

Molecular dynamics study of pressure in molecular systems

日本合成ゴム㈱ 筑波研究所 富永哲雄

1. はじめに

分子動力学シミュレーションにおいて系の圧力は、他の状態量（体積、温度）のように簡単に求められるわけではないが、シミュレーションをモニターするための重要な物理量である。圧力を計算する場合、低温では熱力学的定義式（ $P = - \partial E / \partial V$ 、 E ；内部エネルギー）、有限温度ではビリアル表式が用いられる。ビリアル表式を用いた計算は、原子系に対しては単純であるが、分子系を扱う場合あいまいさが生じる。分子系は原子モデルあるいは剛直分子モデルで記述することができるので、それぞれのモデルに対応する異なる圧力表式が必要となる¹⁾。原子モデル（高分子系）に対する圧力表式はWeinerによって導出され²⁾、圧力に対する分子内力からの寄与の解析に応用された。剛直分子モデル（鎖状分子系）に対する圧力表式はHonnellらによって導出され、分子系のモデルとそれに対応する状態方程式の関係が議論された¹⁾。本研究では、Weinerとは別の方法で原子モデルに対する圧力表式を導出し、それを用いて固体および液体ベンゼンの圧力を計算し、モデルポテンシャルの妥当性を議論したので報告する。

2. 分子系の圧力表式の導出

我々は、分子間相互作用が2体相互作用の和、分子内相互作用が2体、3体、4体相互作用の和として与えられる分子系の圧力表式をビリアル定理を用いて導出した³⁾。原子モデルに対する圧力表式は、

$$P = P_{kin} + P_{inter} + P_{intra}$$

のように運動エネルギー、分子間および分子内相互作用からの寄与の和で与えられるが、分子内相互作用のうち3体および4体相互作用からの圧力への寄与はゼロで、2体相互作用のみが P_{intra} に寄与することが示される。WeinerおよびHonnellらがこのことをスケーリング理論を使って物理的議論により証明したのに対し、我々は結合変角（3体）、2面角ねじれ（4体）、面外振動（4体）相互作用について各々のビリアル項がゼロになることをWilsonのSベクトル法を使って数学的に証明した。

3. ベンゼン系への応用

我々は次に導出された圧力表式を原子モデルのベンゼン系に応用し、固体および液体状態の圧力を計算した³⁾。今回採用したベンゼン系のモデルポテンシャルは、ab initio分子内相互作用と半経験的分子間相互作用(Buckinghamポテンシャル)の和として与えられ、固体および液体ベンゼンの振動スペクトルをよく再現するものである⁴⁾。MDシミュレーションは、32分子(384原子)系についてE VN一定の方法を用いて、1気圧における密度の実験データのある78 K(固体)、138 K(固体)、283 K(液体)、353 K(液体)の温度で行った。計算された圧力は、1気圧(1bar)の実験値に対し3.7~5.8 kbarとなった。また、蒸発熱の計算値は実験値に較べ約20%小さな値となった。圧力の計算値を小さくする目的で、Buckinghamポテンシャルのパラメータを炭素水素間引力を強めるように変更したところ、圧力は実験値により近い値になったものの、蒸発熱は実験値に較べ約50%大きな値になった。

4. 考察

モデルポテンシャルの妥当性は分子シミュレーションを行う場合常に問題となる。今回用いたベンゼン系のモデルポテンシャルは、ベンゼンの構造および振動状態については正しい結果を与えたが、圧力に関しては実験値を過大評価する結果となった。また、今回行ったような単純なポテンシャルパラメータの変更では圧力と蒸発熱の両方を同時に最適化することは困難であると思われる。従って、モデルポテンシャルをさらに改良するためには、今回用いたベンゼンモデルでは考慮されていない静電相互作用の効果を取り入れる必要があると思われる。

- 1) K. G. Honnell, C. K. Hall, and R. Dickman, J. chem. Phys. 87, 667 (1987).
- 2) J. H. Weiner, J. Chem. Phys. 85, 2910 (1986).
- 3) T. Tominaga and S. Yip, J. Chem. Phys. in press (1994).
- 4) J. Anderson, J. J. Ullo, and S. Yip, J. Chem. Phys. 86, 4078 (1987).