

10.2 分子動力学法

分子の運動が質点に対するニュートンの運動方程式で記述され、かつ分子間力がポテンシャル関数として与えられると仮定した分子シミュレーション手法を古典分子動力学法(Classical Molecular Dynamics Method)と呼ぶ。古典分子動力学法シミュレーションは、モンテカルロ法とともに、統計力学の補助的な手法として、計算機の発展とともに急速に発展した。とくに、気体分子運動論や固体物理のように数学的に統計力学の展開が容易でない液体の統計に関しては強力なツールである。熱流体解析においても、相界面での現象や核生成などの相変化素過程などの解析において極めて有用なシミュレーション手法である。また、昨今のナノテクノロジーなどの分野で対象とするクラスターやカーボンナノチューブなどのシミュレーションにおいては、一定の統計平均操作は伴うものの、これらの物質を用いた数値実験的な色彩が強い。分子動力学法シミュレーションに関しては、すでに多くの成書に様々な観点から詳細な記述があるので、詳細についてはこれらを参照されたい<sup>(1-6)</sup>。

10.2.1 運動方程式とポテンシャル関数

系の温度が極めて低い場合かつ水素やヘリウムのように軽い原子核の場合を除くと、原子核の波動性は無視できる場合が多く、その運動は質点の運動でよく近似される。第一原理計算あるいは経験的に分子間のポテンシャルあるいは分子間力が原子核の座標の関数として与えられれば、質点の力学は以下のニュートンの第二法則を解けばよい。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (10.2.1)$$

ここで、 $m_i, \mathbf{r}_i$  は分子  $i$  の質量、座標である。 $\mathbf{F}_i$  は分子  $i$  に働く力であり、系のポテンシャル  $\Phi$  が与えられていると分子  $i$  の座標での微分より求まる。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \Phi \quad (10.2.2)$$

解析力学では、ニュートンの第二法則をラグランジュ形式やハミルトン形式に拡張することで、自由度の大きな多体問題の解析をおこなう。これらの拡張は、剛体分子や高分子などのシミュレーションをする場合の基礎となると同時に様々な統計力学条件の実現のために重要となるが、詳細は専門書に譲る<sup>(1-6)</sup>。

$N$  個の分子よりなる系のポテンシャル  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  が以下のように 2 分子間の距離の関数である二体ポテンシャル(Pair Potential)の総和でよく近似される場合がある。

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) \quad (10.2.3)$$

ここで、二体ポテンシャル  $\phi(r_{ij})$  は分子  $i$  と分子  $j$  の距離  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  のみの関数である。さて、この場合に式(10.2.2)の分子  $i$  に加わる力  $\mathbf{F}_i$  は、分子  $j$  からの分子  $i$  に加わる力  $\mathbf{f}_{ij}$  の総和に分解できる。

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} \quad (10.2.4)$$

ここで、

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_i \phi = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \nabla \mathbf{r}_{ij} \quad (10.2.5)$$

また、ベクトル公式  $\nabla \mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}}{r}$  より、

$$\mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (10.2.6)$$

と簡単に表せる。

後に示す希ガスの分子間作用を表す Lennard-Jones ポテンシャルや水の有効ポテンシャルなどでは二体ポテンシャル近似を用いることができるが、共有結合を表すシリコンや炭素のポテンシャル、金属に対するほとんどのポテンシャルは多体ポテンシャル

であり、この近似は使えない。

10.2.2 ポテンシャル関数の例

分子動力学法シミュレーションを行うにあたり、分子間ポテンシャルの選択あるいは作成は最も重要な問題である。以下に、よく用いられる具体的なポテンシャルの例を挙げる。

a. Lennard-Jones (12,6)ポテンシャル

図 10.2.1 に示す Lennard-Jones(12,6)ポテンシャルは、アルゴンやキセノンなどの希ガスのファンデルワールス力をよく表すポテンシャルとして知られるとともに、気体や液体の統計力学におけるモデルポテンシャルとしてもしばしば用いられる。さらに水や高分子などの複雑なポテンシャルの要素としてもこの形が用いられる。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (10.2.7)$$

