

電荷移動錯体 TTF-CA の中性 - イオン性転移における電子状態の観測

(KEK 物構研 PF/CMRC¹、JST-CREST²、産総研³、東大院工⁴、理研⁵)高橋由香利^{1,2}、中尾裕則^{1,2}、小林賢介¹、熊井玲児^{1,2,3}、山崎裕一¹、岡本淳¹、村上洋一¹、堀内佐智雄^{2,3}、石橋章司^{2,3}、十倉好紀^{3,4,5}

Study on the electronic state in neutral-ionic transition of charge transfer complex TTF-CA

(KEK IMSS PF/CMRC¹, JST-CREST², AIST³, Grad. School of Eng., The Univ. of Tokyo⁴, RIKEN⁵)Yukari Takahashi^{1,2}, Hironori Nakao^{1,2}, Kensuke Kobayashi¹, Reiji Kumai^{1,2,3}, Yuichi Yamasaki¹, Jun Okamoto¹, Youichi Murakami¹, Sachio Horiuchi^{2,3}, Shoji Ishibashi^{2,3}, Yoshinori Tokura^{3,4,5}

強誘電体は、強誘電特性を生かした不揮発性メモリーやキャパシタといったエレクトロニクス材料に加え、圧電素子、アクチュエーター、非線形光学材料など、さまざまなデバイス機能発現の基である。こうした有用な機能を、有機材料を用いて得られれば、軽量でフレキシブルな、印刷プロセスに適合するという特長を活かした新たな応用が期待でき、研究が盛んに行われている。

本研究で対象としたドナー性分子 tetrathiafulvalene (TTF) とアクセプタ性分子 *p*-chloranil (CA) から成る電荷移動錯体 TTF-CA (Fig. 1) は、分子の価数変化に伴う伝導性や光学特性、誘電性など、特異な物性変化を示す物質として注目されている。この物質は、室温では TTF 分子と CA 分子が等間隔で交互に積層し、一次元カラムを形成するが、相転移温度 (81 K) 以下の低温相では、TTF 分子の電荷移動量 ρ が +0.3 から +0.6 のイオン性状態へとジャンプし^[1]、TTF 分子と CA 分子が二量体を形成するように分子変位が生じる。この中性-イオン性 (NI) 転移に伴い、比誘電率がキュリー則に従って 500 程度に増大し、強誘電体特有の振る舞いが発現する。最近、TTF-CA が有機物としては大きな自発分極 (6-7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を持ち、静電荷の変位方向とは逆向きかつ巨大な自発分極が生じるというこれまでの強誘電体に見られなかった新たな分極発現機構「電子型強誘電性」であることが明らかとなっている^[2]。

