

酢酸の二次元水素結合モデルのモンテカルロ法計算

山田 祐理

法政大学大学院工学研究科機械工学専攻修士課程

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

酢酸は、その水素結合作用により、液相では鎖状構造、気相では二分子が二本の水素結合で結ばれた cyclic dimer の構造をとる。この構造変化は、相転移あるいは蒸発凝縮過程にて起こっていると考えられ、その様子を明らかにするために、水素結合の特徴をよく表す簡単な二次元モデルを作成した。本研究では、モデルの妥当性を確かめるために、モンテカルロ法によるシミュレーションを行い、相転移の温度・密度依存性を調べた。

1. 緒言

酢酸は、その水素結合作用により、液相では鎖状構造、気相では二分子が二本の水素結合で結ばれた cyclic dimer の構造をとる[1]。この構造は、相転移あるいは蒸発凝縮過程にて起こっていると考えられる。そこで、酢酸のカルボキシル基が引き起こす水素結合をよく再現するように、簡単な二次元モデルを作成し、さまざまな温度・密度でモンテカルロシミュレーションを行い、モデルの検討を行った。

2. モデル

酢酸の cyclic dimer は Fig.1 のような構造をしている。

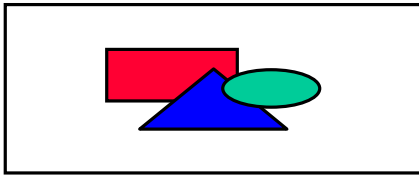


Fig.1. Structure of cyclic dimer.

この cyclic dimer に限らず、酢酸の水素結合はそのカルボキシル酸素と、水酸基の水素との間で主に起こっており、水酸基の酸素原子はあまり関わっていないことが分かっている[1]。そこで、Fig.2 のようなモデルを考え[2]。

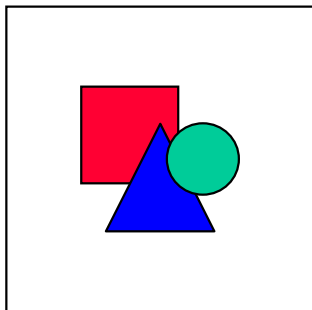


Fig.2. Two-dimensional model of acetic acid.

分子を円盤状に近似し、全体のポテンシャルを Lennard-Jones(LJ)型とする。さらに、水素結合の効果をつけ加えるため、水酸基の水素原子の位置に正電荷、カルボキシル酸素の位置に負電荷を、それぞれ $1/3$ 、 $-1/3$ の角度で、中心から r_{cp} 、 r_{cn} 離れた位置に置く。分子および電荷の位置情報は、中心の xy 座標と、Fig.2 の姿勢を 0 とした配向角 で表される。

分子 i と j の間にはたらくポテンシャルは、LJ ポテンシャルと静電力の和で

$$\Phi_{ij} = \phi_{LJ} + \phi_{Coulomb}$$

$$\phi_{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

$$\phi_{Coulomb} = \sum_m \sum_n^{ion} \left\{ \frac{q_m q_n}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} \times sw_2(r_{mn}) \right\} \times sw_1(r_{ij})$$

と求められる。および ϕ_{LJ} は LJ ポテンシャルパラメータ、 q_m と q_n は電荷の大きさ(分子全体の電荷は中性なので、 q_m と q_n の絶対値は等しい値 q_0 となる)、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r_{ij} は中心間の距離、 r_{mn} は分子 i の電荷 m と分子 j の電荷 n の距離である。 $sw_1(r_{ij})$ および $sw_2(r_{mn})$ は、静電力が近距離領域で発散するのを防ぎ、また長距離からの影響をカットして計算コストを抑えるために付加したスイッチング関数で

$$sw = 0, \quad r < r_1$$

$$sw = (r - r_1)^2 \frac{(3r_2 - r_1 - 2r)}{(r_2 - r_1)^3}, \quad r_1 < r < r_2$$

