

# 相界面・相変化現象の分子動力学法シミュレーション\*

丸山 茂夫<sup>\*1</sup>

Molecular Dynamics Simulations for Phase-Interface and Phase-Change Phenomena

Shigeo MARUYAMA

Key Words: Molecular Dynamics Method, Phase-Change, Phase-Interface, Condensation, Evaporation, Nucleation

## 1. はじめに

熱流体現象を分子レベルから取り扱う分子熱流体工学<sup>(1)</sup>の研究対象は、マクロ熱流体現象の初期・境界条件設定と関連する現象と高いエネルギーレベルを伴い本質的に時空間スケールがミクロな現象との2つに大別できると考えられる。前者は、気液界面での凝縮・蒸発、固液界面での凝固・融解、流体と固体界面での干渉などに関するもので、特に相変化や物質濃度変化を伴う場合に分子レベルでの理解が求められる。例えば、滴状凝縮における凝縮核生成、キャビテーションや沸騰における気泡核生成においては、マクロな理論の展開の上で分子レベルの現象まで立ち入る必要があるし、三相界面での伝熱や高熱流束加熱時の最大熱流束のようにマクロな意味では特異点となってしまう場合についても分子スケール現象の理解に基づくモデル化が期待される。さらに、気液界面での熱・物質輸送に及ぼす界面活性剤の影響や固体表面処理による影響のような問題も分子スケールでの現象が直接にマクロな熱・物質移動に影響を及ぼす。これらの現象は、原理的には分子動力学法(MD法)によって解析可能と考えられるが、計算能力の限界に基づく時空間スケールの制約によってマクロな現象との接点の取り扱いは容易でない。

一方、後者の現象は最近の半導体産業などに見られる薄膜生成技術、プラズマ利用技術、レーザー・電子ビーム・原子ビーム・クラスタービームを用いた加工技術や表面改質技術と関連した伝熱現象のように化学反応以上の高エネルギー状態を含む現象である。電子状態変化まで取り扱う必要があるとともに熱エネルギーレベルの現

象が直接に関連すると極めて困難な問題となる。最近では、量子分子動力学法の開発が進められ、電子状態変化と核の運動とを同時に解く方向での検討がなされている<sup>(2-4)</sup>。上記の2分類は必ずしも境界が明らかでない点もあるが、本報では、前者の問題に絞って古典分子動力学法による解析についての現状と展望を述べる。

なお、分子熱流体における実験的な面では、氷スラリ<sup>(5)</sup>、プラズマ<sup>(6-8)</sup>、薄膜生成<sup>(9,10)</sup>、パルスレーザー加工<sup>(11,12)</sup>などの現象を対象とした分子スケールの研究が進められているとともに、分子スケール現象自身を実験的に解析する手法として、EXAFS<sup>(13)</sup>、TOF質量分析<sup>(14)</sup>、FT-ICR質量分析<sup>(15)</sup>、熱電対AFM<sup>(16)</sup>、薄膜熱電対<sup>(17)</sup>などが試みられており、一部MD法などのシミュレーションとの直接の比較も可能となってきている。

## 2. 分子動力学法

気体に関するボルツマン方程式をはじめとする統計的取り扱い<sup>(18)</sup>は、分子運動とマクロな気体力学の関連を明確に示してくれ、最近では、Bird<sup>(19)</sup>によって提案されたDSMC法(Direct Simulation Monte Carlo)によって希薄気体の非平衡力学についての本格的な計算が進んでいる。一方、固体物理<sup>(20)</sup>の分野では、固体結晶に関する統計的な取り扱いが高度に発展しており、phononのボルツマン方程式を直接的に解くことによる薄膜の熱伝導解析なども進んでいる<sup>(21)</sup>。ところが、液体を扱ったり、相界面や相変化現象を取り扱う上では、気体や固体について発展した統計的扱いは一般に利用できず、各原子・分子の運動を計算する極めてプリミティブなMD法<sup>(22)</sup>が有力なツールとなる。さらに、DSMC法でモデル化する分子衝突によるエネルギー変換の解析<sup>(23,24)</sup>や固体についての個々の格子欠陥や転移のメカニズムなどもMD法による解析<sup>(25-27)</sup>が有力となる。

ただしMD法のように統計的要素を含まない手法の場

\* 原稿受付 1998年9月xx日。

\*1 正員, 東京大学工学部 (〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

合には DSMC 法や phonon 解析のように時間・空間的に大きなスケールの現象を取り扱うことは極めて困難であり、これらの手法の界面での境界条件を設定するために用いる方法論も当然ながら発展してきている。例えば、DSMC 法において気体分子の壁面衝突の境界条件を MD 法によって求める試み<sup>(28)</sup>や、phonon 解析の境界条件として界面での phonon 伝搬特性を求めるような試みも始められている。

