камня говорит о его твердости, а сам камень, видимо, и породил общее представление о твердых веществах. Из таких камней делались древнейшие орудия каменного века, ударом из них высекались искры для разжигания костра. Мелкие частицы кремнезема образуют обычный песок и самые разнообразные глинистые и каменные породы. Пожалуй, самым чистым его кристаллом следует признать горный хрусталь (кварц, *силодиоксид*), но очень красив и драгоценный фиолетовый аметист. Одно и то

же вещество в сочетании с примесями рождает и желтый топаз, и полосчатый агат, и пеструю яшму, и полупрозрачный камень, названный кошачьим глазом. Такие камни редки, но образующий их кремний встречается повсюду. Однако выделили его как особое вещество только полтора века назад.

Открытый лишь столетие назад германий был извлечен из довольно редкого минерала и назван в честь Германии, где его удалось обнаружить. В то же время смысл этого названия близок к тому, что подразумевается под зернами или крупичками рассеянного полуметаллического вещества. Название титана, данное ему двести лет назад, говорит о стойких, но поверженных в землю мифических сыновьях неба, очевидно, потому, что рудные камни металла с трудом, но поддались разрушению. Скорее всего, имелась в виду красная руда (рутил, *титано диоксид*). Ее как бы положенные в землю удлинённые кристаллы, действительно, могли казаться поверженными. Напротив, камни, из которых был получен цирконий, имеют округлые очертания, поскольку обычно их находят в россыпях, т. е. там, где осаждались окатанные водой обломки. Прозрачный камень (циркон, *цирконосилотетраксид*), древнее название которого теперь напоминает о цирковом круге, считается драгоценным. В этих редких камнях как примесь обнаруживается и гафний, названный в честь столицы Дании. Это же слово напоминает о гавани или лагуне и, может быть, о том, что внедрение тяжелого металла в кристаллы более легкого делает их дымчатыми, непрозрачными, искривленными или дугowymi.

Некоторые очень распространенные вещества были впервые получены из солеподобных камней органического происхождения. К таким минералам относится селитра (нитратин, *натрионитротриоксид*), обнаруживаемая в верхних слоях почвы или песка. Это вещество могло быть минеральным источником азота, а сам безжизненный, непригодный для дыхания газ был выделен два столетия назад как составная часть воздуха. Фосфор также образуется там, где подвергаются разложению органические вещества, что иногда заметно по светящимся в очное время точкам. Их-то,

видимо, и называли фосфоресцирующими, или горящими шариками, а само горючее вещество — светоносным, хотя при дневном свете его можно было считать похожим на воск. Когда-то казалось, что это белое или красное вещество, шедшее на приготовление зажигательных смесей, не имеет ничего общего с твердыми минералами, откуда его довольно трудно было извлечь.

В природе много похожих друг на друга веществ, но приходилось их как-то различать, придумывая весьма своеобразные названия. Так, ванадий, полученный полтора века назад, был назван именем божества, олицетворявшего собой красоту и чистоту. Этот редкий рассеянный металл встречается в разных рудах, а его название породило особое сродство к морской воде и способность образовывать цветные прозрачные растворы. Два других родственных металла были названы именами также родственников, как дочь и отец, мифических существ. Одно из них было обращено в плачущую скалу, а другому было присуждено тянуться к зеленым веткам, но никогда их не достигать. Следовательно, эти имена как бы подчеркивали муки, с которыми удалось извлечь ниобий и тантал из их совместной с другими металлами руды. Но эти же слова говорят о разных цветах водных взвесей. В одном случае имеются в виду серые и белые тона, напоминающие о хмуром небе и талой глыбе, а в другом — зеленоватый цвет, который все же не становится зеленым.

Самый распространенный и в воздухе, и в воде, и в камнях — кислород получил свое название только два века назад. Как латинское, так и русское слово говорит о том, что этот газ рождает кислоту или сам рождается из кислоты. О его собственных твердых минералах говорить не приходится, потому что их очень много и содержатся в них самые разнообразные вещества. Поэтому трудно поверить, что на протяжении многих веков древние металлурги совсем не замечали этот газ как разновидность воздуха или составную часть рудных камней. Тоже самое можно сказать и о сере, известной больше как самородное вещество, хотя ее можно обнаружить во многих минералах. Ее сероватые хлопья

выпадают вместе с вулканическим пеплом, а желтые кристаллы со смолистым блеском выделяются в некоторых отложениях. Самые древние названия вещества, вероятно, происходят оттуда, где его могли добывать. Старое русское название больше всего говорит о сером цвете, вернее, таком цвете, какой может быть у желтоватой шерсти серого волка. Латинское название напоминает о том, что серные соли могут быть горькими и едкими.

