

## セミキノ骨格を用いた両極性有機トランジスタ

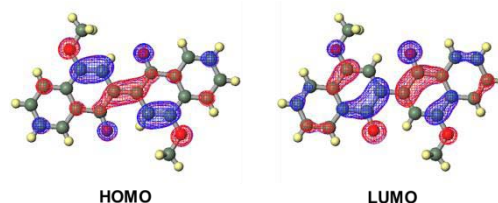
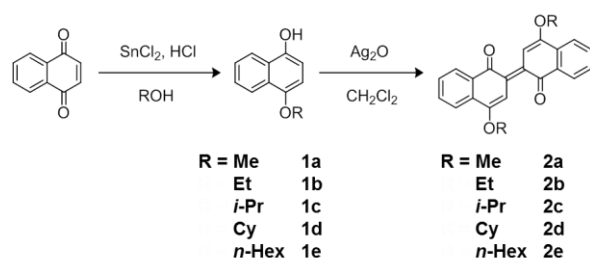
(東工大 理工) ○東野 寿樹, 久米田 翔平, 田村 純香, 安藤 吉勇, 大森 建,  
鈴木 啓介, 森 健彦

## Ambipolar organic transistors based on semiquinone species

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshiki Higashino, Shouhei Kumeta, Sumika Tamura,  
Yoshio Ando, Ken Ohmori, Keisuke Suzuki, Takehiko Mori

【序】近年、両極性の有機電界効果トランジスタ (FET) が精力的に開発されている。デバイス修飾の面では、p 型・n 型の両半導体を用いた二層構造や、異種の金属電極を用いたキャリア制御などが報告されている。一方、分子設計の視点では両性酸化還元系を指針として、ドナー分子とアクセプター分子を組み合わせて狭いバンドギャップを実現するほか、反芳香族化合物やキノイド化合物が盛んに開発されている[1]。酸化体のキノンと還元体のハイドロキノンをもつセミキノンは古くから知られる両性酸化還元系であり、両極性の有機半導体材料として期待される。しかしながら、セミキノンは遊離状態で安定化することが難しく、また、セミキノンの二量体に相当するキノヒドロンは安定な電荷移動錯体であるが薄膜形成は容易ではない。そこで本研究では、セミキノンを二量化した骨格をもつ中性分子ビナフチルキノン (BNQ) に着目し、結晶および薄膜構造とトランジスタ特性について検討したので報告する。

【実験】各 BNQ 誘導体は経路 1 に従って合成した。DFT 計算は B3LYP/6-31G(d,p)を用いて行った。電気化学特性および吸収特性は溶媒中で行い、構造解析用の単結晶はトルエンから再結晶することで作成した。解析した結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基づきトランスファー積分を見積もった[2]。SiO<sub>2</sub> 基板上に長鎖脂肪族化合物テトラテトラコンタン (C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>, TTC) を製膜した後[3]、各 BNQ 誘導体を真空蒸着することで薄膜を作製した。薄膜構造は AFM および XRD にて評価した。FET のゲート電極には n 型 Si, ソースドレイン電極には Au を用い、チャンネル長/チャンネル幅は 100 μm/1000 μm とした。



経路 1. BNQ 誘導体の合成

図 1. HOMO/LUMO の電子密度

【結果と考察】合成した BNQ 誘導体はすべて藍色針状結晶として得られた。CV 測定の結果、HOMO/LUMO 準位はそれぞれ 5.2 eV/3.8 eV (ferrocene/ferrocenium = 4.8 eV と仮定) と求まり、容易に酸化還元されることが示された。これは UV-vis スペクトルの吸収端から見積もった HOMO-LUMO ギャップ (1.7 eV) と大きく矛盾しない。DFT 計算により求めた HOMO/LUMO の電子密度はアルコキシ基とカルボニル基に偏っており (図 1)、それぞれがドナー性/アクセプター性を向上させていると解釈され、藍色色素のインジゴと等電子構造をとっている[4]。以上の結果は、この骨格が正孔/電子に高い親和性を持ち、両極性の有機半導体として有用であることを示唆している。

単結晶 X 線構造解析の結果、各誘導体は同型構造をとらず、置換基が大きくなるにつれて対称性が低下するように分子配列が変化することが明らかとなった。すべての誘導体は  $\pi$  スタックと C-H $\cdots$ O 水素結合に基づく一次元構造をとっているが、**2a-c** および **2e** がユニフォームスタックを形成しているのに対し、**2d** は Cy 基の立体障害によって分子面がねじれ、二量体を形成している。水素結合に関しては、専らカルボニル酸素を介して形成されているが、**2a** では一分子当たり一つのアロキシ酸素が、**2b** では二つのアロキシ酸素が水素結合に関与し、より密なパッキングを実現している。

真空蒸着による薄膜形成については、大きな置換基をもつ誘導体 **2d** および **2e** は昇華の際に熱分解してしまい、均質な薄膜が得られなかった。一方で、**2a-c** の蒸着膜では、AFM にて数  $\mu\text{m}$  サイズの微結晶が観察された。これについて XRD (out-of-plane) 測定を行ったところ明瞭な回折ピークが得られ、基板にアルキル鎖が立つようにして一軸配向していることが示唆された。分子面と基板の法線とのなす角は、**2a** では  $27^\circ$ 、**2b** では  $6^\circ$ 、**2c** では  $18^\circ$  とそれぞれ見積もられた。

蒸着膜を形成できた **2a-c** に対して FET 特性を検討したところ、アンバイポーラ特性を示し、狭い HOMO-LUMO ギャップに対応する結果となった。化合物 **2a** および **2c** を用いた FET は正孔伝導が優勢で、正孔移動度が電子移動度と比べて一桁程度高く得られた。一つの理由として、Au 電極のフェルミ準位 (4.8 eV) に対して、HOMO (5.2 eV) への正孔注入障壁よりも LUMO (3.8 eV) への電子注入障壁が高いことが挙げられる。一方で、**2b** を用いた FET はバランスのとれた両極性動作 (図 2) を示し、正孔/電子移動度 $\cdot$ しきい値電圧 $\cdot$ on-off 比の平均値は、それぞれ  $\mu_h/\mu_e = 1.3 \times 10^{-3} / 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $V_h^{\text{th}}/V_e^{\text{th}} = -0.1 / 10 \text{ V}$ 、 $I^{\text{on/off}}_h/I^{\text{on/off}}_e = 1 \times 10^4 / 1 \times 10^4$  であった。結晶と薄膜の構造をみると、**2b** は水素結合による密なパッキングと、分子面が基板に垂直になることで形成される有意な伝導パスをもち、これらの要因が特性向上に寄与していると考えられる。

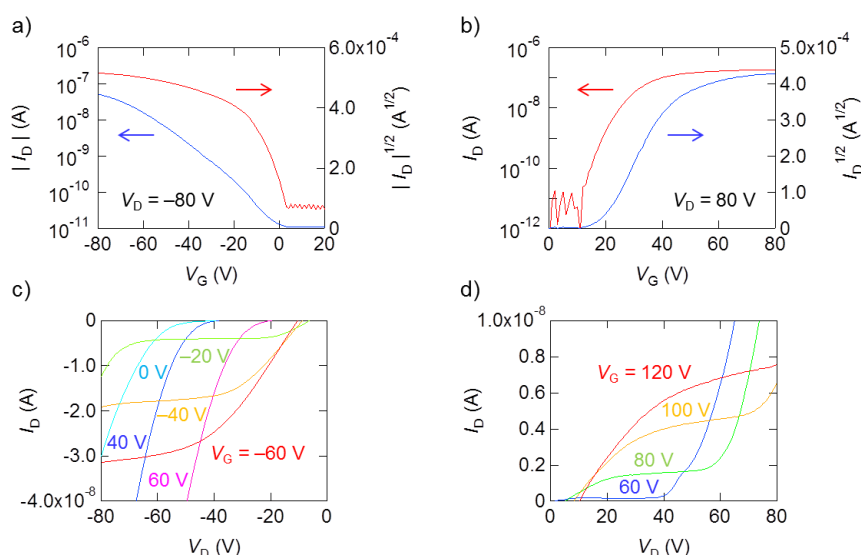


図 2. 化合物 **2b** を用いた FET の伝達特性 (a, b) と出力特性 (c, d)

## References

- [1] a) Y. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5372; b) T. Nishinaga *et al.*, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5354.
- [2] T. Mori *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, 57, 627.
- [3] M. I. Vladu *et al.*, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 375.
- [4] L. Serrano-Andrés *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 717.

