

【序】近年、有機トランジスタの実用化を目指して、より良い特性をもつ材料の開発が盛んに行われている。有機物である特徴を生かしつつ実用化に供するためにはいくつかの要件が必要であるが、特に有機結晶における易動度の限界を見極めることは適用できるアプリケーションを考える上でも重要なことである。我々はキャリアが流れる HOMO/LUMO バンドの電子構造に注目し、その有効質量を第一原理計算によって評価することにより相対的な易動度の見積を行い、材料の可能性を探っている。昨年の報告に引き続き[1]、アセン分子の外周にカルコゲン原子を導入した合計 8 種類の材料について合成・単結晶構造解析・バンド解析を行い、それぞれの有効質量およびその異方性について調べた。また、カルコゲン原子の置換効果についても系統的に研究したので、これらの結果について報告する。

【実験・方法】今回の研究で取り扱った物質を図 1 に示す。TTA についてはセレン置換体 (TSeA) も、TTT についてはセレン、テルル置換体 (TSeT、TTeT) についても調べた。それぞれの合成は文献にしたがって行い、単結晶は再結晶法もしくは昇華法により育成した。単結晶構造解析は BrukerAXS SMART APEXII 単結晶構造解析システムを用いて行った。バンド計算には、ウィーン大学のウルトラソフト擬ポテンシャル法による第一原理電子状態計算プログラム (VASP) を用い[2]、一般化勾配近似 (GGA) による密度汎関数法 (DFT) によるバンド解析を行った。

【結果と考察】ペンタセン等の無置換アセン分子と比較して、分子外周にカルコゲン原子を導入することにより分子間相互作用が増大し、これが大きなバンド分散ひいては易動度の上昇へとつながることが期待される。緩和時間近似を用いれば $\mu = e / m^* = (e / \hbar^2) (\partial^2 \epsilon / \partial k^2)$ と表せるから、バンドの曲率の大きい、すなわち有効質量の小さい HOMO/LUMO をもつ物質を探索するという観点からスクリーニングを行った。

結晶構造 これまで結晶構造の知られていなかった HTP、HTA については構造解析可能な大きさの単結晶を昇華法により育成して、それらの構造を明らかにした。また、TTT と TTeT に

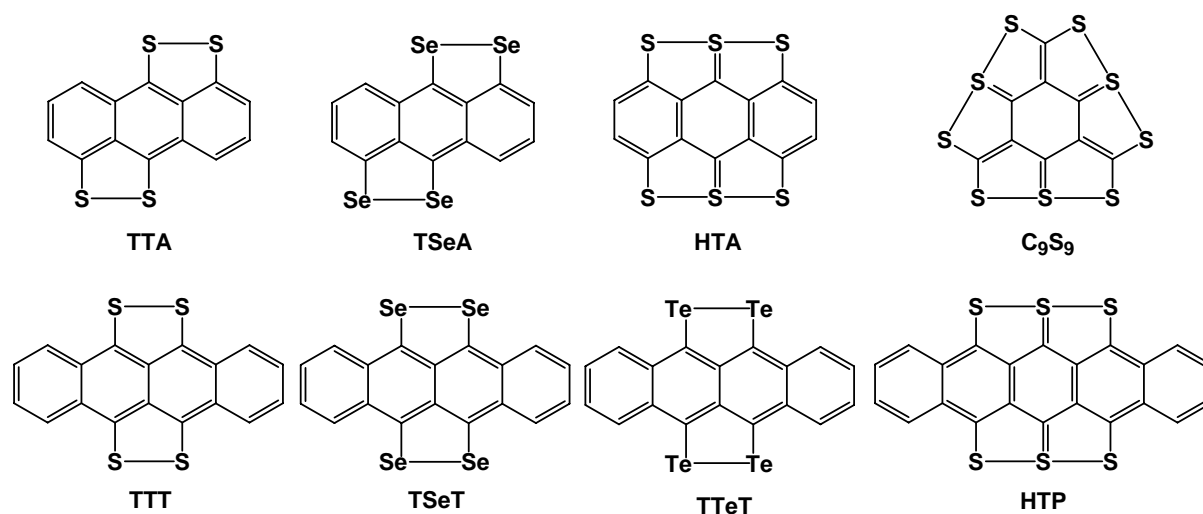


図 1. アセンカルコゲン系物質

については新たな多形があることがわかったので、これらについても構造を解き、この構造に基づいたバンド解析を行った。C₉S₉に関しては、その分子構造に関するX線解析の結果[3]以外にこれまで報告がされていなかったが、今回、我々は単結晶構造解析可能な大きさの単結晶を昇華法により育成することに成功し、その結晶構造に関して詳細を明らかにすることが出来た。

バンド構造 各物質においてバンド解析から見積もった2次元有効質量テンソル、および結晶中で炭素原子とカルコゲン原子が占める割合（充填率）を求めたものを表1に示す。有効質量テンソルは、バンド分散の大きい2方向の値(m^*/m_e)を挙げてある。ペンタセンにおける同様の値は $m_1^*=1.7m_e$, $m_2^*=5.2m_e$ [4]と報告されており、これと比較するとTSeA、HTA、C₉S₉においてカルコゲン原子導入の効果が顕著であり、より等方的で有効質量の小さいHOMOバンドとなっていることがわかる。また、これらの3物質においては充填率の値が他の物質と比べて明らかに大きくなっていて、結晶中において分子のパッキングが密になっており、これが分子間相互作用の増大に寄与していると解釈できる。このパッキングに関してはC₉S₉が最も特徴的であり、C₉S₉分子が面内で六方最密充填し、これが積層する人工的なグラファイト構造となっている。

カルコゲン重原子置換の効果 TTAとTSeAは同型構造をとるため、重原子置換の効果がバンド構造にも顕著に現われている。セレン原子を介したカラム間の相互作用が硫黄原子の場合と比較して増大し、バンドの曲率としてはこの向きのほうがカラム内のものよりも大きくなっている。このように、同型構造を取る限り重原子置換は有効な方法である。一方、TTT、TSeT、TTeTの場合は同じ分子骨格を持つにも関わらず、全く異なる結晶構造を取ることがわかった。したがって、この場合は3者の直接的な比較を行うことができない。充填率および有効質量の値から判断すれば、今回新たに見出した斜方晶系のTTTの結晶構造が最も好ましく、結晶構造を制御できない限り、合成が困難となる重原子置換は分子設計の段階で慎重に判断せねばならないと言える。

表1 . アセンカルコゲン系物質の有効質量テンソルと充填率

	TTA	TSeA	HTA	C ₉ S ₉	TTT	TSeT	TTeT	HTP
m_1^*/m_2^*	1.8/3.1	2.1/1.1	1.3/2.3	0.68/0.85	5.6/1.4	1.8/2.6	1.9/3.3	2.5/-
f. factor	0.74	0.77	0.79	0.81	0.74	0.71	0.73	0.74

文献 [1] 国清、鶴川、分子構造総合討論会 2004、**3P023**. [2] G. Kresse *et al.*, Phys. Rev. B**47**, 558 (1993); *ibid.*, B**54**, 11169 (1996); Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996); J. Phys. Cond. Mat. **6**, 8245 (1994). [3]L.K. Hansen *et al.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 800 (1974). [4]G.A. de Wijs *et al.*, Synth. Met. **139**, 109 (2003).; 国清ら、未発表.