Близкие по свойствам селен и теллур были названы именами божеств, олицетворявших луну и землю. Но, конечно, не боги давали имена веществам, а природные явления олицетворялись именами богов. В первом случае подразумевался не столько желтоватый лунный блеск вещества, сколько его след или отпечаток, обнаруженный в виде тонкого осадка в серной кислоте. Во втором случае подчеркивался землистый, а не золотистый цвет вещества, извлеченного из глубин земли в виде руды, похожей на золотоносную. Радиоактивный полоний был открыт не два века, а лишь столетие назад и назван в честь Польши, хотя это же слово напоминает о пыли или пыльце, полученной при долгой и тщательной переработке урановой руды.

Следует отметить, что не всегда природные вещества встречаются в том сочетании, в каком их обычно перечисляют. Так, в некоторых железных рудах некоторые, казалось бы, разные металлы могут частично или полностью замещать друг друга. К такому ряду относится и черная хромовая руда (хромит, *феррохромтетраоксид*), в которой, строго говоря, всегда присутствуют сразу несколько металлов. Может быть, поэтому хром был выделен лишь два столетия назад, а ранее металл, видимо, путали с его постоянным спутником. Это вещество было названо просто цветным, поскольку при разных условиях его растворы могут быть фиолетовыми, зелеными и даже красными. Есть основания считать, что и другой металл, нередко сопутствующий известным рудам, был известен также давно. Этот металл называли молибденом, но его серая руда (молибденит, *молибдодисульфид*), или молибденовый блеск, была неотличимой от свинцовой. Видимо, на разных языках

два похожих металла называли одним и тем же словом. Само же слово говорит о мелких или мозаичных камнях, напоминающих некое растение. Возможно, по внешнему виду рудных камней был назван и вольфрам, поскольку их плоские формы напоминают таблички или рамки. Его серая или коричневая руда (вольфрамит, *ферровольфрамтетраоксид*) может включать разные металлы, но в общем случае существует ряд смешанных соединений, в котором железная руда постепенно переходит в марганцевую.

Как важный источник марганца давно была известна его серая или синеватая руда (пиролюзит, *мanganодиоксид*). Нельзя не вспомнить и об его калиевой соли, дающей яркий фиолетовый раствор, широко применяемый в медицине. При долгом стоянии из этого раствора, как и из других растворов металла, обычно выпадает черный или бурый осадок. Следует полагать, что название вещества связано с его способностью образовывать такую темную взвесь или черную магнезию. По аналогии будем считать, что первый искусственный металл, потому и названный *технецием*, должен также характеризоваться каким-то химическим признаком. Это вещество тоже дает темный осадок, а древний корень его названия говорит о том, что как бы рождается из тьмы. Редко встречаемый в природе рений был назван почти так же, как известная река, горы и область в Германии, где его удалось обнаружить. Два последних металла были получены немногим более полувека назад, но корни их названий очень старые. Конечно, можно увидеть связь между бурым ренийевым осадком и словами, обозначающими речной поток, анатомическую почку, олений мех, но в данном случае эта связь может оказаться условной.

Гораздо проще понять смысл названий галогенов, поскольку пояснения к ним даются во многих словарях. Фтор был получен более двух веков назад из вещества, которое давно применялось в виде флюса или плавня в металлургии. В природе полупрозрачный плавленый шпат (флюорит, *кальциодифторид*) встречается как голубой, зеленый, желтый или красный каменный цветок. Это

плавкое вещество спекали с рудами для перевода некоторых примесей в легко удаляемый шлак, или окалину. Поэтому одно и то же слово говорит и о цветных камнях, и об их плавкости, а кроме того, о растворяющем или разрушающем газе, который удалось из них выделить. Возможно, этот желтый газ при разных испытаниях веществ получали и ранее, но не был точно описан. То же самое можно сказать и о выделенном почти одновременно хлоре, источником получения которого могла быть обычная каменная соль (галит, *натриохлорид*), содержащаяся в морской воде и осаждающаяся при высыхании соляных озер. Название газу дал его напоминающий хвою слегка желтоватый зеленый цвет.

