

2C12

## Preyssler 型ポリオキソメタレート中のイオン移動に由来する

### 誘電物性

(広島大院・理<sup>1</sup>、広島大 IAMR<sup>2</sup>、広島大キラル物性拠点<sup>3</sup>、山口大院・理工<sup>4</sup>、東京農工大院・工<sup>5</sup>)○加藤 智佐都<sup>1</sup>、町田亮<sup>1</sup>、Maryunina Kseniya<sup>1,3</sup>、井上 克也<sup>1,2,3</sup>、網島 亮<sup>4</sup>、帯刀 陽子<sup>5</sup>、西原 禎文<sup>1,2,3</sup>

## Dielectric properties relating ion movement in Preyssler-type polyoxometalate

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.<sup>4</sup>, Graduate school of Engineering, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology<sup>5</sup>) ○Chisato Kato<sup>1</sup>, Ryo Machida<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,3</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>, Ryo Tsunashima<sup>3</sup>, Yoko Tatewaki<sup>4</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>

#### 【序】

通常、強磁性や強誘電性などの強的物性は、原子や分子間の磁気交換相互作用や双極子モーメントに基づく長距離秩序によって発現する。そのため、一つの原子または分子のみで強的物性は発現し得ないと考えられてきた。しかし Mn12 多核錯体の登場によって、一つの分子であたかも強磁性体のような磁気ヒステリシスが発現することが D. Gatteschi らによって報告された<sup>[1]</sup>。この物質は一軸性の大きなスピン量子数を有しているため、磁気モーメントの反転にエネルギー障壁を超える必要がある。このエネルギー障壁は、交流磁化率の虚部に現われる周波数に依存したピークから計算することができる。また、エネルギー障壁よりも十分に低い温度では量子磁気トンネリングを伴う磁気ヒステリシスを示すことから、量子デバイスや量子コンピュータへの応用が期待されている。一方で、強誘電体は強磁性体よりも広範なデバイス応用が期待されているにもかかわらず、単分子で誘電ヒステリシスを示す物質は未だ発見されていない。そこで本研究では、単分子磁石のエネルギー構造を基に単分子で誘電ヒステリシスを示す物質の開発を目指した。

本研究ではランタノイドイオンを内包した Preyssler 型ポリオキソメタレート

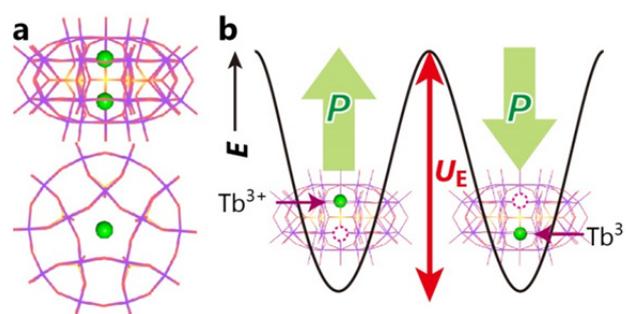


Figure 1. (a)Preyssler 型ポリオキソメタレートの構造 (b)内包イオンの位置による分極方向の二極小ポテンシャル図

(POMs) に着目した。POMs は分子性の金属酸化物クラスターであり、Preyssler 型 POM は  $[M^{n+} \subset P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)}$  で表されるリング状構造を有している (Fig. 1a)。リング内部に金属イオン ( $M^{n+}$ ) を一つ内包することができ、内包されたイオンの安定サイトは内部空間の二ヶ所に存在している。すなわち、内包イオンが分子内の安定サイト間を移動することで分極モーメントの反転が可能であり、その間にエネルギー障壁が存在すれば単分子磁石と同様のエネルギー構造を再現することが可能となる (Fig. 1b)。

### 【実験】

ランタノイドイオンを内包した POM 分子の合成はすでに報告されている方法を用いて行った<sup>[2]</sup>。得られた粉末試料を水で再結晶することによって目的の単結晶を得た。これを用いて単結晶 X 線構造解析を行い、構造を決定した。得られた試料について低温 IR スペクトル測定、誘電率の温度依存測定、分極-電場 ( $P-E$ ) 測定、分極の温度依存測定を行い内包イオンの分子内移動およびそれに由来する電気物性について評価した。

### 【結果・考察】

まず、 $Tb^{3+}$ イオンを内包した Preyssler 型 POM について IR スペクトルの温度依存性を調査した。その結果、POM 分子中のイオンサイト周りの結合に帰属されるピークにおいて、温度の低下に伴うシフトが観測された (Fig. 2)。また、 $1110\text{ cm}^{-1}$  付近に新しいピークの出現も観測された。これらの変化の原因として、高温では内包イオンが高速で安定サイト間を移動しているために等価な状態となっていた周囲の結合が、温度の低下に伴い内包イオンが片側に局在化することで対称性が破れたことが考えられる。さらに、誘電率の温度依存測定を行ったところ、 $250\sim 300\text{ K}$  において周波数に依存するピークの分散が観測された (Fig. 3)。このグラフからアレニウスプロットを作成しエネルギー障壁とブロッキング温度を見積もった結果、それぞれ  $0.450\text{ eV}$ 、 $206\text{ K}$  ( $f=1\text{ Hz}$ ) となった。

当日は、イオン移動が観測された系と観測されなかった系の Preyssler 型 POM を比較し、分子内イオン移動に由来するより詳細な誘電物性について議論する。

### 【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et al.*, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.  
 [2] I. Creaser *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1573 – 1578.

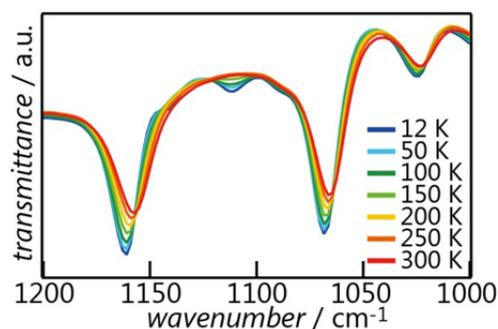


Figure 2.  $Tb^{3+}$ イオン内包 POM の低温 IR スペクトル

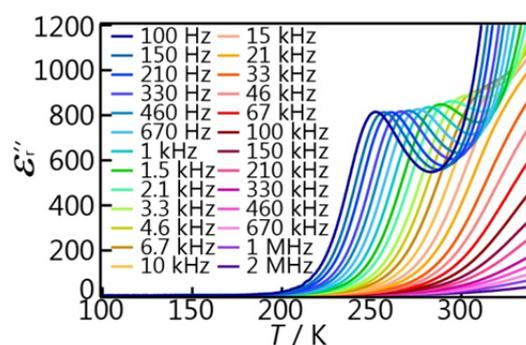


Figure 3.  $Tb^{3+}$ イオン内包 POM の誘電率温度依存変化