$$sw = 1, \quad r_2 < r < r_3 \quad (2)$$

$$sw = (r - r_4)^2 \frac{(3r_3 - r_4 - 2r)}{(r_3 - r_4)^3}, \quad r_3 < r < r_4$$

$$sw = 0, \quad r_4 < r$$

と表される。

3. 計算

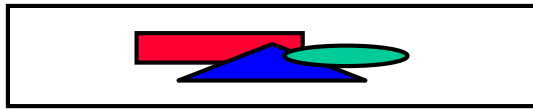
3.1 モデルのパラメータ調整

前述のモデルで、実際の酢酸の性質をよく表すようにパラメータの調整を行った。調整すべきパラメータは

- ・ 中心-電荷間の距離 r_{cp} , r_{cn}
- ・ 電荷の大きさ q_0
- ・ LJ パラメータ
- ・ スイッチング関数の定数 r_{ij1} , r_{ij4} , r_{m1} , r_{m4}

の 13 個である。

これらのパラメータを調整し、ポテンシャル関数を検討するために、二分子を正負電荷が正対する配向(Fig.3-a)と、cyclic dimer(Fig.3-b)の配向に固定し、中心間距離を変化させて距離依存性を調べた。さらに、それぞれの配向でペアポテンシャルが最も低くなる距離に固定し、片方の分子を回転させて角度依存性を調べ、既存の結果と比較した[2,3]。様々なパラメータの組によってこの計算を行った結果、Table 1 に示すようなパラメータ群が最適値として得られた。このパラメータによるポテンシャルを Fig.4 および Fig.5 に示す。



(a) Single bond, $\phi_1=-1/3$, $\phi_2=-2/3$. (b) Cyclic dimer, $\phi_1=0$, $\phi_2=$.

Fig.3. Molecular orientations on parameter adjusting.

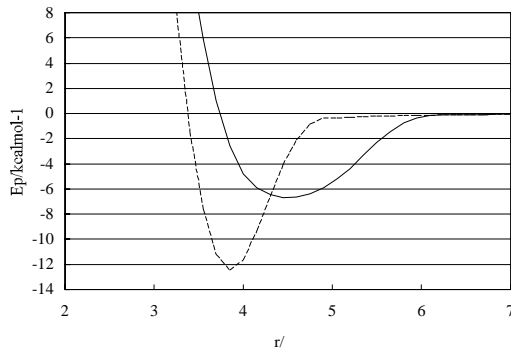


Fig.4. Distance dependences of the pair potential for two fixed relative orientations, one being the single bond(solid curve), the other the cyclic dimer(dashed curve). Potential depths are 6.69(single) and 12.47(cyclic) kcal/mol.

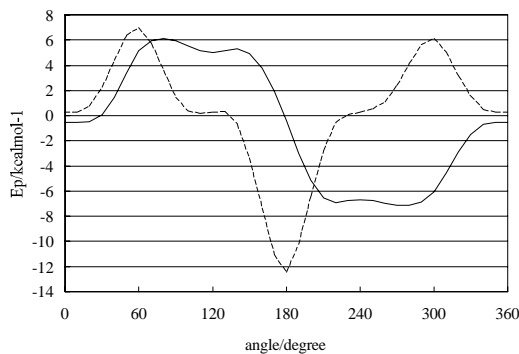


Fig.5. Angular dependences. Molecular distances are fixed at minima of Fig.4, 4.45 (single bond) and 3.85 (cyclic dimer).

Table 1. Results of parameter optimization.

q_0	0.23 e	r_{ij1}	2.4
r_{cp}	1.4	r_{ij2}	3.75
r_{cn}	1.2	r_{ij3}	3.75
	3.924	r_{ij4}	7.2
	257.4 K	r_{m1}	0.6
		r_{m2}	2.5
		r_{m3}	2.5
		r_{m4}	3.6

The symbol e is elementary charge.

