

気液界面系における表面張力の評価

概要

分子動力学計算を用いると、液体・ポリマー・固体など様々な状態の熱物性を取得することが可能です。取得した熱物性はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

分子動力学計算では古典力場を利用することで数nmオーダーの領域を計算することができるようになり、安定した気液界面の計算が可能となります。Winmostarを使うと、気液界面の分子動力学計算からは、表面張力、蒸気圧、界面垂直方向の密度分布変化などを算出できます。密度分布からは、界面への分子吸着を定量化できます。またトラジェクトリファイルを別途解析することで、界面とバルクでの分子構造の違い(配向性、配位数、ネットワーク構造など)も評価できます。

本書では、Winmostar上で各種溶媒の表面張力を計算した例を示します。

計算条件

電荷はAM1-BCC、力場はSPC/E (H₂O)、GAFF (H₂O以外)としました。初期構造は密度0.6 g/cm³で生成し、分子数は1024としました。本書の計算にはGromacs 5.0.7を使用し、系の作成から熱物性の取得までの全ての操作はWinmostar上で実行されました。温度、圧力は293.15 K、1 barとし、計算時間は10 nsとしました。本書の計算は以下の手順で実行されました。

- ①平衡化: Preset=Minimizeで計算を実行
- ②平衡化: Preset=NVTからnsteps=200000に変更して計算を実行
- ③平衡化: Preset=NPTからref-t=293.15、nsteps=2000000に変更して計算を実行
- ④セルサイズをz方向に5倍に拡大し真空層を挿入
- ⑤平衡化: Preset=NVTからref-t=293.15、nsteps=200000に変更して計算を実行
- ⑥本計算: Prset=NVTからref-t=293.15、nsteps=10000000に変更して計算を実行

今回計算したH₂O以外の物質を図1に示します。

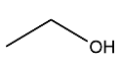
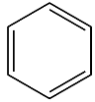
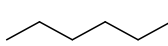
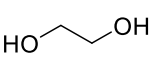
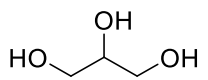
		
エタノール	ベンゼン	n-ヘキサン
		
エチレングリコール	グリセリン	

図1 H₂O以外に計算した物質

計算結果

図2に、一例としてn-ヘキサンの最終座標を示します。安定した液相のスラブが図中央に存在し、一部の分子は自発的に気相側に飛び出て(図の左右端)、気液平衡系が形成されている様子がわかります。

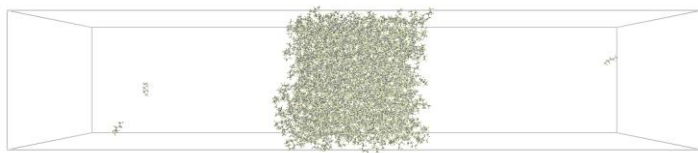


図2 n-ヘキサン気液平衡系の最終座標

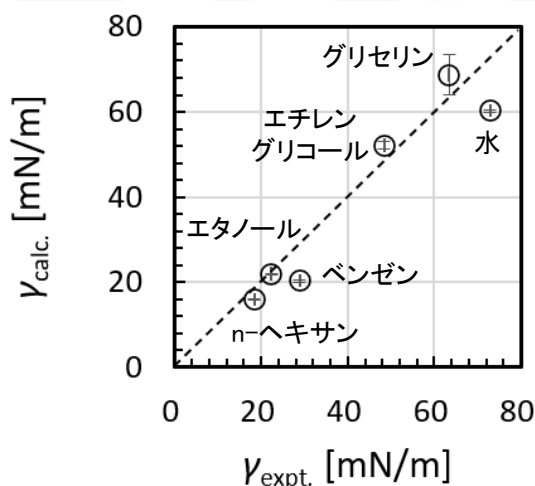


図3 実験値と計算値の比較

図3で各物質の表面張力の実験値と計算値[1]を示します。エラーバーはGromacsが出力したErr.Est.の値です。図3より、実験値と計算値との間である程度相関が見られることが分かります。また、先行研究の計算値との一致も確認されました[2]。なお、力場の種類によって表面張力の値が変化することが知られているので[2]、計算値の絶対値の解釈についてはその都度注意が必要となります。また、この計算値にはLJ相互作用の長距離補正が考慮されておらず、考慮すると相関が向上する可能性もあります[2]。

通常、様々な物質に対する物性値の算出作業は煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いるとマウス操作のみで手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では力場の種類の拡充と処理の更なる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 10.6.1

対応ソルバ: Gromacs, LAMMPS

引用: [1] <http://www.surface-tension.de>

[2] J. Chem. Phys. 134, 124708 (2011).