

交互積層型有機半導体結晶中の分子間相互作用

Intermolecular interactions in alternately stacked organic semiconductor crystals

産総研¹, 東大物工² ○都築誠二¹, (M1)小山奏汰^{1,2}, 下位幸弘¹, 堤潤也¹,
井上悟², 松岡悟志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, Kanata Koyama^{1,2}, Yukihiro Shimoi¹, Jun'ya Tsutsumi¹,

Satoru Inoue², Satoshi Matsuoka², Shunto Arai², Tatsuo Hasegawa²

E-mail: s.tsuzuki@aist.go.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]、結晶中で diC₄-BTBT と TCNQ は図1に示すように交互に積層しカラム構造を形成している。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。結晶構造からは電荷移動相互作用が diC_n-BTBT と TCNQ からなる結晶を安定化していることが示唆されるが、結晶中の分子間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結晶中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。静電力と誘起力のエネルギーの計算には distributed multipole analysis^[2] を用いた。

【結果】計算された結晶中の diC₄-BTBT と隣接分子間の相互作用エネルギーを図2に示す。カラム内の積層した分子間には強い引力が働いているが、隣接カラムの分子との相互作用は比較的弱い。diC_n-BTBT と TCNQ からなる結晶では、アルキル鎖長の変化や TCNQ の水素のフッ素置換は結晶中の芳香環の配置にあまり影響を与えないことが知られている^[1]。これはカラム内の積層分子間に働く引力が極めて強いことが原因と思われる。また積層分子間の分子間相互作用エネルギーへの静電力、誘起力、軌道間の相互作用(交換反発力と電荷移動力)、分散力の寄与はそれぞれ -3.7, -2.1, 7.1, -23.9 kcal/mol と計算された。積層分子間の引力の大部分は分散力であり、軌道間の相互作用である電荷移動力の引力への寄与は比較的小さいと思われる。また、静電力や誘電分極による引力である誘起力も結晶の安定化に無視できない寄与をしている。

【文献】[1] J. Tsutsumi, S. Matsuoka, S. Inoue, H. Minemawari, T. Yamada, T. Hasegawa, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1976. [2] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, second edition; Oxford University Press: Oxford, 2013.

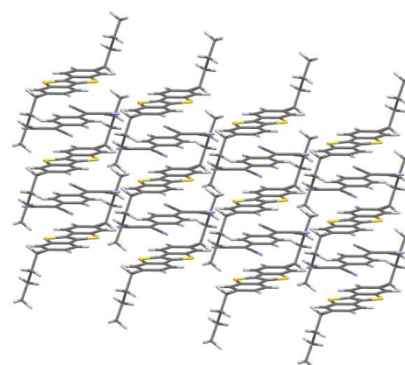


Figure 1 Crystal structure of (diC₄-BTBT)(TCNQ).

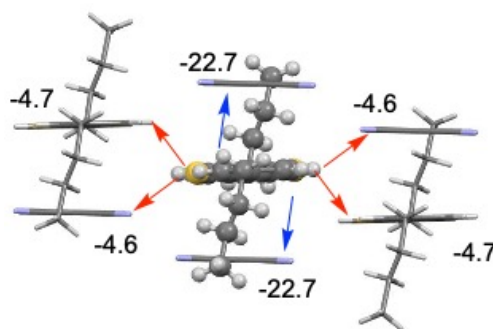


Figure 2 Interactions with neighboring molecules in (diC₄-BTBT)(TCNQ) crystal (kcal/mol).