

# 分子動力学法による相界面現象のシミュレーション

## Molecular Dynamics Simulations of Phase Interface Phenomena

正 丸山 茂夫 (東大) 学 山口 康隆 (東大院)

Shigeo MARUYAMA and Yasutaka YAMAGUCHI  
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Molecular dynamics simulations of an isolated liquid droplet and a liquid droplet in contact with a solid surface were performed. Molecular aspects of a liquid-vapor interface were studied from the simulation of a droplet surrounded by the vapor. Here, the macroscopic characteristics such as density and pressure profiles and surface tension were estimated to be comparable to the saturated macroscopic droplet. On the other hand, a liquid droplet in contact with a solid surface was studied with an emphasis on the liquid-solid interface. The contact angle calculated by fitting a circle to the two-dimensional density profile of the droplet suggested that the overall shape of the droplet could be determined by the simple energy balance concept. However, there observed the clear layered structure in the density profile.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Liquid Droplet, Surface Tension, Contact Angle, Lennard-Jones Potential

### 1. はじめに

蒸発や凝縮などの相変化を伴う現象を取り扱う場合に、気液界面での分子レベルの理解は避けて通れない問題である。過冷却蒸気中の均一核生成現象、滴状凝縮における凝縮核生成現象や高熱流束沸騰における蒸発限界現象のように現象自体がミクロな系は当然として、マクロな系においても気液界面が存在するとそこでの吸着や熱・物質輸送現象は界面での分子挙動が支配的な要因となる。このため、分子動力学法などの分子シミュレーションによって各種の気液界面現象を解明すべく研究が盛んになってきている<sup>(1)</sup>。

そこで、相界面の分子レベルからの理解を目指して、著者らはアルゴンの微小液滴とこれを取りまくアルゴン蒸気との気液界面<sup>(2-4)</sup>、水液滴の気液界面<sup>(3,4)</sup>、また、固体面に接する液滴の場合などの系<sup>(5-7)</sup>について分子動力学法によるシミュレーションを行ってきた。本報では、孤立アルゴン液滴の気液界面のシミュレーション<sup>(2)</sup>(2章)及び、固体壁面と接するアルゴン液滴のシミュレーション<sup>(6,7)</sup>(3,4章)についてやや詳細に述べる。前者においては液滴内の密度分布、圧力分布、表面張力といったマクロな性質と気液界面での分子の出入りやエネルギーの授受について検討した。後者においてはアルゴン液滴とアルゴン蒸気との気液界面、液滴と固体面との固液界面、蒸気と固体との間の固気界面の3種の界面が現れる。マクロな性質である接触角と固体面によって層状に配位した液滴分子の様相などのミクロな面について検討する。

### 記号

- $h$ : 壁面からの距離
- $N_v$ : 蒸気分子の個数
- $R$ : 液滴の半径
- $R_0$ : 固体の最近接分子間距離
- $r$ : 分子間距離  
又は液滴中心からの距離
- $T$ : 温度
- $e$ : L-Jポテンシャルのエネルギースケール
- $e_{SURF}$ : 平均壁面ポテンシャルの深さ

- $f(r)$ : ポテンシャル関数
- $g$ : 界面エネルギー
- $q$ : 接触角
- $\rho$ : 密度
- $s$ : L-Jポテンシャルの長さスケール
- 添字
- AR: アルゴン
- c: 液滴中心
- DNS: 密度分布による
- g: 気体
- INT: アルゴン分子と固体分子間
- l: 液体
- POT: ポテンシャル分布による
- s: 固体

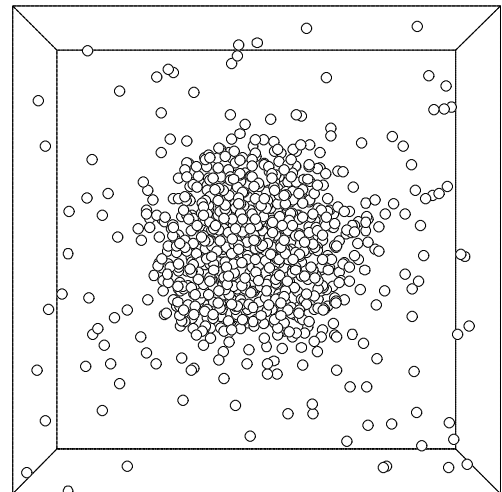


Fig. 1 A snapshot of argon droplet

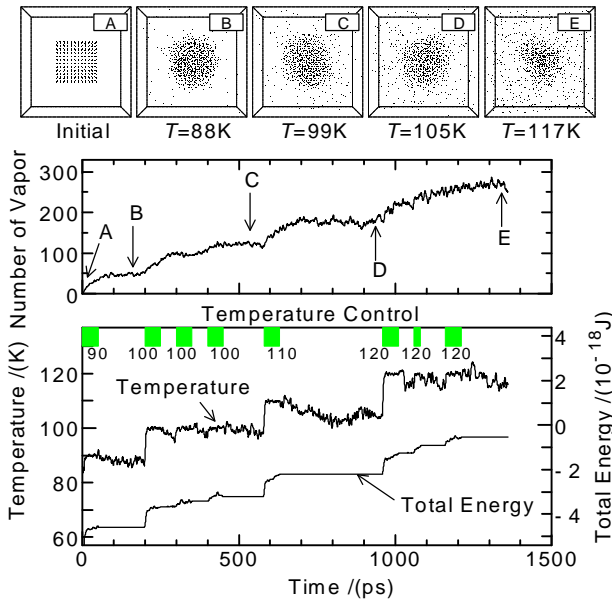


Fig. 2 Procedure to generate argon droplets at various temperatures ( $N = 864$ ).