ここで、 $r$  は分子間の距離、 $\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれエネルギーと大きさのスケールである。代表的な希ガスについてこれらのパラメータを表 10.2.1 に示す。

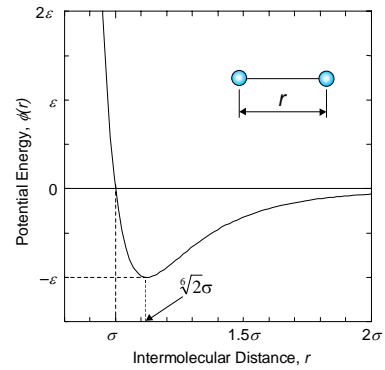


図 10.2.1 Lennard-Jones (12-6)ポテンシャル

表 10.2.1 希ガス分子に対する Lennard-Jones パラメータ

	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [J]	$\epsilon/k_B$ [K]
Ne	0.274	$0.50 \times 10^{-21}$	36.2
Ar	0.340	$1.67 \times 10^{-21}$	121
Kr	0.365	$2.25 \times 10^{-21}$	163
Xe	0.398	$3.20 \times 10^{-21}$	232

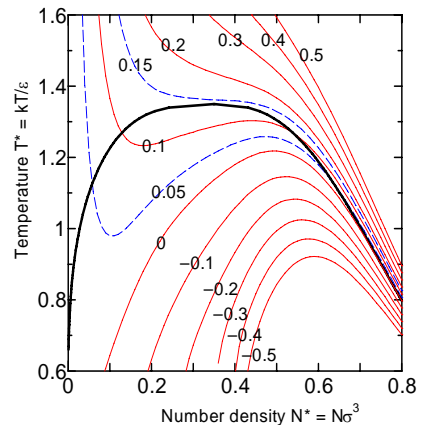


図 10.2.2 Lennard-Jones 流体の相図 (等圧線, 図中の数値は無次元圧力  $P^* = P\sigma^3/\epsilon$ )

Lennard-Jones 分子のみを用いた系では、運動方程式(10.2.1)は、 $m, \sigma, \epsilon$ を用いて表 10.2.2 に示すような無次元化ができる。一定パラメータの Lennard-Jones 分子のみを含む計算は無次元として表現するのが一般的であるが、物理的な解釈のために、アルゴンの

パラメータ ( $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,  $\tau = 2.2 \times 10^{-12} \text{ s}$ ) を用いてアルゴン換算の有次元値として表現することも多い。  
 Lennard-Jones 流体については、無次元の数密度  $N^*(=N\sigma^3)$  と無次元温度  $T^*(=k_B T/\epsilon)$  に対する熱力学量がよく整理されている<sup>(7,8)</sup>。  
 図 10.2.2 には、Nicolas ら<sup>(7)</sup> による整理式より作成した相図 (等圧線) を示す。なお、臨界温度と三重点温度はそれぞれ、 $T_c^* = 1.35$  および  $T_t^* = 0.68$  程度と計算されている<sup>(9)</sup>。

表 10.2.2 Lennard-Jones 流体の無次元化

Property	Reduced Form
Length	$r^* = r/\sigma$
Time	$t^* = t/\tau = t(\epsilon/m\sigma^2)^{1/2}$
Temperature	$T^* = k_B T/\epsilon$
Force	$f^* = f\sigma/\epsilon$
Energy	$\phi^* = \phi/\epsilon$
Pressure	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Number density	$N^* = N\sigma^3$
Density	$\rho^* = \sigma^3 \rho/m$
Surface tension	$\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$

実際の計算の際には、相互作用の計算量の増大を防ぐためにポテンシャルをカットオフ半径  $r_c = 2.5\sigma \sim 5.5\sigma$  で打ち切る。打ち切り部分でのポテンシャルおよび力の不連続性を補償するための方法も提案されているが、単純な打ち切りとする場合が多い。

