

層状性・対称性にもとづくベンゾチエノベンゾチオフェン系有機半導体の段階的結晶構造予測

Stepwise Crystal Structure Prediction of Benzothieno-benzothiophene-based Organic Semiconductors on Basis of Layered Crystallinity and Symmetry
東大物工¹, 産総研², ○(M2)小山奏汰^{1,2}, 都築誠二¹, 下位幸弘², 荒井俊人¹, 井上悟¹, 長谷川達生¹

Dept. Appl. Phys. Univ. Tokyo¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology², ○Kanata Koyama^{1,2}, Seiji Tsuzuki¹, Yukihiro Shimoi², Shunto Arai¹, Satoru Inoue¹, Tasuo Hasegawa¹

E-mail: koyama-kanata214@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【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、孤立分子の特徴のみから半導体としての良し悪しを判断することは、現状ではきわめて困難である。これは半導体特性が、分子どうしの配列、すなわち結晶構造を知ることで初めて見通しが得られるからである。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大幅に効率化できる。しかし分子材料の結晶構造予測は、分子間の相対配置等に関する莫大なパラメータ空間のなかから、エネルギー的に安定な構造を網羅的に探索することが必要であり、無数の構造候補が発生する等の難点があった。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、密度汎関数法で計算した安定性から有機半導体の結晶構造を段階的に予測する手法の開発を進めている。実際、この手法によりペンタセンやアントラセンの結晶構造の論理的予測と、これにより構造の安定性の起源を明らかにすることに成功している[1]。本研究では、分子自体の対称性が前記ポリアセン(D_{2h})よりもやや低い、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT) (C_{2h})に同様な試みを適用した結果について報告する。

【計算方法】分子間相互作用エネルギーの計算には Gaussian16 プログラムを使った。分子間相互作用エネルギーはB3LYP 汎関数を使った分散力補正密度汎関数法で計算し、結晶中の最近接の分子との相互作用エネルギーから結晶の安定性を評価した。

【結果】ポリアセン系材料と同様に、分子長軸が分子層に対し垂直に揃った層状ヘリンボーン構造を仮定して最安定な構造を探索したのち、さらに映進対称性のもとで長軸の傾き角・捻れ角を変化させて安定な層内構造を探索した。その際、分子自体が鏡映軸を有するポリアセン系材料と比べ、BTBTはヘテロ環を含み鏡映軸を持たないため、分子間の二面角(ヘリンボーン角)のとり方(または結晶の映進軸のとり方)に注意が必要であった。またBTBTでは、硫黄原子や水素原子のため分子間接触の様相が単純でなくなる(図2)ため、各傾き角・捻れ角において層内構造を最適化しつつ探索を行った。以上により、無置換BTBTの実際の層内結晶構造を再現した。講演では、層間積層やアルキル置換効果の検討、及び実際のモノアルキルBTBTの結晶構造との比較について議論する。

【文献】[1] 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 9p-Z11-1、9p-Z11-2。

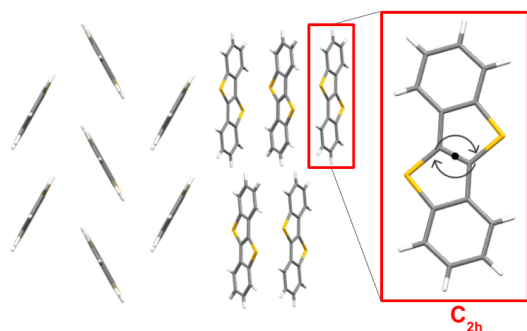


Figure 1 Layered herringbone structure of BTBT

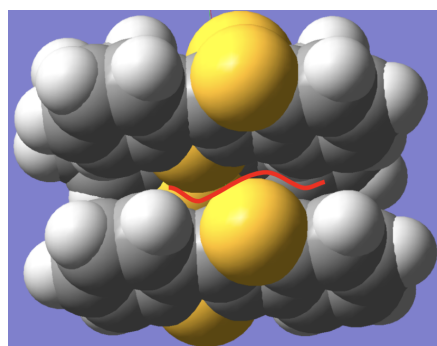


Figure 2 packing of BTBT with vdW radius