## 2. 単独のアルゴン液滴の挙動と表面張力

### 2.1 分子動力学法による計算の手法

一般的な分子動力学法概念と手法に関しては文献<sup>(8-10)</sup>に詳しい。また、従来からの界面構造の理解を目指した分子動力学法の研究<sup>(11-14)</sup>や著者らが液体やクラスターの遠赤外スペクトルを計算したときの手法<sup>(15,16)</sup>も参考となる。アルゴンのような希ガス分子の間に働く分子間力はLennard-Jonesポテンシャル(L-Jポテンシャル)

$$f(r) = 4e \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

でよく近似できることが知られている。ここで、 $r$ は分子間距離、 $\sigma$ は分子の大きさ、 $\epsilon$ は分子間力の強さに対応するパラメータである。一般に、 $\sigma$ と $\epsilon$ で無次元化されたLennard-Jones分子について計算を行うことができるが、ここでは直感的物理量との比較のためにアルゴン分子を想定して $\sigma_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$ 、 $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $m_{AR} = 6.636 \times 10^{-26} \text{ kg}$ とする。

初期条件として、Fig. 2(A)のように固体のアルゴン分子(面心立方格子)を立方体領域の中央に配置し、それぞれの分子には目標温度に応じてランダムな方向の速度を与える。式(1)の力が加わる質点(分子)の運動方程式を数値積分することによって、系の時間発展が計算できる。Fig. 2に示した例では、最初の50psの間は系の温度 $T$ が90Kとなるように強制的な温度制御を行っている。温度制御を終了し、およそ50psを経て系が緩和すると、温度と「蒸気分子」の数がほぼ一定値に落ちつき、系が平衡に達したと考えられる(Fig. 2(B))。この場合は、その後の100psのデータを記録して以降の各種計算に供している。また、この平衡状態を初期条件として再び適当な温度制御を行って異なる温度での平衡状態を実現することができる(Fig. 2(C-E))。

### 2.2 平均的な気液界面

分子全体の重心を中心とする球殻に含まれる分子数を数えればFig. 3に示すような密度分布が得られる。全体で864

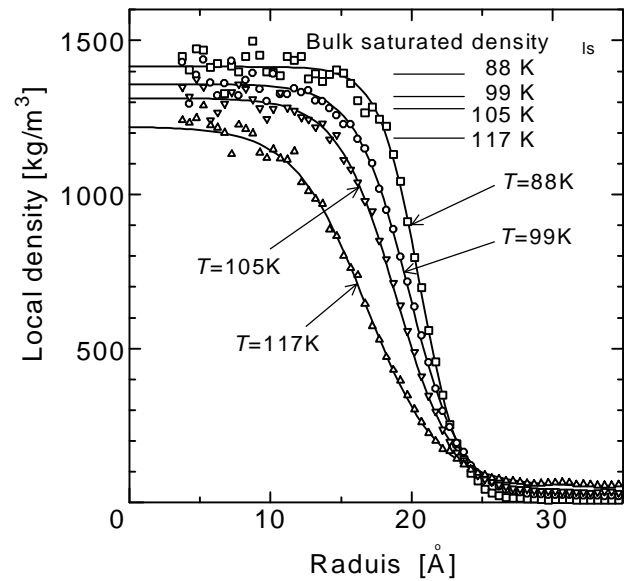


Fig. 3 Density distributions

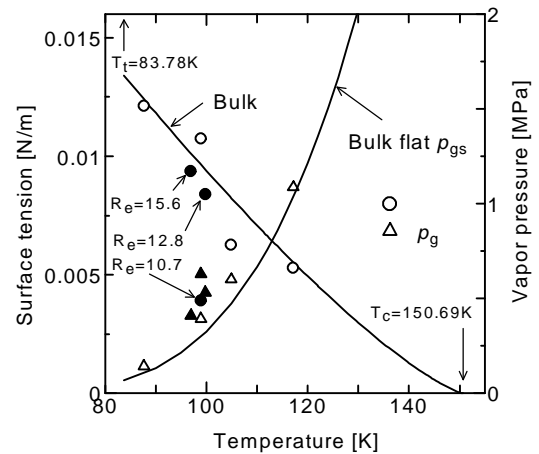


Fig. 4 Estimated surface tension and vapor pressure

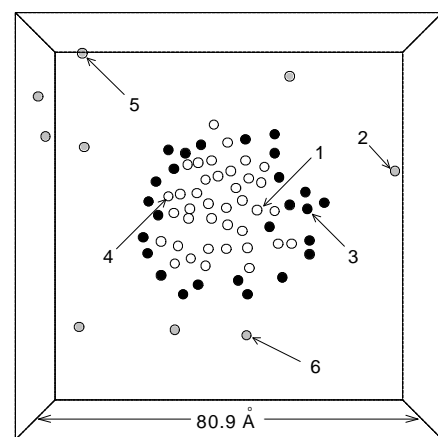


Fig. 5 Sliced view of droplet

個の分子を用いたこの例では、中心部分の密度はバルク飽和液密度、周囲の密度はバルクの飽和蒸気密度にほぼ等しく、密度がなだらかに変化する部分が液滴の表面部分と考えられる。温度が高いほど密度の勾配が緩やかとなり、直感的なイメージとよく合う。

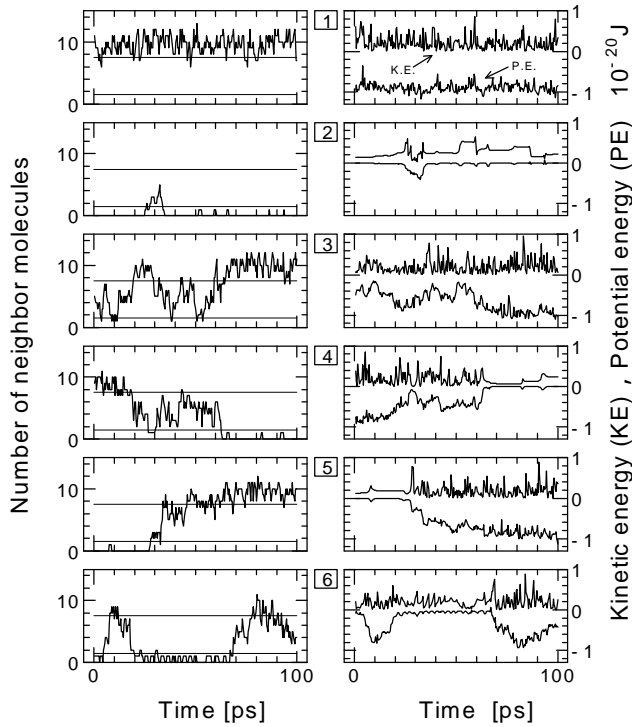


Fig. 6 Behavior of each molecule

この程度の大きさの液滴について、蒸気圧、圧力分布、表面張力(Fig. 4)などを計算してみると、マクロな液滴に対して微小な液滴に関する補正を考慮する従来の理論の予測とおよそ一致する。逆にこの程度より小さな液滴に関してはマクロな場合とは異なる物性値を示す<sup>(2,3)</sup>。

