

分子クラスターモデルを用いた結晶相励起状態ダイナミクスの量子化学解析

東京大学 工学系研究科 化学生命工学専攻 鯉淵 領

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されている量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 ならびに Quantum ESPRESSO を使用し、アントラセン結晶とジアントラセン結晶の状態間のエネルギー差に対する、光反応と相転移の寄与を解析した。

結晶相における分子の光反応とそれに付随する相転移現象は、準安定構造の生成や潜熱の変化を伴うことから光熱変換材料 (Molecular solar thermal fuel, MOST) への応用が期待されている。アントラセン分子は結晶中で [4+4] 光環化付加反応を示し、分子構造と結晶構造の変化を経て、ジアントラセン結晶に変換される。ジアントラセン結晶は加熱によって、アントラセン結晶へと逆変換され、この過程でエネルギーが放出される。しかし、二者のエネルギー差には、結晶相での環化付加反応に伴う分子構造および結晶構造由来の寄与が存在し、これらの定量的な評価方法は報告されていなかった。

先行研究で明らかになった結晶構造に基づき、化合物 **1-3** (Fig. 1) のアントラセン結晶とジアントラセン結晶間のエネルギー差を周期境界条件 DFT 計算によって評価した。さらに、この総エネルギーにおけるジアントラセンの結合解離エネルギー (ΔE_{unit}) および格子エネルギー変化 (ΔE_{lat}) の寄与を算出した。その結果、全ての結晶で ΔE_{unit} が全体的なエネルギー放出の主要因となっていることが明らかになった。この成果はアントラセン結晶を利用した MOST の設計やメカニズム解析に貢献することが期待される。

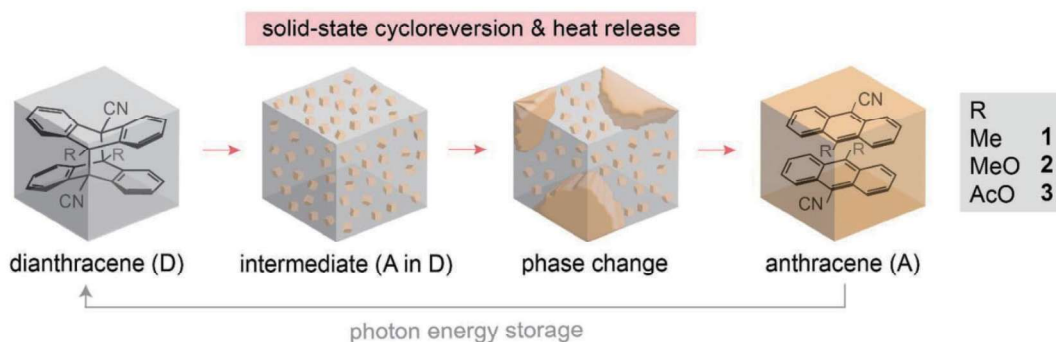


Fig. 1 Schematic illustration for thermally induced cycloreversion of dianthracene to anthracene.

発表論文(謝辞あり)

C. Raju, Z. Sun, R. Koibuchi, J. Y. Choi, S. Chakraborty, J. Park, H. Houjou, K. Schmidt-Rohr and G. G. D. Han, “Elucidating the Mechanism of Solid-State Energy Release from Dianthracenes via Auto-Catalyzed Cycloreversion”, *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 26678-26686.