

# 強誘電性を示す電荷移動型錯体 TTF-CA の電子状態に関する研究 Study on the electronic state in charge transfer complex TTF-CA with ferroelectricity

高橋由香利<sup>1,2,\*</sup>, 中尾裕則<sup>1,2</sup>, 熊井玲児<sup>1,2,3</sup>, 石橋章司<sup>2,4</sup>, 堀内佐智雄<sup>2,3</sup>, 香山正憲<sup>5</sup>, 小林賢介<sup>1</sup>, 山崎裕一<sup>1</sup>, 岡本淳<sup>1</sup>, 須田山貴亮<sup>1</sup>, 村上洋一<sup>1</sup>, 十倉好紀<sup>6,7</sup>

<sup>1</sup> KEK 物構研 PF / CMRC, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>2</sup> CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

<sup>3</sup> 産総研 FLEC, 〒305-8562 つくば市東 1-1-1

<sup>4</sup> 産総研 RICS, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

<sup>5</sup> 産総研 UBIQEN, 〒563-8577 池田市緑が丘 1-8-31

<sup>6</sup> 東大院工, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

<sup>7</sup> 理研 CERG, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Yukari Takahashi<sup>1,2,\*</sup>, Hironori Nakao<sup>1,2</sup>, Reiji Kumai<sup>1,2,3</sup>, Shoji Ishibashi<sup>2,4</sup>, Sachio Horiuchi<sup>2,3</sup>, Masanori Kohyama<sup>5</sup>, Kensuke Kobayashi<sup>1</sup>, Yuichi Yamasaki<sup>1</sup>, Jun Okamoto<sup>1</sup>, Takaaki Sudayama<sup>1</sup>, Youichi Murakami<sup>1</sup>, and Yoshinori Tokura<sup>6,7</sup>

<sup>1</sup> PF / CMRC, IMSS, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>2</sup> CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Tokyo 102-0076, Japan

<sup>3</sup> FLEC, AIST, 1-1-1 Azuma, Tsukuba, 305-8562, Japan

<sup>4</sup> RICS, AIST, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

<sup>5</sup> UBIQEN, AIST, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

<sup>6</sup> Grad. School of Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

<sup>7</sup> RIKEN CERG, 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

## 1 はじめに

ドナー性 (D) 分子 TTF ( $C_6H_4S_4$ ) とアクセプター性 (A) 分子 CA ( $C_6Cl_4O_2$ ) からなる電荷移動錯体 TTF-CA 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、一次元カラム構造を形成するが、81 K で中性 - イオン性転移 (NIT) を生じ[1]、 $D^{+n}A^m$  で表される電荷移動量  $\rho$  が 0.3 から 0.6 のイオン性状態へとジャンプする。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、一次元鎖方向に分極が発現する。最近、TTF-CA について、静電荷の変位方向とは逆向きに自発分極が生じるというこれまでの変異型強誘電体では見られなかった新たな分極発現機構「電子型強誘電性」を示すことが明らかになっている[2]。この特異な強誘電性の起源を解明するため、S の K 吸収端を用いた X 線吸収分光 (XAS) と共鳴 X 線散乱 (RXS) を測定し、分子の電子状態を調べた。

## 2 実験

単結晶 TTF-CA の S K 吸収端 XAS, RXS 実験は KEK-PF の BL-11B で行った。サンプルの冷却には He flow のクライオスタットを用い (30-320 K)、検

出器は photodiode と silicon drift detector を用いた。XAS の測定方法は蛍光収量法を用いた。

## 3 結果および考察

TTF-CA S K 端での蛍光スペクトルの温度依存性を図 1 (左) に示す。強誘電性を示す  $T = 30K$  (イオン性相) で観測された 2470.5 eV のピーク構造が、常誘電性を示す  $T = 130 K$  (中性相) では、強度は減少するものの、小さな肩構造として残ったスペクトルが得られた。このようなピーク強度の温度依存性は、電荷移動により TTF の HOMO 軌道の電子が CA の LUMO 軌道に移り、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、NIT に伴う分子の電子状態の変化を捉えていると言える。

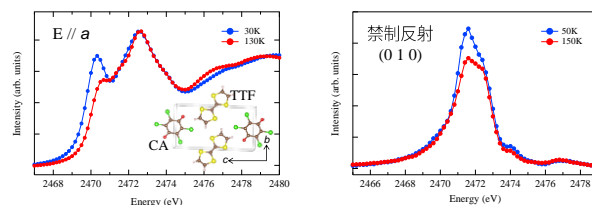


図 1 : TTF-CA の S K 端 XAS (左) と RXS スペクトル (右) の温度依存性。

図 1 (右) に RXS 測定の結果を示す。禁制反射 (010) において  $T = 50K$  で RXS 信号の増大が観測さ

れた。(010)反射は中性相では禁制反射であるが、イオン性相となり対称性が破れると観測される反射である。したがって、(010)反射で観測された RXS 信号の温度依存性は、対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を示していると考えられる。

#### 4 まとめ

TTF-CA の XAS, RXS 測定により、NIT に伴う電子状態変化を観測し、分極発現に関わる対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を捉えることに成功した。

#### 参考文献

- [1] A. Girlando, *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).
- [2] K. Kobayashi, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

\* yukari.takahashi@kek.jp