**b. 水に対する有効二体ポテンシャル**

現実の分子として最もよく調べられているのが水である。分子内振動は無視して剛体回転子とした有効ポテンシャルが多数提案されている中で<sup>(6,10)</sup>、現在よく使われている SPC/E, TIP4P と CC ポテンシャルを紹介する。

SPC/E (Extended Simple Point Charge)ポテンシャルは Berendsen ら<sup>(11)</sup> が発展させてきた最も簡単な形のポテンシャルであり、図 10.2.3 のような分子構造として、OH 距離は 0.1 nm,  $\angle\text{HOH}$  の角度は、正四面体角 tetrahedral angle  $\theta_t = 2 \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \cong 109.47^\circ$  としている。 $r_{OM} = 0$ , つまり酸素原子の位置に負の電荷、水素原子上に正の電荷をおいている。酸素分子間の Lennard-Jones 型のポテンシャルに加えて、これらの電荷間のクーロン力が次式のように加えられている。

$$\phi_{12} = 4\epsilon_{00} \left[ \left( \frac{\sigma_{00}}{R_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{00}}{R_{12}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10.2.8)$$

ここで、 $R_{12}$  は、酸素原子間の距離、 $\sigma_{00}$  と  $\epsilon_{00}$  は Lennard-Jones パラメータであり、クーロン力の総和は分子内を除いてすべての電荷のペア (9 ペア) について計算する。具体的なパラメータを表 10.2.3 に示した。

このほか、Jorgenson らが開発した TIP4P ポテンシャル<sup>(12)</sup> では、負の電荷をおく位置が図 10.2.3 のように、HOH の角の 2 等分線上で水素原子よりの位置となっている。SPC/E や TIP4P のパラメータはおおよそ常温・常圧での水の物性値を再現するように経験的に調整されたものである。TIP4P の特色は、アルコールなどの様々な液体高分子に対して Jorgenson が開発した OPLS (optimized potential for liquid simulations)ポテンシャル<sup>(13)</sup>の一部である点である。

さらに、第一原理計算による結果に基づいて提案された CC (Carravetta-Clementi)ポテンシャル<sup>(14)</sup> もよく用いられる。電荷の配置は TIP4P と同じように酸素原子からずれた位置に配置するとともに、電荷以外のポテンシャルを式(10.2.8)のような単純な Lennard-Jones 関数とせず、それぞれの酸素原子と水素原子間の距離の関数で決めている。

SPC/E, TIP4P, CC のいずれも有効ポテンシャルであって、界面や気相での状態の表現には限界がある。実験的に孤立した水分子の永久双極子モーメントは 1.85 D 程度であることが知られてい

るが、たとえば SPC/E の 2.351 D のように、液体中での誘起双極子モーメントの分も加えてポテンシャルが作られている。分子内の運動を加えることで、環境に応じて双極子モーメントが変化するフレキシブルモデルも様々に開発されている<sup>(6)</sup>。

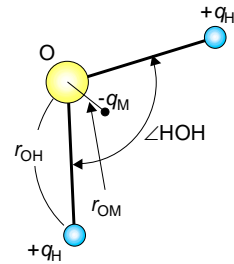


図 10.2.3 水の構造とポテンシャル

表 10.2.3 水の有効ポテンシャルのパラメータ

	SPC/E	TIP4P
$r_{OH}$	[nm] 0.100	0.095 72
$\angle\text{HOH}$	[°] 109.47	104.52
$\sigma_{00}$	[nm] 0.316 6	0.315 4
$\epsilon_{00} \times 10^{-21}$	[J] 1.079 7	1.077 2
$r_{OM}$	[nm] 0	0.015
$q_H^a$	[C] 0.423 8 e	0.52 e
$q_M$	[C] -0.847 6 e	-1.04 e

<sup>a</sup>Charge of electron  $e = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$

**c. 炭素とシリコンの多体関数**

炭素やシリコンなどの共有結合を表現するには有効二体ポテンシャルでは困難で、従来から様々な形での多体ポテンシャル(Many-Body Potential)が提案されてきた。シリコンに対する SW (Stillinger and Weber) ポテンシャル、シリコンと炭素に関する Tersoff ポテンシャル、 Tersoff ポテンシャルを炭素に関して発展させた Brenner ポテンシャルなどがよく知られている<sup>(10)</sup>。

