

Polyoxometalate分子の誘電物性評価

¹広島大院理, ²広島大キラル国際研究拠点, ³広島大IAMR,
⁴広島大ナノデバイスバイオ融合研

○西原禎文^{1,2,3}, 早瀬友葉¹, 伊達拓也¹, 丸山莉央¹, 加藤智佐都¹, Maryunina Kseniya^{1,2},
井上克也^{1,2,3}, 田部井哲夫⁴, 佐藤旦⁴, 山田真司⁴, 岡田和志⁴, 横山新⁴

Dielectric Properties of Polyoxometalate Molecules

○Sadafumi Nishihara^{1,2,3}, Tomoha Hayase¹, Takuya Date¹, Rio Maruyama¹, Chisato Kato¹,
Kseniya Maryunina^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Tetsuo Tabei⁴, Tadashi Sato⁴, Shinji Yamada⁴,
Kazushi Okada⁴, Shin Yokoyama⁴

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

³ Institution for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

⁴ Research Institute for Nanodevice and Bio Systems, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 The Preyssler-type POM, $[M^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$, has a cavity including one ion inside, and two ion stable sites. On the POM including Tb^{3+} ion, $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]^{-12}$, we recently confirmed the motion of the encapsulated ion between two ion sites in the high-temperature region via X-ray single crystal structural analysis. Moreover, the temperature and frequency dependence of dielectric constants showed two thermal activated frequency dispersions, one of which relates to the ion motion, and the activation energy and blocking temperature of ion motion were estimated from the Arrhenius plot.

【序】 Preyssler 型ポリオキソメタレート (以下, POM とする, Figure 1) は5個のリン, 30個のタンゲステン, 110個の酸素からなるドーナツ状の金属酸化物クラスター分子である。POM 分子は内部に空洞を有しており, そこに金属イオンやプロトン, 水分子などを取り込むことが知られている。内包分子としてテルビウムイオン (Tb^{3+}) を選択したとき (以降, $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ とする), 取り込まれた1つの Tb^{3+} イオンは POM 分子内の中心からずれた2ヶ所の安定サイトのいずれか一方に存在することが報告されている^[1]。本系を用いて100Kで単結晶 X 線構造解析を行ったところ, 急冷によって分子内の2つの Tb^{3+} イオン安定サイトの占有率に偏りがみられた一方, 除冷過程では殆ど同じ占有率を示した。この結果, 高温で内包された Tb^{3+} イオンが2つの安定サイト間を揺らいでいることが示唆された。そこで本研究では, 内包イオンの分子内動的効果が電気物性に及ぼす影響を評価した。また, 内包イオン種の違いによる物性変化についても検証した。

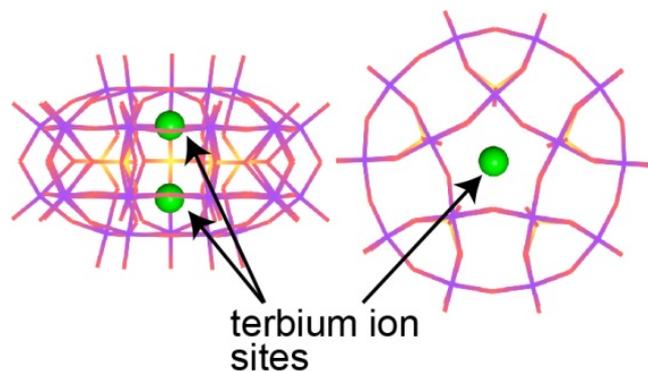


Figure 1. Molecular structures of $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ (side and top view)

【実験方法】

Tb³⁺イオンを含んだ Preyssler 型ポリオキソメタレートは既知の方法によって合成された^[2]。また、内包された金属イオンの交換も既に報告されている方法に従って行った^[2]。得られた単結晶は X 線構造解析によって組成を同定し、磁気測定や IR 測定などを用いて基礎的な物性を評価した。これらの結晶は結晶水を多く含むため、減圧下 400 K で完全に脱水を行った後、常温常圧でペレットを成型した。このペレットに電極を貼り、再び真空下 400 K で数時間放置した後、種々の電気測定を行った。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、[Tb³⁺P₅W₃₀O₁₁₀]結晶は 100 K 以上で対象心のある空間群 Pmna に属していることが明らかになった。本系のペレット試料を用いて誘電率の温度・周波数依存性を測定したところ、400 K 以下で明確な強誘電転移は観測されなかった。一方、誘電損失 (tanδ) の温度依存性から低温部と高温部にそれぞれ熱活性型の周波数分散が観測された (Figure 2)。アレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もったところ、高温領域のものからは 0.96 eV、低温領域では 0.48 eV と算出された。我々は 2 種の周波数分散のどちらか一方が POM 分子に内包された Tb³⁺の分子内揺らぎに起因していると考え、イオン移動が停止する温度 (f = 0.1 Hz) を見積もったところ、高温部では 286 K、低温部では 163 K となった。次に分極電場依存性測定 (P-E) を行ったところ、室温で明確な分極ヒステリシスが観測された他、自発分極の存在も焦電電流測定から明らかになった。これらの結果から、我々は高温部での周波数分散が Tb³⁺イオンのイオン揺らぎに寄与しており、Tb³⁺イオンが停止する温度付近で分極ヒステリシスが発現すると考えた。

次段階として、Tb³⁺イオンを他のランタノイドイオンに置換して同様の測定を試みた。その結果、ディスプレイウムイオン (Dy³⁺) やホルミウムイオン (Ho³⁺) に置換した系においても同様の結果が得られた。当日は、これら内包イオンを交換した系の詳細な物性測定結果についても発表する。

【参考文献】

- [1] J. A. Fernández, X. López, C. Bo, C. de Graaf, E. J. Baerends, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1244–12253.
- [2] I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1573–1578.

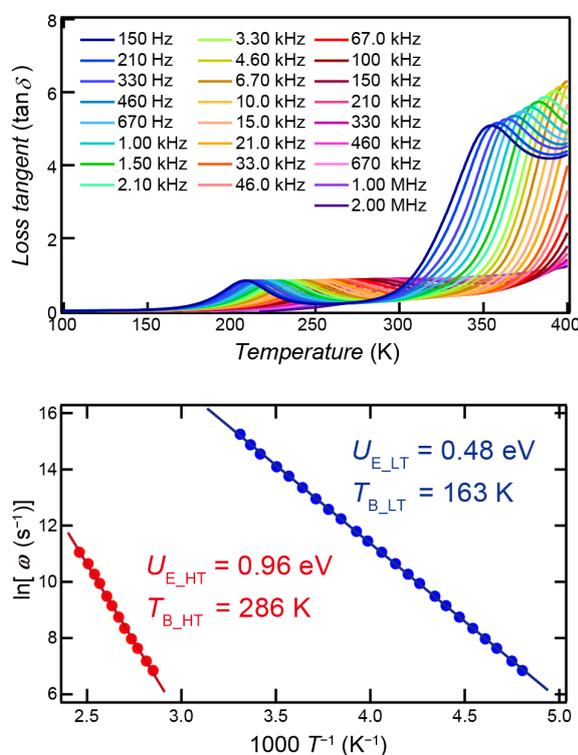


Figure 2. The temperature and frequency dependence of [Tb³⁺P₅W₃₀O₁₁₀], and Arrhenius plots.