### 2.3 気液界面での分子の挙動

気液界面の特徴をそれを構成する分子の挙動に着目して考えて見る。最初に、Fig.1の液滴の重心を通る平面での3Åのスライスを図5に示す。これを見ると少なくとも瞬間的には液体の分子と蒸気の分子がはっきりと区別できそうである。そこで、それぞれの分子の近傍にある分子数(短時間平均隣接分子数)を数えて、それぞれの分子を「液体」- 白丸、「表面」- 黒丸、「蒸気」- グレーとに分類した<sup>(2,3)</sup>。瞬間的な気液界面は、いびつな形状のくっきりとした表面で表せることが分かる。

個々の分子がどのような運動を行っているかの追跡を試みたのがFig.6である。Fig.5の1から6の印を付けた分子についてその後100psの状態を隣接分子数、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化で表した。分子1は終始液滴の内部にあり、10個程度の隣接分子を持つとともに、一定した運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを持つ。一方、分子2は、逆に終始蒸気状態にあり、隣接分子数、ポテンシャルエネルギーともにおよそ0である。分子3は表面付近を放浪して、最終的には液滴の中心部に取り込まれた。分子4は、液状態から蒸気状態へ(分子レベルでの蒸発)、分子5は、蒸気状態から液状態へ変化(分子レベルでの凝縮)している。液滴が熱平衡状態にあるということはこれらの蒸発と凝縮が平均的に同じ割合で繰り返されているということである。分子6は30~70psの間で隣接分子数とポテンシャルエネルギーが周期的に変化している。これは、2量体(ダイマー)の一方であることが確認できた。

### 3. 固体表面に接触する液滴

#### 3.1 分子動力学法による計算

計算系をFig.7に示す<sup>(5,6)</sup>。液滴と蒸気についてはLennard-Jonesポテンシャル[式(1)]で表されるアルゴン分子を用いる。簡単のため固体表面はfccの(111)面となるように配置した分子層一層で近似し、これらの分子の運動は考えないこととする。この場合、固体に関しては最近接分子間距離 $R_0$

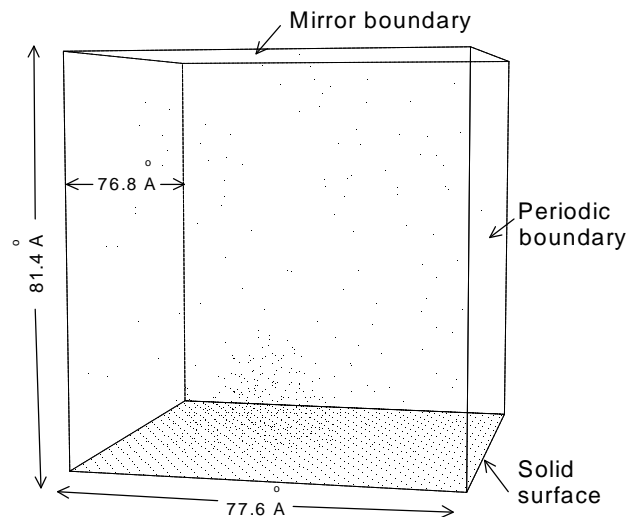


Fig. 7 A snapshot of a liquid droplet on the solid surface. White: liquid, Gray: vapor molecules.

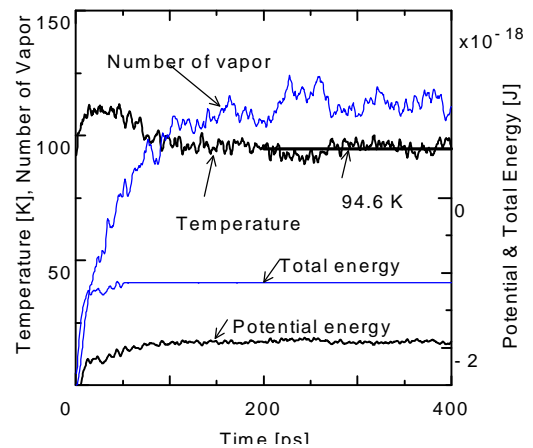


Fig. 8 Numerical evaporation and equilibrium of a droplet

Table 1 Calculation conditions and contact angle

Label	$\epsilon_{INT}$ [ $\times 10^{-21}$ J]	$\sigma_{INT}$ [Å]	$\epsilon^*_{SURF}$	T [K]	$N_v$	R [Å]	$Q_{DWS}$	$Q_{POT}$
E0	0.309	3.085	1.00	90.0	125	14.7	157.0°	162.9°
E1	0.400	3.085	1.29	95.1	134	15.0	135.4°	134.1°
E2	0.575	3.085	1.86	94.6	113	17.0	105.8°	101.7°
E3	0.750	3.085	2.42	94.4	101	19.6	87.0°	87.0°
E4	0.925	3.085	2.99	93.9	87	30.6	55.2°	55.6°
S1	0.575	2.573	1.29	94.2	125	14.8	140.4°	142.3°
S3	0.575	3.523	2.42	93.7	114	21.4	77.9°	76.6°
S4	0.575	3.913	2.99	95.5	86	54.2	36.8°	42.9°
V2	0.468	3.085	1.86	92.2	128	16.7	106.0°	140.6°

