

スピン-電荷結合系二核金属錯体 $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ における自発電気分極の焦電観測

¹岡山理大理, ²九大先導研, ³神戸大院理
○山本 薫¹, 立古 佳与¹, 金川 慎治², 高橋 一志³, 佐藤 治²

Pyroelectric detection of spontaneous electric polarization in dinuclear metal-complex $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ associated with spin-charge coupling

○Kaoru Yamamoto¹, Kayo Ryugo¹, Shinji Kanegawa², Kazuyuki Takahashi³, Osamu Sato²
¹*Department of Applied Physics, Okayama University of Science, Japan*
²*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan*
³*Department of Chemistry, Kobe Univ., Japan*

【Abstract】 Possibility of spontaneous generation of electric polarization in a dinuclear transition-metal complex $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ [cth = hexamethyl-tetraazacyclotetradecane, dhbq = dihydroxybenzoquinone] is investigated by measuring the pyroelectricity. The metal complex has multiple mixed-valency sites in the molecule, i.e., the two transition-metal ions and the bridging organic ligand. For the rich charge freedoms with the magnetism associated with the d-spins, the complex is viewed as a potential candidate of a building block for a new functional dielectrics. The magnetic susceptibility measurement has shown that the complex has a magnetic transition around 95 K. The pyroelectricity observed in the present study reveals that the transition is accompanied by a displacive current in the bulk crystal. The finding indicates that the metal complex forms a macroscopic electric polarization due to the electron polarization as the result of the charge hopping between the mixed-valency sites, instead of the ionic polarization in conventional dielectrics.

【序】我々は、電子分極によって巨視的に電気分極する電子型の焦電体・強誘電体の開拓を目指し、物質探索を行っている[1]。このような物質では、電子分極の起源として電荷自由度、すなわち複数のイオンや分子間での電荷移動が利用されるため、物質探索の対象として混合原子価化合物が主要な候補となる。特に、混合原子価物質の代表である遷移金属イオンを含み、分子設計の自由度をもつ金属錯体は、基礎的な研究対象としても重要と考えられる。

本研究では、こうした金属錯体のうち、2つの遷移金属イオンを、自らも混合原子価となりやすいキノン分子が架橋した、二核金属錯体（挿入図）に注目し、電荷移動と電気分極発生の可能性について検討した。電気分極発生のかなめは、分子レベルで発生する電気双極子のベクトルが、結晶中において打ち消されずに残存できるかどうかを決める結晶構造の対称性にある。表題物質は、分子末端に施された立体構造の工

夫により、ヘテロな金属イオンが一軸配向するよう構造設計されており[2]、混合原子価サイト間の電荷移動によって巨視的に電気分極する資格を有している。

これまでの研究により、金属イオンがCrとCoイオンからなる[CrCo]錯体では、Coイオンとキノン配位子間の電荷移動を伴う散漫な相変化が確認されており[2]、この物質群が電子型の焦電体となる可能性が期待されている。本研究では、このような電気分極を確認するために、磁化率測定でより鋭い転移の発生が示唆されている[FeCo]錯体を対象に選び、以下の焦電流測定を行った。

【方法 (実験・理論)】 微小な単結晶試料からの微弱な焦電流を検出するため、試料温度を微弱変調させ、変調に同期する電流を計測する交流法を採用した。焦電流信号は温度変調速度に比例するので高周波での温度変調が求められるが、試料が脆弱なためヒーターによる温度変調は困難である。そこで本研究では、試料を熱交換ガス中に吊し、外部から正弦波変調光を照射する、非接触の温度変調を行った。発生した微弱信号は多段階の周波数フィルターでノイズ除去した後、低インピーダンスの電流-電圧変換器で電圧変換し、ロックインアンプで検出した。

【結果・考察】 図は、観測された熱誘起電流の温度依存性である。試料の平衡温度を77~300 Kで変化させると、磁気転移が観測されている約95 Kにおいて、ヒステリシスを伴う鋭いピーク構造の発現が観測された。熱誘起電流にはゼーベック効果が含まれる可能性もあり、区別が必要であるが、熱誘起電流が示す変調周波数依存性の解析により、このピークは焦電流であると結論した。[FeCo]錯体では、磁性の変化の存在は観測されているものの、原子価の変化を示す実験事実は得られていないが、今回の研究結果から、磁化率測定において観測されていた約95 Kの転移は、巨視的電気分極を発現する電荷移動型の焦電性転移であることが明らかになった。

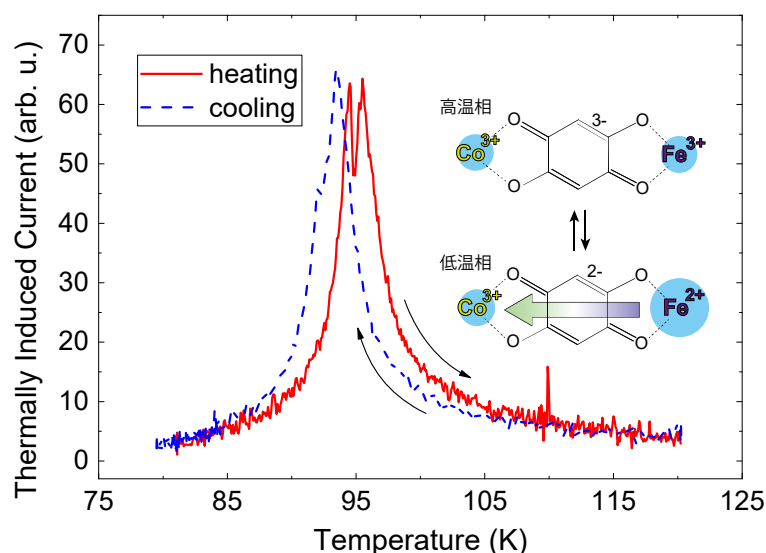


図 [(Fe(RR-cth)(Co(SS-cth)-(dhbq))](PF₆)₃における熱誘起電流の温度依存性と分子内電荷移動の模式図

【参考文献】

- [1] K. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 074709 (2008).
- [2] S. Kanegawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14170 (2016).