**10.2.3 運動方程式の数値積分**

Lennard-Jones ポテンシャルで表された系などでは、解くべき微分方程式は(10.2.1)のニュートンの式であり、数値積分は簡単である。実用的な計算においても比較的単純な数値積分法が使われることが多い。よく使われる Verlet の蛙跳び(Verlet's leap frog)法では、下記のように時間発展の積分を行う。式(10.2.17)で最初に速度を修正して、のちにこの速度を用いて式(10.2.18)で位置の更新を行う。このために、時間積分のためにメモリの必要がない。

$$v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (10.2.17)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (10.2.18)$$

ここで、典型的な時間刻み  $\Delta t$  は、Lennard-Jones ポテンシャルの場合で 0.005  $\tau$  程度、あるいはアルゴン換算で 10 fs 程度である。

より積分精度を求めると、一般の数値積分の場合と同様に、予測子-修正子法が用いられる。分子動力学法においては、Adams-Bashforth 法や Adams-Moulton 法よりも一段階予測でありメモリ負荷の小さい Gear の方法がよく用いられる。

水のポテンシャルの節で紹介したように、小さな分子については内部振動を無視して剛体回転子として扱う場合が多い。この場合には、回転の運動方程式 (オイラーの方程式) を解く必要がある。さらに、高分子などの計算では、一部の結合角や結合長を固定する場合が多い。このときの拘束を含む運動方程式はラグランジュの未定乗数法を用いて導く。これらの実用的な数値積分の方法としては、SHAKE 法などのアルゴリズムがよく用いられる。

### 10.2.4 境界条件 (時空間スケール)

分子動力学法で直接計算できる領域は極めて小さいことから適切な境界条件の設定が極めて重要である。最もよく使われる境界条件が図 10.2.4 に示す周期境界条件である。図に示すように計算する基本セル(Basic Cell)の周りには全く同じレプリカ(Replica)があると考えて計算する。分子が右の境界から出るときには左から入ってくることになる。また分子間の相互作用も境界を越えて基本セル内の分子とレプリカの分子との間で計算をする。ここで、分子のポテンシャルのカットオフ半径が周期境界のサイズの半分以下でないと複数のレプリカや基本セルに存在する同じ分子との相互作用を計算してしまうので注意が必要である。

Lennard-Jones ポテンシャルの遠方での減衰は  $r^{-6}$  であるが、クーロンポテンシャルではこれが  $r^{-1}$  となる。このため、クーロン相互作用や双極子の相互作用が存在する場合には本来はレプリカの外側のレプリカの影響も無視できず、これらをセルの大きさと単純に打ち切ってしまうと大きな誤差の要因となってしまう。そこで、周期境界条件に基づく無限のレプリカ中にある分子すべてと相互作用しているとしたときのポテンシャルエネルギーと力を評価する方法として、Ewald の方法が良く用いられる。この方法では、実空間では発散あるいは収束の遅いポテンシャルの一部成分をフーリエ級数に展開することによって逆格子空間で求める。詳細については、専門書<sup>(1,4,6)</sup>に丁寧な説明がある。

ポテンシャルエネルギーと力の計算が周期境界条件で表現できたとしても、固体結晶中のフォノンのように比較的波長の大きな周期構造が重要な意味をもつ現象に関わる場合には様々な問題が生じることになる。

