4P059

混合原子価$[PMo^{V}_{n}Mo^{VI}_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$クラスターの誘電特性

（山口大学大学院　理工学研究科[1]、東北大学　多元物質科学研究所[2]）
○中村　一平[1]、星 野　哲 久[2]、芥 川　智 行[2]、綱島　亮[1]

Dielectric properties of mixed-valence $[PMo^{V}_{n}Mo^{VI}_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$clusters

([1]Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Yamaguchi. [2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai.)
○Ippei Nakamura[1], Norihisa Hoshino[2], Tomoyuki Akutagawa[2], Ryo Tsunashima[1]

[序論]

混合原子価からなる鉄酸化物 $LuFe_2O_4$ は、Fe(II)とFe(III)の電荷の差に由来する分極を示す[1]。また、交互積層型電荷移動錯体 TTF-CA 錯体は、分子間の電荷移動に起因した分極による強誘電性が報告されている[2]。これらの電子の偏りに基づく分極は、高速応答性や電子スピンとの相互作用など、これまでのイオン分極による誘電体には無い特徴が期待されている。今回、電子（電荷）の偏りが１つの分子内で起こる系を用い、単一分子内で外部電場に応じた分極の可能性を探索した。ポリオキソメタレートは、Mo^{VI}やW^{VI}が骨格となった分子性の金属酸化物で、直径 1- 5 nm の巨大分子を形成する。クラスター間の電子相関は弱いため還元により導入された複数の電子は、クラスター内に閉じ込められて非局在化する傾向が強い[3]。今回、Mo が 12 核の$[PMo^{VI}_{12}O_{40}]^{3-}$について還元体を作製し誘電率の温度依存性評価を行った。

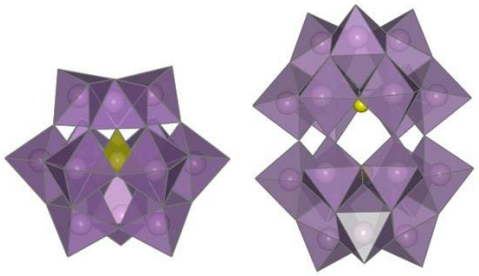

図 1. $\{PMo_{12}\}$（左）と$\{S_2Mo_{18}\}$（右）の構造

[実験]

試料は、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、$Na_3[PMo_{12}O_{40}]$、TBA・Br (TBA=テトラブチルアンモニウム)を混合し DMF から再結晶により固体として還元体を得た。IR スペクトル、CHN 元素分析、酸化還元滴定から TBA^+を 4 つとプロトンを含有した 1.5 電子還元体 $TBA_4H_{0.5}[PMo_{12}O_{40}]$ ($\{PMo_{12}\}$-1.5e^-)と同定した。乾燥後、温度 30-300 K, 31.6 kHz ~ 1 MHz の周波数範囲で複素誘電率の測定を行い、還元を受けていない $TBA_{3-m}H_m[PMo_{12}O_{40}]$($\{PMo_{12}\}$)と比較した。

[結果と考察]

図 2 に複素誘電率の実部(ε_1)と虚部(ε_2)の温度依存性を示した。非局在化電子を有する$\{PMo_{12}\}$-1.5e^-では、ε_2が 100 K(応答 A)、200 K(応答 B)、250 K(応答 C)付近にピークを示した。ピーク温度と周波数のアレニウスプロット(図 4)から算出した活性化エネルギー(E_a)はそれぞれ 0.10 eV, 0.67 eV, 0.43 eV であった。非局在化電子を持たない$\{PMo_{12}\}$では応答 C に対応する温度ピークがみられたが、他は還元体に特有な挙動であった。これまで、$TEA_6[(SO_3)_2Mo^{V}_2Mo^{VI}_{16}O_{54}]$(TEA=テトラエチルアンモニウム、$\{S_2Mo_{18}\}-2e^-$)について、還元体でのみ特異な誘電応答が見られることを明らかにしている(図 3) 約 50 K 付近からε_1が上昇し、ε_2は約 50-100 K の温度範囲でピークを示した。アレニウスプロットから算出した活性化

