

ヘリンボーン構造と平行構造のペンタセン結晶の安定性

Relative stability of herringbone and parallel pentacene crystals

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

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.¹, Dept. Appl. Phys. Univ. Tokyo²,

°Seiji Tsuzuki¹, Yukihiro Shimoi¹, Kanata Koyama², Shunto Arai², Tasuo Hasegawa²

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具合（電子トランスファー積分）によって決定される。そこで有機半導体の設計では、結晶中の分子配列の制御が重要な課題となっている。多環芳香族分子からなる有機半導体の結晶はヘリンボーン構造（図 1）になることが多いが、その理由は明確ではない。本研究では最も基本的なペンタセンを対象に、ヘリンボーン構造と仮想的な平行（層状）構造の安定性を比較し、ヘリンボーン構造が安定な理由を検討した。

【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相互作用エネルギーを計算した。

【結果】平行構造のペンタセンのモデル結晶を図 2 に示す。同一層内のペンタセンの配置は、平行配置のペンタセン二量体の安定構造から決定した。ペンタセンの結晶では隣接 6 分子との相互作用が他の分子との相互作用よりもはるかに強い[1]。そこで、隣接層の水平方向の変位 (R_2) に伴う隣接 6 分子との相互作用エネルギーの和 (E_{total}) の変化を計算した（図 2）。計算の際に層間距離 (R_1) は E_{total} の絶対値が最大になる値にした。同一層内の 2 分子の midpoint 上に隣接層の分子を置いた ($R_2 = 0.0 \text{ \AA}$) 場合に相互作用による安定化は最大になり、隣接層のペンタセンが重なる場合 ($R_2 = \pm 3.5 \text{ \AA}$ 付近) は反発で R_1 は大きく、 E_{total} の絶対値は小さくなり、不安定になる。最安定な平行構造 ($R_2 = 0.0 \text{ \AA}$) では $E_{\text{total}} = -50.7 \text{ kcal/mol}$ と計算された。一方、図 1 に示すヘリンボーン構造では、同じ方法で $E_{\text{total}} = -73.3 \text{ kcal/mol}$ と計算されており[1]、ヘリンボーン構造の方が隣接分子との相互作用による安定化に有利である。ヘリンボーン構造では傾いた T 字型配置と平行配置の隣接分子との相互作用はそれぞれ -13.6 , -9.5 kcal/mol と計算されている。平行構造では層間の隣接分子との相互作用は -11.3 , -11.1 kcal/mol と計算され、ヘリンボーン構造での隣接分子との相互作用の強さとほぼ同じである。一方、同一層内の隣接分子との相互作用は非常に弱く -2.9 kcal/mol と計算された。同一層内の分子間の引力が弱いことが原因で平行構造は不安定になっている。同一層内の隣接分子間の引力が弱いのは、炭素原子間距離が長く分散力が弱いことと、水素原子の持つ正電荷による反発が原因と思われる。

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

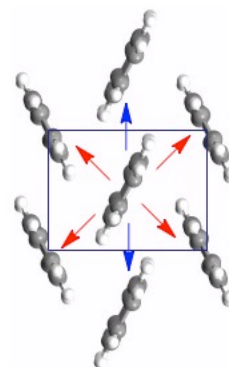


Figure 1 Herringbone structure of pentacene crystals

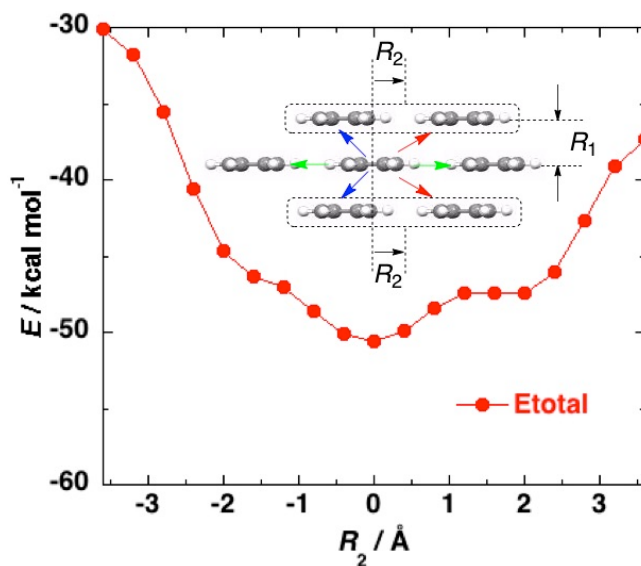


Figure 2 Effects of horizontal displacement of neighboring layer on sum of the intermolecular interaction energies with six neighboring molecules