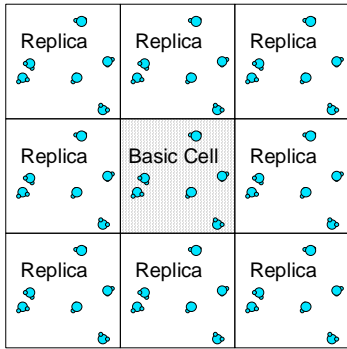


図 10.2.4 周期境界条件

### 10.2.5 熱力学および動力学の物性の導出

分子運動と温度などの熱力学量との関係は、Boltzmann によるエントロピー  $S$  の定義による。

$$S = k_B \ln \Omega \quad (10.2.19)$$

ここで、 $\Omega$  は位相空間の体積である。一定の大きさ  $V$  の計算セルに一定数  $N$  の分子を入れてシミュレーションを行うと、系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である全エネルギー  $E$  は保存する。このような統計を NVE アンサンブル (マイクロカノニカル統計) と呼ぶ。NVE アンサンブルにおける詳細な統計力学については、Haile の教科書<sup>(4)</sup>に詳しい。ここでは、最終的な結果だけ述べる。絶対温度  $T$  が分子の運動エネルギーと下記のように対応する。

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (10.2.20)$$

熱力学における内部エネルギー  $U$  は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの和、すなわち全エネルギーであり、二体ポテンシャルについては下記の表現ができる。

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) \right\rangle \quad (10.2.21)$$

さらにビリアル定理より圧力は、

$$P = \frac{N}{V} k_B T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (10.2.22)$$

となる。一方、エントロピーや自由エネルギーを求めるには位相空間の体積からのアプローチが必要であり、容易ではない<sup>(4)</sup>。

### 10.2.6 初期条件と温度や圧力の制御とアンサンブル

分子動力学法シミュレーションを進める上で、初期条件の設定方法は通常はほとんど問題にならない。各分子に適当な初速を与えて、平衡状態を実現すればよい。

たとえば、すべての分子の初速を

$$v = \sqrt{3k_B T_c / m} \quad (10.2.23)$$

として平衡状態とすると系の温度  $T$  は目標温度  $T_c$  とは一致しない。そこで、すべての分子の速度を

$$v_i' = v_i \sqrt{T_c / T} \quad (10.2.24)$$

といて制御する操作を何度も繰り返せば、ポテンシャルの緩和を経て、いずれは系の平均温度  $T$  を目標温度  $T_c$  に近づけることができる。このような温度制御の方法を速度スケールリング(Velocity scaling)法と呼ぶ。

全エネルギーでなく温度  $T$  が一定の NVT アンサンブルを実現することを考えると Nosé-Hoover のサーモスタット<sup>(6)</sup>による温度制御が考えられる。仮想的にサーモスタットと接するハミルトニアンを運動方程式で表現すると下記となる。

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} &= F_i - \zeta m_i \frac{dr_i}{dt} \\ \frac{d\zeta}{dt} &= \frac{2(E_k - E_k^0)}{Q} \end{aligned} \quad (10.2.25)$$

ここで、 $\zeta$  は摩擦係数、 $E_k$  が系の運動エネルギー、 $E_k^0$  は目標温度  $T_c$  に対応する運動エネルギー、 $Q$  は熱的な慣性を表すパラメータである。運動方程式からは、仮定の摩擦によって温度を調整される様子が見える。

一方、圧力を一定に保つアンサンブルについては、Anderson の方法<sup>(7)</sup>に従って、系の体積  $V$  がその外側におかれた一定質量のピストンと結合しているという形式で実現できる。

### 10.2.7 動的物性値の予測

拡散係数、粘性係数、熱伝導率などの物性値は分子動力学法を用いて、(1) 平衡分子動力学のシミュレーションの結果に Green-Kubo の公式を用いたもの、(2) Evans による非平衡分子動力学法<sup>(8)</sup>、(3) 境界条件として温度差などをつけた直接非平衡計算、の 3 通りの方法で計算が可能である。平衡分子動力学では、例えば拡散係数  $D$  は、Green-Kubo の公式によって、

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad (10.2.26)$$

と速度の自己相関係数から求まる。さらに Einstein の関係式によると一般に  $t$  の関数  $A(t)$  に関して、

$$\gamma = \int_0^\infty \langle \dot{A}_i(t) \cdot \dot{A}_i(0) \rangle dt \quad (10.2.27)$$