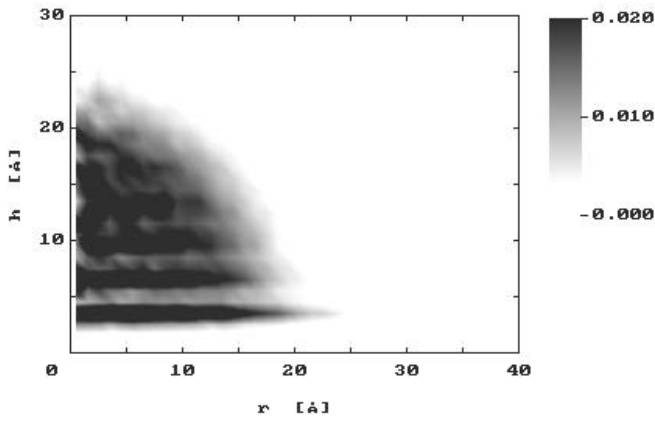
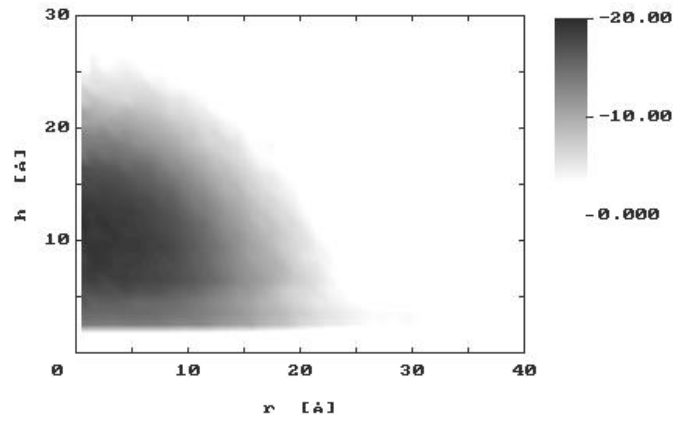


Fig. 9 (a) Two dimensional density profile



(b) Potential profile

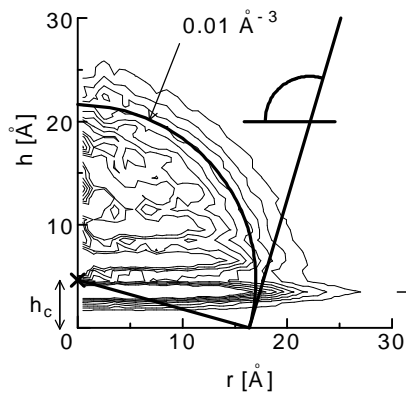


Fig. 10 Spherical fit to the density profile

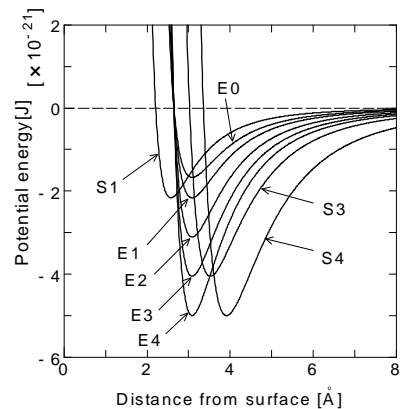


Fig. 11 Averaged wall potential functions

のみがパラメーターとなり、白金を想定して、 $R_0 = 2.77 \text{ \AA}$ とした。最後に、アルゴン分子と固体表面分子との相互作用についても、Lennard-Jones型の分子間ポテンシャルを仮定する。このポテンシャルのパラメータ $\sigma_{\text{INT}}$ 、 $\epsilon_{\text{INT}}$ が極めて重要であり、Table 1に示すように $\sigma_{\text{INT}}$ を一定として $\epsilon_{\text{INT}}$ をかえた場合(E0 ~ E4)と $\epsilon_{\text{INT}}$ を一定として $\sigma_{\text{INT}}$ をかえた場合(S1, S3, S4)の計算を行った。

計算の境界条件はFig. 7に示すように、下面に固体面を配し、上面を鏡面、4方向の側面を周期境界条件とした。初期条件として固体のアルゴン分子(fcc)を表面分子の上方に配置し、一定期間だけ目標温度 $T$ に応じた速度スケールリングによる温度補償を行い、その後、系が緩和した後のデータを処理に供する。なお、運動方程式の数値積分にはベルレ法<sup>(9,10)</sup>を用いて、時間刻みは10fsとした。具体的にFig. 8に示した例では、最初の50psの間は温度制御( $T=110\text{K}$ )を行い、その後の150psを緩和にあて、温度と「蒸気分子」の数がほぼ一定値に落ちついたことより、系が平衡に達したと判断し、その後の200psのデータを解析に用いた。この間の平均温度は95Kであった。

### 3. 2 密度分布・ポテンシャル分布と接触角

Fig. 7に示す瞬間的な液滴の形状の時間・空間的な平均形状を求めるために、液滴の重心を中心とする円筒座標を考え円周方向に平均して求めた二次元密度分布をFig. 9(a)に示す<sup>(5,6)</sup>。液滴の中央付近の密度はバルクのアルゴン飽和液密度とほぼ同程度であり、液滴から遠方の蒸気密度は飽和蒸気密度とよく一致する。同様に各地点での分子が感じるポテンシャルを二次元の分布として表現したのがFig. 9(b)

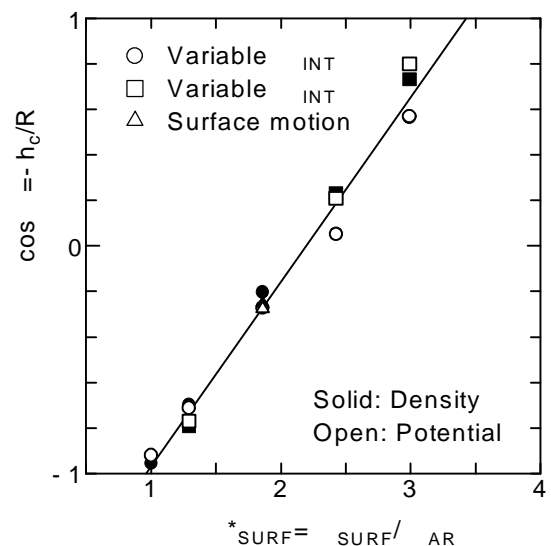


Fig. 12 Contact angle correlated with  $e^*_{\text{SURF}}$

である。ここで、密度分布には固体表面に沿った層状の分布が顕著であるが、これがポテンシャル分布には現れないことが分かる。

密度分布の層状構造や壁面近傍の特異な形はあるものの、液滴全体の平均形状は球形と見えるので、密度分布に円を最小2乗近似でフィットさせることによって見かけの接触角 $q$ を求めた(Fig. 10)。具体的には、密度がちょうど液の密度の半分となる等高線に円を近似した。Fig. 10から明らかにように固体面近傍と液滴中心軸近傍を除けばかなり良い近