なお、MD 法と対比されるモンテカルロ(MC)法は平衡状態を仮定して、MD 法の時間変化分を除いたものであり、平衡状態での相界面構造などを計算するには適しているが、非平衡状態を取り扱えないために、実際の変化するシミュレーションへの拡張はできない。MD 法は極めて有力な手法ではあるが、計算を行ったり結果を評価する上で注意すべき点を以下に述べる。

2.1 境界条件と空間的スケール 通常 MD 法で取り扱える時間・空間のスケールはマクロな系と比較すると極めて小さいために多くの場合は境界条件の設定が本質的に重要になってくる。殆どの MD 法シミュレーションにおいて用いられるのが平衡状態を仮定した全方向周期境界条件である。計算化学で対象とする孤立した分子やクラスタの反応の問題であれば、局所的な化学反応レベルのエネルギー授受で現象が完結している場合が多いが、熱流体の多くの問題はこれより低レベルの熱エネルギーや圧力を対象とするために周期境界の大きさがその現象を完結させるに十分か否かの検討が必要である。周期境界より大きなスケールの変動成分や構造がすべて無視されると非現実的な結果となりうる。さらに、後述の非平衡シミュレーションの場合には、空間的に温度勾配などの非平衡を取り込むための空間的境界条件の設定が容易ではない上に、時間スケールが現実的であるかも検討する必要がある。

2.2 ポテンシャルの設定 MD 法を用いる上でポテンシャルの決定が極めて重要なことはいままでもない。現象の動力的物理機構を説明する上では、多くの MD 法シミュレーションのように Lennard-Jones (12-6)ポテンシャル(L-J ポテンシャル)

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

を用いたモデル計算でよいが、現実的な物質の計算を行うためには、ポテンシャル関数の決定が極めて重要となる。L-J ポテンシャルは、アルゴンなどの希ガスについて、よく物性値を再現することが知られており、アルゴンと考えると、エネルギースケール  $e = 1.67 \times 10^{-21}$  J、長さスケール  $s = 3.40$  Å 程度となる。

例えば、熱流体の分野で最も興味のある分子である水については、非常に多くのポテンシャル関数が提案されている。古典的な ST2 ポテンシャル<sup>(29)</sup>は物理的な分かり易さと計算の負荷が小さいことから現在でも使われているし、非経験的な分子軌道計算の結果にフィットして作られた CC ポテンシャル<sup>(30)</sup>は、多くの場合に精度が高い。最近では、HOH 角度の曲げを表現した SPC/E<sup>(31)</sup> や Jorgensen による TIP4P<sup>(32)</sup> や OPLS<sup>(33)</sup> ポテンシャルによって表面張力などの気液界面現象を極めて精度よく計算できるが<sup>(34)</sup>、多体ポテンシャルへの拡張<sup>(35)</sup>など改良の余地が残されている。一方、目的の分子に関してポテンシャル関数が提案されていない場合には非経験的な分子軌道計算によって関数を決める方法も考えられるが容易ではない。

### 3. 気液界面の分子動力学

3.1 表面張力と Young-Laplace 方程式 MD 法によって平衡な気液界面を実現する典型的な系である平面的気液界面の例を図 1 に、蒸気中の液滴の例を図 2 に示した<sup>(36,37)</sup>。両方とも計算領域のすべての方向を周期境界条件としている。図 1 は側面の境界に渡ってアルゴン結晶を準備し、およそ 2 ns の計算で気液平衡に達した状態であり、横方向に無限に広がった薄液膜であると考えられる。シミュレーションでは最初の温度制御の間を除いて、全分子数、体積、全エネルギーが保存されている。液膜が十分に厚く中央部分でバルクな液体状態が実現できれば、2つの気液界面についての解析が可能となる。微小領域ごとの分子数を数えれば、界面での密度分布が求まり、ピリアル定理より圧力テンソルも計算できる。表面張力は、法線方向の圧力成分  $p_N(z)$  と接線方向  $p_T(z)$  の圧力成分との差を界面に渡って積分することによって

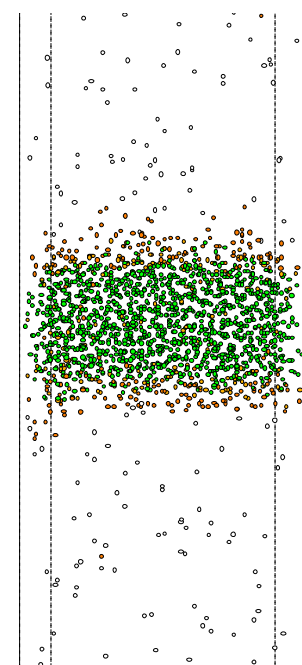


Fig. 1 A snapshot of flat interface of liquid and vapor (1944 argon molecules saturated at 100 K in  $5.5 \times 5.5 \times 12$  nm box).

