

強く分極した有機伝導体

α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃)·3H₂O

私達は一昨年、分極アニオン層を有する有機伝導体が自己ドーブ効果を示すことを報告しました(熱学レポート2015 p. 90–91). この塩では対イオン層の分極は2次元伝導層とは垂直な方向を向いていますが、隣のアニオン層の分極は正反対の方向を向いていて、結晶全体では分極していませんでした(私達の分類では Type I になります). また、似たような分極構造をしています、対イオン層の分極の方向が伝導層と平行な塩(私達の分類では Type III になります)についても報告しました(熱学レポート2016 p. 120–121). 今回は、すべてのアニオンが結晶中でほぼ同じ方向を向き、結晶全体にわたる分極のある塩(私達の分類では Type II になります)を作成することができましたので報告します.

強く分極した純有機磁性導体 α -(BEDT-TTF)₂[PO-CON(CH₃)CH₂SO₃]·3H₂O (1) の構成成分の構造 (Fig. 1), 結晶構造とその模式図 (Figs. 2, 3) を示します. 他の有機導体と同様に, BEDT-TTF の開殻分子が2次元的に積み重なり, *ab* 面内に伝導層を形成しています. その伝導層の間にアニオン層が挟まれています. Fig. 2 に示しました通り, アニオン **A1** を見てみますと, ラジカルスピンの中心の>N–O・基と–SO₃[–] (スルホ) 基がそれぞれ図中左方向と右方向を向いていて, つまり全てのアニオンがほぼ同じ配向をとり, 結晶全体に渡り分極しています. なお, 分極を電場に換算する式が知られていて, アニオン層1層分の電圧を計算すると2.7 eV となります (Fig. 3). つまり, 隣のドナー層に2.7 V の電場をかけているのと同じ効果があることになります. さて, アニオン層はアボガドロ数に匹敵するほどの数(これを *N* とします) 結晶中にありますので, 結晶の表と裏[(0 0 1) 面と(0 0 –1) 面]の間には2.7*N* V という, とてつもなく大きな電圧がかかることになります. しかし, 実際はそうにはなっていないようです. ドナー分子内の左側と右側の価数を結合長を使った経験式から近似的に求めた結果から, 分子内電荷分離が示唆されています. つまりドナー分子にも分極があり, その分極は同じ方向で, アニオンの分極をドナー層の分極が打ち消していることが示唆されています (Fig. 3). 分極はドナー層でもアニオン層でも同じ方向を向いていて打ち消し合い, よって2.7 V の電位勾配は表面のみに現れることになります. このような比較的大きな電位勾配を有する有機導体は他にないため, ダイオード特性など p-n 接合と同等の性能を示す可能性を期待し, 実験を続けています. この塩は室温ですでに0価+1価0価+1価と交互に並ぶ電荷分離を起こしている半導体であります, 圧力を印加することによる金属化や超伝導化を期待しています. 金属化および超伝導化できた場合, 圧力下の熱容量測定を行い, 前者の場合から, 後者の場合超伝導転移エントロピーにより, その Meissner Volume を決定する予定です.

(坪 広樹)

