

プロジェクト名(タイトル):

新規有機半導体材料の開発

利用者氏名:

○Kirill Bulgarevich(1)、澤本 尚典(1)、瀧宮 和男(1)、川畑 公輔(1)、新見 一樹(1)、岩田 智史(1)、前田 健太郎(1)、金澤 輝石(1)、今井 太一(1)、堀内 信吾(1)

理研における所属研究室名:

(1)創発物性科学研究センター 創発分子機能研究チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機化合物の電子物性や分子最適化構造を量子科学計算によって予想することは、実際の合成前の材料スクリーニングとして非常に有効である。また、実際に有機半導体材料をデバイスに応用して得られた結果を説明する上でも量子科学計算は重要である

例えば、有機トランジスタ材料における重要パラメータである移動度は、結晶構造における分子軌道重なりから予測することが可能である。また、結晶構造を合理的に説明するためには分子間相互作用エネルギーが活用される。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 16 プログラムパッケージを用いて、有機半導体分子の最安定構造、フロンティア軌道のエネルギー準位と起動分布、再配向エネルギーなどを DFT 計算により求めた。

実際の有機半導体結晶構造内の分子相互位置及び、自作スクリプトによって人為的に配置された分子について、ADF プログラムによって分子間軌道重なり、Psi4 プログラムや Gaussian によって分子間相互作用エネルギーをそれぞれ計算した。

3. 結果

1,3,6,8 位にメチルカルコゲノ基を導入したピレン誘導体(MX-pyrene, X=O, S, Se)はいずれも有機半導体材料として限られたものしか取らないレンガ型積層構造(図 1)を取り、MT-pyrene では $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える非常に高い移動度が実験的に確認された。しかし、MO-pyrene と MS-pyrene は MT-pyrene と近い結晶構造をとったにもかかわらず比較的低い移動度(それぞれ 0.03 と $7.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を示した。

我々は Gaussian によって得られる相互作用エネルギーを最小化するように分子を動かしながら最適化することでレンガ型積層構造における分子の相互位置を求める独自の結晶構造予測アルゴリズム(in silico crystallization, ISC)を開発した。従来の結晶構造予測アルゴリズムでは莫大な探索範囲から多数の構造候補を考慮する必要があるが、平面

に近い分子の並進操作のみで構成されるレンガ型積層構造が予想される系に限定すれば探索が大幅に簡略化される。

ISC によってシミュレートされた

MX-pyrene の結晶構造は電子構造の違いを議論できる精度で実構造と一致し、化合物間の電荷輸送の二次元性の差とそれに起因する移動度の差を説明できた。また、MT-pyrene と同様なメチルチオ化を施した未知分子、

MT-perylene および MT-peropyrene についてもレンガ型積層構造を仮定した ISC による構造シミュレーションを行い、その結果 MT-perylene の移動度は低いことと、MT-peropyrene は MT-pyrene に迫るもしくは凌駕する移動度が予測された。

4. まとめ

本課題では有機半導体材料の開発とデバイス特性の説明を効率的かつ合理的に行う上で、量子化学計算を強力なツールとして活用できた。

5. 今後の計画・展望

引き続き ISC による構造シミュレーションを取り入れた効率的に有機半導体材料開発を行うとともに、ISC の適応可能範囲を層間に傾斜を含む π 積層構造である傾斜レンガ型積層構造と pitched- π 構造等に拡張する。

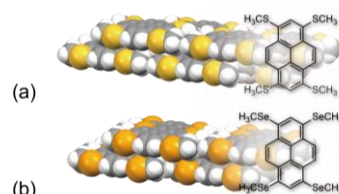


図 1 MT-pyrene (a)及び MS-pyrene (b)の結晶構造。

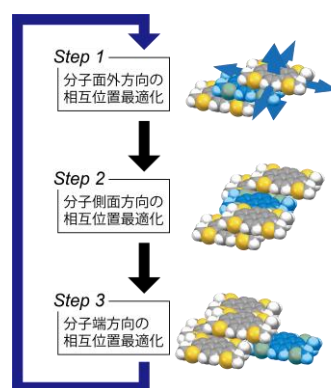


図 2 ISC による構造シミュレーションのプロトコル。分子面外、側面、端方向の分子間相互位置を順に最適化する。

2022 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. K. Takimiya, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, A. Sato, K. Kawabata, “Bandlike versus Temperature-Independent Carrier Transport in Isomeric Diphenyldinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes”, *ACS Materials Letters* 2022 4 (4), 675-681.
2. K. Bulgarevich, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Takimiya, “1,3,6,8-Tetrakis(methylchalcogeno)pyrenes: Effects of Chalcogen Atoms on the Crystal Structure and Transport Properties”, *Chemistry of Materials* 2022 34 (14), 6606-6616. (selected as Supplementary cover)
3. K. Takimiya, K. Bulgarevich, K. Sahara, K. Kanazawa, H. Takenaka, K. Kawabata, “What Defines a Crystal Structure? Effects of Chalcogen Atoms in 3,7-Bis(methylchalcogeno)benzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophene-Based Organic Semiconductors”. *Chin. J. Chem.* 2022, 40: 2546-2558.
4. K. Kanazawa, K. Bulgarevich, K. Kawabata, K. Takimiya, “Uncovered effects of thieno[2,3-b]thiophene substructure in a tetrathienoacene backbone: reorganization energy and intermolecular interaction”, *Chemistry of Materials* 2023, 35 (1), 280-288. (selected as Supplementary cover)

【口頭発表】

1. Bulgarevich Dmitrievich Kirill、瀧宮 和男、大垣 拓也、堀内 信吾。“カルコゲン原子の違いによるメチルカルコゲノ化ピレンの結晶構造と電荷輸送特性への影響” 第 69 回応用物理学会春学術講演会, [23p-E206-9].
2. Bulgarevich Dmitrievich Kirill、瀧宮 和男。“In-silico crystallization: メチルカルコゲノピレンの brickwork 型構造の計算による再現” 第 83 回応用物理学会秋学術講演会, [20p-B104-12].
3. Kirill Bulgarevich、瀧宮 和男。“高移動度有機半導体材料探索: 構造-物性相関と結晶構造予測” 第 16 回物性科学領域横断研究会, [S05-01].
4. Kazuo Takimiya, “Design and Synthesis” of organic semiconductor crystals: towards the rational design of crystal structures for efficient carrier transport, UHMOB International Conference Organic Semiconductors: From Principles to Applications (Invited).