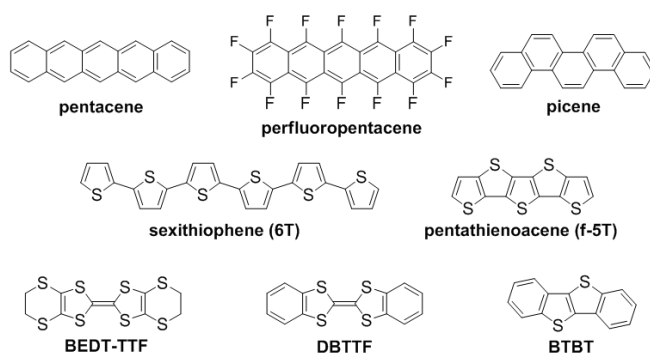


ヘリンボーン構造におけるトランスファー積分の二面角依存性に関する理論的考察

(東工大院理工) ○小島 広孝, 森 健彦

【序】次世代デバイスとして期待されている有機半導体は活発な研究がなされており、更なる実用化への改善のため、より高いキャリア移動度と安定性を示す物質の開発が待ち望まれている。有機半導体の結晶構造に着目すると、多くの物質がヘリンボーン構造と呼ばれるパッキング様式をとっている。代表的な有機半導体であるペンタセンでは、向かい合う2分子が形成する分子面の二面角が 53° と小さく、 π スタック方向(t_c)とカラム間方向(t_p)の二次元伝導を発現しやすい。一方で、TTF誘導体などは二面角が 130° 程度と大きく、 π スタック方向に高い一次元伝導を示す。これらを用いた有機トランジスタは多数作製されているが、結晶構造と移動度の相関については詳しい知見が得られていない。本研究では計算化学的アプローチを用いて、伝導の指標であるトランスファー積分を計算し、二面角と伝導度の相関を考察した。また、分子長軸方向への並進移動によるトランスファー積分の影響も示唆されており、これについても考察を行った。

【手法】計算の対象分子として Scheme 1 に示した分子を選択した。Gaussian プログラムによる構造最適化(B3LYP/6-31G(d,p))を行った分子をヘリンボーン的位置関係に配置し、分子の二面角 θ を変化させた。拡張ヒュッケル法を用いて、それぞれの位置で分子間の重なり積分 S を計算し、トランスファー積分(図1の t_p および t_c)を $t = E \times S$ から算出した。¹⁾ここで $E = -10$ eV



Scheme 1 Target compounds for the calculations

を仮定した。分子間距離は $\cos(\theta)$ に応じて直線的に変化させ、実際の結晶の格子定数と符合するように調整した。また、一方の分子を分子長軸方向に D だけスリップさせ、同様に計算を行った。得られたトランスファー積分を二面角 θ と D について二次元プロットした。

【結果と考察】例としてペンタセンとDBTTFの結果を示す(図2)。

ペンタセンは、分子がそれぞれスタック位置(t_p の $\theta = 0^\circ$ 、 t_c の $\theta = 180^\circ$)でトランスファー積分が最大となり、それ以降は単調減少を示した(t_c は一度符号が反転する)。すなわち、 θ の小さ