似となっていることが分かる．液滴中心軸近傍に関しては平均に供するデータ量が少ないために分布がばらついたものと考えられる．また，ポテンシャル分布について同様に球面近似をした場合にもほぼ同一の接触角が計算された．

アルゴン分子と固体壁面分子との相互作用に関して，L-J型ポテンシャルの $e_{INT}$ の影響，長さスケール $s_{INT}$ と壁面の最近接分子間距離 $R_0$ のパラメータとの関連についての見通しをよくするために壁面が作る平均的なポテンシャル場についての検討を行った．壁面の上方 $z$ の平面内で一つのアルゴン分子を動かして積分することで得られる平均表面ポテンシャル関数 $F(z)$ を考える．壁面がfccの(111)面1層の場合を考えると，アルゴン分子を $z$ の位置に固定しておいて，一定面密度の壁面からのポテンシャルの寄与を積分することと等価であり，

$$\Phi(z) = \frac{4\sqrt{3}p}{15} \frac{e_{INT} s_{INT}^2}{R_0^2} \left\{ 2 \left( \frac{s_{INT}}{z} \right)^{10} - 5 \left( \frac{s_{INT}}{z} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

と計算できる．このポテンシャルの最小は $z = s_{INT}$ の位置で，その深さは

$$e_{SURF} = (4\sqrt{3}p/5)(s_{INT}^2/R_0^2)e_{INT} \quad (3)$$

となる．Fig.11にTable 1に示した計算パラメータに対応する一次元壁面ポテンシャルを描いた． $e_{INT}$ のみを変えた結果(E1~E4)と $s_{INT}$ を変えた場合(S1, S3, S4)との比較のために，実際にはFig. 11に示すようにE1とS1, E3とS3, E4とS4でそれぞれ一次元壁面ポテンシャルの深さ $e_{SURF}$ が同じとなるようにパラメータを選んでいる．この結果 $e_{SURF}$ が同一の場合には2次元の密度分布及びポテンシャル分布が殆ど一致し，同一の接触角が計算された．第一義的には壁面とアルゴン分子との干渉の強さを表すパラメータとして， $e^*_{SURF} = e_{SURF}/e_{AR}$ が考えられ，これによって整理した接触角をFig. 12に示す．見かけの接触角 $q$ は， $e^*_{SURF}$ によってよく整理でき， $\cos q$ と直線関係である．すなわち，壁面の効果が第一義的には，面平均の一次元的なものであることが示唆される．また，この直線関係より，Youngの式<sup>(17)</sup>

$$\cos q = (g_{sg} - g_{sl})/g_{lg} \quad (4)$$

との対応もつけられる．ここで， $g_{sg}$ ,  $g_{sl}$ ,  $g_{lg}$ はそれぞれ固気，固液，気液間の界面張力である．Fig. 12より，

$$(g_{sg} - g_{sl})/g_{lg} \propto e_{SURF}/e_{AR} \quad (5)$$

となる．ここで， $e_{AR}$ を一定として $e_{SURF}$ を変えた場合には気液界面はあまり影響されずに固気および固液界面の変化が大きいのと考えられる．よって $g_{lg}$ が不変であると考えれば，固体と関連する項 $(g_{sg} - g_{sl})$ が $e_{SURF}$ と比例するという解釈で説明がついてしまう．

Fig. 12より，ちょうど $e^*_{SURF} = 1$ の場合に $\cos q = -1$ となり，液滴が壁面から離れそうであるが，実際には殆ど球形の液滴の底部に液層が残って壁面と付着していた．また，わずかに $e^*_{SURF} < 1$ としたシミュレーションでは液滴が壁面から離れていった．逆に， $\cos q = 1$ となるように $e^*_{SURF} = 3.56$ として計算した結果，アルゴン分子はほぼ均一に壁面に付着した．

### 3.3 微小液滴の固体面との接触の特色

液滴の全体的な形は球面で近似でき，見かけの接触角は一次元の平均ポテンシャルでおおよそ表される．ところが，壁面近傍では，アルゴン液滴がおおよそ $s_{AR}$ 程度の間隔の層状のものとなっている．固体表面のポテンシャル場からの強い拘束によって，液滴が固体面垂直方向に半分固体的な性質を持っていると考えられる．狭い固体面間に閉じこめ

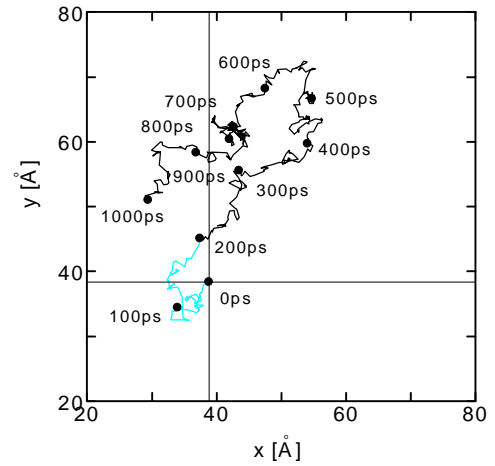


Fig. 13 Travel of the droplet for E2

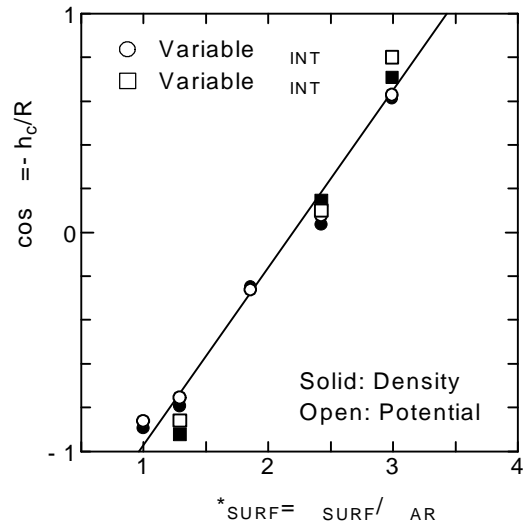


Fig. 14 Contact angle correlated with  $e^*_{SURF}$

られた液体が示す溶媒和力<sup>(18)</sup>または構造力との類似性も興味深い．固液界面において固体壁と液体分子との相互作用が強い場合には，このような極めて非等方的な性質が一般的に存在しうるものと想像できる．また，Fig. 13に示すように液滴の重心位置が壁面に平行に移動し，ブラウン運動の様な軌跡を示すことも，強い非等方性と関連して興味深い．さらに，固体表面に近い第1層は球面近似のラインより大幅に外側にはみ出しており，マクロな系での接触線は定義することさえ困難である．結果としてはYoungの式による整理が可能だとしても，本質的な現象の把握のためには従来とは相当異なる観点を取り入れる必要があると考えられる．

