Molekylære superledere og metaller.

Klaus Bechgaard, Kemisk Institut og CISMI, Københavns Universitet

Indledning

Kemikere, som beskæftiger sig med faste molekylære stoffers egenskaber, drives ofte af en interesse for at forstå, hvordan et enkeltmolekyles egenskaber transformeres til kollektive egenskaber i materialet. Af særlig interesse er de materialer, hvor molekylerne holdes sammen af svage vekselvirkninger, i modsætning til traditionelle metaller og covalente materialer. Faststoffysikeres interesse for de samme materialer næres af, at de omtalte svage intermolekylære vekselvirkninger, giver anledning til meget exotiske egenskaber, ofte i kombination med, at stofferne opfører sig som en- eller to-dimensionale, snarere end som tre-dimensionale.

I fremstillingen og undersøgelserne af de såkaldte molekylære eller syntetiske metaller mødes to grupper forskere, organiske kemikere og faststoffysikere, som ellers (pr. tradition) sjældent har haft meget at tale om.

Begge grupper får tilfredsstillet deres ønsker: Kemikerne kan fremstille en rækkke nye spændende molekyler og aflede materialer af dem; faststoffysikerne finder i disse materialer en række nye (materiale)egenskaber, som det er vanskeligt at observere i mere traditionelle atomare materialer.

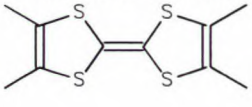
I et historisk perspektiv, har en model for mulig højtemperatur superledning* i anisotrope materialer, fremsat i 1964 af W.A. Little[1], haft stor betydning for interessen for molekylære materialers egenskaber. Inspireret af teorien for de dengang kendte superledere foreslog Little en ny mekanisme. I en simpel version af Little modellen, kan man forestille sig, at en en-dimensional elektrisk ledende kæde af atomer eller molekyler har flade farvestof molekyler bundet vinkelret på kæden. En kobling mellem ledningselektronerne og højfrekvente ladningsflytninger i farvestoffet giver mulighed for, at ledningselektronerne i kæden parvis tiltrækker hinanden og danner de såkaldte Cooper-par, som ligger bagf den superledende tilstand. En simpel energibetragtning (sammenligning mellem phonon og excitationsfrekvenser) antyder, at Cooper-par dannelsen kan foregå allerede ved 1000 K. Der er endnu ikke (naturligvis) beskrevet systemer, hvor Little modellens gyldighed er påvist, men Littles forslag øgede interessen for lav- eller endimensionale elektriske ledere markant i begyndelsen af 70'erne. En række materialer er blevet fremstillet siden da og har givet anledning til observation af en række spændende lav-dimensionale faststoffænomener.

Lav-dimensionale systemer.

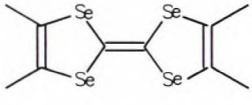
En lav-dimensional fysisk model bliver relevant, hvis et givet fast stof har en struktur, som kan beskrives som strenge (1-D), eller planer (2-D), hvori atomer eller molekyler er tættere sammenkoblede (eller pakkede) end strengene eller planerne indbyrdes. Disse modeller er et udgangspunkt for beskrivelsen af de molekylære materialer, da disse oftest er opbyggede af ''en-dimensionale'' stakke af plane molekyler (1-D). Stakkene kan derefter f.eks. arrangeres i lag (2-D) med nogen interstak- kobling,og/eller være så svagt koblede, at den en-dimensionale beskrivelse er den mest relevante. Hvis man skal ''vælge'' mellem en- eller to-dimensionalitet, er der flere grunde til at man systematisk bør forsøge at fremstille elektrisk ledende eller superledende systemer med en vis to-dimensionalitet. En overgang til en superledende tilstand er en faseovergang, og man kan vise, at et to-dimensionalt system vil udvise færre ødelæggende fluktuationer end et en-dimensionalt system. Også for at opnå almindelig god elektrisk ledningsevne i et materiale bør man tilstræbe en vis 2-D karakter, idet en 1-D ledningsvej nemt kan afbrydes af en defekt i kæden, og ladningsbærerne kan så kun passere, hvis det er nemt at hoppe til en nabokæde.

En familie: $TMTSF_2X$ og $TMTTF_2X$

Betegnelserne TMTSF og TMTFF skal ikke læses som sædvanlige kemiske formler. TMTTF betyder ''Tetra-Methyl-Tetra-Thio-Fulvalen'' og molekylet ses herunder til venstre.



