

# 異方的外力によるメカノケミカル反応の駆動機構

Driving mechanism of mechanochemical reactions caused by external forces

阪公大・工（学）\*寺元 航希 阪公大・工（正）桑原 卓哉

Koki Teramoto, Takuya Kuwahara

Osaka Metropolitan University

## 1. 緒言

「メカノケミストリー」とは、固体や分子に対して機械的応力を作用させることで結晶構造や分子構造を化学的に変化させる研究分野である。通常の有機合成では、有機溶媒に原料となる分子を溶かす必要がある一方、メカノケミストリーを支配する化学反応、すなわちメカノケミカル反応では固体状態で化学反応を進行可能なため、溶媒、触媒を必要としない。これにより、廃棄物、製造コストの削減が期待できる。また、準安定状態と呼ばれる圧力下でのみ発生する結晶・化学構造を作り出すことが可能なため、加える力に応じた反応経路の変化および生成物の選択が可能となる。これは、従来の化学合成プロセスでは合成困難な化学構造が実現可能であることを示す。

メカノケミカル反応に関する立式として Bell の式[1]が挙げられる。

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta U_{act} - f \Delta x}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta U_{act} - P \Delta V}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $A$  は反応速度定数、 $\Delta U_{act}$  は活性化エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $\Delta x$  および  $\Delta V$  は比例定数であるが、 $\Delta V$  は特に活性化体積と呼ばれる。式(1)からも分かるように、反応物に与えられた外力  $f$  はスカラー量として定義されており、一軸圧縮や静水圧に対しては適用できる一方、異方的な外力が加わった系へは適用できない。また、材料分野では応力テンソルを用いたバルク系に対する適用に留まっており表面系、一分子系への適用は進んでいない[2]。そこで本研究では、第一原理計算により、異方的な外力が反応素過程へ与える影響を理解することを目的とする。メカノケミカル反応における異方的な応力、せん断応力のそれぞれの寄与を明らかにすることで、化学反応を制御する設計指針を確立する。

## 2. 計算手法・シミュレーションモデル

本研究では、外力に対するポテンシャルエネルギー曲面の変化を評価するため、第一原理計算手法の一つである密度汎関数理論 (DFT) 法[3]と、加えて強結合近似を導入した密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[4]を用いた計算を行う。また、活性化エネルギーの評価には、Climbing image nudged elastic band (CI-NEB) 法[5]を用いる。

今回、シミュレーションモデルとしてプロピレンがダイヤモンド表面に二重結合部を介して化学吸着したものを使用した。設定した脱水素反応の始状態、終状態を Fig.1 に示す。始状態、終状態に対して準静的な圧縮、せん断シミュレーションを行い、CI-NEB 法により活性化エネルギーを算出した。圧縮はシミュレーションセルの Z 軸方向長さを短縮することで圧縮応力 (0~6GPa) を負荷させ、せん断は ZX 長さを変化させることでせん断応力 (0.0~0.8GPa) を負荷した。

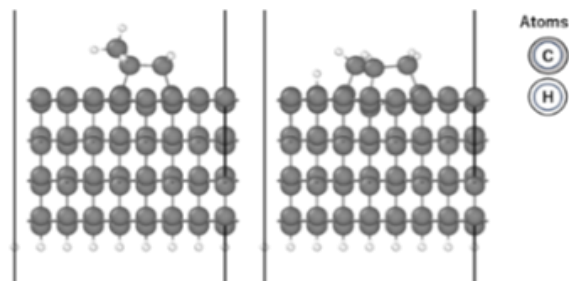


Fig.1 Simulation model : initial (left) and final state (right). The gray and white spheres represent carbon and hydrogen atoms, respectively.