3.2 モンテカルロ計算

前節のパラメータを適用した二次元モデルで、メトロポリス法によるモンテカルロ(Monte Carlo, MC)シミュレーションを行った[4]。

基本セルは、 xy 方向に周期境界条件を適用した正方形である。分子数は 64、初期配置は正方格子で、分子の配向角はすべて 0 とした。温度と密度を指定した NVT アンサンブルで、計算範囲は温度が 100-1500K、数密度が 4.0×10^{-4} - 5.0×10^{-2} である。計算は 10000MC ステップを単位に行い、50 ステップ毎に次の諸量を出力した。

- ・ セルのスナップショット
 - ・ ポテンシャルエネルギーの平均値と平均二乗偏差
 - ・ ペアポテンシャルの分布
- 50 ステップ毎に分布を計算し、10000 ステップで集まった 200 の分布関数を平均した。
- ・ 対相関関数
- 中心-中心、正電荷-正電荷、負電荷-負電荷、中心-正、中心-負、および正-負の六種類。ペアポテンシャルと同様に、200 のスナップショットについての平均。

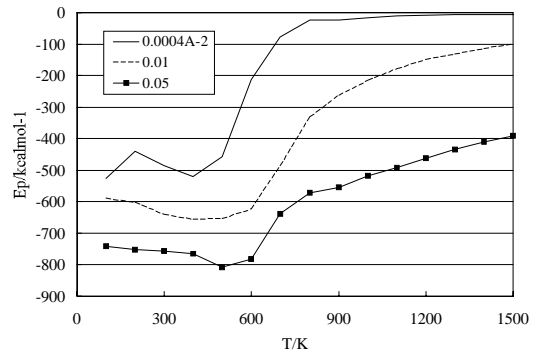


Fig.6. The averaged potential energy vs. temperature plots under several densities.

Fig.6 は、それぞれの温度/密度のシミュレーションで、ポテンシャルエネルギーの推移がほぼ平坦に達したと判断した際の、最後の 10000 ステップのポテンシャルエネルギーの平均値をプロットしたものである。このグラフは本来単調増加となるはずであるが、低温領域では平衡化が困難なため、エネルギーが高くなっている。

Figs.7-8 は、密度 0.05 でのセルのスナップショットである。Fig.7(600K)は固気共存の状態であると考えられ、中央の分子のほとんどない気相と、規則的な結晶配列が見られる。一方、温度を 800K に上げた Fig.8 では、分子の配列に規則性が無くなっている。Fig.6 で、温度 600K

から 800K にかけてエネルギーがジャンプしていることから分かる通り、この間に固体-液体の相転移が起きている事が推測される。

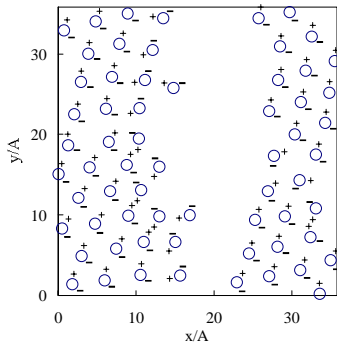


Fig.7. Cell snapshot at density= 0.05^{-2} , temperature=600K.

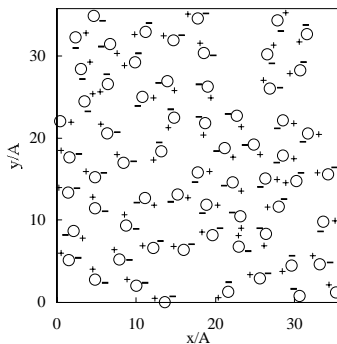


Fig.8. Snapshot, density= 0.05^{-2} , temperature=800K.

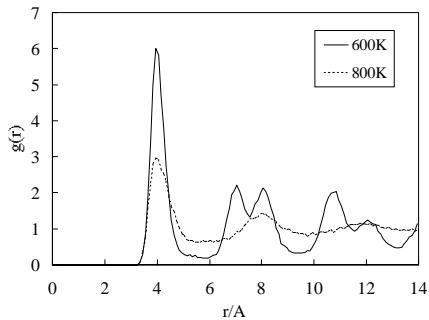


Fig. 9. Center-center pair correlation function at density= 0.05^{-2} , temperature=600K(solid curve) and 800K(dashed curve).

