

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	加藤 智佐都
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Electronic- and Polarisation-states Control of Polyoxometalate Molecules (ポリオキソメタレート分子の電気分極・電子状態制御)			
論文審査担当者			
主 査	准教授 西原 禎文		
審査委員	教 授 井上 克也		
審査委員	教 授 中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)		
審査委員	教 授 阿波賀 邦夫 (名古屋大学)		
〔論文審査の要旨〕			
<p>強磁性体は、転移点 T_c 以下で近隣のスピント同士が正の磁気交換相互作用によって同一方向に整列し、全体として大きな磁気モーメントを示す。強磁性体はその物質中に磁化方向が揃った磁気ドメインを形成しており、外部磁場の印加によってこれらのドメインウォールが動くことで磁気ヒステリシスを発現する。一方で、1993年に報告された単分子磁石 (SMM) はこれまでの強磁性体とは全く異なる機構で磁気ヒステリシスを示すことから物性分野で多くの注目を集めている。SMMは一軸性の磁気モーメントを有しており、その反転にエネルギー障壁 U_M が存在するため、磁気的な二重井戸型ポテンシャル構造を形成している。このエネルギー構造により、ブロッキング温度以下でその磁気モーメントが凍結される。この機構に基づき、SMMは単分子でありながら自発磁化を発現する。しかし、これまでに報告されてきたSMMはエネルギー障壁が極めて低いために、その物性が極低温でしか発現しないことが応用研究の妨げになっている。また磁気物性以外の物性分野において、同様の機構を有する物質は未だ報告されていない。</p> <p>このような背景の中、本論文の第二章では、SMMの発現機構を誘電物性分野に応用し、Preyssler型 Polyoxometalate (POM) を用いた「単分子誘電体」の開発について記載されている。この分子は、ドーナツ状構造を有しており中心の空洞に二つのイオン安定サイトを有している。まず、著者は、一つの Tb^{3+} イオンが内包されたPOM分子において、Tb^{3+} イオンが分子内で動的にディスオーダーしている可能性を見出した。そこで、Tb^{3+} イオンがPOM分子内の二つのイオン安定サイト間を移動することができれば一軸性の分極反転を実現でき、このイオン安定サイト間にエネルギー障壁が存在すれば、SMMと同じ二重井戸型エネルギー構造を描くことができるという仮定のもと、研究に着手した。実際、POMの誘電率の温度依存測定では400 K以下で強誘電転移に起因したピークは観測されなかった一方で、$\tan \delta$ において320 K以上で周波数に依存するピークが</p>			

観測された。これらピークの周波数とピークトップの温度からアレニウスプロットを作成しエネルギー障壁 U_E とブロッキング温度 T_B を見積もったところ、それぞれ 0.876 eV、298 K と見積もられた。また、この POM の粉末試料を用いた分極の電場依存 ($P-E$) 測定では、290 K 付近で誘電ヒステリシスループが観測された。加えて、分極の温度依存測定 ($P-T$) から、本系が単分子で自発分極を有する可能性が示された。

この POM 分子を還元することができれば、上記の単分子誘電体において電子由来の特異な物性が出現すると期待される。しかし、現段階で Preyssler 型 Polyoxometalate (POM) の還元体は報告されていないため、著者は POM の還元体作製を試み、その結果を第三章に記載している。まず、著者は銀イオンを内包した POM の単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析および質量分析法によって同定した。次いで、ヒドラジンを添加することによって POM 分子を還元し、良質な単結晶を得ている。得られた単結晶の構造解析を行った結果、結晶内の全ての POM 分子が等価であったことから、系内の POM 分子の価数は全て均一であると結論づけた。また、X 線光電子分光法によって、還元体の価数を見積もっている。観測されたタングステンのスペクトルから 30 個のタングステンの中、8 個が +5 価、22 個が +6 価であった。また、POM 分子に内包されている銀イオンのスペクトルから、その価数は 0 価であることが明らかになった。以上の結果、銀イオンを内包した POM 還元体の価数は、元の分子から 9 電子還元された -23 価であった。還元体の磁気測定やサイクリックボルタンメトリー測定からも、この結論を支持する結果が得られている。