## 3. 結果

まず初めに、圧縮応力、せん断応力が活性化エネルギー、反応エネルギー等に対してどう作用するのかを調べるべく、同一 ZX 長さ (= 同一せん断応力)、同一 Z 軸方向長さ (= 同一圧縮応力) のシミュレーションモデルを比較した。具体的には、Fig.2 に示すように、CI-NEB 法によって算出された反応経路を比較した。このとき、Z 軸方向長さの減少 (= 圧縮応力の増加)、ZX 長さの減少 (= せん断応力の増加) とともに活性化エ

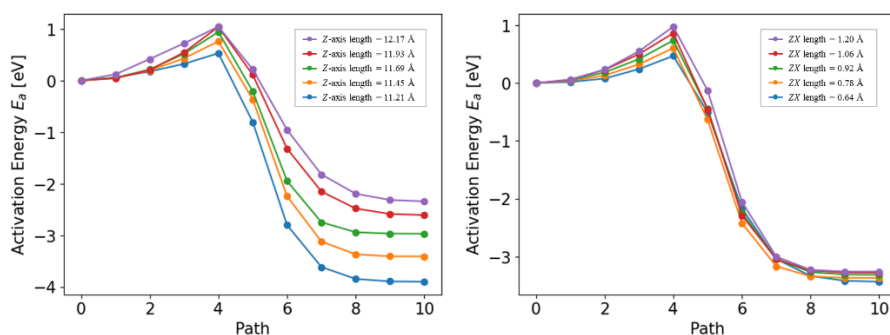


Fig.2 Reaction profile of propylene dehydrogenation on a diamond (111) with varying normal pressure (left) and shear stress (right).

エネルギーが減少する様子が確認された。続いて、圧縮応力、せん断応力、活性化エネルギーを引数として、計算により得られたデータ点に対して三次元補間を施し、各引数を軸に取った三次元プロットを行った (Fig.3)。図中の黒点はデータ点を示しており、三次元補間によって得られた三次元表面は計算結果を踏襲していることが見て取れる。また、三次元補間を施したことで、Fig.4に示すような圧縮応力、せん断応力一定条件下での活性化エネルギーのプロットが実現した。Fig.4内の黒破線は線形補間、すなわち式(1)へのフィッティングにより得られた直線を示しており、その勾配は活性化体積を意味している。Fig.5に活性化体積と圧縮応力、せん断応力の関係を示す。Fig.5を見て分かるように、圧縮応力、せん断応力に対して活性化体積が比較的線形に減少していた。これは、活性化体積が圧縮応力、せん断応力それぞれを調整因子に持つことを示唆していると推測される。

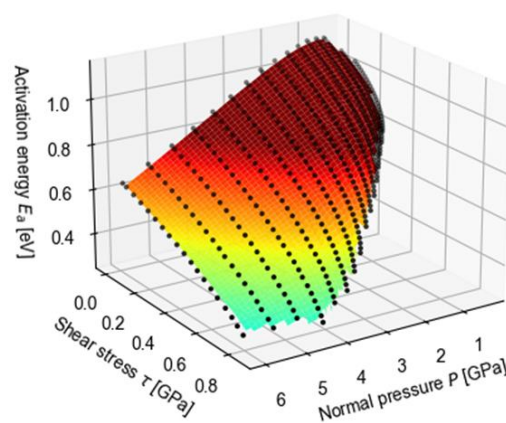


Fig.3 3D plot of the activation energy with respect to the normal pressure and shear stress.