TMTTF



TMTSeF

Den centrale del bestående at to femleddede kulstofringe holdt sammen med en dobbeltbinding, kaldes fulvalen. Fire kulstofatomer er skiftet ud med svovlatomer (''-Tetra-Thio-''). Hver af de fire frie arme i hjørnerne betyder, at der er påhæftet en methylgruppe, $-CH_3$ (''Tetra-Methyl-''').

Figuren til højre viser den analoge struktur af TMTSF = ''Tetra-Methyl-Tetra-Selena-Fulvalen''.

En af de mest intensivt undersøgte familier af molekylære ledere er afledt af molekylerne TMTSF og TMTTF.

Disse to molekyler danner ved oxidation i nærvær af uorganiske monovalente anioner simple salte med 2:1 stochiometri[2]. For eksempel

$$2TMTSF + PF_6^- \xrightarrow{-e^-} (TMTSF)_2PF_6$$

* Næste nummer af KVANT vil være et temanummer om superledning (red.)

Ved at variere anionerne har man fremstillet et stort antal forbindelser med samme struktur, som har en række interessante egenskaber.

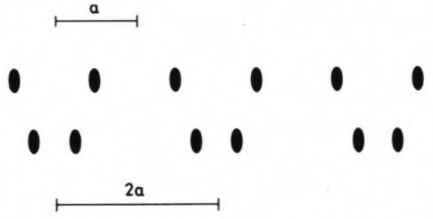
En nøgle til forståelse af disse egenskaber får man ved at undersøge strukturen af materialerne (Fig. 1). De flade TMTSF (eller TMTTF) molekyler stables i zig-zag stakke (1-D). I stakkene er vekselvirkningen mellem molekylernes elektronsystemer forholdsvis stærk, og der kan dannes et (1-D) ledningsbånd. Stakkene anbringes så i lag (2-D), hvor vekselvirkningen mellem stakkene ikke er helt forsvindende. Mellem lagene finder man lag af anioner med ædelgasstruktur. Fra et strukturelt synspunkt vil man derfor forvente et anisotropt materiale med overvejende en-dimensional karakter, men koblingen i lagene gør, at man ikke kan se helt bort fra 2D effekten.

TMTSF og TMTTF familiens fysiske egenskaber

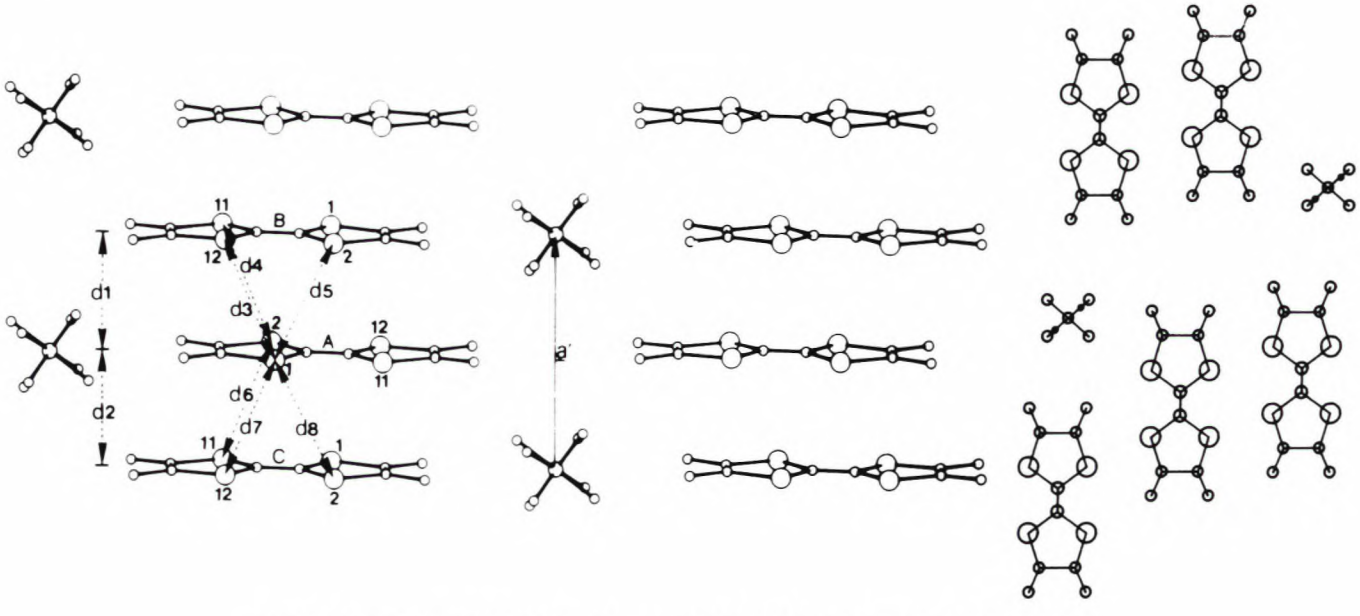
De fleste af TMTSF og TMTTF saltene er metaller. D.v.s. at den elektriske ledningsevne stiger med faldende temperatur. Ved lav temperatur foregår der i mange materialer en faseovergang til en isolerende tilstand. Faseovergangen er i overensstemmelse med, at stofferne primært lader sig beskrive i en 1-D model. Det der adskiller $(TMTSF)_2X$ familien fra andre familier af molekylære ledere er, at grundtilstanden er en såkaldt spintæthedsbølge, spin density wave, SDW tilstand, hvor de fleste andre 1-D-materialer har en såkaldt ladningstæthedsbølge, charge density wave, (CDW) grundtilstand. SDW-tilstandens egenskaber minder om en antiferromagnetisk tilstand. Spinbølger er tidligst beskrevet for chrom. Hvis man underkaster SDW-tilstanden i $TMTSF_2X$ hydrostatisk tryk, bliver materialet superledende ($T_c \approx 1$ K ved 12 kbar). Man kan altså gå direkte fra en isolerende (antiferromagnestisk) grundtilstand til en superledende tilstand.