エネルギーは 0.063 eV で、$\{PMo_{12}\}$-1.5e$^-$ に見られたピーク A について見積もった値の半分程度であった。これまで、$\{PMo_{12}\}$の 1 電子還元体について、ESR の温度依存性評価からクラスター内での非局在化電子の運動に伴う活性化エネルギーが 0.035 eV と見積もられている[4]。この値と比べて多電子還元体の $\{PMo_{12}\}$-1.5e$^-$ や $\{S_2Mo_{18}\}$-2e$^-$ で得られた活性化エネルギーは 2-3 倍程度大きい値であったが、還元により現れた応答であることから、クラスター内での非局在化電子の運動に由来する可能性が高い。今後は、カチオン種や非局在化電子数を変えながら同様の評価を行う予定である。

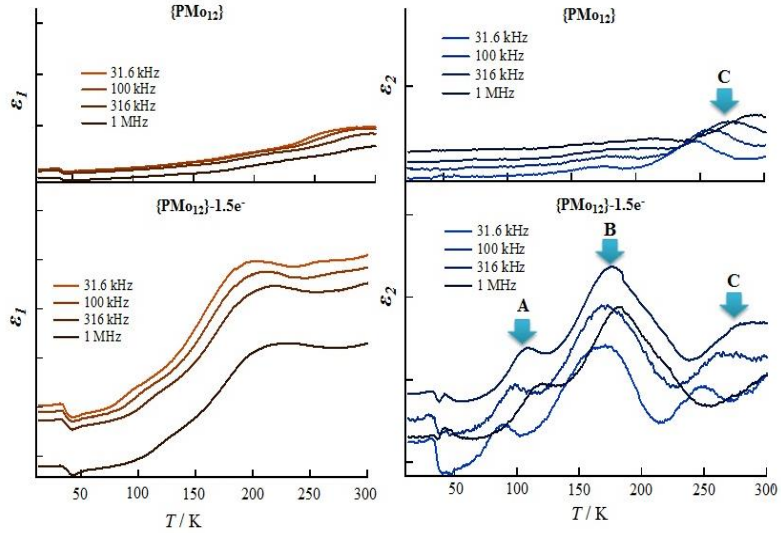

図 2. $\{PMo_{12}\}$（上）と$\{PMo_{12}\}$-0.5e$^-$（下）の複素誘電率の実部(ε_1)と虚部(ε_2)の温度依存性

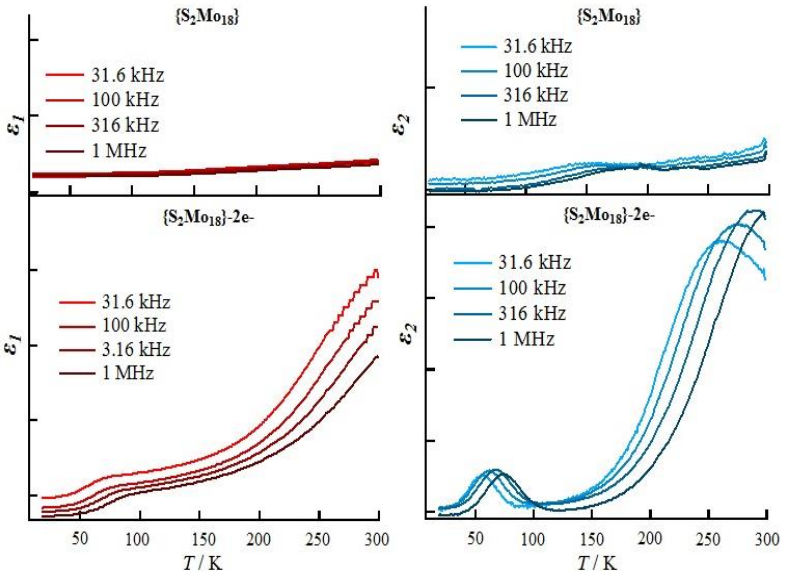

図 3. $\{S_2Mo_{18}\}$（上）と$\{S_2Mo_{18}\}$-2e$^-$（下）の複素誘電率の実部(ε_1)と虚部(ε_2)の温度依存性

[参考文献]

[1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito, *Nature*, **2005**, *436*, 1136.

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

[3] T. Yamase, *Chem. Rev*., **1998**, *98*, 307.

[4] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launary, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3194.