法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-10

酢酸の二次元水素結合モデルのモンテカルロ 法計算

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke / 山田, 祐理 / YAMADA, Yuri

(出版者 / Publisher)法政大学計算科学研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of Computational Science Research Center, Hosei University / 法 政大学計算科学研究センター研究報告

(巻 / Volume) 13 (開始ページ / Start Page) 41 (終了ページ / End Page) 44 (発行年 / Year) 2000-03-31 (URL)

https://doi.org/10.15002/00024871

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 ボニル酸素と、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た[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 付け加えるため、水酸基の水素原子の位置に正電荷、カ ルボニ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

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

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

$$\phi_{Coulomb} = \sum_{m=n}^{on\ ion\ j} \left\{ \frac{q_m q_n}{4\pi\varepsilon_0 r_{mn}} \times sw_2\left(r_{mn}\right) \right\} \times sw_1(r_{ij})$$
(1)

と求められる。 および は LJ ポテンシャルパラメー タ、 $q_m \ge q_n$ は電荷の大きさ(分子全体の電荷は中性なの で、 $q_m \ge q_n$ の絶対値は等しい値 $q_0 \ge c a a$)、 $_0$ 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 $m \ge c h$ 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. r < n

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

$$sw = 1, \quad r_2 < r < r_3$$

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

$$sw = 0, \quad r_4 < r$$
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_{mn1} r_{mn4}

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, (b) Cyclic dimer, $_1=-1/3$, $_2=-2/3$. $_1=0$, $_2=$. Fig.3. Molecular orientations on parameter adjusting.







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

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_{mn1}	0.6
		r_{mn2}	2.5
		r_{mn3}	2.5
		r_{mn4}	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 4.0×10⁴ -² 5.0×10⁻² -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 ⁻² 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 からも分かる通り、この間に固体-液体の相転移が起こっ 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 の割合が減るという既知の 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 転移が起こっ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

- James M. Briggs, Toan B. Nguyen, and William L. Jorgensen, J. Phys. Chem., <u>95</u>, 3315-3322(1991)
- [2] K. Okazaki, S. Nose, Y. Kataoka, T. Yamamoto, J. Chem. Phys., <u>75</u>(12),5864-5874(1981)
- [3] Y. Kataoka, M. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>70</u>,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ク、1994 年

<u>キーワード.</u>

モンテカルロ法、酢酸、水素結合、cyclic dimer

<u>Summary.</u> Monte Carlo Simulations for Two-Dimensional Hydrogen Bonding Model of Acetic Acid

Yuri Yamada Mechanical Engeneering 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 occuring 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