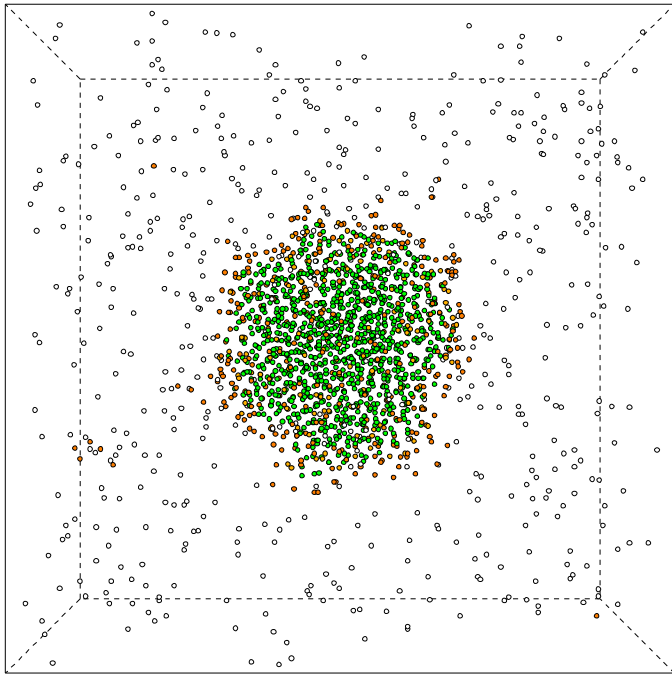


Fig. 2 Liquid droplet and surrounding vapor (2048 argon molecules saturated at 95K in a 12 nm cubic box).

$$s_{LG} = \int_{z_L}^{z_G} [p_N(z) - p_T(z)] dz \quad (2)$$

と計算できる．ここで， $z$  は界面法線方向の座標， $z_G$  はバルク蒸気的位置， $z_L$  はバルク液的位置であり，これらの位置では， $p_N$  と  $p_T$  は，通常の静水圧  $p$  と一致する．このような計算によって，アルゴン<sup>(38)</sup>や水<sup>(34)</sup>については，表面張力の測定値をよく再現できる．

一方，図 2 に示す液滴は計算領域中央にアルゴンの結晶を配置して緩和させれば実現でき，蒸気中に独立した液滴と考えられる．十分に大きな液滴として，中心部でマクロな液体の状態が再現できれば，マクロな液の圧力  $p_L$  および界面から遠方での気体圧力  $p_G$  が求まり，Young-Laplace の式，

$$s_{LG} = \frac{(p_L - p_G)R_s}{2} \quad (3)$$

から表面張力を計算できる．ところが，MD 法で扱える液滴の半径に比べて気液界面の厚みは無視できないために，張力面の半径  $R_s$  (張力の加わる面)の決定が簡単ではない．微小液滴に対する表面張力の MD 法による測定に関しては，多くの議論がなされているが<sup>(39-42)</sup>，L-J 分子に関しては，およそ 1000 個の分子を用いればバルクに近い表面張力を計算できる<sup>(36)</sup>．

**3.2 凝縮係数** 凝縮係数の実験的見積りが極めて困難であり，測定値に数桁のばらつきがあることから<sup>(43)</sup>，MD 法による解明が期待されている．従来，凝縮係数は界面に飛び込む分子のうち凝縮する分子の割合として定義されてきた．松本ら<sup>(44-46)</sup>は，アルゴン，水，エタノールの気液界面の詳細な検討の結果，このマクロな概念では分子スケールの現象を表現できず，分子が界面に入射した影響によって他の分子が蒸発する「分子交換」の影響が相

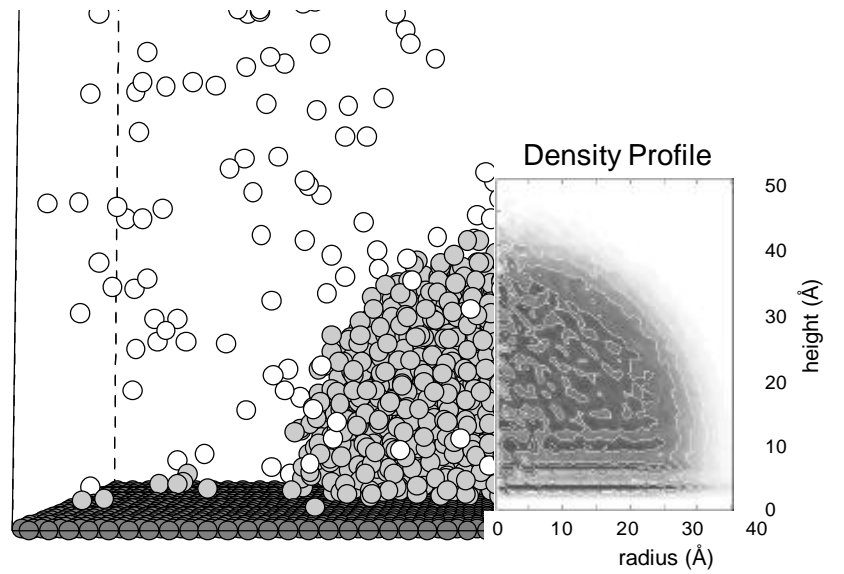


Fig. 3 A liquid droplet in contact with solid surface compared with the two-dimensional density profile.

