

# BL4B2 粉末回折データによるトリスニトロニルニトロキシドベンゼンの 結晶構造決定

名古屋工業大学大学院 原田 俊之 井田 隆

## 背景

ニトロニルニトロキシド(NN)系の化合物は安定なラジカル分子となり、有機物でありながら低温で弱い強磁性を示すものが見つかっている。トリスニトロニルニトロキシドベンゼン(TNN)は、不対電子を一つ含むニトロニルニトロキシド基を3つもち、基底状態では  $S=3/2$  の4重項をとることが知られている。TNNの磁性における最も大きな特徴は、磁化率の絶対零度への外挿値が有限の値をとることである。それは、非磁性の基底状態と励起状態の間にエネルギーの差がないことを示している。すなわち、2量化が起きておらず、磁気的には、低次元の無限系をとると予想される。スピン間の相互作用についてさらに詳しく調べるために、放射光粉末回折による構造決定を試みた。

## 実験

粉末X線回折実験は、ビームラインBL4B2に設置されている検出器多連装型高分解能結晶粉末回折計(MDS)を用いて行った。試料は微細な針状結晶の集合体であった。これを粉砕し内径0.5mmのキャピラリーに封入して透過法により測定を行った。波長は、1.2046 Å、測定時間は18hとした。

## 解析

測定データに逆畳み込み(デコンボリューション)を施すことで、装置収差を除去した。さらにプロファイルフィッティング法により回折線の位置と積分強度を求め、ゾーンファインディング法を用いて単位格子を求めた。また、WPPD法を用いて格子パラメータの精密化を行った。得られた格子は六方格子であり格子定数は、 $a = 14.6644(2)$  Å,  $c = 7.4156(7)$  Å,  $Z=2$ であった。消滅則から $c$ 軸に平行な2回らせん軸が存在することが示唆されたが、3回回反軸が存在する場合でも、消滅則に対応する構造因子が小さくなる可能性がある。

2回らせん軸を含むモデルと、3回回反軸を含むモデルについて、実測回折強度を再現するための分子の回転角と単結合角周りの捩れ角の最適値を grid-search 法により探索し、得られた構造パラメータの最適化を行った。その結果から、3回回反軸のモデルの方が  $R_w$  値は小さくなり、実験値との一致が良いことが明らかになった。最適化により求められた結晶構造の投影図を図1, 2に示した。かさばる NN 基が隣り合う分子と近づきすぎないように、互い違いに配向しながら、 $c$ 軸に沿って積層した構造をとることがわかる。

表1 TNNの構造パラメータの最適化結果

空間群	捩れ角 (°)	回転角 (°)	U1(Å <sup>2</sup> )	U2(Å <sup>2</sup> )	R	R <sub>w</sub>
$P6_3$	16.3(2)	16.38(12)	0.48(10)	0.314(8)	0.4845	0.2452
$P\bar{3}$	34.1(2)	15.67(10)	0.047(8)	0.207(6)	0.3803	0.1799

U1, U2 はそれぞれベンゼン環と NN 基上の原子 2 乗変位

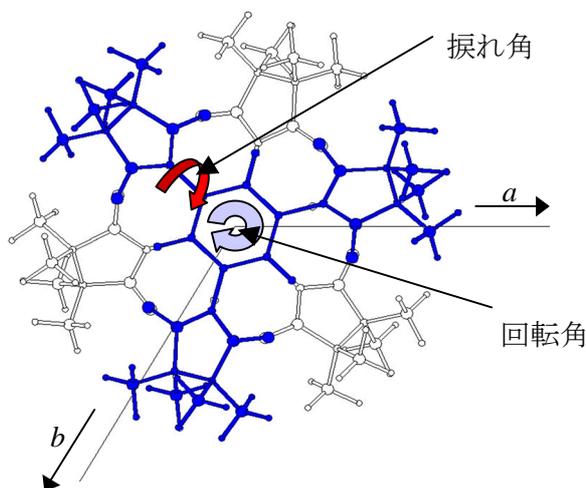


図1 c軸方向への投影図

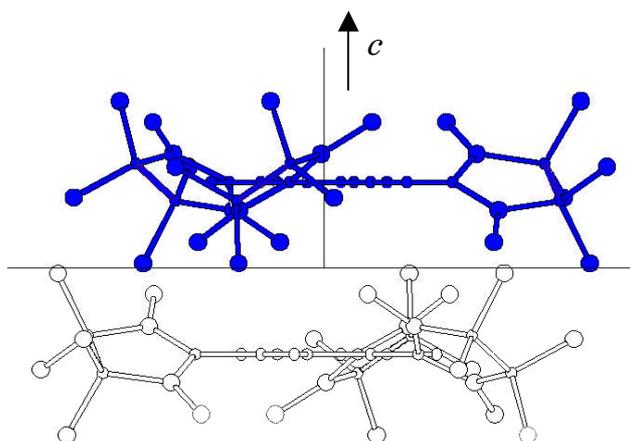


図2 (010)面への投影図