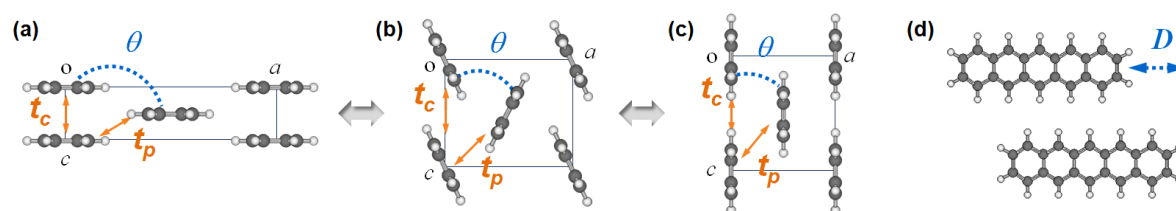


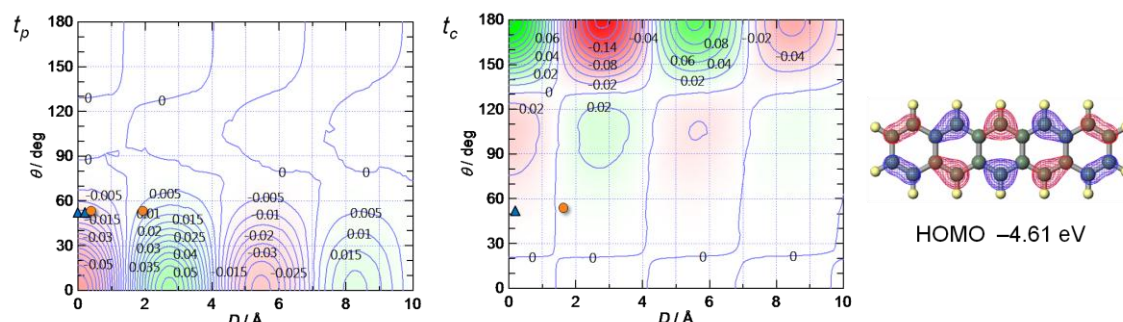
Figure 1. Molecular arrangement at the time of molecular rotation. Starting from (a) the stacking structure at the dihedral angle of $\theta = 180^\circ$, (b) the molecules are rotated up to (c) the vertical at $\theta = 0^\circ$. (d) Displacement D along the molecular long axis.

な領域では t_p が、 θ の大きな領域では t_c が優勢となる。これは二面角と伝導の次元との関係と、定性的な一致を示した。実際の結晶の座標を図中にプロットすると、ペンタセンの二面角である 53° では t_p が有意な大きさをもつ二次元伝導を示すことが示唆された (図中の○印)。一方で、 D を変化させていくとトランスファー積分の符号が周期的に反転する振動構造 (D 振動) が見られた。これはトランスファー積分が、分子長軸方向のスリップに敏感に変化するという先行研究の結果とも一致している。²⁾ 置換基の導入などにより D を変化させることで、伝導特性を制御できる可能性を示唆している。

これに対して DBTTF では D 振動は抑制され、代わりに θ の変化に対する振動が現れた (θ 振動)。 θ 振動を示す物質は、比較的幅広い θ 域で有意なトランスファー積分をもつ。実際の結晶がこうした方向に配向すれば、大きな伝導を示すことが期待できる。実際の DBTTF には結晶多形が存在する。 α 相 (○印) と γ 相 (△印) を図中にプロットした。 α 相は t_c がピークの頂点付近に存在し、高い次元伝導が期待できる。一方、 γ 相は t_p が有意な大きさになることが示唆された。これらの多形による相違は、実際に作製された有機トランジスタの特性にも現れている。³⁾

こうした振動構造は分子軌道の軌道対称性を反映しており、ペンタセンの HOMO は分子短軸方向に節をもつに対し、DBTTF の HOMO は分子長軸方向に節をもつ。伝導に関わる軌道が分子短軸方向に節をもつ分子を設計することで、 θ 振動を誘起し、現実的な θ 域でトランスファー積分が極大をとる可能性を予想することができる。他の分子の結果についても当日発表する。

Pentacene



DBTTF

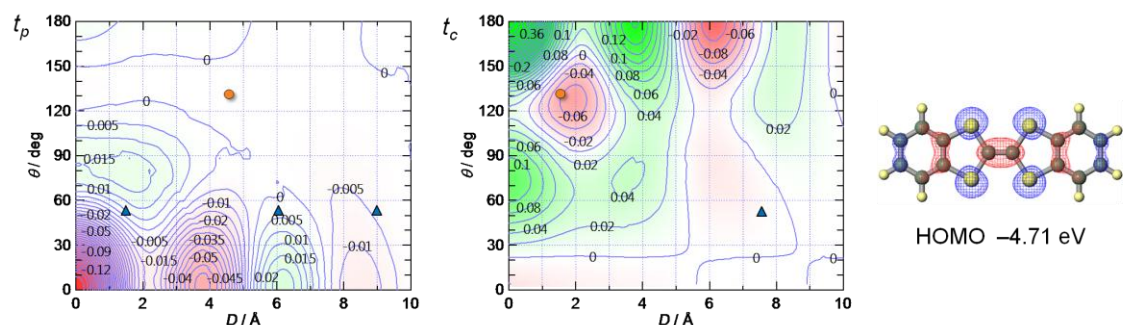


Figure 2. 2D maps of transfer integrals (meV) with respect to θ and D together with the HOMO (B3LYP/6-31G(d,p) level). Circles and triangles are geometries in the actual polymorphic crystals.

【参考文献】

- 1) T. Mori *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 627; **1998**, 71, 2509; **1999**, 72, 179.
- 2) J. L. Brédas *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, 99, 5804.
- 3) M. Mas-Torrent *et al.* *Chem. Rev.* ASAP (doi:10.1021/cr100142w)