で表される自己相関は、十分に大きな  $t$  に対して、

$$2t\gamma = \frac{1}{2t} \langle (A(t) - A(0))^2 \rangle \quad (10.2.28)$$

と表される。式(10.2.26)に Einstein の関係式を用いると、十分に大きな  $t$  に対して

$$D = \frac{1}{6t} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (10.2.29)$$

によって計算できる。

Evans による非平衡分子動力学では、温度勾配などが存在する場合の非平衡状態でのハミルトニアンから運動方程式をつくる。この仮定の温度勾配に対応する熱流束を求めて、以下のフーリエ



の式から熱伝導率を計算する。

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (10.2.30)$$

温度勾配に対応して運動方程式に現れる力を fictitious force と呼ぶ。これを変化させてゼロとなる極限での熱伝導率を採用する。

直接非平衡計算では、境界条件として温度差を設定し、温度勾配と熱流束を求めてフーリエの式から熱伝導率を計算する。物理的な解釈は最もわかりやすいが、非現実的なほどに過大な温度勾配をつけてしまうことが多い。

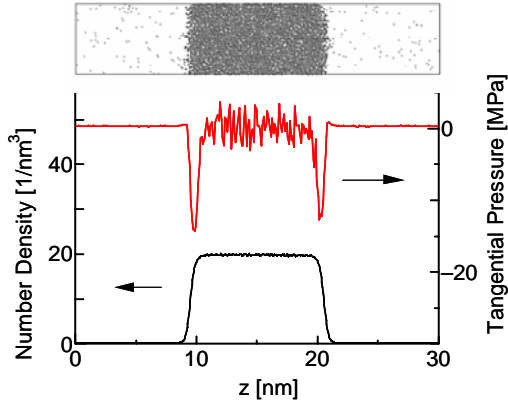


図 10.2.5 液体・気体の界面における、密度、界面接線方向圧力成分

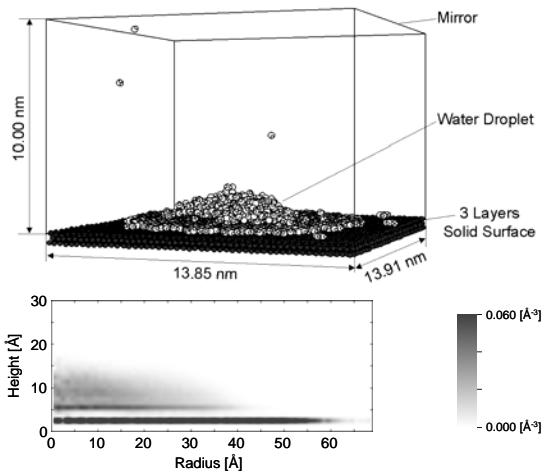


図 10.2.6 プラチナ表面の水液滴のスナップショットと 2次元密度分布。

### 10.2.8 分子動力学法シミュレーションの例 1 (気液界面)

気液界面の作成と表面張力の計算は、分子動力学法の相界面への適用のベンチマーク的な問題である。Lennard-Jones 流体の場合の典型的な計算例を図 10.2.5 に示す<sup>(19)</sup>。6面とも周期境界条件とした細長いセルの中央部分に液体を配置すれば、その両側は蒸気となる。周期境界条件を考えると、液体の薄膜が蒸気に挟まれて周期的に配置されていることになる。このような系で、二つの気液界面ができることになり、これらから様々な物理量の計算が可能である。時間平均をとって密度分布を求めたものを図 10.2.5 の最下段に示す。中央部では液体の密度とよく一致し、z 方向の幅およそ 1 nm の急な密度変化の部分が気液界面となる。図 10.2.5 の中段には気液界面の接線方向の圧力  $P_T(z)$  を示す。蒸気部分と液体部分ではいずれもほぼゼロの一定値となっているが、気液界面の部分で大きく負の値となっている。図 10.2.5 には描いていないが界面と垂直方向の圧力  $P_N(z)$  は z によらずにほぼ一定となる。当然、バルクの液体部分と気体の部分では  $P_N(z)$  と  $P_T(z)$  は一定となり、熱力学の圧力  $P$  と等価となる。 $P_T(z)$  の低下がいわゆる表面

