

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 II

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

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

Dept. Appl. Phys. Univ. Tokyo¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.²,

○Kanata Koyama¹, Seiji Tsuzuki², Yukihiro Shimoi², Shunto Arai¹, Tasuo Hasegawa¹

E-mail: youmokakan.220.284@gmail.com

【序】有機半導体の最大の利点は分子の自在な設計自由度にあるが、半導体特性の良し悪しは、分子どうしの配列、すなわち結晶構造を知ることによって初めて見通しを得ることができる。例えば TFT の構成に適した図 1 のような層状ヘリンボーン構造を分子設計段階で予測できれば、新規有機半導体の開発を高効率化できる。しかし分子材料の結晶構造予測は、これまで莫大なパラメータ空間のなかで、エネルギー的に安定な構造を網羅的に探索する試みが行われてきたが、無数の構造候補が発生してしまうという難点があった。そこでわれわれは、絶対零度下で安定な無数の構造候補のうち室温で実現する構造は比較対称性の高い構造のみであるという経験的仮定にもとづき、対称性と層状性という二つの仮定の下で、段階的にポリアセン系半導体の結晶構造を予測する手法が有効であると考えている。本研究では、I で議論したペンタセンに続いて、縮環数の少ないアントラセンに同様な試みを適用した結果について報告する。アントラセンは分子長軸がペンタセンより短く、隣接分子間の長軸の平行性が崩れると考えられるので、長軸のねじれを導入した構造予測を行うことにより、層状性のやや崩れる系にも拡張できることが明らかになった。

【計算方法】分子間相互作用エネルギーを計算することにより結晶構造の安定性を評価する。その際、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、最近接分子のみを対象として計算を行った。

【結果】ペンタセンの場合には分子長軸を平行にしていたが、より長軸の短いアントラセンでは層内の分子間相互作用がより弱くなると考えられるため、映進対称性を保持しながら長軸のねじれ(図 1)を計算パイプラインに導入した。まずペンタセン同様に分子長軸の揃った層状ヘリンボーン構造で最安定な構造を探索したあと、その構造をもとに映進対称性のもとで長軸の傾き・ねじれを変化させて安定な層内構造を探索し、最後に隣接層の分子との相互作用を考慮することで層間の位置関係を決定した。以上のような段階的探索の結果、長軸の短いアントラセンでは比較的弱い層内の相互作用を層間の相互作用によって補完するという機構によって、アントラセンの長軸のねじれが生じていることがわかった。さらに、得られた安定構造は実際の構造とよく一致しており、本手法がアントラセンのような長軸の平行性が崩れる系にも有効であることが示された。

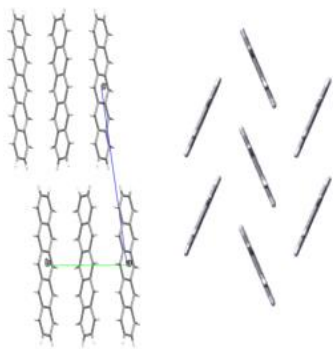


Figure 1 Layered herringbone structure of pentacene

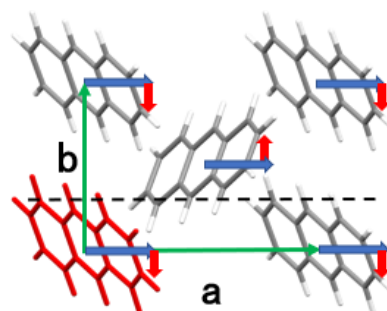


Figure 2 Twist of long-axis of anthracene.