

共鳴軟 X線散乱でみた有機強誘電体 TTF-CA の
中性 - イオン性転移における電子状態

(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}、熊井玲児^{1,2,3}、石橋章司^{2,3}、堀内佐智雄^{2,3}、香山正憲³、
小林賢介¹、山崎裕一¹、岡本淳¹、須田山貴亮¹、村上洋一¹、十倉好紀^{4,5}

Study on the electronic state in neutral-ionic transition of the organic ferroelectric
compound TTF-CA by resonant x-ray scattering technique

(KEK IMSS PF/CMRC¹, JST-CREST², AIST³, Grad. School of Eng., The Univ. of Tokyo⁴,
RIKEN⁵)

○Yukari Takahashi^{1,2}, Hironori Nakao^{1,2}, Reiji Kumai^{1,2,3}, Shoji Ishibashi^{2,3},
Sachio Horiuchi^{2,3}, Masanori Kohyama³, Kensuke Kobayashi¹, Yuichi Yamasaki¹,
Jun Okamoto¹, Takaaki Sudayama¹, Youichi Murakami¹, Yoshinori Tokura^{4,5}

強誘電体は、高誘電率、焦電性、圧電性などの強誘電特性を生かした、さまざまなデバイス機能発現の基として、無機材料を中心に多くの研究開発が行われている。しかし近年、安価で、柔軟性が高く、合成や加工のしやすさ等の利点から有機物質も注目を集めている。

本研究で対象とする有機強誘電体は、ドナー性(D)分子とアクセプター性(A)分子が分子面を合わせるように交互に積層した電荷移動錯体 $D^{\rho}A^{-\rho}$ (ρ は電荷移動量)であり、積層軸方向に大きな π 軌道の重なりをもつ擬一次元電子系である。その中でも、tetrathiafulvalene-*p*-chloranil(TTF-CA: TTF = C₆H₄S₄, CA = C₆Cl₄O₂)は強誘電性を含め、分子の価数変化に伴う特異な物性変化を示す電荷移動錯体として古くから研究が行われてきた。TTF分子とCA分子が等間隔で交互に積層して一次元カラム構造を形成し、室温では常誘電性を示す(Fig. 1)。相転移温度(81 K)以下の低温相では、 ρ が0.3から0.6のイオン性状態へとジャンプする(NIT: 中性-イオン性転移) [1]と同時に、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、分極が発現する。最近、TTF-CAでは、一般的な変位型強誘電体とは異なり、外部電場に対して、正電荷をもつTTF ^{ρ} が正極方向に、負電荷をもつCA ^{$-\rho$} が負極方向へ変位していることが明らかになった[2]。これは古典的な点電荷モデルでは説明することができず、この分極発現に対して、TTF分子とCA分子間の電子移動が重要な役割を担っていることが考えられている。そこで本研究では、TTF-CAの特異な分極発現の電子的起源解明を目指し、分子の電子状態の観測を試みた。分子の電子状態を元素選択的に調べる手法として、X線吸収分光(XAS)と共鳴X線散乱(RXS)に注目した。実験はすべて単結晶を用いて、KEK PF BL-11Bにて行った。

