

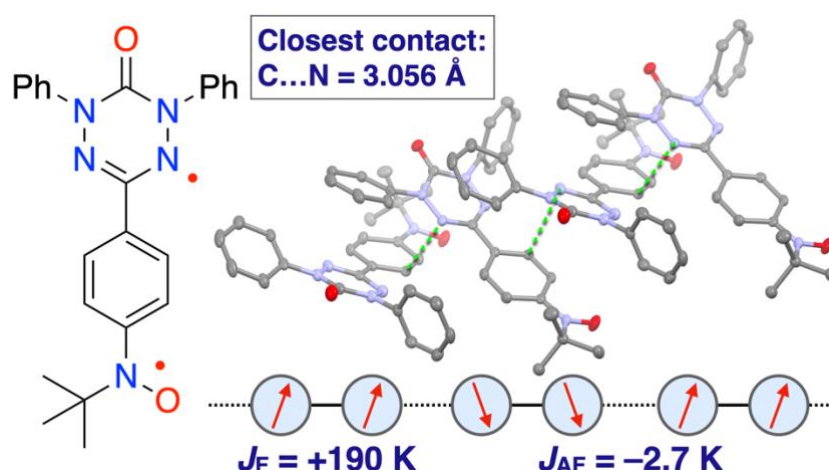
光・電気・磁気機能性有機分子の分子軌道計算

Theoretical calculation of photo-, electro-, and magneto-functional organic systems

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 松田 建児

研究成果概要

有機ラジカルは小さなスピン軌道相互作用に由来して等方的なスピン系となるため、低次元量子磁性を調べるための有望なターゲットである。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、基底三重項となる *p*-フェニレン架橋ベルダジルーニトロキシッドラジカルを設計した。RAS(2,2)-SF/def2-TZVP レベルの計算によって予測した分子内交換相互作用は  $J_F/k_B = +74 \text{ K}$  であった。実際に合成したところ、予測通りこのジラジカルは高スピン ( $S = 1$ ) の基底状態をとり、結晶中ではスピンパイエルス転移のない等間隔の一次元鎖を形成することが分かった。この結晶中における分子内交換相互作用は  $J_F/k_B = +190 \text{ K}$ 、分子間交換相互作用は  $J_{AF}/k_B = -2.7 \text{ K}$  であることを磁化率測定によって決定した。このような一次元反強磁性 Heisenberg 鎖は、スピンの半整数の場合には励起ギャップを持たないが、スピンの整数の場合には励起ギャップが存在するという非古典的な量子効果が Haldane によって予測されている。今回得られたジラジカル結晶は  $T_c = 3.4 \text{ K}$  以下でヒステリシスループを示し、長距離秩序が形成されていることが分かった。さらに、ジラジカルは 1.8 K で 4000 Oe の屈曲点を持つ非線形な磁場依存性を示し、励起状態へのエネルギーギャップの存在が示された。



発表論文(謝辞あり)

H. Hamamoto, D. Shimizu, K. Matsuda “Verdazyl–Nitroxide Diradical with  $S = 1$  Ground State: Observation of Long-Range Ordering and Haldane Gap in a Highly Isotropic  $S = 1$  Antiferromagnetic Heisenberg Chain” *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 21822–21828.