張力に対応するから、表面張力  $\gamma_{LG}$  は、

$$\gamma_{LG} = \int_{z_L}^{z_G} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (10.2.31)$$

によって求まる。ここで、 $P_N(z)$  との差をとることで計算の誤差を小さくしている。また、積分は、液体バルク部分から気体バルク部分までであり、図 10.2.5 のような場合に、蒸気領域から蒸気領域まで積分すれば、 $2\gamma_{LG}$  が計算される。このような計算で、Lennard-Jones 流体や水に対して分子動力学法で求めた表面張力が実験的に求められた物性値とよく一致することが知られている<sup>(19)</sup>。

### 10.2.9 分子動力学法シミュレーションの例 2 (固液接触)

現実的な分子を用いた固液接触の分子動力学法シミュレーションの例として、図 10.2.6 にプラチナ(111)表面への微小水液滴の接触の様子を示す<sup>(20)</sup>。上図は、350K で平衡に達した状態でのスナップショット、下図は、液滴の重心を通る円筒座標で平均した水の 2 次元密度分布を表す。水分子間には SPC/E ポテンシャル、プラチナ原子間は調和ポテンシャル、水分子とプラチナ原子には、Zhu-Philpott<sup>(21)</sup>が拡張 Hückel 計算に基づいて作成したポテンシャルを用いている。プラチナ表面に一層の水分子の膜が形成され、その膜の上に一定の接触角をもって水の液滴が接触している。水の分子膜と水液滴とは当然ながら極めて濡れやすい(界面エネルギーがゼロ)と考えるのが普通であり、このような構造の存在は大きな驚きである。マクロの Young の式を考えると、平面的な水の表面で水の液滴が接触角をもつことは考えにくい。様々な表面構造や水とプラチナのポテンシャルを変えた計算などの検討の結果、プラチナ原子表面に強く結合した水分子膜は水とは大きく異なると考えることで理解できた。すなわち、高密度に平面的に整列した水分子膜は液体の水とは全く異なる性質を示し、この水分子膜と液体の水分子とは十分な水素結合がつかれずにこれらの間に大きな界面エネルギーが存在する。実際、分子膜の面密度が増加するほど接触角が大きく(濡れにくく)なることがわかる<sup>(20)</sup>。

### 参考文献

- (1) M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, Oxford (1987).
- (2) 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店 (1990).
- (3) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, 海文堂 (1990).
- (4) J. M. Haile, Molecular Dynamics Simulation, John Wiley & Sons, Inc., (1997).
- (5) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, コンピュータシミュレーションによる物質科学, 共立出版 (1996).
- (6) 岡崎進, コンピュータ・シミュレーションの基礎, 創栄図書印刷 (2000).
- (7) J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett and D. J. Tildesley, Molecular Physics, 37, 1429 (1979).
- (8) F. H. Lee, J. Chem. Phys., 73, 5401 (1980).
- (9) J. P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev., 184, 151 (1969).
- (10) S. Maruyama, Advances in Numerical Heat Transfer, 2, 189 (2000).
- (11) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, J. Phys. Chem., 91, 6269 (1987).
- (12) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, J. Chem. Phys., 79, 926 (1983).
- (13) W. L. Jorgensen, J. Phys. Chem., 90, 1276 (1986).
- (14) V. Carravetta and E. Clementi, J. Chem. Phys., 81, 2646 (1984).
- (15) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42, 9458 (1990).
- (16) S. Nosé, J. Chem. Phys., 81, 511 (1984).
- (17) H. C. Anderson, J. Chem. Phys., 72, 2384 (1980).
- (18) D. J. Evans, Phys. Lett., 91A, 457 (1982).
- (19) S. Maruyama, Heat Transfer and Fluid Flow in Microchannel, Gian Piero Celata, p. 161 (2004).
- (20) T. Kimura and S. Maruyama, Proc. 12th Int. Heat Transfer Conf., p. 537 (2002).

新版機械工学便覧α6 編「計算力学」

(21) S.-B.Zhu and M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 100, 6961 (1994).