## 構造相転移を有する電荷移動錯体を用いた有機トランジスタの伝達特性

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 名大院・理<sup>4</sup>)○横倉聖也<sup>1</sup>、高橋幸裕<sup>1,2</sup>、長谷川裕之<sup>2,3</sup>、原田潤<sup>1,2</sup>、稲辺保<sup>1,2,3</sup>、松下未知雄<sup>4</sup>、  
阿波賀邦夫<sup>3,4</sup>**Transfer characteristics of organic transistors using charge-transfer complexes with structural phase transitions**(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>,  
Grad. School of Sci., Nagoya Univ.<sup>4</sup>)○Seiya Yokokura<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,2</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>,  
Michio Matsushita<sup>4</sup>, Kunio Awaga<sup>3,4</sup>

## 【序】

近年、有機トランジスタや有機太陽電池といった電子デバイスへの応用を目指し、有機半導体の研究が精力的に行われている。一般に、無機半導体とは異なり有機半導体は閉殻構造を有するため、真性半導体となる。よって有機デバイスの特性は用いる有機半導体のバンド構造と電極の Fermi 準位の相対的なエネルギー差に大きく依存する。つまり、用いる電極が同一であれば、そのデバイス特性は半導体のバンド構造に支配される。

有機結晶の電子状態は分子間相互作用に支配されるため、電子状態が分子の変位等によって敏感に変調される。特に電荷移動 (CT) 錯体は、温度低下や圧力印加、光照射により相転移を起こし、電子状態が変調され、バンド構造が変化することが知られている。よって相転移前後で CT 錯体のバンド構造と Fermi 準位の相対的なエネルギー関係が異なり、キャリア注入効率が変化しデバイス特性が変化すると考えられる。本研究では、温度低下により 2 つの構造相転移を起こす Anthracene-TCNQ 錯体単結晶を用いた有機トランジスタを作製し、相転移近傍での伝達特性の変化を調べた。

Anthracene-TCNQ 結晶は、弱いドナー分子である Anthracene と強いアクセプター分子 TCNQ から構成され、ドナー分子とアクセプター分子が face-to-face で交互に積層する構造を有する(図 1)。我々はこれまでに DSC 測定、X 線構造解析から本錯体が 160 K と

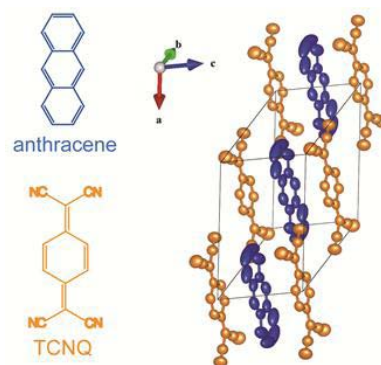


図 1 Anthracene-TCNQ の構成分子と結晶構造

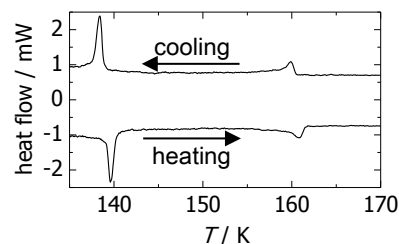


図 2 Anthracene-TCNQ の heat flow

139 K に構造相転移を示すことを明らかにした(図 2)。本錯体の常温での光学バンドギャップは 1.5 eV であり中性の基底状態をとる。しかしながら、低温での赤外反射スペクトルの結果から、相転移近傍で本錯体のイオン性が増加し、電子状態の異なる 2 つのドメインが生じることが示唆された。本錯体にソース-ドレイン電極として Fermi 準位が Anthracene-TCNQ の伝導帯と整合することが期待される TTF-TCNQ を用いてトランジスタ構造を構築し、その物性を調べることで、低温での本錯体の電子状態について検討した。

### 【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Anthracene-TCNQ 単結晶を作製した。ソース-ドレイン電極には、TTF-TCNQ を用い、シャドウマスクを用いた真空蒸着により単結晶上に TTF-TCNQ 電極を作製した。さらにその上から Parylene C の絶縁膜を蒸着により作製した。絶縁膜の上に金のゲート電極を作製し、有機トランジスタの構造を得た (図 3(a))。トランジスタ特性の測定は真空中で行った。

常温での伝達特性は図 3(b) に示すが、正のゲート電圧でソース-ドレイン間の電流が増加する  $n$  型特性を示した。この結果は、TTF-TCNQ の Fermi 準位が、主に TCNQ の LUMO から構成される Anthracene-TCNQ 錯体の伝導帯に整合しており、電子注入が効率的に起こることから妥当な結果である。一方、相転移点以下である 150 K では図 3(c) に示すように、ゲート電圧が正と負の両方で電流値が増加する ambipolar 特性を示した。赤外反射スペクトルの結果を考慮すると、相転移に伴いイオン性が増大した結果、一部の TCNQ の LUMO に電子が存在していることが示唆され、電極からは電子注入に加えて正孔注入も生じていると考えられる。当日はトランジスタ特性の詳細と推定される電子構造について報告する予定である。

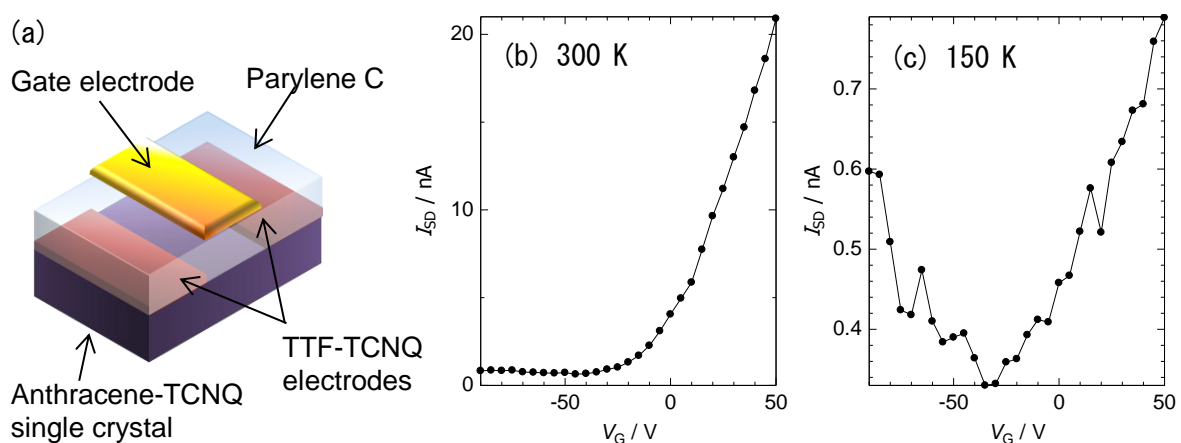


図 3 (a) デバイスの模式図、トランジスタの伝達特性 (b) 300 K、(c) 150 K



## 有機相分離薄膜におけるキャリア輸送と 混合比率に依存した電子構造変化

(名大院理\*, 名大物質国際研\*\*) ○南條知紘\*, 藤本卓也\*, 松下未知雄\*, 阿波賀邦夫\*\*

### Carrier Transport and Ratio-Dependent Electronic Structures in Organic Blend Thin-Films

(Department of Chemistry\*, RCMS\*\*, Nagoya Univ.)

○Chihiro Nanjo\*, Takuya Fujimoto\*, Michio M. Matsushita\* and Kunio Awaga\*\*

【序】相分離とは、二種類以上の物質の混合物中で、異なる組成・物性をもつ成分どうしが隣り合うよりも、同一の組成・物性を持つ成分どうしが隣り合う方がエネルギー的に安定であることから、同一の組成・物性の成分が凝集し、分離する現象である。有機半導体薄膜中における  $p$  及び  $n$  型半導体の緻密でランダムな相分離構造は、バルクヘテロ接合と呼ばれる(図 1)。現在、バルクヘテロ接合構造を有する薄膜太陽電池や薄膜トランジスタなどのデバイスが盛んに研究されている。バルクヘテロ接合が示す物性は大変興味深いもので、また、この物性を理解することは半導体デバイス分野の発展においても重要である。バルクヘテロ接合構造の薄膜では、 $p$  型半導体ドメインどうし、 $n$  型半導体ドメインどうしのつながりが形成されており、キャリア輸送にパーコレーションが関与しているのではないかとされている。しかし、これまでに構造の詳細や成分間の相互作用、混合比率依存性についてあまり議論がなされてこなかった。

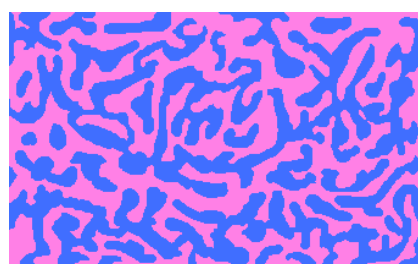
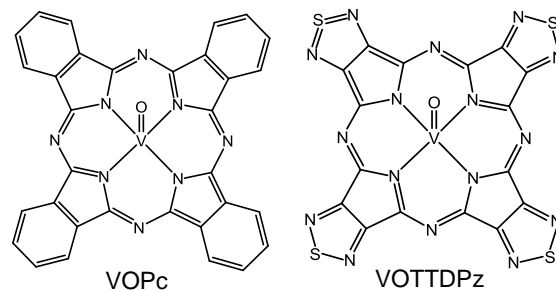


図 1. バルクヘテロ接合の相分離構造。赤色と青色のドメインはそれぞれつながりを形成(パーコレート)している。



本研究では、 $p$  及び  $n$  型半導体のフタロシアニン類縁体 VOPc と VOTDPz [1]を様々な比率で混合した共蒸着膜を作製し、薄膜構造及び物性の比率依存性を定量的に評価した。これらの薄膜は相分離構造を形成すると考えられたので、キャリアの注入・輸送メカニズムが単純であるトランジスタを作製し、キャリア輸送とパーコレーションの相関を明らかにした。さらに、電気化学測定によって、共蒸着膜中での各成分の電子構造を調べた。また、相分離構造の薄膜では電荷分離が促進されると考えられることから、この構造の薄膜を用いて光電変換にも挑戦した。

