

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)、Barun Dhara (1)、実松 春樹 (1)、瀧宮 和男 (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

量子科学計算は有機分子の電子特性や最適化構造の予測や説明を行うにあたって非常に有効である。例えば、有機トランジスタ材料の重要なパラメータであるキャリア移動度は、結晶構造内における分子間の軌道重なりから予測することが可能である。また、分子間相互作用エネルギーを用いることで、結晶構造の合理的な説明や異なる結晶構造の安定性の比較などを行うことが出来る。これらの計算結果は合成前の材料スクリーニングや実験結果の説明に活用される。

## 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軌道分布、再配向エネルギー等を 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

我々は結晶構造内のすべての分子間相互位置が並進操作で表される単純な brickwork の類似構造を取る系において、電気的特性の違いを議論できる程度に詳細な構造

シミュレーションを行うアルゴリズム「(in silico crystallization (ISC))」を開発した(図 1)。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 brickwork 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。計算内容は

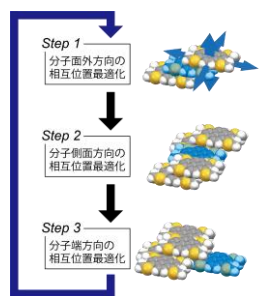


図 1 ISC による構造シミュレーション。分子面外、側面、端方向の分子間相互位置を順に最適化する。

主に特定の 2 分子間相互作用エネルギーとその和の最適化に帰着される。

我々は ISC を使用して実際の結晶構造が分かっている MX-ピレン(X=O, S, Se)と未知分子である MT-ペリレン、MT-ペロピレン、MT-テリレン(図 2)の結晶構造シミュレーションを行い、MX-ピレン

に関しては実際の結晶構造と電子構造が良く再現できていること、3つの未知分子の中では MT-ペロピレンが最も有望な材料であることを確認した。実際に合成を行

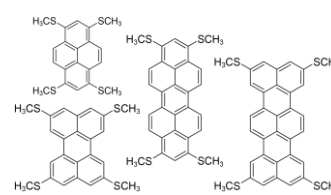


図 2 MT-ピレン (左上)、MT-ペリレン(左下)、MT-ペロピレン(中央)、MT-テリレン(右)の構造。

うことで、MT-ペロピレンは MT-ピレンと同等な  $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度の超高移動度を示し、MT-ペリレンも予測の通り高い移動度は示さなかった。両化合物の実構造はシミュレーション結果とよく一致した。

我々はさらに、ISC アルゴリズムを、並進操作以外を含む系である inclined brickwork や pitched  $\pi$ -stack にも拡張した。これらの系でもまずは敢えて brickwork としてのシミュレーションを行い、層間の回転は並進操作のみで表される「brickwork 層」を構成するベクトルから解析的に算出する。これに加え、 $\pi$ -stack 方向の 2 次元性や層間位置の異なる多形候補の合理的なシミュレーションを行い、MX-ピレン、MT-ペリレン、MT-ペロピレン系において観測されたすべての構造多形の説明と新たな多形の発見に役立てた。

## 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、新たな超高移動度半導体材料の発見につなげることが出来た。

## 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有機半導体材料開発を行うとともに、ISC の適応可能範囲の herringbone 系への拡張、計算効率の向上等を進める。

## 2023 年度 利用研究成果リスト

### 【雑誌に受理された論文】

1. K. Bulgarevich, S. Horiuchi, K. Takimiya “Crystal-Structure Simulation of Methylthiolated Peri-Condensed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Identifying Promising Molecular Semiconductors: Discovery of 1,3,8,10 - tetrakis(methylthio)peropyrene Showing Ultrahigh Mobility” *Adv. Mater.*, 2023, 2305548 (Backside cover).
2. K. Takimiya, K. Bulgarevich, S. Horiuchi, “Contrasted behaviours of methylthiolated perylene and pyrene as organic semiconductors: implications of molecular electronic structure and crystal structure” *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11, 10809-10815 (Cover).
3. Kirill Bulgarevich, Kazuo Takimiya “Crystal-structure simulation of molecular semiconductors: brickwork-related crystal structures of methylthiolated peri-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons” *Mater. Horiz.*, 2023 (In press, Backside cover).
4. K. Kanazawa, K. Bulgarevich, K. Kawabata, K. Takimiya “Methylthiolation of Acenes: Change of Crystal Structure from Herringbone to Rubrene-like Pitched  $\pi$ -Stacking Structure” *Cryst. Growth Des.* 2023, 23, 8, 5941-5949 (Supplementary journal cover).

### 【口頭発表】

1. 瀧宮 和男、ブルガレビッチ キリル “分子性半導体の結晶構造:制御と予測” 第 84 回応用物理学会秋学術講演会、クロスオーバーシンポジウム「有機エレクトロニクスの開拓と未来展望」[招 21a-A303-5].
2. Bulgarevich Dmitrievich Kirill、瀧宮 和男、“In-silico crystallization (3): pitched  $\pi$ -積層と inclined brickwork 構造の類似性とシミュレーション” 第 84 回応用物理学会秋学術講演会 [22a-D903-5].
3. Bulgarevich Dmitrievich Kirill、堀内 信吾、瀧宮 和男、“In-silico crystallization (2): brickwork 型構造シミュレーションの実験的確認と適用可能結晶系範囲の拡張” 第 70 回応用物理学会春学術講演会 [16a-E402-9].
4. Kazuo Takimiya “Crystal structures of molecular semiconductors: control and prediction”, Horizons symposium: Electronic & energy materials (Berlin, invited)
5. 瀧宮 和男、ブルガレビッチ キリル、堀内信吾 “結晶構造シミュレーションによる有機半導体開発の試み”, 第 33 回基礎有機化学討論会 [2B07].
6. Kazuo Takimiya “Control of Crystal Structures of Molecular Semiconductors by Molecular Design”, 11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2023), Symposium DD (Singapore, invited).
7. 瀧宮 和男 “メチルチオ基による分子性半導体結晶の構造制御” 23-1 超分子研究会 「 $\pi$  共役系有機分子の合成・集合構造と機能」[招待講演]