当強いことを示した．少なくとも平衡状態ではこの分子交換分を差し引くことによって最近の衝撃波管を用いた凝縮係数の測定結果<sup>(47-49)</sup>とよく一致する結果を得ている．一方，鶴田ら<sup>(50,51)</sup>は，凝縮レートが入射分子の法線方向速度に強く依存することを示し，古典的な気体運動論の境界条件として利用すべき定式化を試みている．これらの MD 法の計算は気液の平衡状態のものであり，凝縮係数が過冷度や圧力に依存しない係数であれば問題ないが，実際の実験結果<sup>(49)</sup>によれば，かなりの依存性があり，現在のところ非平衡の MD 法<sup>(52)</sup>でこの依存性を説明するには至っていない．一方，DSMC 法で凝縮の気液界面を取り扱う場合<sup>(53)</sup>には MD 法の計算領域より桁違いに大きな領域での温度変化が計算され，MD 法との本来の接合が必要と考えられる．

#### 4. 気体・液体・固体の接触

凝縮や蒸発の実際の系においては固体面の濡れ易さが極めて重要となる．マクロな意味では乾いた固体面上にも極めて薄い液膜が存在すると考えられたり，固体面上の酸化物や気液界面の界面活性剤が界面での現象を劇的に変化させるなど，分子スケールでの現象の把握が渴望されている．液体の濡れに関する比較的ミクロな考察は，Dussan<sup>(54)</sup>や Koplík ら<sup>(55)</sup>のレビューに詳しい．図 3 には，固体面と液滴との接触に関する著者らの MD 法シミュレーション<sup>(56,57)</sup>のスナップショットと液滴の 2 次元密度分布を比較して示す．固体面に接する分子 2~3 層の領域を除くと平均密度分布はおよそ半球形となり，密度一定の等高線に円をフィットすれば「接触角」が求まる<sup>(56)</sup>．一方，固体面近傍の層状の密度分布は一般の固液界面で観察され，溶媒和力や構造力で説明されている<sup>(58)</sup>．流体分子と固体分子間の分子間ポテンシャルによって「接触角」も液体の層状密度構造も変化する<sup>(56)</sup>．分子間ポテンシャルが増加すると層状の密度構造はより強調され，第一層

目は乾いた固体面に広がる．このとき，固体面からわずかに離れた部分で測定される接触角のコサインはポテンシャル強度に正比例する<sup>(56)</sup>．

マクロな観点から，接触角 $\theta$ は，Young の式

$$\cos\theta = \frac{s_{SG} - s_{SL}}{s_{LG}} \quad (4)$$

によって，界面エネルギー（固気 $\sigma_{SG}$ ，固液 $\sigma_{SL}$ ，気液 $\sigma_{LG}$ ）と関連付けられる．Young の式は，界面力の力学的バランスと考えてもよいが，熱力学的に Helmholtz の自由エネルギーを最小とするような条件とも一致することが知られている．ところが表面張力 $\sigma_{LG}$ を除くと界面エネルギーを個々に測定することは極めて困難で，Young の式の意味については歴史的な議論がある．接触角と Young の式に関する MD による検討もかなり古くから続いている．1977 年に Saville<sup>(59)</sup>は，液体のスラブと蒸気を一次元のポテンシャル関数で表現した平行壁面で挟む系での MD 計算を行った．255 から 1205 個の L-J 分子を三重点近傍の温度で用いており，気液界面のメニスカスを測定すると同時に表面張力 $\sigma_{LG}$  と  $\sigma_{SL} - \sigma_{SG}$  を計算した．彼は，この計算結果より Young の式が成り立たないと報告している．ところが，その後，固体面に関するエネルギー $\sigma_{SL} - \sigma_{SG}$  の計算方法の改善の結果<sup>(60,61)</sup>，8500 個の流体分子と 2904 個の壁面分子を用いて観察された接触角が Young の式とよく一致することが示されている<sup>(61)</sup>．さらに，Thompson ら<sup>(62)</sup>も Young の式が成り立つとの計算結果を示すとともに，動的接触角（前進，後退接触角）についてさえ議論している．これに関しては，MD 法での系には化学的な不均質や機械的な粗さがないことから，マクロな意味での動的接触角とは別のものを計算していると考えざるを得ない．

