

## 電荷移動吸収は必ずしも HOMO-LUMO ギャップではない？

### Charge Transfer Absorption is not always from the HOMO-LUMO Gap?

東工大物質理工学院<sup>1</sup>, Imperial College<sup>2</sup> °加藤 優<sup>1</sup>, 松本 英俊<sup>1</sup>, Kim, Ji-Seon<sup>2</sup>, 森 健彦<sup>1</sup>

Tokyo Tech<sup>1</sup>, Imperial College<sup>2</sup> °Yu Kato<sup>1</sup>, Hidetoshi Matsumoto<sup>1</sup>, Ji-Seon Kim<sup>2</sup>, Takehiko Mori<sup>1</sup>

E-mail: kato.y.az@m.titech.ac.jp

ドーピングは有機物に伝導性を付与する手段として有機エレクトロニクス分野でも注目を集めており、そのとき近赤外部に新たに現れる電荷移動吸収はドナーHOMO からアクセプターLUMO への遷移として広く用いられている[1]。我々の研究室では交互積層型電荷移動錯体の有機トランジスタの研究から、アセンやBTBT などチエノアセンのTCNQ 錯体では軌道の対称性によってドナーHOMO とアクセプターLUMO が直交し、HOMO より深い軌道がキャリア輸送に寄与することを報告してきた[2]。本講演ではこのような場合には HOMO-LUMO 遷移が禁制となり、HOMO-1 からの遷移が電荷移動吸収となることを示す。

オリゴチオフェン(4T)、芳香族炭化水素、チエノアセン、TTF 系のドナーと TCNQ 系のアクセプターの電荷移動錯体の薄膜を作製し吸収スペクトルを測定した。結晶構造中のドナー・アクセプターダイマーに関する sTDDFT 計算を行い、測定された吸収ピークの帰属を行った。HOMO-LUMO が直交しない 4T や TTF 系のドナーの電荷移動錯体薄膜では、HOMO から LUMO への吸収が観察された(Fig. 1 赤)。一方、HOMO が分子長軸方向にそった節をもつチエノアセンをドナーに用いた電荷移動錯体薄膜では、HOMO-LUMO 遷移は禁制で、HOMO-1 から LUMO への吸収が観察された(Fig. 1 青)。実験から求めた電荷移動遷移を、ダイマーで計算した HOMO-LUMO 遷移に対してプロットすると、後者の錯体は 45° の直線から上にずれた場所に現れた(Fig. 2 青)。sTDDFT 計算を用いてドナー分子に対してアクセプター分子を回転させて電荷移動遷移の振動子強度を計算した結果、BTBT の HOMO-LUMO 遷移は 0° からずれたところで大きくなるという結果が得られた(Fig. 3 緑)。

[1] I. Salzmann *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 370 (2016).

[2] R. Sato *et al.*, *J. Mater. Chem. C.*, **7**, 567 (2019).

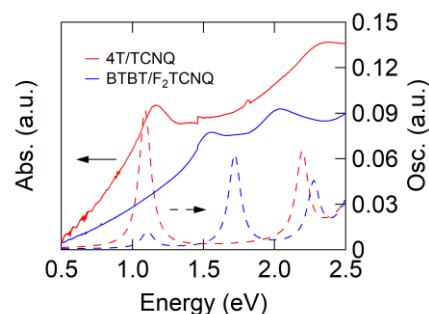


Fig. 1 UV/Vis absorption and sTDDFT calculation spectra

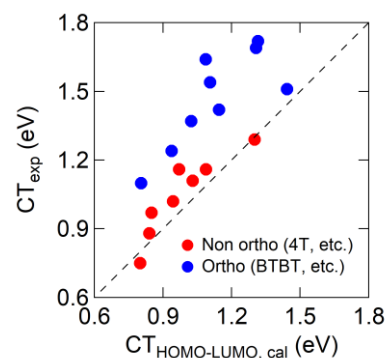


Fig. 2 Plot of  $CT_{exp}$  versus  $CT_{cal}$

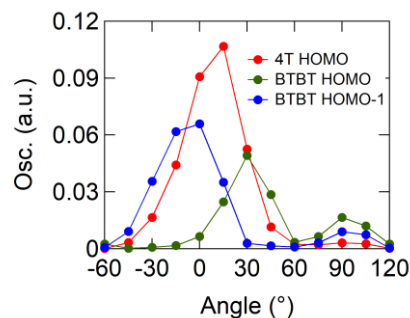


Fig. 3 Change in oscillator strength with respect to angle