CDW og SDW

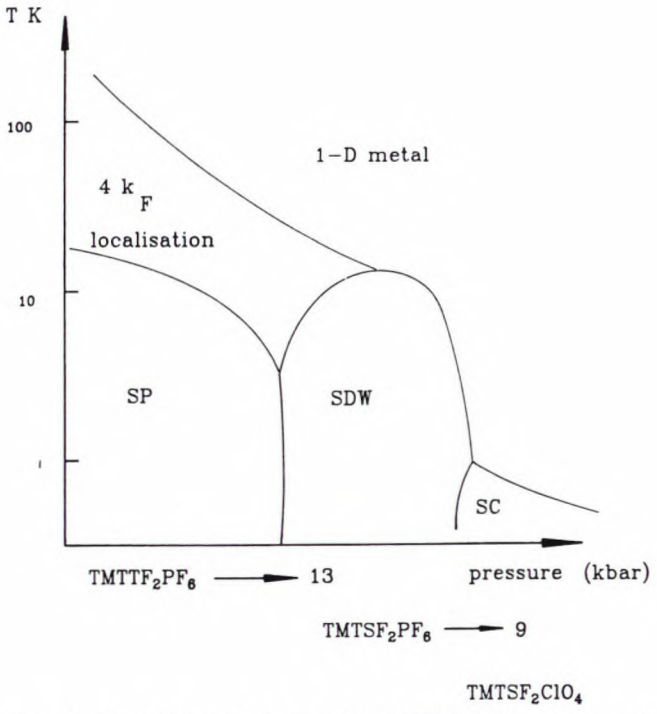
En ladningstæthedsbølge (Charge Density Wave) er et kvantemekanisk fænomen, der kan opstå i et endimensionalt ledende system. En bølgeformet periodisk deformation af kæden i dennes længderetning kan undertiden ændre tætheden af elektrisk ladning på en sådan måde, at systemets energi bliver lavere end i den udeformerede tilstand. I givet fald er ladningstætheden fordelt bølgeformet langs kæden. På figurem er øverst en udeformeret molekylkæde med perioden a. Nederst er kæden deformeret under indvirkning af en ladningstæthedsbølge med perioden 2a (den nye periode varierer fra tilfælde til tilfælde). Kæden er elektrisk neutral.



I en spintæthedsbølge (Spin Density Wave) er det elektronernes egenskab som elementarpartikel, der er afgørende. Elektronerne har også fordelt sig i et bølgeformet mønster, men sådan at nogle har deres magnetiske nordpol opad, andre nedad. Indvendigt er kæden stærkt magnetisk (derfor ''-ferromagnetisk''), men udvendigt synes den umagnetisk, fordi lige så mange elementarmagneter peger i en given retning som i den modsatte (''anti-ferromagnetisk''). Kæden som helhed er umagnetisk, ''magnetisk neutral''.



Figur 1. Struktur af $TMTSF_2X$-serien. Bemærk de skrå lag af molekylkæder i figurens højre del.



Figur 2. Generaliseret fasediagram for $(TMTS(T)F)_2X$ serierne med "delokalisering" som X-akse, her repræsenteret ved trykket (d.v.s. stigende tæthed). SC betegner den superledende fase og SDW en fase med spintæthedsbølger. De to faser ved lave tryk behandles ikke i artiklen. For hvert af de tre nævnte stoffer skal trykskalaens nulpunkt placeres lidt til venstre over det første "T" (Det tredje stof, perchloratet, bliver med andre ord superledende allerede ved trykket 0).

