マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書
ARIM User's Report

【Release：2025.07.16】　【Update：2025.07.16】

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22MS1035
利用課題名 Title	ポリオキソメタレートを骨格として持つ金属錯体の磁気物性
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies 量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル/Materials using quantum and electronic control to perform innovative functions
キーワード Keywords	第一遷移金属イオン, ポリオキソメタレート

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	石崎 聡晴
所属名 Affiliation	日本大学文理学部化学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	横山 利彦,中村 敏和,浅田 瑞枝,藤原 基靖,宮島 瑞樹,伊木 志成子
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-218：SQUID（MPMS-7） MS-219：SQUID（MPMS-XL7） MS-223：熱分析（固体、粉末）

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	分子性の金属酸化物であるポリオキソメタレートは大きな分子骨格を持ち，特定のサイトに磁性イオンを導入することが可能である[1]。第一遷移金属イオンを導入したポリオキソメタレートは古くから知られているが，その磁気的性質に関しての報告はそれほど多くない。ポリオキソメタレートの中でも, Keggin 型タングステン酸と呼ばれる12個のタングステン(VI)イオンからなる化合物は, 様々な電荷やサイズを持つイオンを中心に導入することが可能であり(Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}など)[2], 外側のタングステンイオンを一部取り去った後に,様々な金属イオンの導入が可能である[3]。これらのことから，磁気的性質の調整が可能であることが期待される。本申請では, SQUID 磁化率測定装置MPMS を用いることで, ポリオキソメタレートベースの第一遷移金属錯体の磁気的性質の決定を行った。
実験 Experimental	第一遷移金属イオンを置換したKeggin型タングステン酸の固体試料に対して, MPMS-7を用いた直流磁場下における磁化率測定を行った。測定は静磁場2000 Oeの適用下, 300 Kから1.8 Kまでの磁化を測定した。また磁気緩和現象について調べるために, MPMS-XL7 を用いた交流磁化率測定を行った。測定サンプルは同構造・反磁性体を用いた磁気希釈体に対して行い, 周波数0.1-1340 Hz の周波数を持つ交流磁場(3.9 Oe)に対する磁化の応答を観測した。
結果と考察 Results and Discussion	ここでは, 成果発表を行った銅(II)置換Keggin型リンタングステン酸についての詳細を述べる。直流磁化率の結果, $\chi_M T$値は300 Kで0.450 cm3 mol^{-1} Kを示し，これはS=1/2を考慮したスピンオンリーの理論値0.376 cm3 mol-1 Kよりもわずかに大きな値であった。この$\chi_M T$から算出した等方的なg値は2.19であり,報告されている銅(II)錯体と矛盾しなかった。温度を下げても$\chi_M T$はそれほど変化がなく，ほぼ一定となった。これはゼロ磁場分裂を示さないS=1/2の系であることと矛盾がない結果である。交流磁化率測定を行うと, 静磁場の適用下, 12 K以下の温度で緩和の遅れを示す虚数部のシグナルが観測された。Debye モデルを用いた実験値のフィッティングにより, スピン-格子緩和時間を見積もったところ, 温度1.8 K・静磁場3000 Oeの上限で最大の緩和時間260 msを示した。この値は, 2021年度申請において測定し, 論文発表をした銅(II)置換Keggin型ケイタングステン酸よりも大きな値となった。
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	参考文献 [1] E. Coronado et al., Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 7464. [2] K. Eda, Inorg. Chem., 2010, 49, 5212. [3] M. T. Pope, Inorg. Chim. Acta, 1997, 257, 231. 謝辞 測定においてサポートくださった。藤原基靖様, 宮島瑞樹様, 伊木志成子様に感謝申し上げます。

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング）[1] DOI (Publication and Proceedings)	Toshiharu Ishizaki, Slow magnetic relaxation of a $S = 1/2$ copper(ii)-substituted Keggin-type silicotungstate, *Dalton Transactions*, **52**, 4678-4683(2023). DOI: 10.1039/D2DT03999K
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.	Toshiharu Ishizaki, Yoji Inoue, Tomoji Ozeki, “The spin-lattice magnetic relaxation of an S=1/2 copper(II)-substituted Keggin-type phosphotungstate” 日本化学会, 令和5年3月23日.
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件

特許登録件数 Number of Registered Patents	0件