Несколько позднее был описан бром как жидкость красноватого цвета, выделенная из водорослей. Считается, что ее название говорит о едком запахе, но, как уже говорилось, запах вещества трудно передать словами, и нельзя сказать, какой из галогенов обладает более сильным запахом. Известно, что слово, давшее название сходной с перебродившим соком жидкости, было одним из имен божества садоводов и виноделов, а потому могло говорить о красноватом виноградном вине и похожих на цветной град ягодах. Йод был также выделен из водорослей. Его темные блестящие кристаллы при нагревании превращаются не в жидкость, а в фиолетовые пары. По внешнему сходству с фиалкой вещество и было названо. Радиоактивный аstat был получен в очень малых количествах уже в середине нашего века. Смысл его названия заключается в его неустойчивости и способности испускать лучи, но то же слово напоминает и о цветке астры, и о лучистых звездах.

Завершая обзор простейших названий устойчивых природных веществ, нельзя не сказать и о редкоземельных металлах. Первый из них был получен в начале прошлого века, а последний уже в нынешнем. Однако все эти металлы сопутствуют друг другу и почти все были обнаружены в одном и том же минерале. Этот довольно сложный по составу минерал был найден в Скандинавии, и об этой древней скальной земле говорит название скандия. Название иттрия также географическое, однако шведское

поселение, давшее имя сразу трем редкоземельным металлам, упоминается не случайно. Возле этого поселения находился старый карьер, а потому его название говорит об отвальной, внутренней, попутной или путаной земле. Смысл названия лантана заключается в том, что вещество, как и другие металлы семейства лантаноидов, было очень трудно извлечь из породы, поскольку их как бы скрывала или таила темная земля.

Названия актиния и других близких ему радиоактивных веществ если и имеют какой-то химический смысл, то весьма отвлеченный. Речь идет в основном об уране и тории, названных именами божеств, олицетворяющих собой разноцветное и темное небо. Среди их руд известна черная урановая смолка (уранинит, *уранодиоксид*), описанная еще два столетия назад. Оба металла сопутствуют друг другу и встречаются в виде примеси разных руд. Другие радиоактивные вещества обнаруживаются в природе чрезвычайно редко. Все они могут быть названы радиоактивными или лучистыми, о чем свидетельствует общее название всего семейства актиноидов. Само же слово, давшее им название, говорит о луче, но по смыслу это отвлеченное понятие когда-то означало уходящее от берега направление.

Химические вещества. Далеко не все существующие в природе вещества могут образовывать устойчивые кристаллы. Простейшими среди них следует признать инертные газы. На возможность существования первого из них указала неизвестная линия в солнечном спектре, поэтому в названии гелия отражен солнечный свет, но не яркий желтый, а холодный рассеянный. Обнаруженный на рубеже двух веков неон был назван новым газом, но это же название может напоминать об его небесном свечении. Другие инертные газы, открытые почти одновременно, были названы именно так, чтобы подчеркнуть их химическую инертность. Поэтому аргон — это недейтельный или гонимый газ, криптон — тайный или скрытый, а ксенон — чуждый или странный. Радиоактивный редкий радон был назван лучевым газом, хотя это уже третье лучистое вещество, даже если не рас-

смагивать радиоактивные элементы.