#### 【VOPc と VOTDPz 共蒸着膜の構造と両極性トランジスタ特性】

VOPc と VOTDPz の蒸着速度を調節することにより、比率の異なる 6 種類の共蒸着膜を作製した。共蒸着膜の比率は、薄膜を DMSO に溶解させ、溶液の吸収スペクトルにおける VOPc 及び VOTDPz の Q 帯の吸光度を比較して求めた。共蒸着膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて近赤外に電荷移動吸収は確認されず、分子間の強い相互作用はないと考えられ、相分離構造を形成していることが示唆された。共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率においても両極性特性を示した。図 2 に、共蒸着膜中に含まれる VOPc のモル比  $x$  と、 $p$  及び  $n$  型の移動度の系統的な関係を示す。VOPc の比率が高いほど  $p$  型の移動度が大きく、VOTDPz の比率が高いほど  $n$  型の移動度が高くなる。二次元及び三次元の臨界パーコレーション濃度はそれぞれ、0.44 と 0.16 であることが分かっている。図 2 の  $p$  及び  $n$  型の移動度は、図中の点線で示した二次元の臨界パーコレーシ

ン濃度 0.44 以下でほぼ 0 となる。共蒸着膜中で VOPc と VOTTDpZ は相分離構造を形成し、二次元のパーコレーションに支配されたキャリア輸送特性が実験的に明らかとなった [2]。つまり、VOPc-VOTTDpZ 共蒸着膜では、それぞれが相分離構造の中で *p* または *n* 型半導体として働き、両極性特性が現れる。

#### 【VOPc と VOTTDpZ 共蒸着膜の電子構造】

共蒸着膜中での各成分の電子構造を調べるため、VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜を用いて電気化学測定を行った。図 3 は、ITO 基板上に作成した様々な比率の共蒸着膜の CV 測定の結果である。この掃引範囲では、VOTTDpZ 成分の還元のみを、個別に、可逆的に観測することができた。図中の矢印のように、共蒸着膜の混合に依存して還元電位が変化していることがわかった。このことは、共蒸着膜の比率に依存して VOTTDpZ の LUMO が段階的に変化することを示しており、その変化量は 0.2V 程度である。比率を適切に変化させることで、電極の仕事関数と VOTTDpZ の LUMO の差を 0.2 eV 程度の範囲で制御しうることが示唆された。

#### 【H<sub>2</sub>Pc と H<sub>2</sub>TTDPz 共蒸着膜を用いた光電流測定】

VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜は相分離構造を形成し、パーコレーションによってキャリア輸送経路が形成されている。このような構造の薄膜では、光の照射によって生じる励起子が効率よく *pn* 界面に到達し、電荷分離によってキャリアを生じるため、光電変換素子への応用が期待される。そこで、電荷分離の様子を抽出できる光電セル(図 4 挿入図:半導体層と電極の間に PVDF の絶縁層をはさまれている)を作製し、過渡光電流測定を行った。半導体層には、VOPc と VOTTDpZ の共蒸着膜と同様の相分離構造を形成し、光に対する安定性の高い H<sub>2</sub>Pc と H<sub>2</sub>TTDPz を用いた。図 4 に、光電荷分離から生じた過渡光電流シグナルを示す。ピークの積分値から、共蒸着膜において移動した電気量は単成分薄膜の 2 倍であることが分かった。共蒸着膜の相分離構造によって、光電荷分離が大きく促進されていることが分かった。

【まとめ】 *p* 及び *n* 型半導体の共蒸着膜について、パーコレーションに支配されたキャリア輸送特性を初めて実験的に明らかにした。共蒸着膜中では、混合比率に依存して *n* 型成分の LUMO が段階的に変化し、比率を適切に変化させることで電極の仕事関数との差を適切に制御しうる。さらに、相分離構造によって光電荷分離が促進されていることを確かめた。

[1] Y. Miyoshi *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 456.

[2] C. Nanjo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 14142.

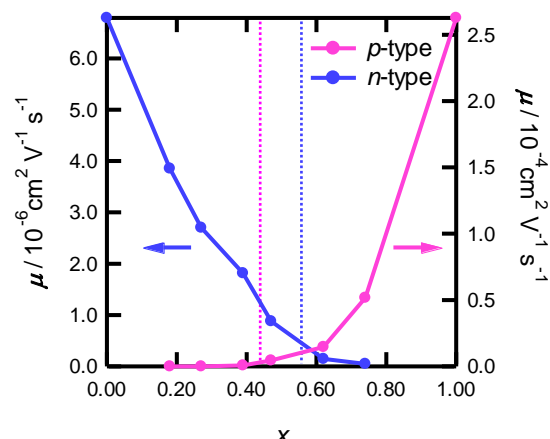


図 2. VOPc の比率 *x* と *p* 及び *n* 型移動度の関係. 赤色と青色の点線はそれぞれ、VOPc と VOTTDpZ の二次元の臨界パーコレーション濃度である。

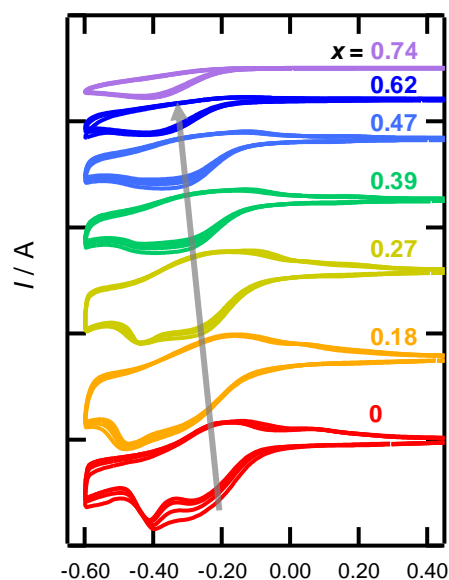


図 3. VOPc: VOTTDpZ 共蒸着膜の CV (2-5 サイクル). *x* は共蒸着膜中に含まれる VOPc のモル比を表す。

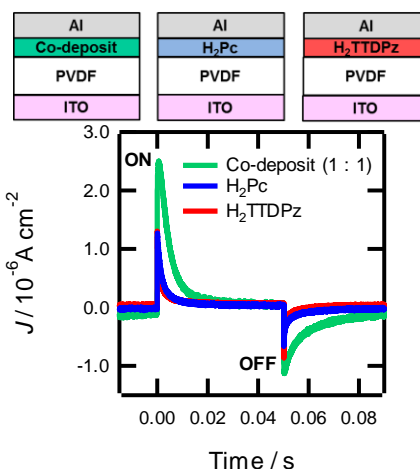


図 4. 絶縁層(PVDF)を挟んだ光電セルの構造と過渡光電流シグナル. 波長 620-630 nm, 1 mW の LED 光源を用いた。

4D04

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)混合物薄膜中に光生成した電荷担体の  
近赤外共鳴誘導ラマンスペクトル

(学習院大・理\*, 早大院・先進理工\*\*)

○高屋智久\*, 榎田一平\*\*, 岩田耕一\*, 古川行夫\*\*

Near-IR stimulated resonance Raman spectra of charge carriers  
photogenerated in poly(3-hexylthiophene) blend films

(Gakushuin Univ.\*, Waseda Univ.\*\*)

○Tomohisa Takaya\*, Ippei Enokida\*\*, Koichi Iwata\*, Yukio Furukawa\*\*

【序】ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は代表的な導電性有機高分子化合物のひとつである。とくに、P3HT をフェニル C<sub>60</sub> 酪酸メチルエステル (PCBM) と混合することで、光照射によって生じる正負電荷担体の分離効率が增大する。そのため、P3HT:PCBM 混合物は有機薄膜太陽電池のモデルとして盛んに研究されている。

P3HT:PCBM 混合物薄膜の光励起によって生成する電荷担体のダイナミクスは、時間分解近赤外吸収分光によって詳細に調べられている[1]。そこで、電荷担体の近赤外吸収に共鳴したラマンスペクトルを測定すれば、電荷担体のダイナミクスが薄膜中の P3HT の分子構造とどのように結びついているかが明らかになると期待される。本研究では、新たに開発したフェムト秒時間分解マルチプレックス近赤外誘導ラマン分光計[2]を用い、光励起された P3HT:PCBM 混合物薄膜の共鳴誘導ラマンスペクトルおよび共鳴逆ラマンスペクトルを測定し、電荷担体の構造について検討した。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅出力 (波長 800 nm, パルス幅 100 fs) を 3 つに分け、それぞれポンプ光 (波長 480 nm), 狭帯域なラマンポンプ光 (波長 1190 nm, 線幅 3 cm<sup>-1</sup>), 広帯域なプローブ光 (波長 900~1550 nm) に変換した後、試料に照射した。試料を透過したプローブ光の強度を InGaAs 検出器 (512 素子) で測定した。ポンプ光と、ラマンポンプおよびプローブ光との遅延時間を掃引し、時間分解スペクトルを記録した。

試料の P3HT:PCBM 混合物薄膜 (質量比 1:1) をスピコート法により作製した。波長 480 nm における吸光度が 1 となるように膜厚を調節した。また、P3HT のみの薄膜を別に作製し、塩化鉄(III)アセトニトリル溶液 (濃度 0.01 mol/dm<sup>3</sup>) に 40 秒間浸して正ポーラロンを発生させた。正ポーラロン試料の吸光度は波長 1190 nm において 0.3 であった。

【結果と考察】 まず、P3HT:PCBM 基底状態の近赤外誘導ラマンスペクトルおよび逆ラマンスペクトルを測定した。結果を図に示す。両方のスペクトルにおいて、波数 1446, 1378 cm<sup>-1</sup> に鋭いバンドが観測された。これらのバンドはそれぞれチオフェン環の C=C 対称伸縮振動および C-C 伸縮振動に帰属される[3]。次に、励起後 50 ps 経過

後の P3HT:PCBM についてスペクトルを測定した (図). P3HT:PCBM の過渡誘導ラマンスペクトルの形状は基底状態のスペクトルとほぼ同じであった. これに対して, 過渡逆ラマンスペクトルの形状は分散形であった. 一般に, 強い電子共鳴条件下では, 逆ラマンバンドの形状は正のローレンツ型でなくなる. したがって, 観測された分散形の逆ラマンバンドは P3HT:PCBM 薄膜中に光生成した励起種に帰属される. 時間分解近赤外吸収分光の結果[1]から, この励起種は P3HT の正ポーラロンであると考えられる.