従来の研究においては，界面エネルギーの計算精度はともかく，観察される接触角の定義が極めて曖昧である．マクロな意味で，気液界面と固体面のなす角度と定義されても，分子レベルでは気液界面を一意に決定しがたい．おそらく，分子数を相当に増やして固体面近傍の液体の層状構造などは無視できるほどの大きさとした場合に，マクロな意味での接触角との完全な比較ができることになる．

## 5. 非平衡シミュレーションと構造形成

5.1 非平衡シミュレーション 計算系中に空間的に温度勾配あるいは熱流束を加える場合や時間的に系の温度や内部エネルギーを変化させることによって実際の伝熱現象や相変化過程を計算する手法をここでは非平衡シミュレーションと呼ぶ．前述のように相界面の分子構造に依存する表面張力や凝縮係数などの計算はほとんどの場合に平衡状態を取り扱ったものであり，現実にはマク

ロな凝縮も蒸発も進行していない．平衡状態の計算によっても統計的な考えを持ち込むことによって熱伝導率や粘性係数などの物性値を予測できることはよく知られており<sup>(22)</sup>，性格のよい物性値の予測だけが目的であれば非平衡として実際に熱流束を加えて時間変化を計算する必要はない．さらに，例えば量子的統計を用いることによって赤外線吸収特性などを求めることも可能である<sup>(63)</sup>．

一方，実際に非平衡シミュレーションを行うことによって物理的な条件の明確な計算が可能となる．例えば，系の一方向に熱流束を加えた計算の例<sup>(64)</sup>を図 4 に示す．非平衡での熱伝導率の測定など<sup>(65,66)</sup>と同様に上下壁面で温度差をつけて一定の熱流束を加えている．図 4 の計算

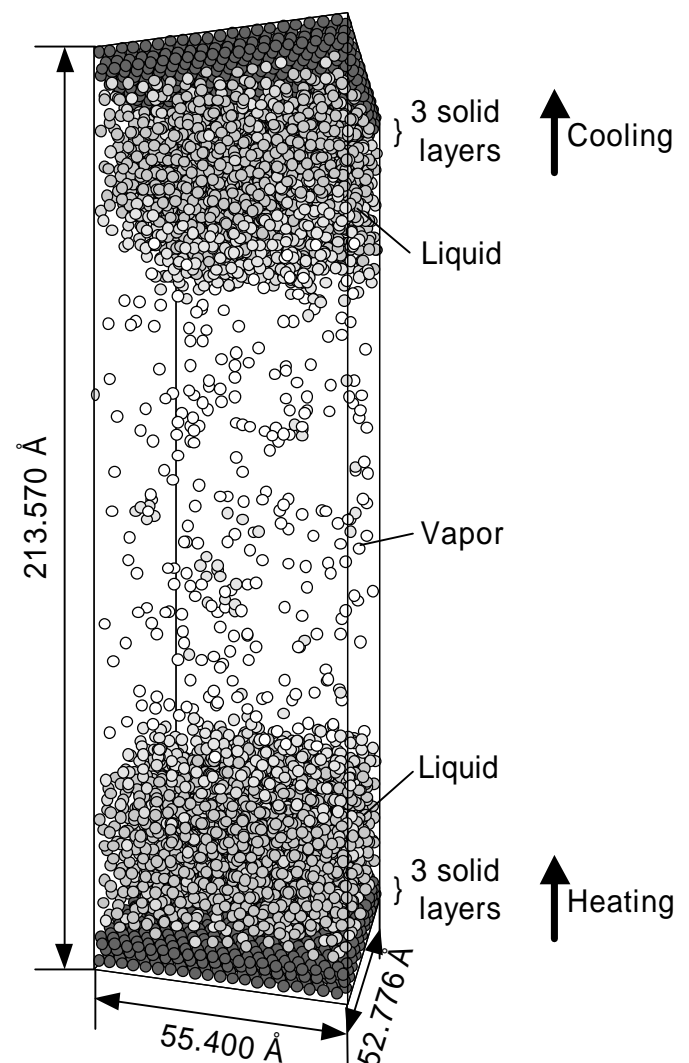


Fig. 4 Non-equilibrium MD for inter-phase heat transfer.

