

モノアルキル BTBT 系層状有機半導体の段階的結晶構造最適化と構造起源の解明

Stepwise Crystal Structure Optimization for Analyzing Structural Origin of Layered Organic Semiconductor, Mono-Alkylated BTBTs

東大院工¹ ○(M1)大野 亮汰¹, 井上 悟¹, 荒井 俊人¹, 都築 誠二¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, °Ryota Ono¹, Satoru Inoue¹, Shunto Arai¹, Seiji Tsuzuki¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: ono@hsgw.t.u-tokyo.ac.jp

薄膜トランジスタ (TFT) の構築に適した層状有機半導体の優れたキャリア輸送特性は、分子どうしがどのような層状配列を取るのかにより決定づけられる。われわれは分子設計段階で予め結晶構造を正しく把握し新材料開発を加速することを目標に、計算科学によりこれら結晶構造の成り立ち (安定性の起源) を解明する研究を進めている。特に層状有機半導体に特有な高い対称性と層状性のもと結晶内の分子配置パラメータを分類・集約化し、量子化学計算による高精度な分子間力計算を用いてこれらパラメータを段階的に最適化することにより、結晶構造の推定と構造起源の解明が可能になると考えている。本研究では、その検証のためのモデル物質として BTBT 骨格をアルキル鎖でシンプルに置換した *mono-C_n-BTBT* (図 1) を取り上げ、アルキル鎖長により異なる構造多型 (長鎖型 $n \geq 8$ 、短鎖型 $n \leq 7$) [1] が現れる機構を明らかにしたので報告する。

結晶エネルギーの計算は、Gaussian16 プログラムで PBE 汎関数と分散力補正を組み合わせた分散力補正密度汎関数法を用いて行った。層状ヘリンボーン型有機半導体の特徴を活かし、まずはヘリンボーン型分子配列のおおもととなる T 字型配置を映進対称性のもと構築し、さらにアルキル鎖の伸長方位に依存した単量体のエネルギーと隣接分子間の相互作用の計算結果から、層内分子配列を最適化した。次に層間相互作用の計算から 2 分子膜構造での安定層状配列構造を決定した。結果、無置換の BTBT (短鎖型) と *mono-C₉-BTBT* (長鎖型) の結晶構造をそれぞれ再現するとともに、*mono-C₉-BTBT* において、長鎖アルキル基の付与に伴い層内の BTBT 骨格配列が変化し、かつ BTBT 層間の積層が映進対称性の破れにより安定化することが明らかになった (図 2)。

[1] H. Minemawari *et al. Chem. Mater.* **29**, 1245 (2017)

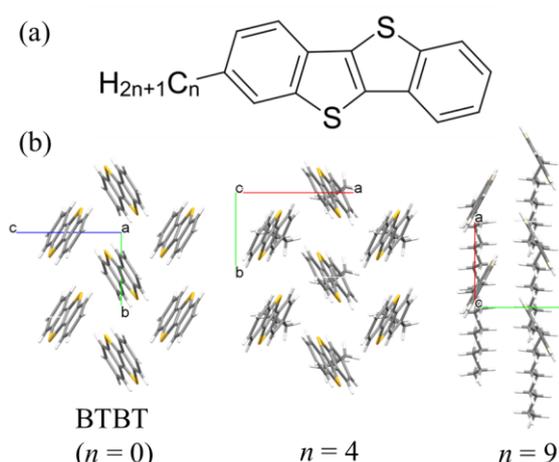


Fig. 1 Chemical Structure (a) and Intralayer Arrangement (b) of *mono-C_n-BTBTs*

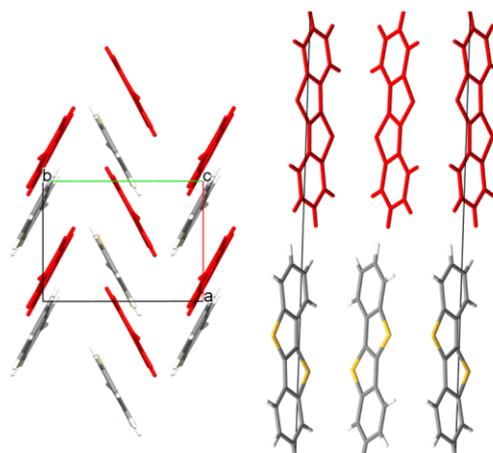


Fig. 2 BTBT Layer Arrangement in *mono-C₉-BTBT*