そこで, 塩化鉄(III)による化学酸化で生成した P3HT 正ポーラロンの近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルおよび逆ラマンスペクトルを測定し, P3HT:PCBM の過渡スペクトルと比較した (図). 誘導ラマンスペクトルから, P3HT 正ポーラロンの C=C 対称伸縮振動の振動数は  $1414 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられた. また, 逆ラマンスペクトルには同じ振動によるバンドが分散形で観測された. 化学酸化で生成した正ポーラロンの C=C 対称伸縮振動の振動数は, P3HT:PCBM の光励起によって生成した正ポーラロンの振動数と一致しなかった. すなわち, P3HT:PCBM の光励起後 50 ps において P3HT は正ポーラロン状態であるが, その構造が化学酸化によって生成する正ポーラロンとは異なることが示唆された.

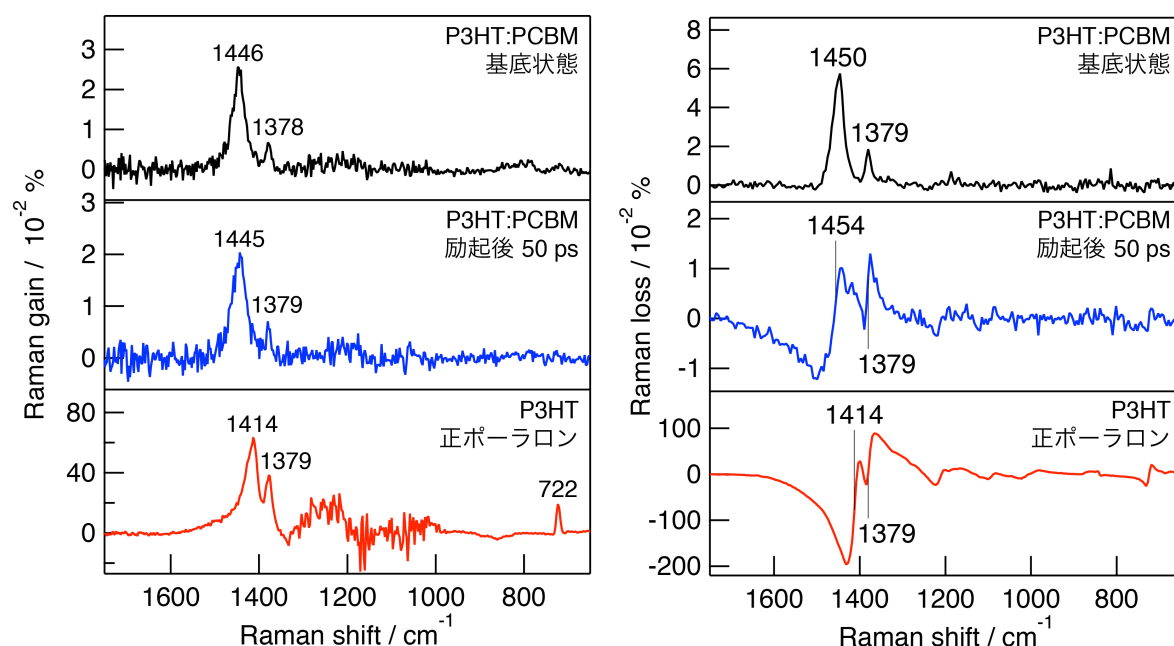


図 P3HT:PCBM 混合物薄膜および P3HT 正ポーラロンの近赤外誘導ラマンスペクトル (左) と近赤外逆ラマンスペクトル (右). 励起後 50 ps のスペクトルには基底状態分子からの信号の寄与が含まれる.

#### 【参考文献】

- [1] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6154 (2010).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [3] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, and S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100**, 12532 (1996).



オリゴチエアノアセン等の含硫黄芳香族分子の分子間相互作用：  
*ab initio* 分子軌道法による静電力、分散力、軌道間の相互作用の解析

(産総研・京大化研) ○都築誠二, 佐藤直樹

Intermolecular interactions of sulfur containing aromatic molecules:

Analysis of electrostatic, dispersion and orbital-orbital interactions by *ab initio* calculations

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Chemical Research,  
 Kyoto University) ○Seiji Tsuzuki, Naoki Sato

【序】

オリゴチエアノアセン等の含硫黄芳香族分子の結晶ではしばしば近距離での S⋯S 接触が見られる。このため、S⋯S 接触に伴う軌道間の相互作用による引力が結晶中の分子配列に影響を与えているとしばしば言われているが、相互作用の詳細は明らかではない。そこで *ab initio* 分子軌道法によるテトラチエアノアセン結晶中の分子間相互作用の解析を行った。また、静電力、分散力、軌道間の相互作用の寄与についても解析したのでその結果を報告する。

【方法】

分子軌道法計算には Gaussian 09 プログラムを用い、MP2/cc-pVTZ レベルで分子間相互作用エネルギー ( $E_{\text{total}}$ ) を計算した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。静電エネルギー ( $E_{\text{es}}$ ) はモノマーの電子状態から計算した distributed multipole の相互作用として計算した [1]。誘電分極による引力の寄与である誘起エネルギー ( $E_{\text{ind}}$ ) は distributed multipole の作る電場と原子の分極率から計算した [2]。HF 法で計算される相互作用エネルギー ( $E_{\text{HF}}$ ) は大部分が静電力、誘起力と軌道間の相互作用なので、軌道間の相互作用の寄与 ( $E_{\text{short}}$ ) は  $E_{\text{short}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{es}} - E_{\text{ind}}$  として計算した。また、電子相関の寄与 ( $E_{\text{corr}} = E_{\text{total}} - E_{\text{HF}}$ ) は大部分が分散力である。

【結果と考察】

テトラチエアノアセンの結晶構造を図 1 に示す。テトラチエアノアセン分子 (A) は 4.0 Å 以下の原子間距離で図に示す 14 個の分子と接触している。結晶の対称性のため隣接分子との相互作用で非等価なものは表 1 に示す 5

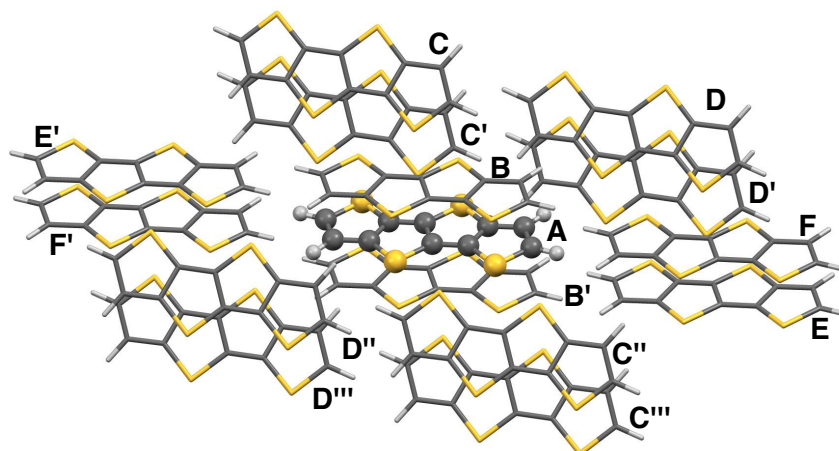


図1 テトラチアノアセンの結晶中の分子配列、アルファベットについては本文参照

種類である。相互作用が最も強いのは平行で重なっている **B** との相互作用である。相互作用エネルギーは  $-16.6 \text{ kcal/mol}$  と計算されており、非常に強い引力が働いている。 $\text{S}\cdots\text{S}$  が接触している **C** との相互作用は **B** と比べるとかなり弱く、相互作用エネルギーは  $-5.3 \text{ kcal/mol}$  と計算された。他の分子 (**C, D, E**) との相互作用はさらに弱い。相互作用エネルギーの内訳を表 1 に示す。静電力、誘起力の引力への寄与は小さい。一方、 $E_{\text{corr}}$  の引力への寄与は極めて大きく、引力の大部分は分散力である。また、軌道間の相互作用は  $\text{S}\cdots\text{S}$  接触を持つ **B** との相互作用も含め、全体では常に斥力となっており、引力としては働いていない。

また、トリチエアノアセン二量体の分子間距離を変えた場合の、分子間相互作用エネルギーとその内訳の変化を図 2 に示す。二つのトリチエアノアセンが同一平面上にあり  $\text{S}\cdots\text{S}$  が接触している配置の場合も、2 分子が平行で重なる配置の場合も引力の大部分は分散力である。静電力、誘起力の引力への寄与は小さく、軌道間の相互作用は引力としては働いていない。これらの結果は、軌道間の相互作用による引力ではなく、分散力などの他の相互作用が、含硫黄芳香族分子の結晶中の分子配列に重要な役割を果たしていることを示唆する。

### 【文献】

[1] A. J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.*, **56**, 1047 (1985).

