

研究課題		コバルト(II)置換 Keggin 型ポリ酸のヘテロイオンの変化による磁気物性の変化
報告の概要	研究目的 および 研究概要	分子の示す遅い磁気緩和現象は、超高密度情報ストレージや量子情報処理への応用が期待されている。本申請では、非磁性イオンを持つコバルト(II)置換 Keggin 型タングステン酸の磁気的性質の決定を行う。ポリオキソメタレートは大きな分子骨格を持つことから、遅い磁気緩和現象発現に有利であることが期待され、12 個のタングステン(VI)イオンから構成される Keggin 型ポリ酸はいくつかのタングステンが失われた欠損体が知られており、コバルト(II)イオンをはじめとした、様々なイオンを取り込むことが可能である。また、その中心には様々な非磁性イオンを持ったものが知られているため、導入したヘテロイオンのサイズや電荷の違いによる磁気物性の変化を考察する。
	研究の結果	昨年度の申請では、コバルト(II)置換 Keggin 型ケイタングステン酸 $[(n-C_4H_9)_4N]_4H_2[SiW_{11}O_{39}Co]$ のテトラブチルアンモニウム塩の合成を行い、遅い磁気緩和の観測に成功した。観測された現象は、分子の基底スピン状態間の大きなエネルギー差(ゼロ磁場分裂)によるものであると考えられる。この分裂の大きさは直流磁化率測定 $\chi_M T$ 値の低温における減少により見積もることが可能である。Keggin 型タングステン酸の中心ヘテロイオンをリン(V)イオンに変更した化合物 $[(n-C_4H_9)_4N]_4H[PW_{11}O_{39}Co]$ に対して直流磁化率測定を行ったところ、ヘテロイオンがケイ素(IV)の化合物と同様の $\chi_M T$ の温度依存性を示した。このことから、基底スピン副準位のゼロ磁場分裂エネルギーは同一であり、磁気緩和現象の変化も小さいことが予想された。そのため、限られたマシンタイムを他の化合物に譲り、励起状態からの混合よりゼロ磁場分裂エネルギーが生じ、磁気異方性がへの配位子場の影響が顕著であることが予想される $d^8 Ni(II)$ イオン置換を用いた研究を行った。
	研究の考察・反省	$[(n-C_4H_9)_4N]_4HY[XW_{11}O_{39}Ni]$ ( $X=B(III) Y=3, Si(IV) Y=2, P(V) Y=1$ ) の磁化率測定からヘテロイオンの正電荷が大きいほど、低温の $\chi_M T$ の減少が大きいことがわかった。これは、ポリ酸の電荷が負に小さいほど、ニッケル(II)イオンに与える配位子場が弱く、基底状態と励起状態のエネルギー差が小さいことで、状態の混合が大きくなることが原因であると考えている。一軸性の磁気異方性パラメータ $D$ を考慮した実験値を解析すると、ヘテロイオン B(III) 体, Si(IV) 体, P(V) 体では、それぞれ $6.0 \text{ cm}^{-1}, 8.0 \text{ cm}^{-1}, 10.5 \text{ cm}^{-1}$ を用いることでうまく再現することができた。この解析から、 $S=1$ を持つ Ni(II) イオン由来の磁気的性質が、Keggin 型ポリ酸のヘテロイオンによって変化することを明らかにした。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究発表 8th Asian Conference on Coordination Chemistry Spin-lattice relaxations of a $S = 1/2$ copper(II) ion incorporated Keggin-type silicotungstate 2022年8月10日 / オンライン	
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	錯体化学会 第72回討論会 $S=1/2$ を持つ銅(II)置換リンタングステン酸の磁気緩和と研究 2022年9月27日 / 九州大学 伊都キャンパス  日本化学会 第103春季年会 The spin-lattice magnetic relaxation of an $S=1/2$ copper(II)-substituted Keggin-type phosphotungstate 2022年3月23日 / 東京理科大学 野田キャンパス	

※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。