## 4. 固体面の近似レベルの影響

### 4.1 一次元関数で近似した固体面

3章の結果より最も簡単な近似として式(2)に示したポテンシャル関数で固体面を表現することができ，接触角などのマクロな性質は十分に表現できることが示唆される．実際に壁面の効果を式(2)の関数で表現してTable 2に示すパラ

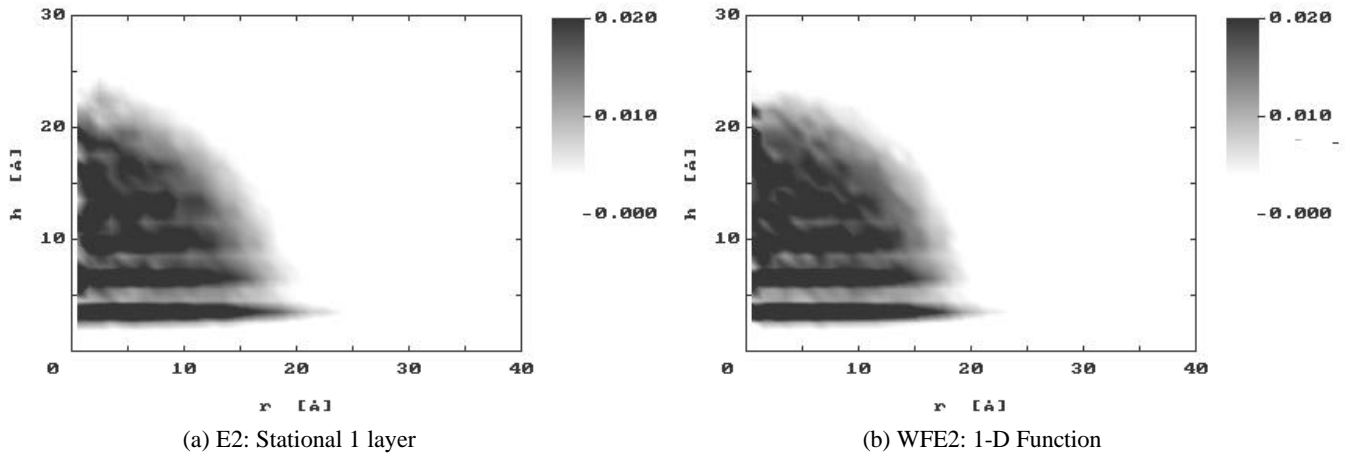


Fig. 15 Comparison of density distribution

Table 2 Calculations with the 1-D wall potential function.

Label	$\epsilon_{INT}$ [ $\times 10^{-21}$ J]	$\sigma_{INT}$ [Å]	$\epsilon^*_{SURF}$	$T$ [K]	$N_v$	$R$ [Å]	$q_{DNS}$	$q_{POT}$
WFE0	0.309	3.085	1.00	89.5	113	14.9	149.6°	153.5°
WFE1	0.400	3.085	1.29	91.9	110	15.2	139.1°	142.6°
WFE2	0.575	3.085	1.86	90.8	101	17.4	105.2°	104.5°
WFE3	0.750	3.085	2.42	94.8	105	20.2	85.5°	87.9°
WFE4	0.925	3.085	2.99	94.2	93	33.0	51.0°	52.2°
WFS1	0.575	2.573	1.29	92.7	115	14.8	149.2°	157.3°
WFS3	0.575	3.523	2.42	91.4	96	20.3	84.2°	81.6°
WFS4	0.575	3.913	2.99	90.7	75	53.6	36.8°	44.9°

メーターについてのシミュレーションを行った。計算方法は、壁面の固定分子層を置く代わりに関数によるポテンシャルを与える以外は3章の場合と同一である。さらに、3章の場合と同一の処理によって求めた接触角をFig. 14に示す。Fig. 14中の実線はFig. 12の固定分子層の場合の接触角にフィットした線であり、一次元のポテンシャル関数の場合もほぼ完全に同一の結果が得られることが分かる。

一方、一次元ポテンシャル関数を用いて得られた2次元密度分布を固定分子層の場合と比べたのがFig. 15である。これより、層状の構造や第一層目の広がりなど含めて分子レベルの構造さえも殆ど変化がないことが分かる。固定分子層によって作られるポテンシャル場は壁面と平行な方向にも相当に変化しているが、壁面と垂直方向(z方向)の変化と比べれば変化が小さいため、これらの結果にはその効果が陽に出なかったと考えられる。さらに、液体分子の運動の時間的な平均によって、壁面と平行方向のポテンシャル変化を均してみせる効果があると考えられる。恐らく、固体分子の分子間距離 $R_0$ を相当に大きくしなければ、これらの差異は現れてこないものと考えられる。

#### 4.2 壁面の振動の影響

より現実的な固体壁面の表現をめざし、固体壁面の振動(温度)の影響について検討するために、固体面を3層のパネマス系分子とした場合の計算を行った。分子動力学法による計算手法は3章の場合とほぼ同様である。液滴と蒸気についてはアルゴン分子を想定して式(1)のL-Jポテンシャルを用いた。固体表面はfccの(111)面となるように配置した3層のパネマス系分子で近似し、白金を想定して最近接分子間距離 $R_0 = 2.77 \text{ \AA}$ 、質量 $m_s = 32.39 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 、バネ定数 $k = 46.8 \text{ N/m}$ とした。また、アルゴン分子と固体表面分子との相互作用については、3章と同様にL-J型の分子間ポテンシャルを仮定した。このポテンシャルのパラメータ $\epsilon_{INT}$ 、 $\sigma_{INT}$ は3章

