

有効電荷と最局在ワニエ軌道を用いた TTF-CA の強誘電性発現機構の研究

Understanding of ferroelectricity in TTF-CA by means of effective charges and  
maximally-localized Wannier orbitals

石橋章司、寺倉清之

Shoji Ishibashi and Kiyoyuki Terakura

産業技術総合研究所ナノシステム研究部門

Nanosystem Research Institute, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

有機強誘電体の一つである TTF-CA (TTF: tetrathiafulvalene, CA: *p*-chloranil) については、Berry 位相を用いた理論計算により大きな自発分極を持つことが予測されていたが[1,2]、リーク電流の問題などの困難から、実験的な確認は長らくなされていなかった。しかし、近年、小林らにより、計算の予測値 ( $8\sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) に迫る大きな自発分極  $6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  が確認されたのに加えて、点電荷モデルによる予想と比較して、分極ベクトルの向きが逆であること、および、その大きさが 20 倍以上大きいこと、が見出された[3]。そこで、有効電荷と最局在ワニエ軌道を用いた電子構造の解析により、TTF-CA の強誘電性発現機構を解明する意図をもって、本研究を進めた。

TTF-CA は、2 種類の分子が *a* 軸方向に交互積層する結晶構造を持ち、単位胞にはそれぞれ 2 分子ずつ計 4 分子が存在する。TTF-HOMO と CA-LUMO の間で部分的な電荷移動が生じており、バンドギャップの上下にこれらの軌道から成る 4 バンドが存在する[2]。計算は、90K での常誘電相 (パラメータ  $\lambda$  を用いて  $\lambda=0$  と表現する) と 40K での強誘電相 ( $\lambda=1$  とする) の実験構造[4]とそれらの格子定数と原子座標を線形補間した仮想構造 ( $\lambda=0.1, 0.2, \dots, 0.9$ ) において行なった。分子の有効電荷は、構成原子のボルン有効電荷の和として定義した。実験結果の解析から TTF の有効電荷は  $-13.9$ 、CA は  $+13.9$  と見積もられているが[3]、今回の計算では、有効電荷テンソルの各成分のうち、*a* 軸に沿った分極発現に寄与する成分は、顕著な  $\lambda$  依存性を示すことを見出した。すなわち、有効電荷は、 $\lambda$  について一様ではなく、 $\lambda=0$  近くで、大きなエンハンスメントが見られた。さらに、この特徴的な挙動には、ギャップ直下の 2 バンドの寄与が大きいことも明らかになった。これら 2 バンドについて、最局在ワニエ軌道を構築すると、TTF-HOMO と CA-LUMO の線形結合で近似できるようなものが得られるが、TTF から見て両サイドの CA の係数の  $\lambda$  による変化が、有効電荷の挙動および自発分極の発現と符合していることが確認された。全ての計算には、QMAS [5]を用いた。

[1] G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. van den Brink, and S. Picozzi, Phys. Rev. Lett. **103**, 266401 (2009).

[2] S. Ishibashi and K. Terakura, Physica B (Amsterdam) **405**, S338 (2010).

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

[4] M. Le Cointe, M.H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B.Toudic, L.Toupet, G.Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K.H. Kraft, N. Karl, Phys. Rev. B **51**, 3374 (1995).

[5] <http://qmas.jp>.