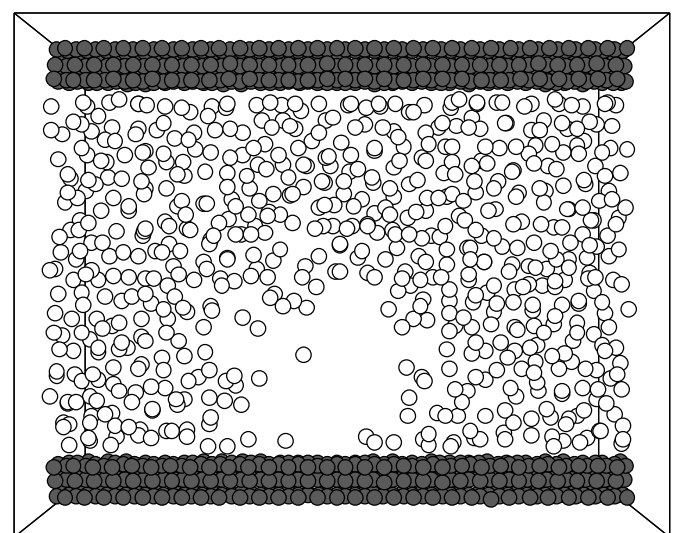


Fig. 5 A snapshot of a vapor bubble (10 Å thick slice).

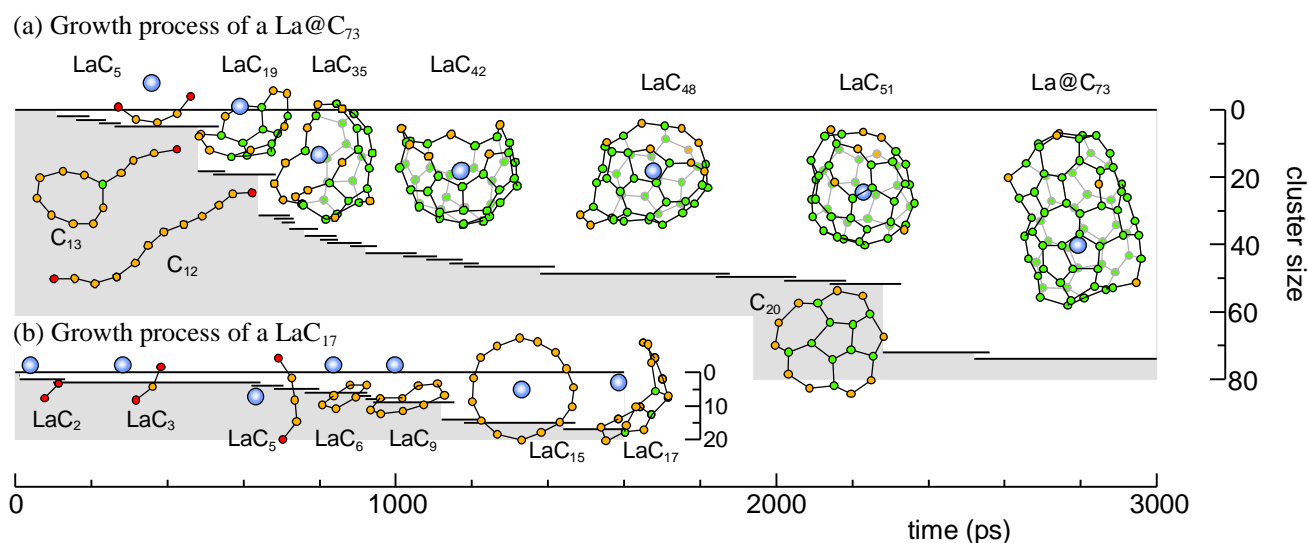


Fig. 6 Growth process of La attached clusters: (a)  $\text{La@C}_{73}$  and (b)  $\text{La@C}_{17}$ .

は、固液界面での接触熱抵抗を見積もるために行った系であり、明らかな固液界面の接触熱抵抗が計算され、このようなスケールでは固液界面でさえも熱抵抗が無視できないことが分かった。ただし、接触熱抵抗の値は、液体の熱伝導による伝熱抵抗で換算すると数 nm 程度のものであり、マクロなシステムでは完全に無視できるものである。例えば、前述の凝縮係数の場合についても図 4 のような系での非平衡シミュレーションと実験とを適切な条件下で比較することによって現実的な結論が導かれると考えられる。さらに、現実にはスケールの小さい薄膜の熱伝導や熱伝達などの特性を考えるためにはどうしても空間的な非平衡シミュレーションが必要となる。ただし、MD の空間的なスケールの制約により非平衡方向の長さスケールが通常は極めて小さく、一般に温度勾配や熱流束が極めて大きくなるために、相当な注意が必要である。

一方、時間的に非平衡なシミュレーションも実際の相変化の過程を追う上で極めて重要になる。松本らによる均質凝縮核生成<sup>(67)</sup>、キャビテーション気泡核の生成<sup>(68)</sup>や著者らの固体面の影響を受けての気泡核生成(図 5)<sup>(69)</sup>のように時間を追っての核生成過程は極めて興味深い。このような計算の場合には MD で可能な時間スケールと実際の相変化の時間スケールが整合するかが極めて重要である。例えば、融解の計算は比較的容易にできるが凝固となると固体構造を形成させるのが極めて困難となる。