[2] A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **56**, 1065 (1985).

表 1 テトラチエアノアセンの相互作用エネルギーの内訳 (in kcal mol<sup>-1</sup>)

	$E_{\text{total}}$	$E_{\text{es}}$	$E_{\text{ind}}$	$E_{\text{short}}$	$E_{\text{corr}}$
A-B	-16.56	1.18	-0.34	7.30	-24.70
A-C	-5.25	-0.37	-0.12	4.02	-8.77
A-D	-3.71	-0.59	-0.16	2.09	-5.04
A-E	-1.61	-0.32	-0.10	1.81	-3.01
A-F	-0.95	0.14	-0.05	0.46	-1.50

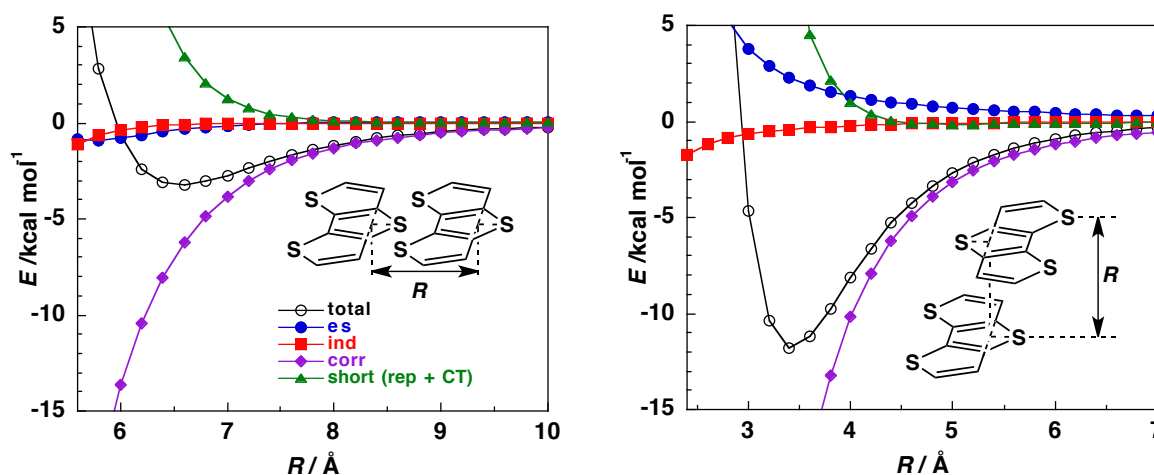


図 2 トリチエアノアセン二量体 2 種類の分子間相互作用エネルギーとその内訳の分子間距離依存性

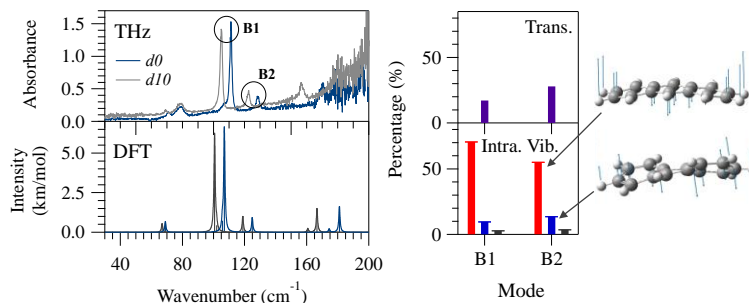
## Phonon Modes of Molecular Crystals Studied by Terahertz Spectroscopy and Solid-state Density Functional Theory; a Concept of Vibrational Coordinate Distribution

(Molecular photoscience research center, Kobe Univ.<sup>\*</sup>, Center for condensed matter sciences, National Taiwan Univ.<sup>\*\*</sup>) ○ Feng Zhang<sup>\*</sup>, Houng-wei Wang<sup>\*\*</sup>, Keisuke Tominaga<sup>\*</sup>, Michitoshi Hayashi<sup>\*\*</sup>

**[Introduction]** Phonon, one of the fundamental vibration forms in the matter world, plays important role in various physical processes, e.g. thermal conduction, information conduction, biological functions, especially in the low-frequency region.<sup>1-2</sup> Despite of the successful interpretation of phonons in the simple systems such as metal, semiconductor and inorganic solids, phonon modes in the more complicated molecular system have not been fully explored. This task has been enabled by recent advances of the terahertz (THz) spectroscopy and the solid-state density functional theory (DFT). In this work we will introduce a recent progress in understanding the low-frequency molecular phonons using the two methods.

**[Methods]** Two THz setups were used in this work. One is based on difference frequency mixing principle and was used to generate a broad THz radiation band from 20 to 200  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>3</sup> The other is a THz-TDS system (Aispec, Japan) based on a photoconductive antenna system for generating and detecting THz radiation in a frequency region from 5-100  $\text{cm}^{-1}$ . The solid-state DFT calculations implemented with a periodic boundary condition were performed in the CRYSTAL09 software package<sup>4,5</sup>. The Grimme's dispersion correction term  $D^*$  was used to augment the DFT functionals. All calculations were carried out at the basis set level of 6-311G(d,p)<sup>6</sup>. The geometries were optimized under a full relaxation condition: both the atomic coordinates and unit cell parameters were allowed to relax. The frequency calculations were carried out by diagonalizing the mass-weighted Hessian matrix in Cartesian coordinates at the gamma point. The IR intensities were determined through the Berry phase approach.<sup>7</sup> In addition, accumulated DFT simulation evidence has indicated that the mixing of inter- and intra-molecular vibrations is an intrinsic property of molecular phonons in the low-frequency region. We have developed a quantitative mode-analysis method that allows for accurate characterization of a normal mode of interest into its elementary vibrational components such as intermolecular translation, libration and intramolecular vibrations.<sup>8</sup>

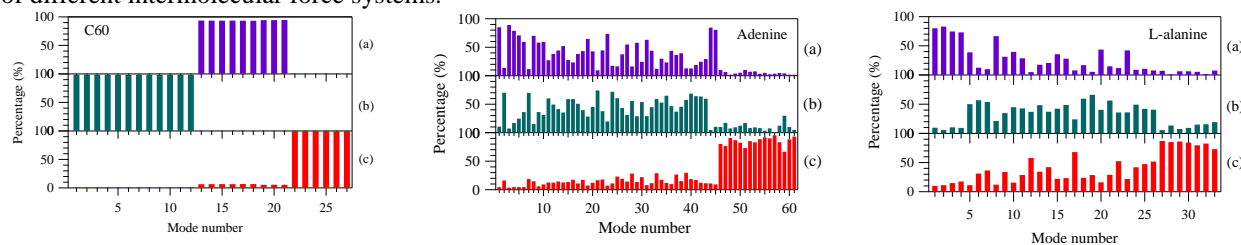
**[Results and Discussion]** A crucial issue in solid-state DFT is the accurate representations of intermolecular interactions such as electrostatic force, exchange-correlation interaction and dispersion force. The first two interactions have been thought much successfully described at the current functional level. However, the dispersion force remains a challenge to be surmounted. In the regards, the crystalline anthracene, a pure dispersion force system, serves as an ideal model to examine the accuracy of theoretical calculations. Consequently, the reliability of our simulations get proven against a rigorous criterion of the reproduction of a pair of modes B1 and B2 of crystalline anthracene (Fig. 1, left panel). The conventional viewpoint regards modes B1 and B2 as arising from the correlation field splitting of a butterfly motion, consequently they should have equivalent isotope shift (IS). In fact, the IS (4.7%) of B2 is slightly lower than that (5.5%) of B1. Our simulation results provide a satisfactory explanation as follows: firstly, the CFS has been accurately reproduced at an accuracy level of 5.1%. It is found that the splitting of B1 and B2 does not arise from one-component intramolecular vibration, but from a two-



**Fig. 1** Simulation result for crystalline anthracene. Left panel shows a comparison between the experimental and simulated THz modes for protonated and deuterated anthracene, respectively. Right panel shows the analysis results for mode B1 and B2. The upper and lower layers represent the percentage contributions of translation and intramolecular vibrations, respectively. The black column represents the residue motion.

