

## 2P056 多環芳香族有機半導体における結晶構造の理論予測

(産総研ナノシステム<sup>1</sup>、豊橋技科大<sup>2</sup>) ○新津 直幸<sup>1</sup>、小畑 繁昭<sup>1,2</sup>、三浦 俊明<sup>1</sup>、下位 幸弘<sup>1</sup>

### Theoretical prediction of the crystal structure in polycyclic aromatic organic semiconductors

(NRI-AIST<sup>1</sup>, Toyohashi Univ. Tech.<sup>2</sup>) ○Naoyuki Niitsu<sup>1</sup>, Shigeaki Obata<sup>1,2</sup>, Toshiaki Miura<sup>1</sup>,  
Yukihiro Shimoi<sup>1</sup>

【序】有機半導体デバイスの機能は、材料分子の性質のみならずその分子間配置に大きく依存する。例えば、電荷輸送性能は隣接分子間の $\pi$ 電子軌道の重なり方に影響を受けており、分子面同士が向き合う構造が優位である。このため、有機半導体デバイスの設計や性能予測を行う上で、どのような分子間配置を取り得るのかを知ることは大変有用である。有機 FET（電界効果トランジスタ）では単結晶が用いられる場合もあり、結晶構造の理論予測は有機半導体デバイス設計において有効なツールとなることが期待される。

本公演では、有機半導体デバイス材料として知られるペンタセンを含むオリゴアセン系の多環芳香族分子（ナフタレン、アントラセン、ペンタセン）および単環芳香族分子のベンゼンに対して、最近開発された結晶構造予測法[1]を適用した結果を報告する。

【計算手法】結晶構造予測では、初めに多くの分子配置の異なる構造を生成し、それを分子力場で構造最適化することで予測構造を得た。得られた予測構造のうち、エネルギーの低いものを実験で報告された結晶構造と比較することで、評価を行った。

結晶構造予測計算には CONFLEX プログラム[2]を使用し、分子力場には MMFF94 を用いた。

【結果と考察】表 1 は得られた予測構造のうち、最もエネルギーの低い構造とそれに対応する既知の結晶構造の格子定数を比較したものである。すべての分子において、最低エネルギーを持つ予測構造は、実験で報告された結晶構造を再現することがわかった。図 1 は、ペンタセンの予測

表 1. ベンゼンおよびオリゴアセンにおける結晶構造予測で得られた最安定構造と対応する結晶構造の格子定数

	ベンゼン		ナフタレン		アントラセン		ペンタセン	
	計算	実験[3]*	計算	実験[4]*	計算	実験[5]*	計算	実験[6]*
空間群	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	7.34	6.90	8.40	7.78	9.72	9.28	6.05	6.12
<i>b</i> / Å	7.71	7.38	6.14	5.94	6.16	5.99	9.11	8.06
<i>c</i> / Å	9.51	9.52	8.61	8.08	8.97	8.41	13.97	14.93
$\alpha$ / °	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	93.0	97.5
$\beta$ / °	90.0	90.0	117.9	114.1	105.6	102.5	96.5	100.2
$\gamma$ / °	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	94.4	94.1

\*実験の構造は PLATON プログラム[7]により再定義をしている。

構造と実験で報告された結晶構造を重ねて表示したものである。このときの 30 分子分における平均二乗偏差は 1.165 Å であり、予測構造と実験で得られた結晶構造は良く一致していると言える。

ベンゼンにおいては、圧力や温度に応じて多くの結晶多形を生じることが知られている[8]。本研究では、0 GPa 下の予測構造のうち、1~5 番目にエネルギーの低い構造 (RANK1~5) について、圧力下での構造変化を計算した。図 2 は各構造の圧力に対するエンタルピー変化を示したものである。最安定な構造は 0 GPa から 5 GPa までに RANK1 から RANK2、RANK4 へと入れ替わっており、実験結果を元に作られた相図[8]の特徴をよく反映している。最安定な構造が入れ替わる圧力、すなわち相転移圧力は、RANK1→RANK2 が約 1.7 GPa、RANK2→RANK4 が約 2.2 GPa であり (相図ではそれぞれ対応する値が約 1.5 GPa と約 4.2 GPa)、先行研究[9]と比較し大きく改善された。加えて、RANK1 (*Pbca*) の構造が 3.0 GPa 以上で RANK3 (*Cmca*) の構造に一致し、転移が 2 次相転移であることが示唆される。これらの結果から、本手法が高圧下でも有効であることが裏付けられた。

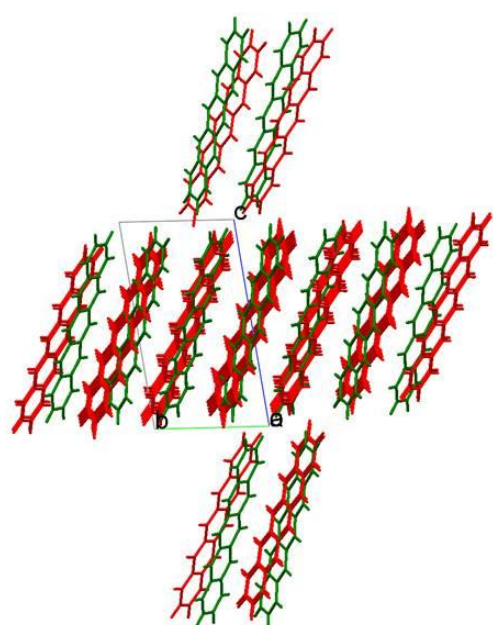


図 1. ペンタセンの結晶構造予測結果と実験で報告された構造の比較  
赤：予測構造、緑：実験

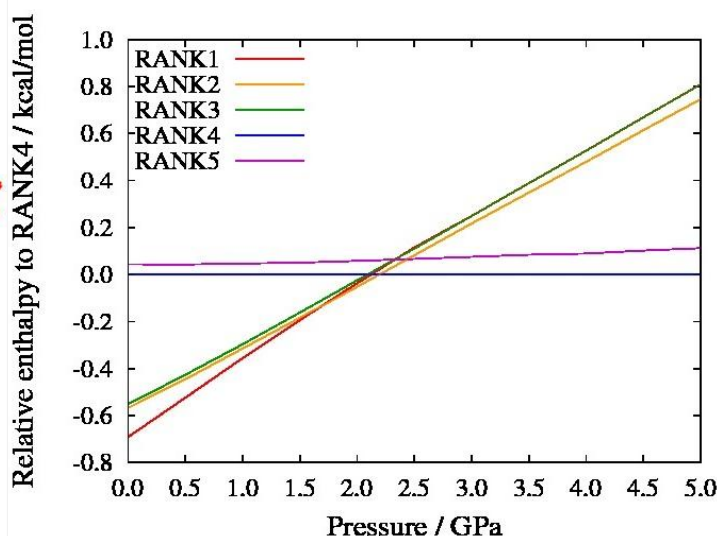


図 2. ベンゼンの安定 5 構造 (0 GPa 下) に対するエンタルピーの圧力依存性

【参考文献】 [1] S. Obata and H. Goto: in preparation.

[2] H. Goto *et al.*, CONFLEX7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.

[3] A. Katrusiak *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3461 (2010).

[4] S. C. Capelli *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11695 (2006).

[5] C. P. Brock and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B46**, 795 (1990).

[6] T. Siegrist *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 2079 (2007).

[7] A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **D65**, 490 (2009).

[8] P. Raiteri *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3769 (2005).

[9] B. P. van Euck *et al.*, *Acta Cryst.* **B54**, 291 (1998).