発表

H. Akutsu, K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, and Y. Nakazawa, *CrystEngComm* **18**, 8151 (2016).

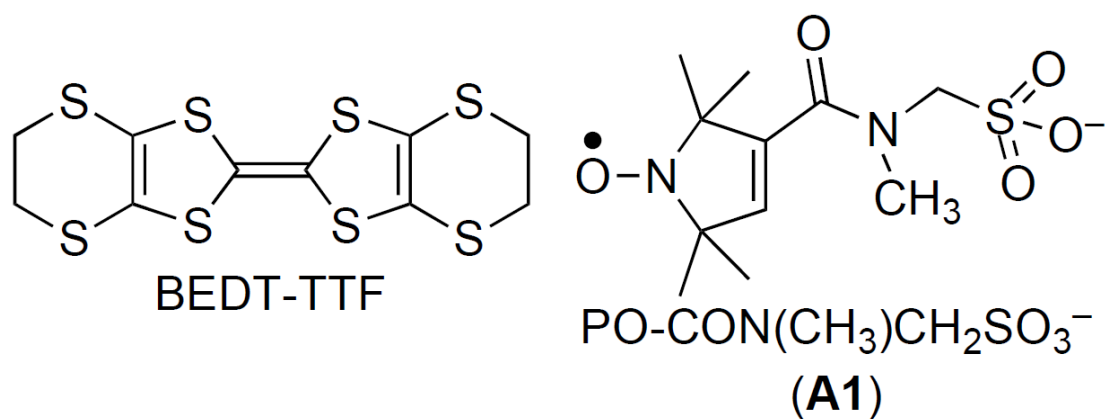


Fig. 1. Molecular structures.

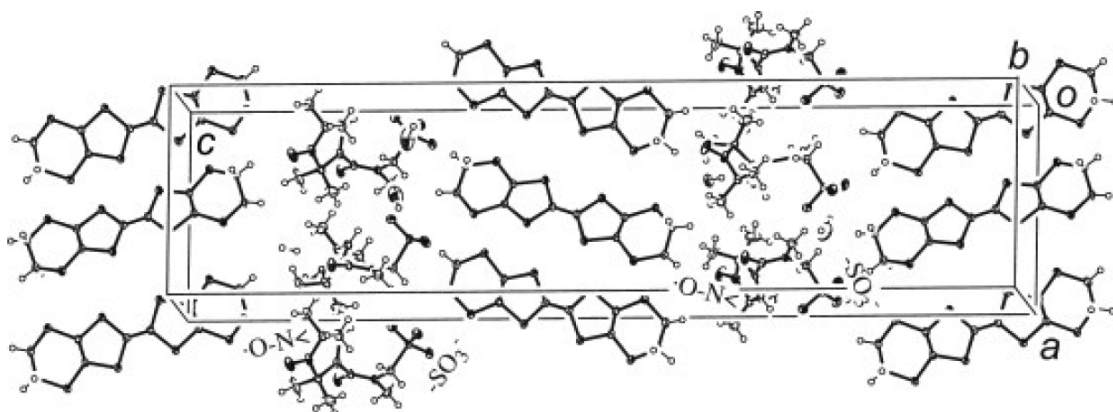


Fig. 2. Crystal structure of 1.

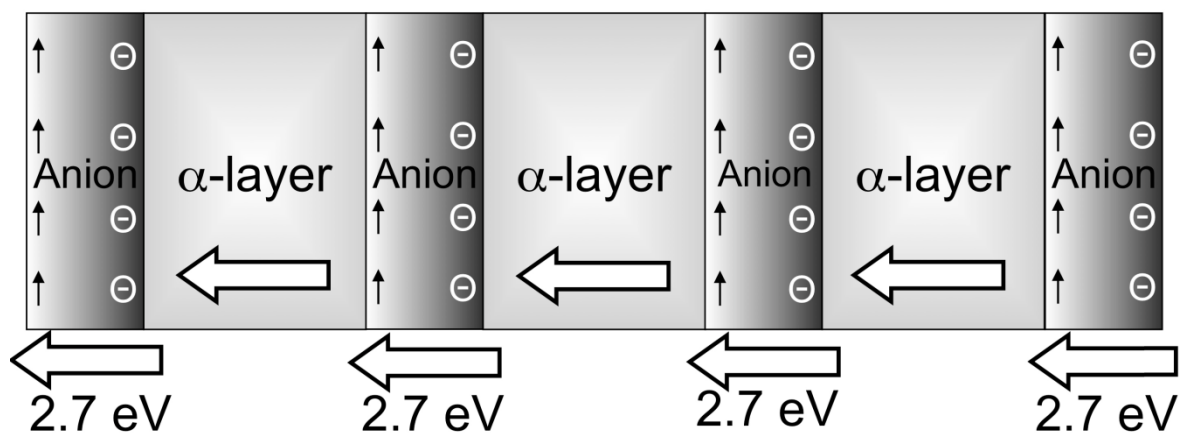


Fig. 3. Schematic scheme of crystal structure of 1 where ↑ is a spin on a PO radical and ⊖ is a minus charge of a -SO₃⁻ group.