このように TTF-CA では、二量体をなす TTF 分子から CA 分子に向かい顕著な電子移動が生

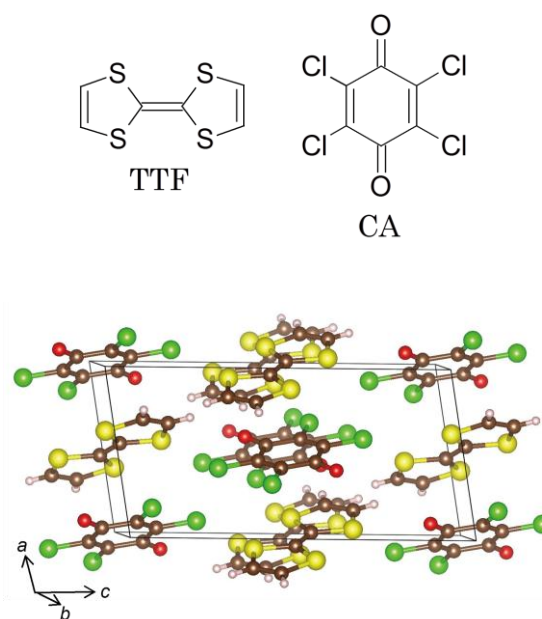


Fig. 1 TTF-CA の結晶構造。

じたことで大きな自発分極が現れている^[1]ため、この系の分子の電子状態を評価することは分極の起源を解明するために重要であると考えられる。そこで我々は、TTF分子のS K-edgeに注目し、NI転移近傍における分子の電子状態の観測を試みた。以下の実験はすべて単結晶を用いて、PF BL-11Bにて行った。TTF-CAのS K-edgeでの蛍光スペクトルでは、2470 eV付近のピークがNI転移前後で大きく変化しており、低温相で強度が増大していることが示された(Fig. 2 (a))。偏光ベクトルは、分子のスタック方向である結晶のa軸方向と平行になるように測定している。つまり、TTF分子の π 軌道に対し垂直方向に偏光が入っているため、このスペクトルはHOMO軌道の遷移を観測していると考えられる。また、温度変化に伴い連続的にピークが変化しているのではなく、NI転移温度付近で急激な変化を示したことから、NI転移に伴う電子状態の変化を直接的に捉えていると言える。さらに、TTFのS K-edgeでの蛍光スペクトルを測定した。TTF-CAの測定と同様に、偏光ベクトルはTTF分子のスタック方向と一致するようにした。Fig. 2 (b)に示されるように、2472 eV付近にピークが観測され、2470 eV付近にはピークは観測されなかった。TTFでは、HOMO軌道にホールは入っていないため、TTF-CAの蛍光スペクトルで観測されたピークはTTF分子のHOMO軌道であると言え、NI転移温度前後のピーク強度の変化は、TTF分子のHOMO軌道にホールが生成している様子を反映していると考えられる。

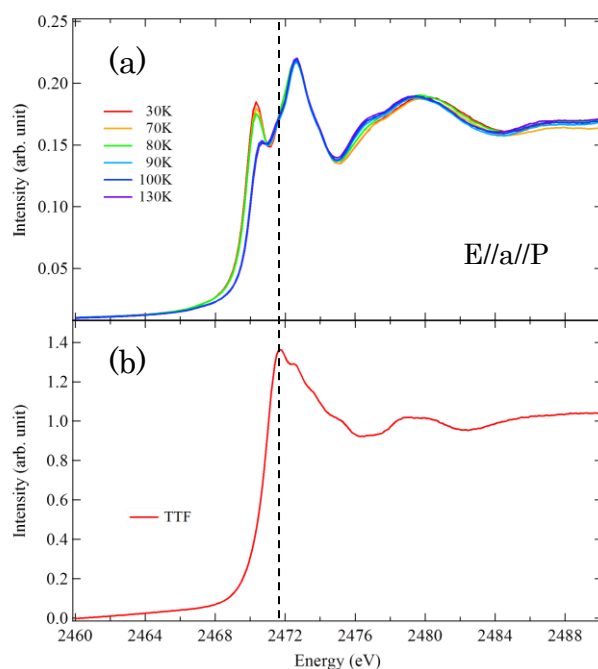


Fig. 2 (a) TTF-CA の S K-edge 蛍光スペクトルの温度依存性。

(b) TTF の S K-edge 蛍光スペクトル。

蛍光スペクトルでは、分子間の平均した電子状態を観測している。一方、共鳴 X 線散乱(RXS)の手法を用いると、NI 転移に伴う対称性の変化に関わる分子の電子状態を敏感に検出することができると期待される。得られた RXS スペクトルでは、禁制となる反射位置(010)において RXS 信号を検出することに成功した。全温度領域で分子の異方性を反映した信号が存在したが、低温側でのみ HOMO 軌道に対応する位置にピークが出現することが見出され、対称性の破れを反映した信号の観測に成功した。

現在、NI 転移や強誘電性発現機構の微視的解明を目指して、蛍光スペクトルの理論的解明を目指しており、併せて報告する予定である。

[1] A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile, and J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).

[2] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).