Fig. 9 は、Figs.7-8 と同じ状態の対相関関数 $g(r)$ である。600K では規則的なピークが見られるが、温度を 800K に上げるとその特徴は薄れ、液体の状態に近づいていることが分かる。より温度を上げると、対相関関数は水素結合性液体の特徴を示す第一ピークのみが現れ、それ以降は平坦な形を示すようになる。

Figs.10-11 は、密度を 0.0004^{-2} と低くした状態である。200K(Fig.10、セルの一部を拡大表示)では cyclic dimer が多く見られるが、温度を 800K(Fig.11)にまで上げると、cyclic dimer はほとんど見られなくなる。気相領域でも、温度が上がると cyclic dimer の割合が減るといふ既知の結果と一致するものである[3]。

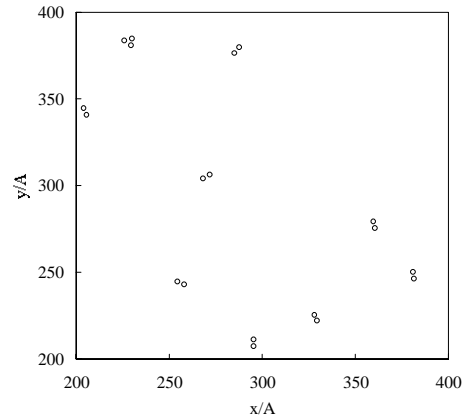


Fig.10. Snapshot at density= 0.0004^{-2} , temperature=200K.

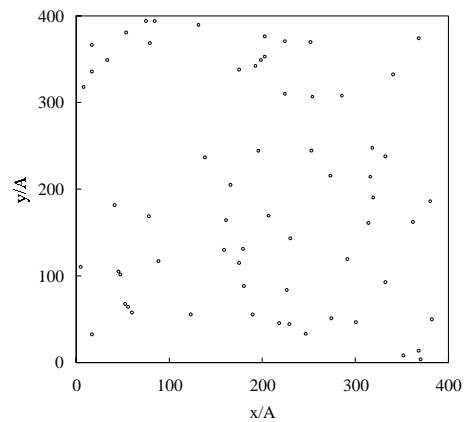


Fig.11. Snapshot at density= 0.0004^{-2} , temperature=800K.

4. 結言

酢酸の二次元水素結合モデルを用い、密度および温度を指定して MC シミュレーションを行った。密度一定で温度を変えてエネルギーの収束値を調べた結果、高密度領域では 600-800K でエネルギーがジャンプし、同時に分子配置にも変化が見られた。この間の温度で固-液の相転移が起きていると考えられる。また、低密度の気相領域では cyclic dimer が温度の上昇に伴って壊れる様子が見られた。

参考文献

- [1] James M. Briggs, Toan B. Nguyen, and William L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3315-3322(1991)
- [2] K. Okazaki, S. Nose, Y. Kataoka, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **75**(12),5864-5874(1981)
- [3] Y. Kataoka, M. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**,1795-1804(1997)
- [4] 片岡洋右, "分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社サイエンティフィック, 1994 年

キーワード.

モンテカルロ法、酢酸、水素結合、cyclic dimer

Summary.

Monte Carlo Simulations for Two-Dimensional Hydrogen Bonding Model of Acetic Acid

Yuri Yamada

Mechanical Engineering Major, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Material Chemistry, Hosei University

Acetic acid molecules form chain-like structure in liquid phase, and cyclic dimer in vapor phase by effects of hydrogen bond. This structure change can be deduced that occurring in phase transition or evaporation / condensation process. Then, we made out a new two-dimensional model that reproduces properties of hydrogen bond. In this study, we carried out Monte Carlo Simulations to search temperature / density dependences of phase transition on this model.

Keywords.

Monte Carlo method, acetic acid, hydrogen bond, cyclic dimer