

交互積層型有機半導体結晶中の分子間相互作用：
BTBT のアルキル鎖長、TCNQ のフッ素置換が与える影響

Intermolecular interactions in alternately stacked organic semiconductor crystals:
Effects of alkyl chain length of BTBT and fluorination of TCNQ

東大物工¹, 産総研² °都築誠二¹, 堤潤也², 井上悟¹,
松岡悟志¹, 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,
°Seiji Tsuzuki¹, Jun'ya Tsutsumi², Satoru Inoue¹,
Satoshi Matsuoka¹, Shunto Arai¹, Tatsuo Hasegawa¹
E-mail: tsuzuki-seiji@mai.u-tokyo.ac.jp

【序】2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1] benzothiophenes (diC_n-BTBT) と TCNQ からなる結晶は *n*-型半導体として動作することが知られており^[1]、図 1a に示す diC4-BTBT と TCNQ からなる結晶のように交互に積層しカラム構造を形成している。また積層カラムは図 1b に示すように集合し、層状結晶となっている。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。また、結晶中の分子間相互作用の異方性は結晶の形状や層状有機半導体の製膜性にも影響を与えると考えられる。しかし、diC_n-BTBT のアルキル鎖長や TCNQ への置換基の導入が結晶中の分子間相互作用に与える影響は明確ではない。そこで本研究では密度汎関数計算を用いて、アルキル鎖長の変化や TCNQ のフッ素置換が結晶中の分子間相互作用に与える影響を解析したので、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。

【結果】計算した結晶中の同一カラム内の隣接分子との相互作用エネルギーの総和、および隣接カラム、隣接層内の隣接分子との相互作用の総和、それぞれの全体に占める割合を表 1 に示す。BTBT と TCNQ の間には強い引力が働くため同一カラム内の相互作用の割合が最も大きい。隣接カラムの分子との相互作用の割合が次に大きく、隣接層の分子との相互作用の割合は小さい。BTBT に結合したアルキル基が長くなると、接触分子が増え、隣接カラムとの相互作用の割合が大きくなる。このため、層内の相互作用の異方性は小さくなる。一方、TCNQ の水素をフッ素置換した F4TCNQ では BTBT との相互作用が強められ、同一カラム内の相互作用の割合が大きくなり、層内の相互作用の異方性が大きくなる。

【文献】[1] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, S. Inoue, H. Minemawari, T. Yamada, T. Hasegawa, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1976.

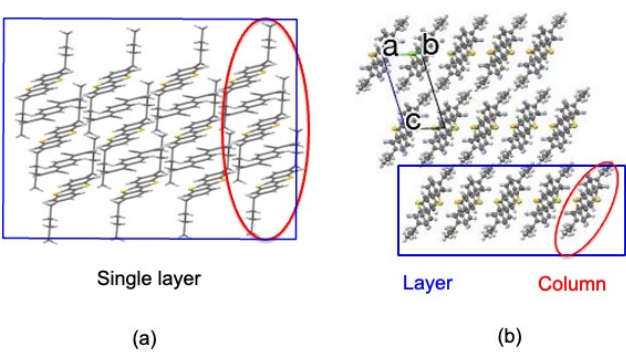


Figure 1 Crystal structure of (diC4-BTBT)(TCNQ).

Table 1 Sum of interaction energies with adjacent molecules in same column, next columns and next layers. (kcal/mol)

Crystal	same column	next columns	next layers
(diC4-BTBT)(TCNQ)	-95.46 (62%)	-43.36 (28%)	-15.07 (10%)
(diC8-BTBT)(TCNQ)	-106.92 (58%)	-57.63 (31%)	-18.42 (10%)
(diC12-BTBT)(TCNQ)	-122.94 (57%)	-75.13 (35%)	-18.94 (9%)
(diC4-BTBT)(F4TCNQ)	-113.20 (67%)	-36.35 (22%)	-18.87 (11%)