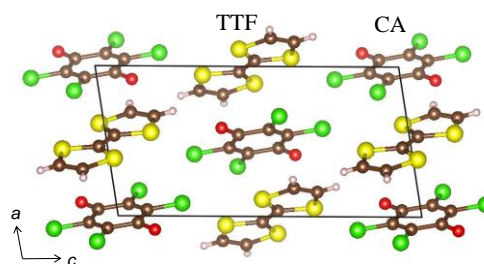


Fig. 1 TTF-CA の結晶構造。

TTF-CA の S *K* 吸収端での蛍光スペクトルでは、吸収端近傍の 2470.5 eV 付近のピーク強度がイオン性相(強誘電相)で増大していることが示され、電荷移動により TTF 分子の HOMO 軌道にホールが生成している様子が観測されていた[3]。今回さらに、CA 分子の電子状態を観測するため、Cl *K* 吸収端での XAS 測定を行った。このとき偏光は、分子の積層方向である *a* 軸と平行になる条件で測定した($E // a$)。吸収端近傍の 2821 eV 付近のピーク強度が、 $T = 30$ K のイオン性相で減少していることが示され、CA 分子に電子が入る様子が観測された(Fig. 2 (a))。つまり、中性相では CA の LUMO 軌道は電子がほとんど入っていない状態($\rho = 0.3$)であったため、XAS で観測される。一方、イオン性相では、電荷移動により TTF の HOMO 軌道の電子が CA の LUMO 軌道に移る($\rho = 0.6$)。結果として、イオン性相ではピーク強度は減少すると解釈できる。したがって、NIT における S *K* 吸収端の XAS の結果とも対応しており、各分子の含む元素の吸収端を利用した XAS 測定により分子選択的分光が可能であることを見出した。

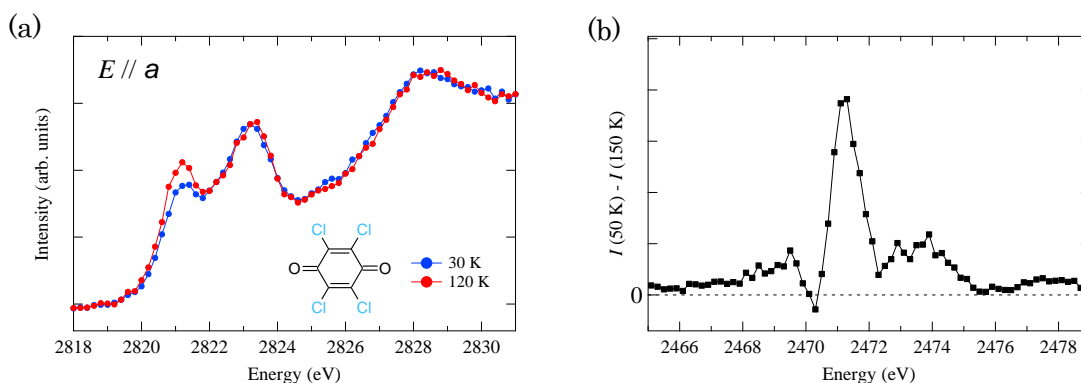


Fig. 2 (a) TTF-CA の Cl *K* 吸収端蛍光スペクトル。

(b) TTF-CA の S *K* 吸収端 RXS の差スペクトル。

続いて、分極発現に関わる分子の電子状態の変化を観測するために、S *K* 吸収端での RXS 実験を行った。TTF-CA は、NIT で結晶構造が $P2_1/n$ (中性相) から Pn (イオン性相) へと変化する。中性相では禁制反射である (010) 反射は、イオン性相となる (対称性が破れる) と観測される反射であるため、この反射位置の散乱強度が対称性の破れを反映すると期待される。Fig. 2 (b) にイオン性相と中性相の差スペクトル((010)での散乱強度)を示す。イオン性相の RXS 信号の強度が S *K* 吸収端近傍(2471 eV)で増大しているスペクトルが得られた。これは、上述のように NIT に伴う対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を捉えたものであると考えられる。ここで、NIT に伴い結晶構造が変化しているため、分子の変位による分子軌道の変化を反映している可能性が懸念される。しかし、結晶構造中の分子の向きの変化は無視できるほど小さいと考えられ、この信号は NIT に伴い *b* 軸方向への新たな電荷変調構造を考えることでもっともらしく解釈することができる。当日は、この電子状態が、特異な分極発現に重要な役割を担っていることも併せて議論する予定である。

[1] A. Girlando, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).

[2] K. Kobayashi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

[3] Y. Takahashi, *et al.*, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 4C19