

## フェナレニル分子からなる $\pi$ 積層集合系の励起特性に関する理論研究

(阪大院工<sup>1</sup>・阪大 QIQB<sup>2</sup>・阪大 RCSEC<sup>3</sup>・阪大 CSRN<sup>4</sup>・阪大 ICS-OTRI<sup>5</sup>) ○横山 麻紗子<sup>1</sup>・岸 亮平<sup>1,2,3</sup>・正田 迅己<sup>1</sup>・北河 康隆<sup>1,2,3,4</sup>・中野 雅由<sup>1,2,3,4,5</sup>

Theoretical Study on Excitation Properties of  $\pi$ -Stacked Aggregates Composed of Phenalenyl Molecules (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>2</sup>QIQB, Osaka University, <sup>3</sup>RCSEC, Osaka University, <sup>4</sup>CSRN, Osaka University, <sup>5</sup>ICS-OTRI, Osaka University) ○Masako Yokoyama,<sup>1</sup> Ryohei Kishi,<sup>1,2,3</sup> Jinki Shoda,<sup>1</sup> Yasutaka Kitagawa,<sup>1,2,3,4</sup> Masayoshi Nakano<sup>1,2,3,4,5</sup>

Recently, open-shell molecules have attracted much attention as candidates for optical functional materials with remarkable properties. Several derivatives of phenalenyl, a neutral radical species, are known to form  $\pi$ -stacked one-dimensional aggregates in solid state and exhibit unique optical properties that are different from those of monomers. In this study, we have investigated excitation energies and transition moments of  $\pi$ -stacked multimer models of phenalenyl as a function of staking distance  $d$  at the XMC-QDPT2 level.

**Keywords** : Open-shell molecules; Diradical character; Two-photon absorption

近年、従来系を凌駕する物性を示す光機能材料の候補として開殻分子が注目を集めている。中性ラジカルであるフェナレニルの誘導体は不対電子を介して生じる分子間相互作用により集合体を形成するが、その集合形態は化学修飾によって様々である。中でも一次元 $\pi$ 積層系では、分子間距離に応じた中間開殻性の電子構造が実現される<sup>1)</sup>。このようなマルチラジカル系では単量体とは異なる光励起特性を示すことが示唆される一方<sup>1)</sup>、理論計算に基づく遷移の帰属や、一、二光子励起状態の開殻性に対する依存性は十分検討が行われていない。本研究では、無置換フェナレニル分子の面間距離  $d$  を 3.0-5.5 Å の範囲で変化させた二量体モデル (Fig. 1a) を対象とする。二量体では  $d$  の増大に伴い、開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  が増大し、1 (完全開殻) に近づく<sup>2)</sup>。  $y$  は UHF/6-31G\* レベルで計算し、励起特性の  $y$  依存性を検討した。

CASSCF (6e,6o) 波動関数に基づく XMC-QDPT2/6-31G\* 計算によって得られた、面間方向の遷移モーメントで特徴づけられる一光子 (OPA)、二光子 (TPA) 励起状態の励起エネルギーの  $y$  依存性の結果を Fig. 1b に示す。両者ともに  $y$  に対して一度励起エネルギーが減少した後増大する結果が得られ、これは 2 サイトモデルに基づく予測とも一致する<sup>3)</sup>。一方で、分子面内方向に遷移モーメントを有する OPA、TPA 状態も低励起状態に現れることがわかった。発表では、構造や開殻性とこれらの励起状態の関係、および多量体の計算結果や計算手法依存性についても議論する。

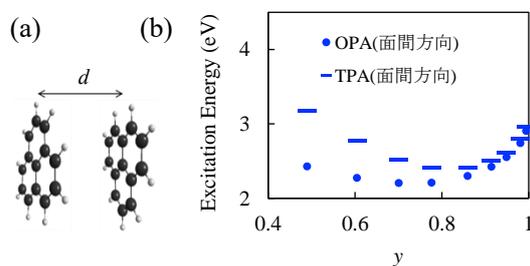


Figure 1. Phenalenyl dimer model (a), and  $y$  dependence of excitation energies (b).

- 1) T. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2235. 2) K. Yoneda *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11129.  
3) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001.