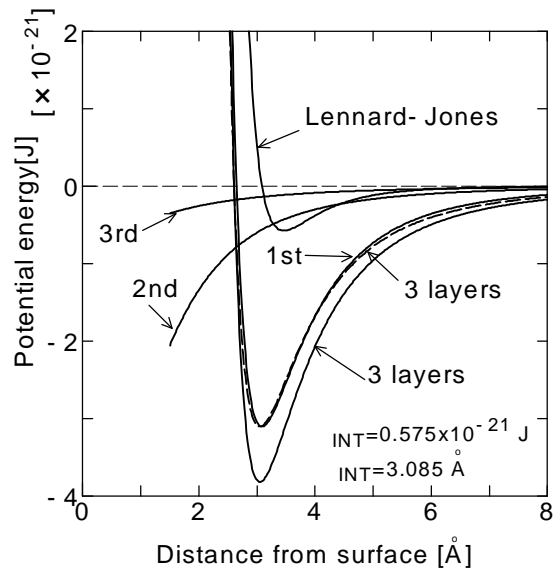


Fig. 16 Integrated surface potential  $F(z)$  for 3 layers

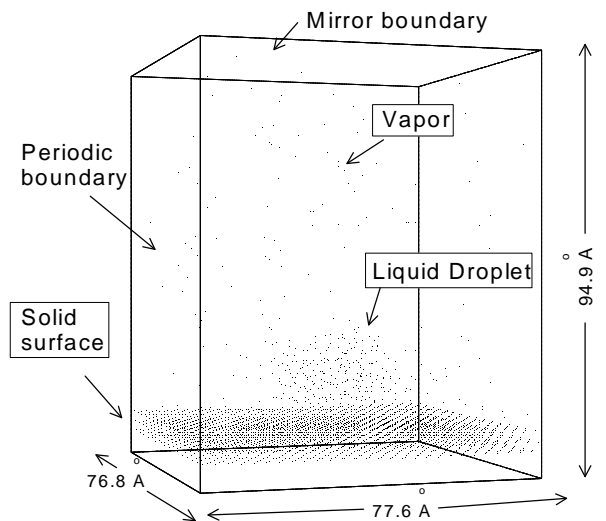


Fig. 17 A snapshot of a liquid droplet on the solid surface.

のE2と同様の結果が得られるように以下のように決めた。3章の結果より壁面がfccの(111)面1層の場合については式(2)の関数が平均的な壁面からのポテンシャルの寄与を表すことが分かっている。これに対して、2層目、3層目の壁

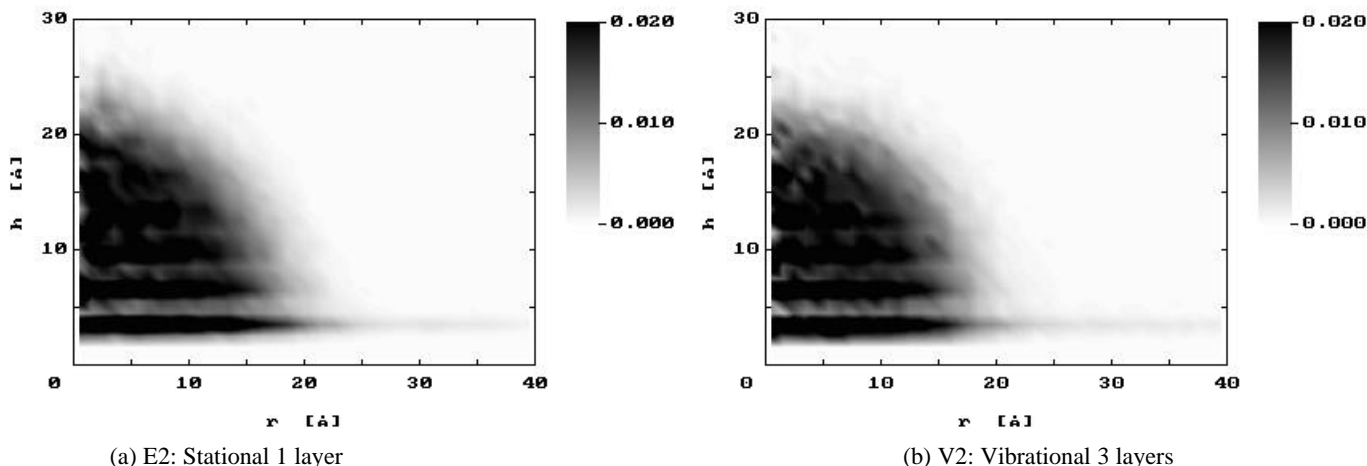


Fig. 19 Comparison of density distribution.

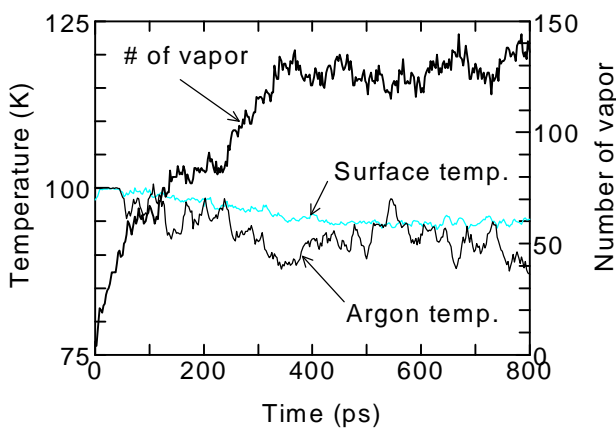


Fig. 18 Equilibrium of the system.

