

層状結晶性有機半導体における層間分子間相互作用の解析

Analysis of interlayer intermolecular interactions in layered crystalline organic semiconductors

東大物工 ○都築誠二, (M2) 小山奏汰, 井上悟, 松岡悟志, 荒井俊人, 長谷川達生

Dept. Appl. Phys. Univ. Tokyo,

°Seiji Tsuzuki, Kanata Koyama, Satoru Inoue, Satoshi Matsuoka, Shunto Arai, Tatsuo Hasegawa

E-mail: tsuzuki.seiji@mail.u-tokyo.ac.jp

【序】アルキル置換 [1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT) は図 1 に示した mono-C8-BTBT の結晶のように層状結晶となり、有機半導体として動作するものも知られている。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、これらを決定づける結晶中の隣接分子の配列は分子間相互作用が支配している。結晶中の分子間相互作用の詳細を知ることはこれらの有機半導体の設計や開発にとって重要である。アルキル置換 BTBT の結晶中の同一層内の隣接分子との相互作用についてはこれまでも第一原理計算を用いた解析が報告されているが[1]、隣接層の分子との相互作用の詳細は十分に解明されていない。そこで本研究では密度汎関数法計算を用いて隣接層の分子との分子間相互作用の解析を行ったので、その結果を報告する。

【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。分散力補正には Grimme の補正法を[2]、BSSE の補正には counterpoise 法を用いた。

【結果】mono-C8-BTBT の結晶セル中には非等価な 2 分子が存在するが、図 2 にその一方の分子を ball and stick モデルで示し、この分子と 6 Å 以下での原子間距離で接触する分子を skelton モデルで示す。ball and stick モデルで示した分子とそれぞれの隣接分子との相互作用エネルギーを計算した。同一層内の最近接の 6 分子との相互作用エネルギーは強く、-9.6 ~ -13.7 kcal/mol と計算された。一方、計算された層間の隣接分子との相互作用エネルギーは最も強い場合でも -1.6 kcal/mol であり、層内と比べて層間の分子間相互作用はかなり弱い。図 2 の ball and stick モデルで示した分子と BTBT 環どうしが接触する左側の隣接層の分子との相互作用を計算したところ、6 Å 以下での原子間距離での接触を持つ分子との相互作用エネルギーの合計は -5.1 kcal/mol と計算された。一方、アルキル鎖どうしが接触する右側の隣接層の分子との相互作用エネルギーの合計は -3.2 kcal/mol と計算された。また、非等価なもう一方の分子でも同様の計算を行なったが、ほぼ同じ相互作用エネルギーが計算された。アルキル鎖どうしが接触する層間の相互作用の強さは BTBT 環どうしが接触する層間の約 60 % しかなく、かなり弱い。モノアルキル置換 BTBT の 2 分子膜が形成される際にはアルキル鎖を外側にした構造を取りやすいうことが知られているが、計算結果は実験結果とよく一致している。さらに BTBT にアルキル基だけでなくトリル基を導入した分子などについても解析を進めており、詳細は当日発表する。

【文献】[1] H. Minemawari et al., *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1245–1254. [2] S. Grimme, et al., *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

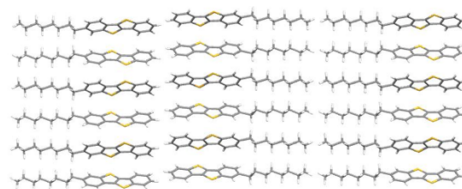


Figure 1 Crystal structure of mono-C₈-BTBT.

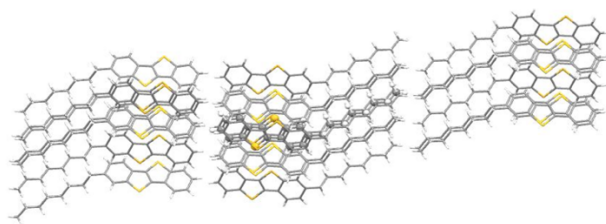


Figure 2 Neighboring molecules in crystal of mono-C₈-BTBT.