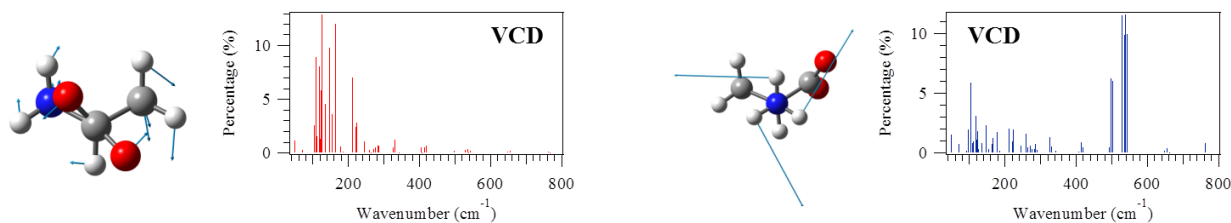
component vibration involving a primary butterfly and a secondary out-of-plane torsion (Fig. 1, right panel); secondly, both modes have a relatively strong contribution from intermolecular translation, and the contribution in mode B2 is slightly larger than that in B1 (Fig. 1, right panel). Because the intermolecular translations normally possess smaller ISs than intramolecular vibrations, the IS of B2 consequently become small.

Gaining the confidence of the accuracy of the DFT simulations, we are able to apply a mode-analysis method recently developed<sup>8</sup> to shed light on the vibrational characteristics of low-frequency phonons in a series of typical molecular systems. The main results can be demonstrated by a comparison of three difference molecular systems: C60, adenine and L-alanine, which represent the readily increased intermolecular interactions from dispersion force, to the interplay of dispersion force and hydrogen bonds, to the interplay of Coulomb force, dispersion force and hydrogen bonds. As shown in Fig. 2, the mixing rate of inter- and intra-molecular vibrations exhibits a steady increase with the increased strength of intermolecular interactions, reflecting the intrinsic vibrational characteristics of different intermolecular force systems.<sup>9</sup>



**Fig. 2** Vibrational characteristics of molecular phonon modes below  $300\text{ cm}^{-1}$  of crystalline C60, adenine and L-alanine systems, respectively. Panel (a), (b) and (c) represent the percentage contributions of intermolecular translation, libration and intramolecular vibrations, respectively.

Among the above three systems, L-alanine provides an old system of new interest, in which abundant information of intramolecular vibrations is hinder in the low-frequency phonons through the strong mixing with the intermolecular vibrations, and that was seldom explored in the past. To investigate the properties of such motions, we project the vibration vectors of the intramolecular components in the gamma-point phonon modes of L-alanine into a set of intramolecular vibrational coordinates properly introduced. As a result, a new phenomenon—vibrational coordinate distribution (VCD)—has been revealed. VCD describes a general distribution of important intramolecular vibrational coordinates, e.g.  $\text{COO}^-$  and  $\text{NH}_3^+$  torsions, in phonon modes of a broad frequency region (Fig. 3), which is totally contrary to the conventional point of view that intramolecular vibrations should be confined within a few modes resulting from the correlation field splitting. This finding may lead to a new recognition of the nature of molecular phonons in the biological systems and may imply solutions to several unsettled problems.



**Fig. 3** VCDs of intramolecular vibrational coordinates in gamma-point optic phonons of crystalline L-alanine in a frequency region of  $0\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ . The left and right panels show VCDs of two important intramolecular vibrations of  $\text{COO}^-$  torsion and  $\text{NH}_3^+$ , respectively, for a demonstration.

## [Reference]

- <sup>1</sup> K. C. Chou, *Biophys. Chem.* **30**, 3 (1988).
- <sup>2</sup> R. B. Peterson, *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme* **116**, 815 (1994).
- <sup>3</sup> K. Suto, T. Sasaki, T. Tanabe, K. Saito, J. Nishizawa, and M. Ito, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005).
- <sup>4</sup> R. O. Dovesi, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M. , *Z. Kristallogr.* **220**, 571 (2005).
- <sup>5</sup> R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL06 User's Manual* (Università di Torino, Torino, 2009).
- <sup>6</sup> R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- <sup>7</sup> F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. L. Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **25**, 888 (2004).
- <sup>8</sup> F. Zhang, M. Hayashi, H.-W. Wang, K. Tominaga, O. Kambara, J.-i. Nishizawa, and T. Sasaki, *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014).
- <sup>9</sup> F. Zhang, O. Kambara, K. Tominaga, J.-i. Nishizawa, T. Sasaki, H.-W. Wang, and M. Hayashi, *RSC Advances* **4**, 269 (2014).

## ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンと 一重項励起子分裂の超高速ダイナミクス

(京大院・理<sup>1</sup>、東大院新領域<sup>2</sup>)

宮田 潔志<sup>1</sup>、田中 駿介<sup>1</sup>、杉本 敏樹<sup>1</sup>、渡邊 一也<sup>1</sup>、植村 隆文<sup>2</sup>、竹谷 純一<sup>2</sup>、松本 吉泰<sup>1</sup>

Ultrafast dynamics of coherent phonons and singlet fission in rubrene single crystal

(Kyoto University<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>)

K. Miyata<sup>1</sup>, S. Tanaka<sup>1</sup>, T. Sugimoto<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>, T. Uemura<sup>2</sup>, J. Takeya<sup>2</sup>, Y. Matsumoto<sup>1</sup>

【序】 有機固体における一重項分裂 (Singlet fission : SF) は光励起によって生じた一つの一重項励起子 ( $S_1$ ) が二つの三重項励起子 ( $T_1$ ) に分裂する過程であり、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を大きく向上させる可能性があるとして注目を集めている[1]。SF過程は fs ~ ps の非常に早い時間スケールで進むことが知られており、光励起により生成した  $S_1$  がはじめにトリプレット対状態 “ $^1(T_1T_1)$ ” に転換し、これが2つの独立した  $T_1$  に分裂するといったスキームにより説明されてきた ( $S_1 \rightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow 2T_1$ )。最近、二光子光電子分光 (2PPE) を用いた研究によりテトラセン薄膜、ペンタセン薄膜内では $^1(T_1T_1)$ が光励起の直後 100 fs 以内に生成されている (Direct fission) ことが見出され、 $S_1$  と  $^1(T_1T_1)$  のコヒーレントな重ねあわせ状態が初期に生成するという新たなスキームが提唱されている ( $S_1 \leftrightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow 2T_1$ ) [2,3]。テトラセンの誘導体であるルブレンの単結晶でも SF過程が起こることが知られているが、 $T_1$  のエネルギーはペンタセンとテトラセンの中間にあるにも関わらず、ペンタセン、テトラセンと異なりルブレン単結晶内の SF は熱活性過程であり[4]、Direct fission が起きているか定かでない。また、単結晶試料は欠陥が少なく微視的な機構解明に適していると考えられるが、2PPE の適用は難しい。そこで本研究では、ルブレン単結晶を 35 K まで冷却し熱活性 SF を抑えた状態で過渡吸収分光を行い、光励起状態ダイナミクスを観測することでルブレン単結晶中の SF過程の機構解明を目指した。

【実験】 過渡吸収測定は Ti:Sapphire 再生増幅器 (1 kHz、150 fs) の第二高調波を励起光とした自作の非同軸パラメトリック増幅器(NOPA)を用いて行った。励起光にはルブレン単結晶の吸収端に対応する 2.1 ~ 2.4 eV、40 fs の光を用い、プローブ光には基本波を水中に集光することで得た白色光、励起光源とは別に自作した NOPA の出力および再生増幅器出力の基本波を観測波長領域に応じて用い、1.4 ~ 2.5 eV の範囲で過渡吸収信号を観測した。試料はヘリウムクライオスタット付きの高真空セル内に保持し、35 K まで冷却ができるようにした。

【結果と考察】 図 1 (a) に常温で観測された過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に  $S_1$  由来のブロードなピークが 2.0 eV に観測され、この信号の減衰とともに 1.55, 2.5 eV に吸収量の成長が観測された。後者は  $T_1$  の吸収と帰属され[5]、熱活性 SF過程による  $S_1$  の減衰と  $T_1$  の生成に対応すると考えられる。図 1 (b),(c)に過渡吸収量の時間プロファイルの温度依存性を示す。試料温度の冷却に伴い、 $S_1$  の減衰及び  $T_1$  の生成が明確に抑制され、90 ~ 160 K の範囲での  $T_1$  吸収のライズカーブの温度依存性から、熱活性 SF の活性化エネルギーは 36 meV と見積もられた (図 1(d))。



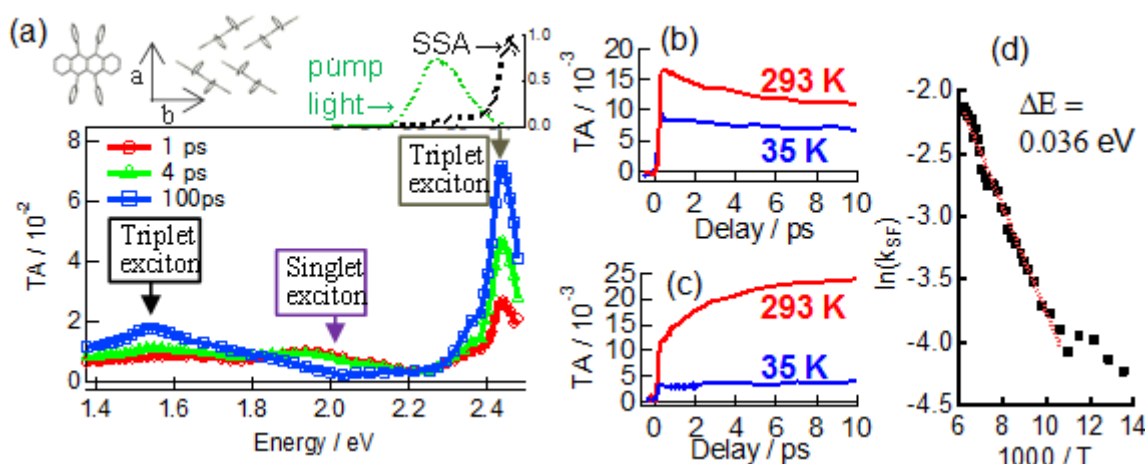


図 1 (a) (上) 励起光のスペクトルと定常吸収スペクトル(SSA)。挿入図はルブレンの分子構造と結晶構造。(下) 常温下における過渡吸収スペクトル。(b) 2.06 eV、(c) 1.56 eV で観測された 293, 35K における過渡吸収の時間プロファイル。(d) 熱活性 SF 速度定数( $k_{SF}$ )のアレニウスプロット。

