

アセチレンの分子間ポテンシャル関数と構造相転移

横井康平

慶応大学理工学部物理情報工学科 (223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

アセチレン C_2H_2 は低温側の斜方晶と高温側の立方晶の2つの結晶構造が実験で観測されているが、分子動力学シミュレーションにおいては同じ計算方法・同じ分子間ポテンシャル関数による両相の実現、及びその間の相転移が観測されていない。比較的大きな分子で成功している原子-原子法を、それと同じ型のポテンシャル関数を用いて小さな分子に適用しても、その精密度の不充分さが結果の相対的誤差に大きく現れてしまうからである。

従来の研究状況として、(a)等方的な原子間ファンデルワールス相互作用と原子上点電荷（或は結合双極子）を用いる方法^{1,2}、(d)分散相互作用に異方性を与えるという工夫³、(e)分散相互作用点を結合にも置き、他の相互作用を HF 法で求める方法⁴、などは両相のエネルギー関係が逆転して低温相が実現できない。他方、(b)高次の多極子を考えると相対的なエネルギー関係は正しくなる⁵、(c)水素結合を取り入れると低温相が安定するが高温相は実現できない⁶、(e)分散相互作用点を原子上だけでなく結合部分にも置くと格子振動特性が改善される⁷、などの研究結果もあるが、何れにしてもこれらはエネルギー最小化法に基づく研究が中心であり、相転移現象の実現に関して議論できるものではない。

そこで、簡単な関数型で精密なポテンシャル関数を工夫することにより、分子動力学法を用いたシミュレーションで上記の構造相転移を実現した。

<方法>

アセチレン分子 108 個に周期境界条件を適用した温度一定、圧力一定の分子動力学シミュレーション。温度範囲は 10–250K。ポテンシャル関数は基本的には原子-原子法によるが、原子上に置いた点電荷によるクーロン相互作用項と電子分布計算に基づいて作用点を原子位置からずらしたファンデルワールス相互作用項（異方的斥力項と等方的引力項を含むが基本的にはバッキングム型）からなる。

<結果>

低温側での斜方晶構造と高温側での立方晶構造が安定構造として得られた。また、相転移温度も実験値の 133K と融点の 191K に近い値が得られた。しかし、格子定数に関しては実験値からの比較的大きなずれがあり、ポテンシャルパラメータの最適化がまだ充分ではないことを示しているが、全体的な特徴は実験結果をよく再現している。温度上昇時も下降時も相転移するが、下降時にはまれな現象である。転移温度においてポテンシャルエネルギーに飛びが生じるがエントロピー項により相殺されるはずである。

この結果は相互作用点の位置と斥力項の異方性を工夫した結果であり、同様の根拠に基づく同様の工夫が比較的小さな分子の集合体におけるシミュレーション結果の改善に有効と思われる。また、簡単な関数型と少ない相互作用点の数は時間のかかる相互作用計算部分の負荷を増やさないため、分子動力学シミュレーションに適している。

<参考文献>

- ¹ M.L. Klein and I.R. McDonald, Chem. Phys. Lett. **80**, 76 (1981).
- ² Pilippini, C.M. Gramaccioli, and M. Simonetta, J. Chem. Phys. **73**, 1376 (1980).
- ³ R. LeSar, J. Chem. Phys. **86**, 1485 (1987).
- ⁴ S.C. Nyburg and C.H. Faerman, Mol. Phys. **67**, 447 (1989).
- ⁵ Z. Gamba and H. Bonadeo, J. Chem. Phys. **76**, 6215 (1982).
- ⁶ M. Marchi and R. Righini, Chem. Phys. **94**, 465 (1985).
- ⁷ J.W. Leech and P.J. Grout, J. Phys: Condens. Matter **5** 1299 (1993).