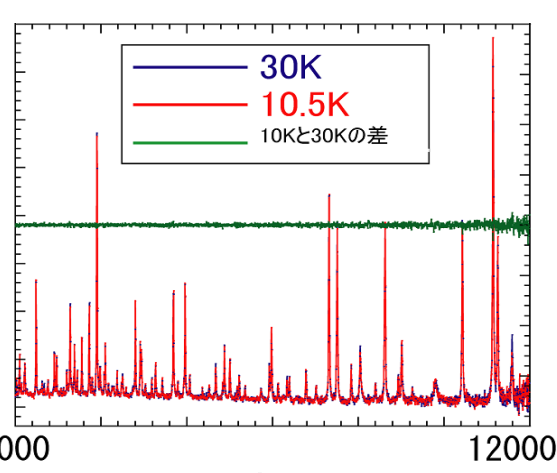
 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010年 5月 24日
課題番号 Project No.: 2009B0043 実験課題名 Title of experiment: Precise structure determination of newly synthesized Cu(II)(S=1/2) equilateral triangular lattice compound above and below the second order structural phase transition temperature of 18K. 実験責任者名 Name of principal investigator 武田定 所属 Affiliation 北海道大学 大学院理学研究院 化学部門	装置責任者 Name of responsible person 神山崇 装置名 Name of Instrument/(BL No.) Super-HRPD (BL-8) 実施日 Date of Experiment 2009/12/15 ~ 2009/12/17

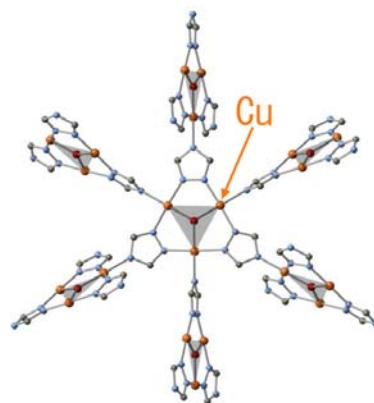
試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. 1. $\{[\text{Cu}_3(\text{trz-d2})_3(\mu_3\text{-OD})\text{Cl}_2\cdot 4\text{D}_2\text{O}] 2\text{D}_2\text{O}\}_n$ (trz-d2=triazolate 重水素化物, C2N3D2) 3.4g 2. $\{[\text{Cu}_3(\text{trz-d2})_3(\mu_3\text{-OD})\text{Br}_2\cdot 4\text{D}_2\text{O}] 2\text{D}_2\text{O}\}_n$ (trz-d2=triazolate 重水素化物, C2N3D2) 2.6g それぞれの試料について、磁化率および熱容量測定で異常が観測された 18K の低温と高温 (10K および 30K) で測定を行った。測定時間は、それぞれ約 10 時間で、10 φ Vanadium セルを使用 その他測定条件は以下の通りである $0.25 < d < 2.5 \text{ \AA}$ $\Delta d \sim 1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\Delta d/d < 0.04\%$

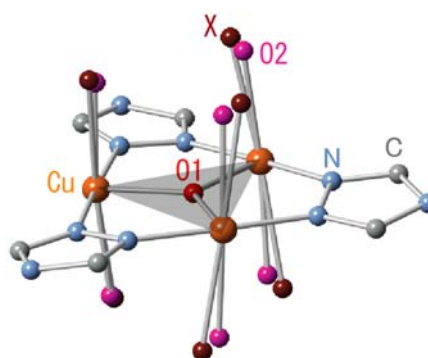
2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. 図 1 に塩化物である試料 1 の測定結果および 10K と 30K の測定結果の差を示す。 図 1 に示すように、磁化率および熱容量測定で異常が観測された 18K の低温と高温 (10K および 30K) の測定結果に全く差がないことから、18K で観測された熱容量の λ 型熱異常は Cu(II) の電子スピン S=1/2 の長距離秩序を示している。また、この中性子回折の測定範囲内では磁気秩序による回折は観測されていない。さらにこの温度領域では格子の熱膨張も無視できることが解った。	図 1 試料 1 (塩化物) の TOF 
---	--

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

Chemical formula	C ₆ H ₁₉ Cl ₂ Cu ₃ N ₉ O ₇
Formula Mass	590.82
Crystal system	Cubic
a/Å	24.743(4)
Unit cell volume/Å ³	15148(4)
Temperature/K	10
Space group	Fd $\bar{3}$ c
No. of formula units per unit cell, Z	32
S ² (Chi-square)	2.912427
degree_of_freedom	20234
Rwp	3.833008E-02
Rp	3.389565E-02
Re	2.246013E-02
d(Durbin-Watson)	6.517335E-01
RB	1.269788E-01
RF	8.876591E-02



A



B

表 1 試料 1 (塩化物) の 10K の解析結果

図 2 A 三角ユニットの 6 配位構造
B 銅の三角ユニット構造 (X=Cl)

試料 1 (塩化物)、2 (臭化物) とともにほぼ同じ構造をしていることがわかったので、代表例として表 1 に解析結果を、図 2 に解析から求められた局所構造を示す。図 2 には簡潔のため水素原子 (重水素原子) は示していないが、解析ではこれらも決定している。この Super-HRPD による測定の結果、単結晶 X 線構造解析では決定できなかった図 2B の O1 酸素原子に結合した D (水酸イオン) および O2 原子に結合した二つの D 原子 (配位水) の座標も決定することができた。また組成式 $\{[\text{Cu}_3(\text{trz-d}2)_3(\mu_3\text{-OD})\text{Cl}_2\cdot 4\text{D}_2\text{O}] 2\text{D}_2\text{O}\}_n$ からは、三角形を構成する 3 つの Cu(II)イオンには 2 つの Cl-イオンと 4 つの D₂O 分子が配位出来ると考えられるが、本実験による中性子回折によりこれらは図 2B に示すようにそれぞれ 1/3 と 2/3 の確率でランダムに配意していることが分かった。また配位水の重水素原子の座標も決定することができた。さらに、図 3 に示す結晶水 (O3) による水素結合構造も見出すことができた。

これらの構造解析データをもとにして、Cu(II)S=1/2 の三角が作る 3 次元ネットワークの磁氣的性質の原著論文をまとめている最中である。

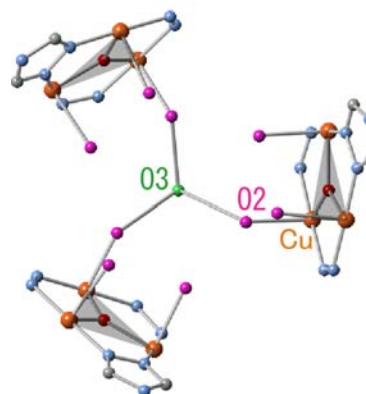


図 3 配位していない結晶水による水素結合構造