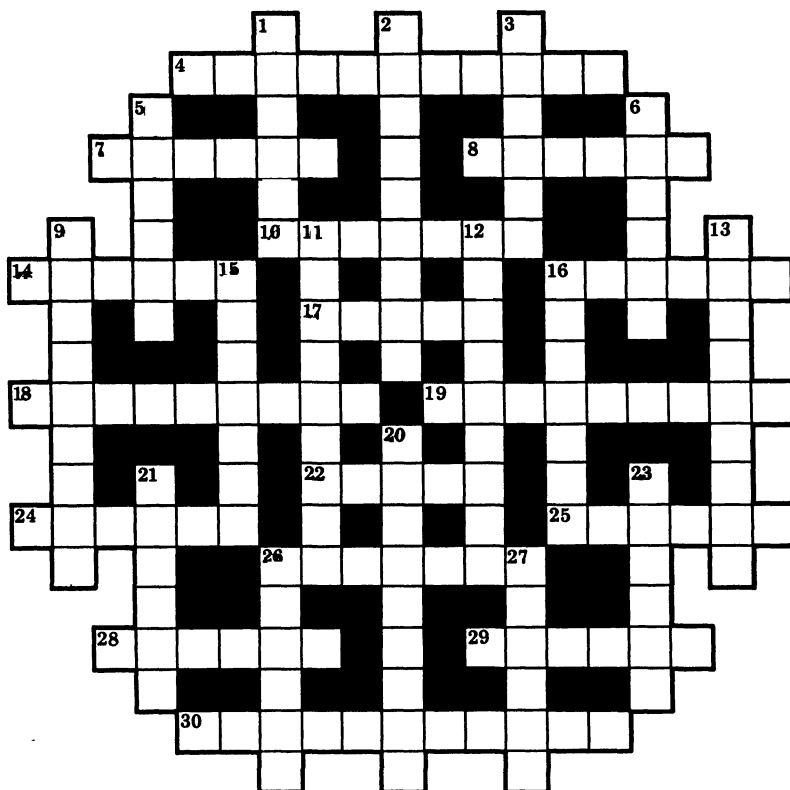
Как уже говорилось, назвать вещество не так просто. Ведь нельзя же назвать его словом, которое вообще ничего не означает. Не будем спорить о том, какие слова в каком языке произошли раньше, хотя названия самородных веществ почти всегда связаны с той страной, где их могли добывать. Причем сами вещества порождали отвлеченное представление о цвете, блеске, горючести, твердости, сходные во многих языках. Не удивительно, что язык древнейшего естествознания был ключом к переводу слов разных языков, поскольку, наблюдая сами вещества, можно понять и смысл обозначающих их слов. Если же смысл не был понятным, то стихийно иностранное слово изменялось так, что начинало напоминать что-то давно знакомое. Поэтому естествоиспытатели даже в прошлые века, когда было известно гораздо меньше химических веществ, стремились найти для них какие-то легко узнаваемые признаки. В результате и родились так называемые тривиальные термины. Такие термины особенно характерны в геологии и биологии, где речь обычно идет о происхождении или источнике получения сложных веществ.

В химии же возможность образования самых разнообразных соединений нужно было как-то выражать средствами языка, что и было причиной введения их систематических названий. Однако новые названия не могут полностью заменить старые, поскольку становится невозможным чтение и понимание работ предшественников. Причем и сейчас стихийно изобретаются тривиальные названия веществ, которые считаются чуть ли не химическим жаргоном. С этим приходится мириться, потому что нельзя требовать, чтобы химики в повседневной практике употребляли слишком длинные систематические названия веществ, даже если их и утвердила международная комиссия.

Комиссия по номенклатуре химических соединений работает в составе Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) уже более полувека, и именно благодаря ее деятельности химики разных стран могут

общаться с помощью единого научного языка. В то же время химическая номенклатура остается довольно сложной и многозначной. Это говорит о том, что единые правила, удовлетворяющие всех химиков, пока не найдены. Зная, что ученые не любят отказываться от не совсем правильных, но привычных названий, комиссия во многих случаях принимает компромиссные решения, т. е. одно и то же вещество, исходя из разных правил, можно назвать по-разному. Но постепенно некоторые устаревшие термины удается исключать. Так, чтобы не путать химические и минералогические термины, теперь предлагается не употреблять в химии названия промежуточных кислотных остатков (*-нитрит*, *-фосфит*, *-сульфит*), поскольку их легко описать как соответствующие оксипроизводные элементов. Для всех кислотных остатков лучше оставить только одно общее обозначение в начале (*нитро-*, *фосфо-*, *сульфо-*) и в конце (*-нитрат*, *-фосфат*, *-сульфат*) химического названия. Причем в силу их устойчивости и распространенности допускается укороченная запись этих групп.

Многозначные правила химической номенклатуры, с одной стороны, не удобны, но, с другой, позволяют постепенно отбирать те термины, которые легко входят в повседневную практику и не кажутся непривычными и труднопроизносимыми. Поэтому каждый химик в рамках уже сложившихся традиционных правил может искать наиболее точные и понятные названия веществ, с которыми приходится повседневно работать. Но, к сожалению, общие номенклатурные правила изучаются еще в студенческие годы, а потом у исследователей уже нет времени заглянуть в большие по объему труды национальной и международной комиссий. Причем разные по составу комиссии издают свои материалы отдельно по органической и неорганической химии, хотя теперь стремительно возрастает число работ, затрагивающих и ту и другую область химической науки. Тем не менее уже сейчас существуют общие принципы составления названий органических и неорганических веществ, которые можно отобрать, не выходя за рамки общепринятых правил.