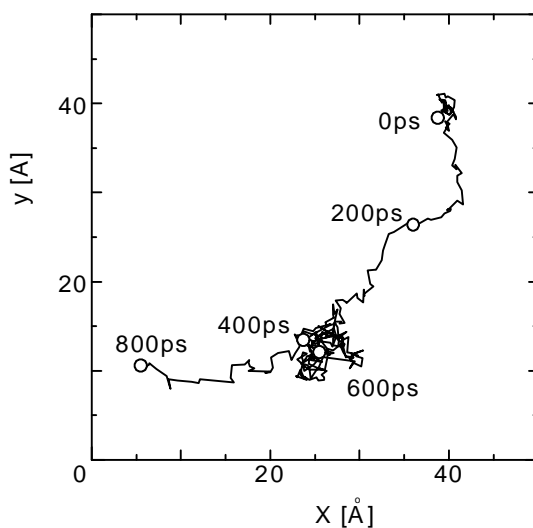


Fig. 20 Brownian motion of liquid droplet

面の平均的寄与については、式(2)の $z$ をシフトさせたものを加えればよい。Fig. 16には3層の場合の結果について $e_{SURF}$ を1層の場合と合わせた形も示したが、おおよそ同様の形状となることが分かる。壁面とアルゴン分子との干渉の強さが $e_{SURF}$ によって表せることから、Table 1のV2に示すように3層にした分 $e_{INT}$ を減じて、 $e_{SURF}$ がE2と一致するようにした。

計算の境界条件はFig. 17に示すように、下面に固体面を配し、上面を鏡面、4方向の側面を周期境界条件とした。初期条件として固体のアルゴン分子結晶(fcc)を壁面分子の上方に配置し、一定期間だけ目標温度 $T_c$ に応じた速度スケールングによる温度補償を行い、系が緩和した後のデータを処理に供する。なお、運動方程式の数値積分には3章と同様にベルレ法を用い、時間刻みは5 fsとした。

具体的な計算プロセスをFig. 18に示す。最初の50 psの間は温度制御( $T_c = 100$  K)を行い、その後の350 psを緩和にあてた。アルゴン分子の蒸発に伴って液滴の温度が低下し壁面から徐々に熱伝達があり完全ではないが、「蒸気分子」の数がほぼ一定値に落ちついたことと併せておおよそ平衡に達したと判断し、その後の400 psのデータを解析に用いた。

Fig. 17の瞬間的な液滴がこの計算の700 ps時点のものである。Fig. 19には、液滴の二次元密度分布を固定分子1層の場合(E2)と比較した。液滴が若干丸みを帯びて見えるが、接触角(Fig. 12, 三角シンボル参照)、壁面近傍の層状構造、第1層目の広がり等に至るまで、殆ど違いは認められない。さらに、Fig.20にブラウン運動的な液滴重心位置の奇跡を描いたが、これも固定分子1層の場合と同様である。液滴を一つ

のクラスターと考えて、ランダム並進運動の運動エネルギーを概算すると、おおよそその温度と一致する。

## 5. おわりに

分子動力学法によって、液滴や平面の気液界面の実用的なシミュレーションが可能となってきており、表面張力や接触角といったマクロな物性値を計算によって求めたり、実験的には取り扱いの困難なミクロな液滴の性質を求めめることも現実のものとなりつつある。さらに、物性値を計算するのみでなく、表面現象の分子レベルからの基礎的理解を深めることも可能であろう。今後さらに、水などの工学的に重要な系や蒸発や凝縮現象のように非平衡状態を扱う系もシミュレーションの対象となってくるであろう。

## 参考文献

- (1) 丸山, “分子動力学法による気液界面現象のシミュレーション - 蒸発と凝縮のミクロ機構に向けて -”, 機論, 97-907 (1994), 484.
- (2) Maruyama, S., Matsumoto, S., Shoji, M. and Ogita, A., “A Molecular Dynamics Study of Interface Phenomena of a

- Liquid Droplet," *Proc. 10th Int. Heat Transfer Conf.*, Brighton, **3** (1994), 409.
- (3) Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., "Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method," *Therm. Sci. & Engng.*, **2-1** (1994), 77.
  - (4) 松本, "分子動力学法による液滴表面挙動の研究," 日本機械学会論文集 (B編), **61-582**, (1995), 241.
  - (5) 松本・猿渡・丸山, "固体表面に接触する液滴の分子シミュレーション," 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1994), 916
  - (6) Matsumoto, S., Maruyama, S. and Saruwatari, H., "A Molecular Dynamics Simulation of a Liquid Droplet on a Solid Surface," *Proc. 4th ASME · JSME Thermal Engng. Joint Conf.*, Maui, **2** (1995), 557.
  - (7) 丸山・木ノ下・山口, "固体表面に接触する液滴の分子シミュレーション (第2報: 固体内振動の影響)," 第32回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1995), 829.
  - (8) 小竹, "分子熱流体," 丸善 (1990).
  - (9) 岡田・大澤, "分子シミュレーション入門," 海文堂 (1989) .
  - (10) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids," Oxford University Press (1987).
  - (11) Thompson, S. M., Gubbins, K. E., Walton, J. P. R. B., Chantry, R. A. R. and Rowlinson, J. S., "A Molecular Dynamics Study of Liquid Drops," *J. Chem. Phys.*, **81-1** (1984), 530.
  - (12) Nijmeijer, M. J. P., Bruin, C., van Woerkom, A. B., Bakker, A. F. and van Leeuwen, J. M. J., "Molecular Dynamics of the Surface Tension of a Drop," *Journal of Chemical Physics*, **96** (1992), 565.
  - (13) Haye, M. J. and Bruin, C., "Molecular Dynamics Study of the Curvature Correction to the Surface Tension," *J. Chem. Phys.*, **100-1** (1994), 556.
  - (14) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., "Dynamics Processes at a Liquid Surface of Methanol," *Physics Review Letters*, **69** (1992), 3782.
  - (15) Matsumoto, S. and Maruyama, S., "Far Infrared Spectrum of Water by Molecular Dynamics Method," 2nd JSME-KSME Thermal Engng. Conf., Kitakyushu, (1992), 3.61.
  - (16) Matsumoto, S., Maruyama, S. and Shoji, M., "Calculation of Infrared Spectra by Molecular Dynamics Method," in *Transport Phenomena Science and Technology*, ed. B.-X. Wang, (1992), p. 575, Higher Education Press, Beijing.
  - (17) 例えば, Shoji, M. and Zhang, X. Y., "Study of Contact Angle Hysteresis (In Relation to Boiling Surface Wettability)," *JSME International Journal, Series B*, **37** (1994), 560.
  - (18) J. N. イスラエルアチヴィリ著, 分子間力と表面力, マグロウヒル(1991).