35 K における過渡吸収時間変化には、励起後 10ps までの時間領域に振動波形が観測され、その振動波形のフーリエスペクトルは観測波長に応じて異なるスペクトルを示した (図 2)。2.48 eV における振動は  $83 \text{ cm}^{-1}$  の成分が最も顕著であり(図 2(b))、振動振幅の観測波長依存性が基底状態の吸収スペクトルの一階微分と一致することから、基底状態のポテンシャルエネルギー面 (PES) でのコヒーレントフォノンと考えられる。2.06 eV では  $78 \text{ cm}^{-1}$ 、また 1.56 eV の観測波長では  $124 \text{ cm}^{-1}$  を主成分とする振動波形が観測され(図 2(c) (d))、これらはそれぞれのエネルギー領域で観測される主な過渡種が  $S_1$  および  $T_1$  であるため、それぞれ  $S_1$  および  $T_1$  の PES でのコヒーレントフォノンが観測された可能性が高いと考えている。 $T_1$  の PES でコヒーレント振動が起きるには、振動の周期よりも十分早く  $T_1$  が生成している必要があり、ルブレン単結晶内で熱活性 SF とは別に、テトラセンやペンタセンと同様の Direct fission が起きている可能性が示唆される。

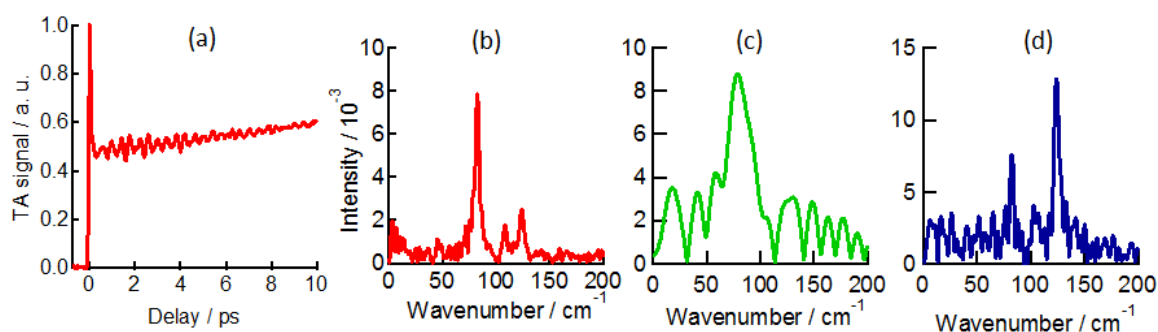


図 2 (a) 2.48 eV プローブで観測されたコヒーレント振動。(b ~ d) 異なるプローブを用いた振動成分のフーリエスペクトル (b) 2.48 eV (c) 2.06 eV (d) 1.56 eV。

#### 【References】

- [1] M. B. Smith and J. Michl, *Chem. Rev* 110, 6891 (2010). [2] W.-L. Chan, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila, and X.-Y. Zhu, *Science*, 334, 1541 (2011). [3] W.-L. Chan, M. Ligges, and X.-Y. Zhu, *Nat. Chem.*, 4, 840 (2012). [4] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, C. Soci, M. E. Michel-Beyerle, and G. G. Gurzadyan, *Phys. Rev. B*, 87, 201203(R) (2013). [5] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, M. E. Michel-Beyerle, and G. G. Gurzadyan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8307 (2012).

## Electric Field Assisted Non-adiabatic Tunneling in Methylene Linked Phenanthrene-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Phthalimide as Revealed by Electrophotoluminescence

(Hokkaido University) Kamlesh Awasthi and Nobuhiro Ohta

[Introduction] Photoinduced electron transfer (PIET) rate is significantly affected by an electric field because of the field-induced change in free energy gap and in electronic coupling between the initial and final states of the electron transfer [1-3]. Intramolecular PIET reaction where the electron transfer occurs between donor (D) and acceptor (A) through the methylene chain provide unique information how the field-induced change in PIET rate depends on the D-A distance and the surrounding temperature. The so-called electro-photoluminescence spectroscopy (electric field-induced change in photoluminescence intensity measured as a function of wavelength) is powerful for investigating PIET dynamics. In the present study, we have examined the D-A distance and temperature dependence of the electric field effects on photoluminescence of methylene linked compounds of phenanthrene-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-phthalimide (PH-(*n*)-PI) having different chain lengths (*n* = 1-5) in a PMMA film.

[Experimental] The sample films of PH-(*n*)-PI embedded in PMMA were deposited on indium tin oxide (ITO)-coated quartz substrates by a spin coating technique from benzene solution in which a mixture of PH-(*n*)-PI and PMMA with a weight ratio of about 1 to 50 was dissolved. The thickness of the sample was ~0.5 μm, measured with an interferometric microscope (Nano Spec/AFT-010-0180, Nanometric). Then a semitransparent aluminum (Al) film was deposited by vacuum deposition technique. The ITO and Al films were used as electrodes. Electric-field-induced changes in photoluminescence spectra were measured using the electric field modulation spectroscopy. Electromodulation of the photoluminescence intensity was induced by a sinusoidal ac voltage with a frequency of 40Hz. The field-induced photoluminescence changes were detected with a lock-in amplifier (SR830, SRS) at the second harmonic of the modulation frequency. Measurements at different temperatures were carried out by using cryogenic refrigerating system (Diakin V202C5LR).

[Results and Discussion] Photoluminescence (PL) and electrophotoluminescence (E-PL) spectra of PH-(1)-PI in a PMMA film were observed at T= 295 and 50 K, respectively (Fig. 1). The field strength was 1MV cm<sup>-1</sup>. Excitation was done at the wavelength where the field-induced change

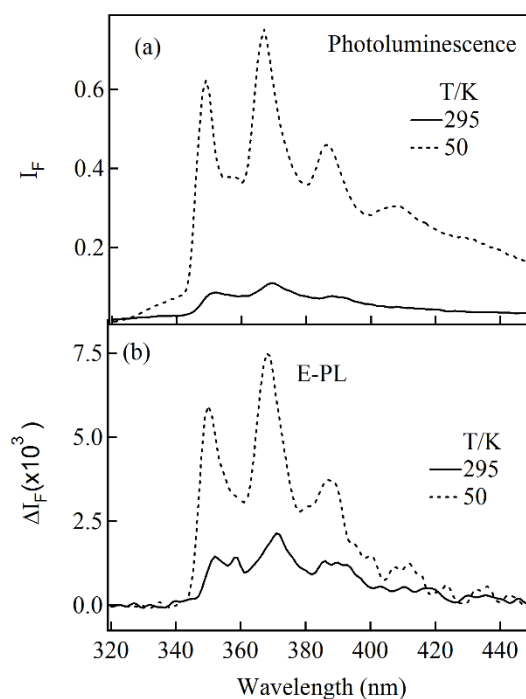


Fig. 1 Temperature dependence of PL and E-PL spectra of PH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-PI

in absorption intensity was negligible. The observed PL spectra, which show a well-defined vibrational structure, are assigned as the spectra emitted from the locally excited state of phenanthrene. The shape of E-PL spectra is very similar to the shape of PL spectra, indicating that the locally excited photoluminescence of PH-(1)-PI is enhanced by an electric field. The field-induced enhancement of PL at room temperature is ascribed to the field-induced reduction in the rate of intramolecular PIET.

The PL and E-PL spectra are essentially independent of the temperature, as far as the spectral shape is concerned [Fig. 1], and only the intensity increases as the temperature decreases. But, the field-induced-reduction rate of PIET, which was estimated from the ratio between E-PL and PL intensity at the peak of PL spectra (~370 nm), at first increases till the temperature 200K and then start decreasing with further decreasing the temperature; at 50K the field-induced reduction rate remains ~50% of at room temperature [Fig. 2], suggesting that the field-induced reduction rate of the intramolecular PIET become less efficient at low temperatures.

With a longer methylene chain ( $n = 3$ ), at room temperature field-induced enhancement of the PL spectra was observed, but surprisingly the field-induced quenching of the PL was observed at 50K [Fig. 3]. The field-induced quenching of PL at low temperature is ascribed to the field-induced enhancement of the intramolecular PIET rate. With further increasing the methylene chain ( $n = 5$ ), even at room temperature the electric field-induced quenching of PL was observed, and that quenching rate decreases as the temperature decreases.