Efter undersøgelse af en lang række $TMTSF_2X$ og $TMTTF_2X$ salte, som er isostrukturelle og kun adskiller sig ved, at X (den uorganiske monovalente anion) giver anledning til små ændringer af gitterkonstanterne, har man opstillet et generelt fasediagram. (Fig. 2).

I dette fasediagram vokser abscissen med stigende grad af delokalisering. Man prøver altså at give et generelt billede af alle materialerne ved at antage, at små ændringer af strukturen giver anledning til, at ladningsbærerne enten lokaliseres (isolatorer) eller delokaliseres (metaller, superledere).

Både den superledende grundtilstand og SDW tilstanden er blevet intensivt undersøgt, fordi man her har en række materialer, som med svage ændringer kan forandre grundtilstanden.

Undersøgelser af den superledende tilstand har givet anledning til forslag om en ny mekanisme for superledning[4]. Måske er SDW tilstanden set ud fra et teoretisk synspunkt endnu mere interessant. F.eks. er det lykkedes i kraftige elektriske felter at observere ikke-lineær ledningsevne, altså afvigelser fra Ohm's lov, i SDW tilstanden[5].

Felt-induceret-spintæthedsbølge, FISDW)

Som omtalt ovenfor er den antiferromagnetiske (SDW) grundtilstand den normale i mange af medlemmerne af TMTSF familien. Hvis man imidlertid har etableret en superledende grundtilstand (lav T, højt tryk) og lægger et kraftigt magnetfelt vinkelret på "planerne" af TMTSF kæden, får man et interessant fænomen at se. Først forsvinder den superledende tilstand, og materialet bliver metallisk. Når magnetfeltet bliver tilstrækkelig kraftigt (ca. 5 Tesla), ser man en effekt, som først (fejl)fortolkedes som de gammelkendte Shubnikov-de Haas oscillationer. En række efterfølgende eksperimenter (Hall-effekt målinger, varmekapacitet etc.) har vist, at der er sket en faseovergang til en tilstand, som har yderst exotiske egenskaber. Hall-effektmålinger viser trin, som ligner kvante Hall-effekten (QHE), og den teoretiske beskrivelse viser, at systemets egenskaber kan fortolkes i en model, som ligner beskrivelsen af QHE[6]. I meget høje magnetfelter og under svagt ændrede P,T forhold ses yderligere en opførsel, som minder om fraktional QHE[6].

Konklusion

Undersøgelse af molekylære superledere har (endnu) ikke ført til påvisning af højtemperatur superledning som oprindelig foreslået af W.A.Little.

I stedet har vi fået familier af forbindelser, hvor en række egenskaber, som man ellers må søge i meget forskellige typer materialer optræder i én strukturtype, når man blot ændrer omstændighederne svagt (temperatur, elektriske og magnetiske felter).

De usædvanlige fænomener er:

1. Overgang fra Antiferromagnetisme til superledning
2. Spintæthedsbølger og ikke lineær ledningsevne
3. Magnetfeltsinduceret spintæthedsbølge, med QHE og fraktionel QHE karakter

En nøgle til forståelse af de samlede materialeegenskaber i $TMTSF_2X$ serien har vi endnu ikke, men det synes klart, at de molekylære ledere må have mange flere overraskelser at byde på.

Referencer:

1. W.A. Little, Phys.Rev. **A134**, 1416 (1964).
2. K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen og N. Thorup, Sol. State Commun. **33**, 1119 (1980).
3. K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, T.D. Schulz og E.M. Engler, Phys.Rev.Letters **46**, 1234 (1981).
4. C. Bourbonnais, Low limensional conductors and superconductors.
   D. Jérome og L. Caron ed. *NATO Advanced Study Series*, Ser.B. Vol. 155, 155 (Plenum 1987).
5. S. Tomic, J.R. Cooper, D. Jérome og K. Bechgaard, Phys.Rev.Letters **62**, 462 (1989).
6. P.M. Chaikin, J.S. Brooks, S.T. Hannahs, W. Kang, G. Montambaux og L.Y. Chiang, *Springer Proceedings in Physics*, Vol. 51, p. 81 (1990).



Klaus Bechgaard. Professor i organisk kemi ved Københavns Universitet. Har arbejdet med synthetiske metaller siden 1974. Arbejder desuden med "molekylær elektronik" og med elektriske, optiske og magnetiske egenskaber af tynde molekylære film.