層状性・対称性にもとづくポリアセンの段階的結晶構造予測 I

Stepwise Crystal Structure Prediction of Polyacenes Based on Layered Crystallinity and Symmetry I

産総研 [1]，東大物工 [2]　○都築誠二 [1]，(M1) 小山 奏汰 [1,2]，下位幸弘 [1]，荒井俊人 [2]，長谷川達生 [2]

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. [1], Dept. Appl. Phys. Univ. Tokyo [2],

°Seiji Tsuzuki[1], Kanata Koyama[1,2], Yukihiro Shimoi[1], Shunto Arai[2], Tatsuo Hasegawa[2]

E-mail: s.tsuzuki@aist.go.jp

【序】有機半導体の電子輸送は、主に最高占有分子軌道の重なり（電子トランスファー積分）やこれにもとづくバンド構造により決まると考えられるが、そもそもこれらを決定づけるのは分子どうしの配列、すなわち結晶構造である。結晶構造を予測できれば新規有機半導体の設計・開発を効率化できるが、従来の結晶構造予測法では計算コストなどの問題から有機半導体の結晶構造予測は困難であった。本研究では分散力補正密度汎関数法で解析した隣接分子の分子間相互作用エネルギーを用い、階層的に候補構造をしぼり効率的に有機半導体の層状結晶の構造を予測する手法を提案する。また、本手法のペンタセン結晶の構造予測への応用についても報告する。

【計算方法】分子間相互作用エネルギーの計算には Gaussian 16 プログラムを使い、B3LYP 汎関数を用いた分散力補正密度汎関数法で分子間相互作用エネルギーを計算した。[1]

【結果】多くの有機半導体結晶は図１に示すペンタセンの結晶のような層状構造になっている。また、層内では多くの場合図２に示すようなペンタセンの結晶のようなヘリンボーン構造あるいはペンタチエアノアセンの結晶のようなπスタック構造となっている。これらの層状結晶では層内の隣接分子の接触が大きく、層間よりも層内の分子間相互作用が支配的と考えられる。そこで、以下の手順での結晶構造の予測を行った。構造予測の最初のステップでは結晶軸（図１の c 軸）の傾きに対応する隣接分子の長軸方向のずれが無いと仮定し、図２に矢印で示す層内の隣接６分子との相互作用を解析し、相互作用による安定化に有利な構造を探索する。次に層内の隣接分子の長軸方向のずれを系統的に変え、層内の隣接 6 分子との相互作用による安定化に有利な構造を探索し、層内の分子配列を予測する。最後に予測された層内構造を用いて隣接層の配置が相互作用に与える影響を解析し、安定化に有利な層間の分子配置を探索し、層状結晶の安定構造を予測する。この手法では階層的に安定化に有利な構造を探索するので、従来の網羅的な結晶構造予測法よりも構造探索空間をしぼることができる。このため力場と比べると精密だが計算コストのかかる第一原理計算を構造安定性の評価に利用でき、予測精度の向上が期待できる。またこの方法はπスタック構造の層状結晶の予測にも適用できる。この手法をペンタセンの結晶構造予測に適用したところ、隣接分子の長軸方向のずれや層間の分子の配置が異なる 3 種の安定構造が見つかった。これらの構造は実験から報告されている 3 種のペンタセンの結晶多形の構造とほぼ一致しており、本手法の有効性を示している。

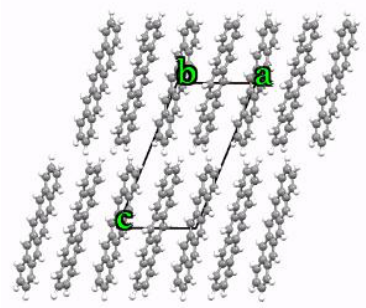

Figure 1 Layer structure of pentacene crystals.

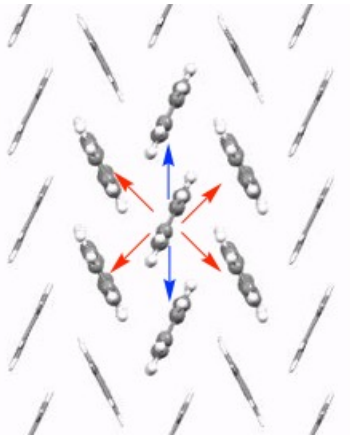

Figure 2 Herringbone structure of pentacene crystal.

【文献】[1] 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 18a-E302-12