A theoretical consideration has been done to understand the recent experimental results concerning the electric field-induced enhancement and quenching of PL spectra with respect to the donor-acceptor distance and temperature (a part of the result is shown in figure 2). The theoretical model predicts that the field assisted tunneling plays important role in the mentioned changes under the electric field.

1. M. Hilczner, M. Tachiya, J. Chem. Phys. 117 (2002), 1759.
2. H. Kawabata, N. Ohta, H. Arakawa, M. Ashida, S. Kohtani, R. Nakagaki, J. Chem. Phys. 114 (2001), 7723.
3. T. Iimori, T. Yoshizawa, T. Nakabayashi, N. Ohta, Chem. Phys. 319 (2005), 101.

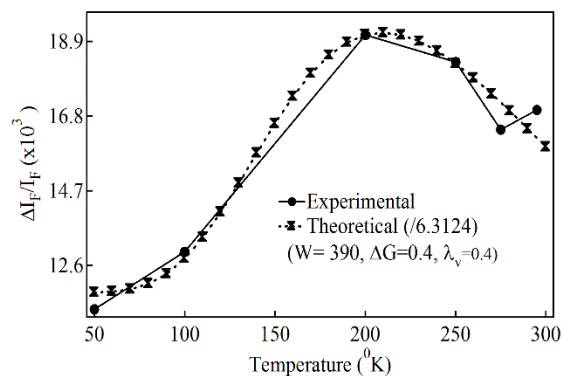


Fig. 2. Plots of  $\Delta I_F / I_F$  as a function of temperature

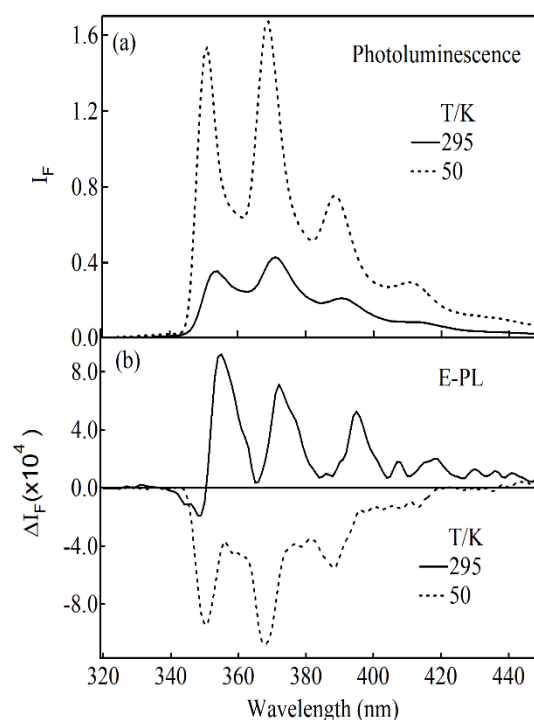


Fig. 3 Temperature dependence of PL and E-PL spectra of PH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PI.

## Photocurrent Action Spectra of Perfluoropentacene Thin Films

(Kyoto Univ., Inst. Chem. Res.) Richard Murdey and Naoki Sato

### Introduction

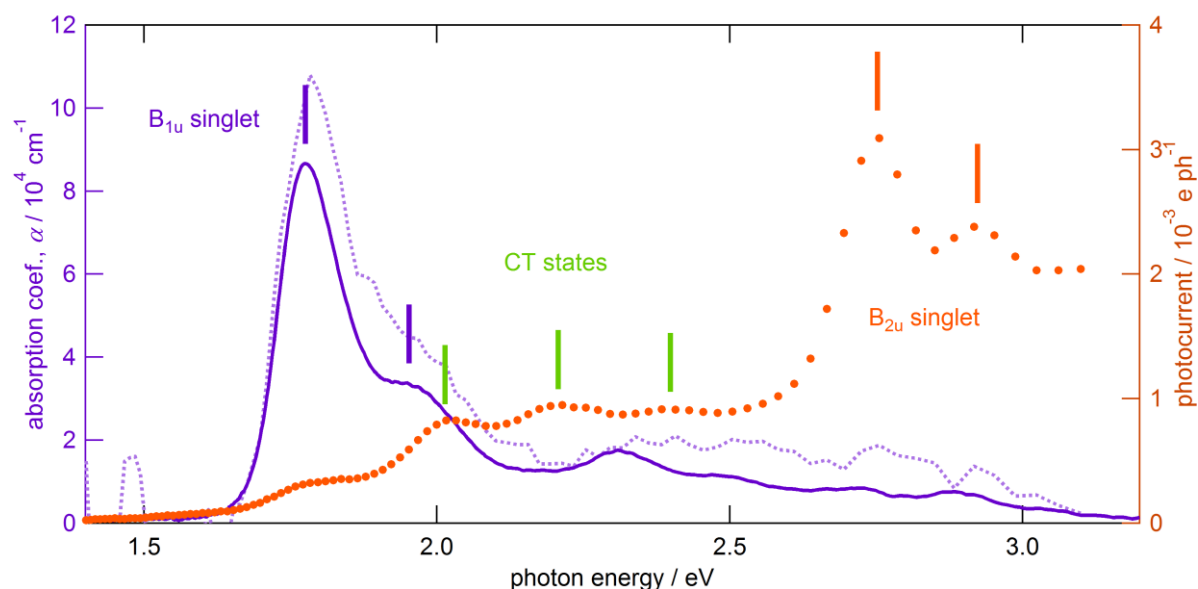
While the fluorinated analog of pentacene (PEN), perfluoropentacene ( $C_{22}F_{14}$ , PFP), retains the molecular and electronic structure of the unsubstituted molecule, the electron withdrawing fluorine atoms shift of the HOMO and LUMO-derived states to larger binding energy leading to n-type (electron transporting) semiconductor behavior. [1] TD-DFT calculations predict that the energy and relative strength of the first two singlet exciton transitions also changes. Both the  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $B_{1u}$ ) and  $S_0 \rightarrow S_3$  ( $B_{2u}$ ) singlet excitons are shifted to lower energy in PFP compared to the same transitions in PEN, and the magnitude of the transition dipole moment switches in PFP to favor the  $S_0 \rightarrow S_3$  transition. These differences are clearly observed in the optical absorption spectra of the thin films [2], and as the  $S_0 \rightarrow S_3$  transition of PFP falls within the measurement range of our apparatus, this material offers us a good opportunity to examine the relative photocurrent yield of the  $S_0 \rightarrow S_1$  and  $S_0 \rightarrow S_3$  singlet excitons in a molecular semiconductor. (The  $S_0 \rightarrow S_2$  transition has no appreciable intensity in either molecule.)

In this study, we measure the photocurrent as a function of excitation wavelength for thin film perfluoropentacene devices with either gold or aluminum electrodes. The photon energy range covers both the first and singlet exciton transitions, as well as the most probably position of the charge transfer states and the transport energy gap. A comparison of the photocurrent yield spectra with the *in situ* optical absorption coefficients shows drastic differences between the optical transition probability and the photogeneration yields, reflecting differences in both the charge separation of the excited states and their orientation.

### Experimental

PFP (Kanto Denka Kogyo Co. Ltd.) was used as received. Single crystal sapphire [0001] substrates (Shinkosha) were first annealed at 1000 °C in air to expose atomically flat terraces, over which 100 nm aluminum or gold electrodes spaced 0.1 mm apart were vacuum deposited through a metal mask. A thin titanium adhesion layer was used with the gold electrodes. Once placed inside the measurement chamber, the substrates were degassed at 150 °C under ultrahigh vacuum before use. Films were prepared by thermal deposition and the substrate temperature was kept at 50 °C. The deposition rate was  $1 \pm 0.5$  nm  $\text{min}^{-1}$ . Photocurrent action spectra were evaluated for wavelengths from 400 nm – 1100 nm using a Bunkokeiki SM-25 monochromatic light source and a Keithley 6487 picoammeter-sourcemeter. The incident photon flux was  $10^{19}$  photons  $\text{m}^{-2}$  and the applied

electric field was  $10^5 \text{ V m}^{-1}$ . Dark current subtraction was performed for each data point. *In situ* absorption spectra were taken from transmitted light sampled with an optical fiber terminating under the device. Optical absorption coefficients were checked *ex situ* on a reference 40 nm PFP film, prepared identically to the measurement sample but without the metal electrodes.



**Figure 1.** Photocurrent yield (circles) for a 5 nm thick PFP film, with the reference (solid line) and *in situ* (dotted line) absorption spectrum.

## Results and Discussion

The dark current in the PFP devices was highly variable, but conductivity was chiefly limited to the first few molecular layers next to the substrate surface. The observed photocurrents are comparatively small. A typical result for a thin PFP film corresponding to this conductive interface region is shown in Figure 1. The *in situ* absorption spectrum is noisy but comparable to the reference: the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition starting at 1.8 eV is clearly seen, but the  $S_0 \rightarrow S_3$  transition starting at 2.8 eV is attenuated as a result of the well-ordered, perpendicular orientation of the PFP molecules in the film. The photocurrent spectrum, in contrast, shows a strong signal at 2.8 eV but very little at 1.8 eV. In addition there are a series of regular peaks at 2.0, 2.2, and 2.4 eV which do not correspond to the  $S_1$  manifold that we assign to charge transfer states.

## References

- [1] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8138-8140.
- [2] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R.M.J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki, F. Schreiber, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 194705-194706.