5.2 構造の形成 平衡状態においても例えば臨界状態近傍でのクラスター構造<sup>(70-72)</sup>のように、その理解によってマクロでは考えにくい現象を説明できる場合もあるが、例えば、フラレン<sup>(73-77)</sup>やハイドレート<sup>(78)</sup>などが非平衡状態で形成される過程のシミュレーションが可能であればその生成機構の解明と生成の制御なども可能となる。図 6 には、このような計算の例として金属原子を内包するフラレン(炭素原子が球殻状に配位した分子)が形成さ

れる過程のシミュレーションの結果を示す<sup>(77)</sup>。一般に、化学反応や相変化などの多くの問題で、構造変化の実時間スケールは MD 法で計算の可能な時間スケール(通常は数十~数百ナノ秒程度)よりも格段に長いために単純に時間を追った計算はできずに相当な近似を行うか、急冷・急加熱での計算となる。時間変化を急速に行っても本質的な現象が変わらない場合は問題がないが一般にはそうもいかない。図 6 のフラレン構造形成過程のシミュレーションにおいてもおおよそ時間を 1000 倍に圧縮した計算となっている。幸いにも系全体はおおよそ気体状態であるため、衝突の頻度と比べて各クラスターの振動による構造緩和(アニーリング)を別に計算することによって本来の計算時間で起こるべき現象を強引に予測している<sup>(74,76)</sup>。

## 参考文献

- (1) 小竹進, 分子熱流体 (1990), 丸善.
- (2) 丸山茂夫, 様々なレベルの量子分子動力学法シミュレーション, 76 期全国大会 (1998), WS7-3, 257-258.
- (3) Car, R. and Parrinello, M., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 2471-2474.
- (4) Shibahara, M. and Kotake, S., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **40-13** (1997), 3209-3222.
- (5) Grandum, S., ほか 6 名, 機論, **63-607**, B (1997), 1029-1034.
- (6) Ishimaru, K. and Okazaki, K., *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-2** (1997), 159-168.
- (7) 岡崎健, ほか 2 名, 機論, **63-610**, B (1997), 2166-2174.
- (8) 土方邦夫, ほか 2 名, 機論, **63-613**, B (1997), 3055-3062.
- (9) 井上剛良, 機論, **62-599**, B (1996), 2711-2716.
- (10) 土方邦夫, ほか 3 名, 機論, **63-605**, B (1997), 261-266.
- (11) Fushinobu, K., ほか 2 名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **39-15** (1996), 3181-3186.
- (12) 伏信一慶, ほか 2 名, 機論, **63-609**, B (1997), 1741-1746.
- (13) 大宮司啓文・飛原英治, 機論, **63-615**, B (1997), 3737-3744.
- (14) Maruyama, S., ほか 3 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-1** (1997), 39-46.
- (15) Maruyama, S., ほか 3 名, FT-ICR Studies of Laser Desorbed Carbon