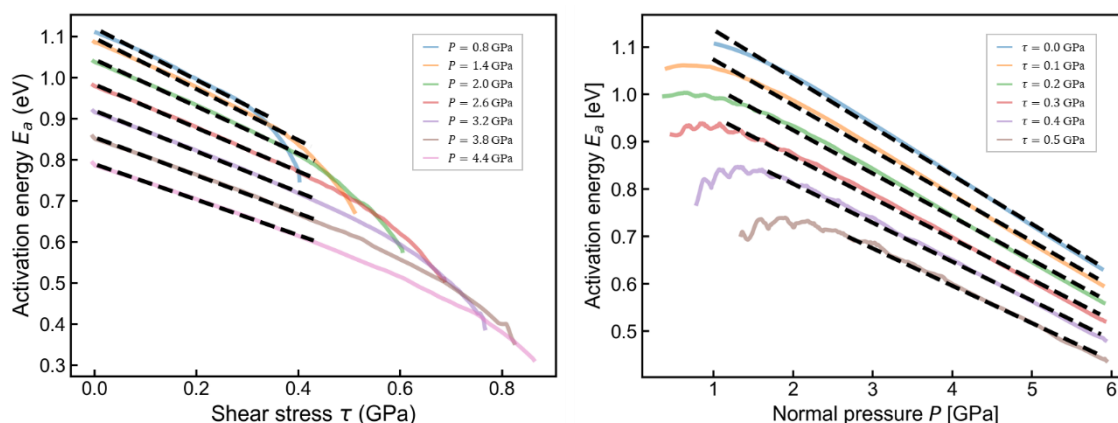


Fig.4 Change in activation energy in response to shear stress under constant normal pressure (left) and normal pressure under constant shear stress (right) as for propylene model. The black broken line in the figure shows the interval to which the Bell equation was fitted and the resulting straight line.

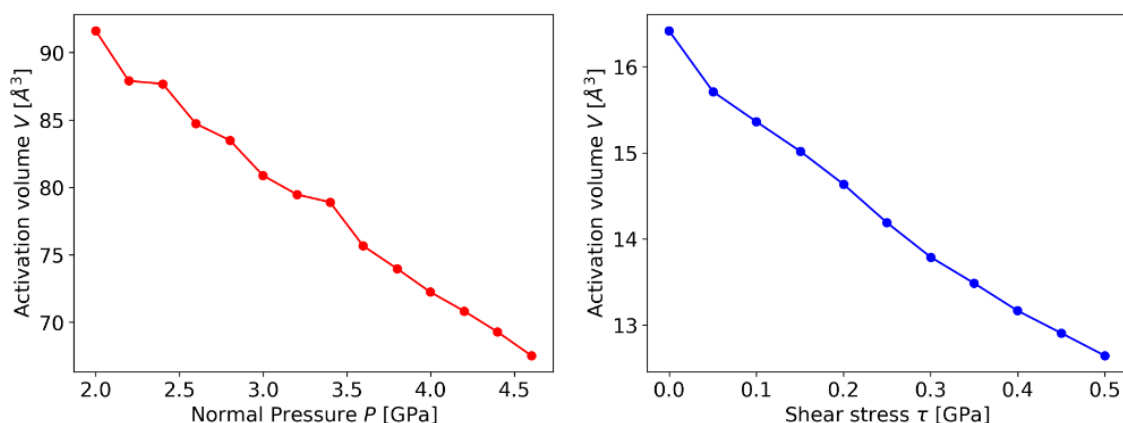


Fig.5 Change in activation volume in response to shear stress under constant normal pressure (left) and normal pressure under constant shear stress (right).

#### 4. 結言

本研究では、プロピレンモデルに対して第一原理計算を用いた準静的な圧縮、せん断シミュレーションを行うことで、表面系へ異方的な応力を負荷させた際の活性化エネルギーの解析手法を新たに開発し、活性化体積の圧縮応力・せん断応力の依存性を明らかにした。当日は、DMDS (Dimethyl disulfide) モデルを用いた解析の詳細や密度汎関数理論 (DFT) 法を用いた結果についても触れる予定である。

#### 文献

- [1] G. Bell, *Science*, **200**, 618, 1978.
- [2] W. T. Tysoe *et al*, *Tribol Lett*, **71**, 121 (2023).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] M Elstner *et al.*, *Philos. Trans. R Soc A.*, **372**, 2014
- [5] G. Henkelman *et al.*, *Phys.* **113**, 9978 (2000).