

課題名(タイトル):

Development of Novel Organic Semiconductor Materials

利用者氏名:

○Kirill Bulgarevich(1)、Barun Dhara(1)、実松 春樹(1)、Prasanta Pal(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 創発分子機能研究グループ

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を予測・解釈する上で非常に有用である。例えば、有機トランジスタ材料のキャリア移動度は、結晶中の分子間軌道の重なりを解析することで見積もることができる。また、分子間相互作用エネルギーを計算することで、異なる結晶構造の安定性を比較したり、得られた結晶構造を合理的に説明したりする事などが可能である。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データの解釈に役立つ。

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 プログラムや Gaussian 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、結晶構造内の分子間相互位置が並進操作で表される brickwork 類似構造を対象に、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は膨大な探索範囲が必要だったが、ISC では平面に近い分子の並進操作のみで構成される brickwork 構造に限定することで探索を簡略化した。主な計算内容は特定の 2 分子間相互作用エネルギーの最適化に帰

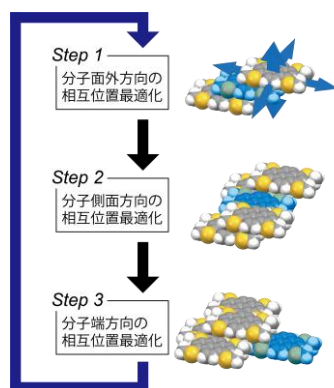


図 1 ISC による構造シミュレーション。分子面外、側面、端方向の分子間相互位置を順に最適化する。

着される。

我々は ISC を使用することでこれまでに MX-ピレン(X=O, S, Se)の実構造と電子構造を良好に再現できることを確認し、MT-ピレンと同等の 30

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の超高移動度を示す新規分子 MT-ペロピレン(図 2)を発見した。

さらに、ISC を inclined brickwork や pitched pi-stack 構造にも拡張し、層間回転のシミュレーションにより、MX-ピレンや MT-ペロピレン系の多形を説明、新たな多形も発

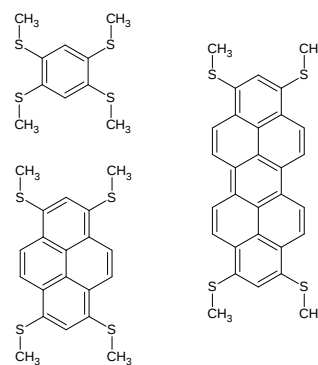


図 2 MT-ベンゼン、MT-ピレン、MT-ペロピレンの分子構造。

見した。また、最小の多環芳香族炭化水素化合物ベースの有機半導体である MT-ベンゼン(図 2)においても結晶構造が brickwork 系である事、計算・実験の両面から $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という十分に高い移動度を確認した。

我々は、ISC を多数の未知分子に適用し、さらに多くの分子の実構造を分子間相互位置の観点から解析した。特に pi-stack 系では、分子相互位置が比較的少数のクラスタに限定されることを見出し、これをもとに新たな結晶構造分類の開発を進めている。

4. まとめ

本課題では、量子化学計算を有機半導体材料結晶構造の説明およびシミュレーション、材料開発とデバイス特性の理解を合理的かつ効率的に行う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有機半導体材料開発を行う。また、ICS の herringbone 系など pi-stack 系以外への適応可能範囲の拡張を行う。

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. MT-pyrene-Based Conductive Radical Cation Salts: Crystal and Electronic Structure and Transport Properties, B. Dhara, M. Nakamura, K. Bulgarevich, K. Takimiya, Cryst. Growth Des., 24, 5826-5833 (2024).
2. Crystal-structure control of molecular semiconductors by methylthiolation: towards ultrahigh mobility, K. Takimiya, K. Bulgarevich, K. Kawabata, Acc. Chem. Res., 57, 884-894 (2024).
3. End-methylthiolation on acenes: another approach to brickwork crystal structures, J. Shin, K. Bulgarevich, K. Takimiya, Cryst. Growth Des., 25, 687-693 (2025).
4. Isoelectronic substitution of a high-performance organic semiconductor with selenium atoms: synthesis and characterization of methylthiolated dibenzo[cd,gh][2,5]diselenapentalene, K. Takimiya, K. Sahara, M. Inoue, K. Bulgarevich, K. Kawabata, Asian J. Org. Chem., accepted.

【口頭発表】

1. アセンのメチルチオ化と結晶構造制御:herringboneから π -stack系へ, Bulgarevich Dmitrievich Kirill, Shin Jisoo、金澤輝石、瀧宮 和男, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 [18a-B6-5].
2. DESIGN AND SYNTHESIS OF MOLECULAR SEMICONDUCTOR CRYSTALS FOR HIGH MOBILITY, K. Takimiya, K. Bulgarevich, The 2024 International Workshop on CEMS Supramolecular Chemistry and Functional Materials [L-19].

【ポスター発表】

1. Difference in Charge Transport of Diphenyl-DNTT isomers: Dynamic Disorder Simulations and Single-Crystal OFETs , Kirill Bulgarevich, Kazuo Takimiya, 2nd U-Tokyo ISSP•RIKEN CEMS Collaboration Workshop.
2. “IN SILICO” CRYSTALLIZATION: BRANCHING STEP-BY-STEP OPTIMIZATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS FOR POLYMORPH CANDIDATE SIMULATION, K. Bulgarevich, K. Takimiya, The 2024 International Workshop on CEMS Supramolecular Chemistry and Functional Materials [P03].