上記の様に、Polyoxometalate は新しい電気物性材料として期待されるが、これら分子はしばしば異性体が存在するために、均一な物性の評価が困難となる場合がある。例えば、Dawson 型の POM には二種の異性体 (α 体と β 体) が存在することが知られており、これらを完全に作り分けるためには、従来の方法で 10 日程度必要とされていた。この様な背景の中、本論文の第四章では原料のタングステン酸のカウンタカチオンとしてイオン半径の小さなイオンを使用することで、1-2 日の短時間で選択的かつ高収率で異性体を作り分けることができる新たな方法が記載されている。

以上の結果、第二章では、単分子磁石の発現機構を誘電物性分野に応用し、単分子で誘電ヒステリシスを示す単分子誘電体の作製に成功したことが示されている。これまでに報告された SMM の最高ブロッキング温度は 20 K 程度であったのに対し、本研究で見積もられたブロッキング温度は 298 K と一桁以上向上させることに成功している。また、第三章では銀イオンを内包した Preyssler 型 POM の均一な還元成功したことで、フレームの電子状態に起因した新たな物性発現も期待できることが示されている。第四章ではこれまでに報告されている方法よりも簡易、短時間、高収率で選択的な POM 異性体を合成できることが示され、第 5 章にまとめが記載されている。これらの結果はいずれも物性化学、物性物理、錯体化学分野に重要な知見を与えるものである。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. “Quick and selective synthesis of $\text{Li}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ soluble in various organic solvents” Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Ryo Tsunashima, Yoko Tatewaki, Shuji Okada, Xiao-Ming Ren, Katsuya Inoue, De-Liang Long and Leroy Cronin, *Dalton. Trans.* 2013, **42**, 11363.
2. “Synthesis, Characterisation, and Structure of a Reduced Preyssler-Type Polyoxometalate” Chisato Kato, Kreniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Shotaro Yamaguchi, Hiroki Miyaoka, Akio Hayashi, Masahiro Sadakane, Ryo Tsunashima, and Sadafumi Nishihara, *Chem. Lett.*, *Accepted*

公表論文 (投稿中)

3. “Giant Hysteretic Single-Molecule Electric Polarisation Switching above Room Temperature” Chisato Kato, Ryo Machida, Kseniya Yu. Maryunina, Ryo Tsunashima, Xiao-Ming Ren, Mohamedally Kurmoo, Katsuya Inoue, Sadafumi Nishihara, *submitted*.

参考論文

4. “Synthesis and Physical Properties of Tetrathiafulvalene Derivatives with Ferrocene-terminated Substituents” Yoko Tatewaki, Kei Mizuguchi, Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, and Shuji Okada, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 1131.
5. “Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by p-Molecules” Ryo Tsunashima, Yoshifumi Iwamoto, Yusuke Baba, Chisato Kato, Katsuya Ichihashi, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Katsuya Ishiguro, Yu-Fei Song, and Tomoyuki Akutagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11228.
6. “A magnetically isolated cuprate spin-ladder system: synthesis, structures, and magnetic properties” Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Erina Yoshida, Chisato Kato, Xiao-Ming Ren, Kseniya Yu. Maryunina, and Katsuya Inoue, *Dalton Trans.*, 2014, **34**, 12974.
7. “Lanthanoid Template Isolation of the α -1,5 Isomer of Dicobalt(II)-Substituted Keggin Type Phosphotungstates: Syntheses, Characterization, and Magnetic Properties” Rakesh Gupta, Firasat Hussain, Masahiro Sadakane, Chisato Kato, Katsuya Inoue, and Sadafumi Nishihara, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8292.
8. “Synthesis of ϵ -Keggin-type Cobaltomolybdate-based 3D Framework Material and Characterization Using Atomic-scale HAADF-STEM and XANES.” Takumi Igarashi, Zhenxin Zhang, Terufumi Haioka, Nao Iseki, Norihito Hiyoshi, Norihito Sakaguchi, Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Nao Tsunoji, Wataru Ueda, Tsuneji Sano, Sadakane, Masahiro, *Inorg. Chem.*, *accepted*.
9. “Two new sandwich-type manganese $\{\text{Mn}_5\}$ substituted polyoxotungstates: syntheses, crystal structures, electrochemistry and magnetic properties” Rakesh Gupta, Imran Khan, Firasat Hussain, Amoassi Bossoh, Mbomekallé -Martin, Pedro de Oliveira Israël, Masahiro Sadakane, Chisato Kato, Katsuya Ichihashi, Katsuya Inoue, Sadafumi Nishihara, *submitted*.