

# 学位論文要旨

## 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

加藤 智佐都

本論文の第一章では緒言としてポリオキソメタレート (POM) の構造や特性について説明している。第二章では、POM を使った電氣的機能の開拓としてテルビウムイオンを内包した Preyssler 型 POM の誘電物性調査を行った結果を示した。第三章では、Preyssler 型 POM の還元体合成について述べた。第四章では、他の POM を用いた物性開拓を目指し、構造異性体の選択的合成法について示した。第五章では論文の結論を示している。

### 【緒言】

強磁性体とは、転移点  $T_c$  以下で近隣のスピン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物質を指す。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が動くことで磁気ヒステリシスが発現する。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大きな注目を集めている。

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、磁氣的な二重井戸型ポテンシャル構造を形成している (図 1)。このエネルギー構造に基づき、交流磁化率の温度依存測定で周波数に依存した虚数部のピークが観測される。また、SMM に外部磁場を印加すると対称であった二重井戸型ポテンシャルが歪み、片側がより安定となるために磁気モーメントはその方向を向く。熱エネルギーによって障壁を越えられない温度 (ブロッキング温度  $T_B$ ) 以下である場合、外部磁場を 0 としても磁気モーメントは反転することができない。この機構により、SMM は単分子で自発磁化を発現することが可能となる。このため SMM は究極の微小磁石として振る舞い、超高密度メモリや量子コンピュータへの応用が期待されている。しかし、SMM はエネルギー障壁が小さく、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は、同様の機構を有する物質は未だ報告されていない。そこで第二章では、SMM の発現機構を誘電物性分野に応用し、POM を用いた「単分子誘電体」の開発を目指した。

POM はオキソ酸が縮合してできたアニオン性クラスターの一種であり、金属酸化物でありながら分子として独立した構造を有することが知られている。第二章および第三章で扱う Preyssler 型 POM 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。(図 2)。これまでの研究より我々は、一つの  $Tb^{3+}$  イオンが内包された POM 分子化合物において  $Tb^{3+}$  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ている。すなわち、 $Tb^{3+}$  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ると考えた。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

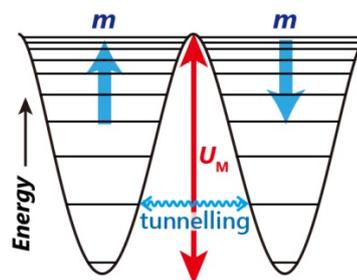


図 1 SMM のエネルギー構造模式図

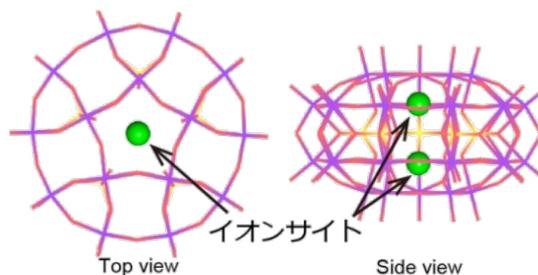


図 2 Preyssler 型 POM の構造

ことができる。このエネルギー構造を誘電体で再現することで、単分子で誘電ヒステリシスを示すことが期待できる。そこで、第二章では  $\text{Tb}^{3+}$  イオンを内包した Preyssler 型 POM (以降  $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  と記載) について誘電物性調査を試みた。第三章では、単分子誘電体の新たな可能性を模索するためにこれまでに報告されていなかった Preyssler 型 POM 還元体の合成に関して記した。第四章では POM の構造異性体における選択的合成法の確立について記している。

#### 【実験】

第二章では、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンが POM 分子内で移動しているのかを調査するため、 $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  について誘電率の温度依存測定を行った。対照物質として、Preyssler 型 POM の内包イオン安定サイトに一つの  $\text{Na}^+$  イオンと一つの水分子が占有率 1 でそれぞれ存在している化合物 ( $\text{Na} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$ ) についても同様に調査を行った。 $\text{Na} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  では片側のサイトを水分子が占有しているため、 $\text{Na}^+$  イオンの分子内移動は生じないと考えられる。さらに分極の電場依存測定と温度依存測定より誘電特性の評価を行った。第三章では、Preyssler 型 POM の還元体は、 $\text{Ag}^+$  イオンを内包した POM ( $\text{Ag} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$ ) に対してヒドラジン-水和物を還元剤として用いることで単結晶を得ることに成功した。第四章では、POM 合成の際のタングステン源としてタングステン酸リチウムを用い、カチオンとしてリチウムとプロトンのみが存在する条件下で合成を行うことで、POM の異性体を選択的・高純度で得ることのできる画期的な合成方法について記す。

#### 【結果・考察】

まず、第二章について述べる。 $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_3$  の誘電率の温度依存測定では 400 K 以下で強誘電転移ピークは観測されず、 $\tan \delta$  において 320 K 以上で周波数に依存するピークが観測された (図 3a)。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

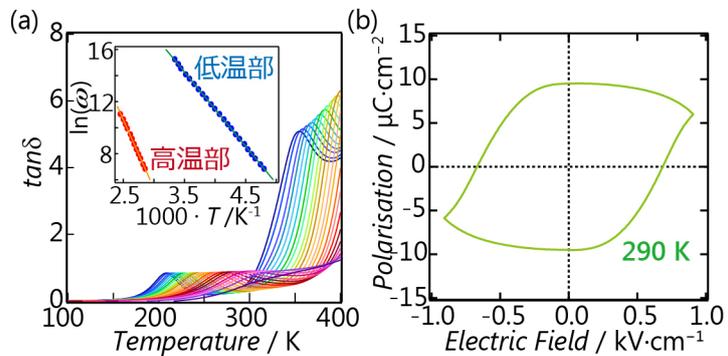


図 3  $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  の測定結果 (a) 誘電率温度依存測定、(b)  $P$ - $E$  測定

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、 $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  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 (図 3b)。これらの結果より、 $\tan \delta$  の高温部におけるピークは  $\text{Tb}^{3+}$  イオンの移動に由来していると考えられ、 $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  が単分子誘電体として機能していることを明らかにした。一方で、第三章では POM 分子が 9 電子還元された状態で単結晶として単離することに成功した。さらに、XPS 測定より POM 分子は 8 電子、内包された銀イオンが 1 電子還元されていることが分かった。第四章では、POM 異性体の選択的合成法を開発し、得られた塩が従来の塩と比べて幅広い極性の溶媒に可溶であることを報告した。

#### 【結論】

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開発を行った。これまでに報告された SMM の最高達成  $T_B$  は 20 K 程度であったのに対し、 $\text{Tb} \subset \text{P}_5\text{W}_{30}$  の  $T_B$  は 298 K であり、室温で動作する量子デバイスなどへの応用も可能である。また、第三章で Preyssler 型 POM 還元体の合成に成功したことより、フレームの電子状態によるさらなる物性発現も期待できる。第四章では従来より効率的な POM 異性体の合成法を確立した。