ХИМИЧЕСКИЙ КРОССВОРД (№ 11)

По горизонтали. 4. Распространенное название алкана. 7. Соединение углерода с металлом. 8. Циклический спирт, относящийся к классу стероидов. 10. Химический элемент, открытый после отделения иттербия от эрбия. 14. Тривиальное название метилбензола. 16. Систематическое название гидразина. 17. Общее название соединения, имеющего три кето- или оксогруппы. 18. Упорядоченное строение вещества. 19. Амид аминокислоты, образующийся в результате связывания токсичного для организма аммиака. 22. Ожерелье из драгоценных камней. 24. Закрепленная с двух концов упругая нить. 25. Диэтилнитрофенильное производное тиофосфата, известное как запрещенный из-за высокой токсичности инсектицид. 26. Соль или эфир винной кислоты. 28. Форма лекарственного препарата, названная латинским словом «шарик». 29. Твердый продукт вулканизации каучука с большим количеством серы. 30. Азотсодержащий индикатор с фенатреновой структурой, окраска которого меняется с зеленой на красную.

По вертикали. 1. Замкнутая кривая овальной формы. 2. Искусственный радиоактивный актиноид. 3. Наиболее стабильный изотоп водорода. 5. Выделяемый из лишайника индикатор, имеющий красную окраску в кислотах и синюю в щелочах. 6. Название соли, образуемой тринитрофенолом. 9. Прибор для измерения напряжения электрического тока. 11. Помутнение хрусталика глаза. 12. Верхний слой воздушной оболочки Земли. 13. Английский химик, с именем которого связан родиевый катализатор гидрирования олефинов. 15. Молочный сахар. 16. Взрывчатое вещество, доходы от производства которого позволили основать фонд Нобелевских премий. 20. Соотношение массы и объема вещества. 21. Минералогическое название оксида металла, известного под названием «рубиновая медь». 23. Руда алюминия. 26. Выдающиеся способности. 27. Разновидность таблицы.

Ответы на кроссворд (№ 10)

По горизонтали. 5. Виноград. 6. Этандиол. 8. Иммунитет. 11. Оникс. 14. Октан. 15. Галоген. 16. Аденин. 17. Пленка. 21. Капуста. 22. Фуран. 23. Кобра. 26. Толиламин. 27. Альдегид. 28. Анальгин.

По вертикали. 1. Цирконий. 2. Фреми. 3. Лазер. 4. Новокаин. 7. Аналог. 9. Октадекан. 10. Эксикатор. 12. Радикал. 13. Теплота. 18. Хрусталь. 19. Муфель. 20. Стрихнин. 24. Конго. 25. Пиран.

Научно-популярное издание

Игорь Сергевич Шаплыгин

Владислав Борисович Лазарев

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА

Редактор *Е. Воронцова*

Мл. редактор *О. Березкина*

Худож. редактор *М. Бабичева*

Техн. редакторы *Т. Захаренкова, О. Найденова*

Корректор *В. И. Гуляева*

ИБ № 10343

Сдано в набор 19.06.89. Подписано к печати 26.10.89. Т—14160. Формат бумаги 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,90. Усл. кр.-отт. 8,12. Уч.-изд. л. 4,50. Тираж 21787 экз. Заказ 2118. Цена 15 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 896011.

Ордена Трудового Красного Знамени
Чеховский полиграфический комбинат
Государственного комитета СССР по печати
142300, г. Чехов Московской области

Адрес подписчика:

**Издательство «Знание» —
крупнейшее в стране
издательство
по выпуску
научно-популярной
литературы.**

**Издательство выпускает
40 серий подписных
научно-популярных брошюр**



**Издательство
«Знание»**

Подписная
научно-
популярная
серия

Дорогой читатель!

ХИМИЯ

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку.
Подписка на брошюры издательства «Знание» ежеквартальная, принимается в любом отделении «Союзпечати».

Напоминаем Вам, что сведения о подписке Вы можете найти в «Каталоге советских газет и журналов» в разделе «Центральные журналы», рубрика «Брошюры издательства «Знание»

Цена подписки на год 1 р. 80 к.

**Наш адрес:
СССР,
Москва,
Центр,
проезд Серова, 4**