- Clusters, *5th ASME/JSME Thermal Eng. Conf.*, AJTE-99-6513 (1999)
- (16) Nakabeppu, O., ほか 2 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-3** (1997), 201-213.
- (17) Yabe, A., ほか 4 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-1** (1997), 53-60.
- (18) Hirschfelder, J. D., ほか 2 名, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (1954), Wiley, New York.
- (19) Bird G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flow* (1994), Oxford University Press, New York.
- (20) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics-7th edition* (1996), John Wiley & Sons, New York.
- (21) Chen, G., *Phys. Rev. B*, **57-23** (1998), 14958-14973.
- (22) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids* (1987), Oxford University Press, New York.
- (23) 徳増崇・松本洋一郎, *機論*, **62-595**, B (1996), 864-871.
- (24) 徳増崇・松本洋一郎, *機論*, **62-595**, B (1996), 872-876.
- (25) 岩城敏博, *機論*, **62-593**, A (1996), 108-114.
- (26) 北川浩・中谷章宏, *機論*, **59-557**, A (1993), 256-262.
- (27) 泉聡志・小竹進, *機論*, **59-557**, A (1993), 263-267.
- (28) 松本洋一郎・山西伸宏, *機論*, **62-595**, B (1996), 880-887.
- (29) Stillinger, F. H. and Rahman, A., *J. Chem. Phys.*, **60-4** (1974), 1545-1557.
- (30) Carravetta, V. and Clementi, E., *J. Chem. Phys.*, **81-6** (1984), 2646-2651.
- (31) Berendsen, H. J. C., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, **91-24** (1987), 6269-6271.
- (32) Jorgensen, W. L., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), 926-935.
- (33) Jorgensen, W. L., *J. Phys. Chem.*, **90** (1986), 1276.
- (34) Alejandro, J., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **102-11** (1995), 4574-4583.
- (35) Dang, L., X. and Chang, T-M., *J. Chem. Phys.*, **106-19** (1997), 8149-8159.
- (36) Maruyama, S., ほか 2 名, *Thermal Sci. Eng.*, **2-1** (1994), 77-84.
- (37) Maruyama, S., ほか 3 名, *Proc. 10th Int. Heat Transf. Conf.*, Brighton, **3** (1994), 409-414.
- (38) Nijmeijer, M. J. P., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **89-6** (1988), 3789-3792.
- (39) Thompson, S. M., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, **81-1** (1984), 530-542.
- (40) Nijmeijer, M. J. P., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **96-1** (1992), 565-576.
- (41) Haye, M. J. and Bruin, C., *J. Chem. Phys.*, **100-1** (1994), 556-559.
- (42) Townsend, R. M. and Rice, S. A., *J. Chem. Phys.*, **94-3** (1991), 2207-2218.
- (43) Tanasawa, I., *Proc. 10th Int. Heat Transf. Conf.*, Brighton, **1** (1994), 297-312.
- (44) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., *Phys. Rev. Lett.*, **69-26** (1992), 3782-3784.
- (45) Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, **125** (1996), 195-203.
- (46) Matsumoto, M., ほか 2 名, *Thermal Sci. Eng.*, **3-3** (1995), 27-31.
- (47) Matsumoto, M. and Fujikawa, S., *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-2** (1997), 119-126.
- (48) Fujikawa, S., ほか 2 名, *JSME Int. J.*, **40-1**, B (1997), 159-165.
- (49) Kotani, M., ほか 3 名, *JSME Int. J.*, **41-2**, B (1998), 436-440.
- (50) Tsuruta, T., ほか 3 名, *Proc. Int. Center Heat Mass Transf. Symp.*, Yokohama (1996), 243-254.
- (51) 鶴田隆治, ほか 3 名, *機論*, **63-612**, B (1997), 2776-2783.
- (52) 松本充弘, 33 回日本伝熱シンポ (1996), 329-330.
- (53) Carey, V. P. and Oyumi, S. M., *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-1** (1997), 31-38.
- (54) Dussan V. E. B., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **11** (1979), 371-400.
- (55) Koplik, J. and Banavar, J. R., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **27** (1995), 257-292.
- (56) Matsumoto, S., ほか 2 名, *Proc. ASME / JSME Thermal Eng. Joint Conf.*, Maui, **2** (1995), 557-562.
- (57) Maruyama, S., ほか 4 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **2-1** (1998), 49-62.
- (58) Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces* (1985), Academic Press, London.
- (59) Saville, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **73** (1977), 1122-1132.
- (60) Sikkenk, J. H., ほか 4 名, *J. Stat. Phys.*, **52-1/2** (1988), 23-44.
- (61) Nijmeijer, M. J. P., ほか 2 名, *Phys. Rev. A*, **42-10** (1990), 6052-6059.
- (62) Thompson P. A., ほか 2 名, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7-6** (1993), 535-554.
- (63) Matsumoto, S. and Maruyama, S., 2nd JSME-KSME Thermal Engng. Conf., Kitakyushu (1992), 3.61-3.64.
- (64) 丸山茂夫, ほか 3 名, 固液界面熱抵抗の分子動力学, 熱工学講演会 (1998), C253, 309-311.
- (65) Kotake, S. and Wakuri, S., *JSME Int. J.*, **37-1**, B (1994), 103-108.
- (66) Ikeshoji, T and Hafskjold, B., *Molecular Phys.*, **81-2** (1994), 251-261.
- (67) Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, **144** (1998), 369-376.
- (68) Kinjo, T. and Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, **144** (1998), 343-350.
- (69) Maruyama, S. and Kimura, T., A Molecular Dynamics Simulation of a Bubble Nucleation on Solid Surface, *5th ASME/JSME Thermal Eng. Conf.*, AJTE99-6511 (1999).
- (70) Tamba, J., ほか 2 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-1** (1997), 19-30.
- (71) Ohara, T. and Aihara, T., *Int. Center Heat Mass Transf. Symp.*, Yokohama (1996), 80-89.
- (72) 小原拓・相原利雄, *機論*, **61-583**, B (1995), 1107-1113.
- (73) 山口康隆・丸山茂夫, *機論*, **63-611**, B (1997), 2398-2404.
- (74) 丸山茂夫・山口康隆, *機論*, **63-611**, B (1997), 2405-2412.
- (75) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286-3-4** (1998), 336-342.
- (76) Maruyama, S. and Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286-3-4** (1998), 343-349.
- (77) Yamaguchi, Y., ほか 2 名, A Molecular Dynamics Simulation of Metal-Containing Fullerene Formation, *5th ASME/JSME Thermal Eng. Conf.*, AJTE99-6508 (1999).
- (78) Hirai, S., ほか 3 名, *Micro. Thermophys. Eng.*, **1-4** (1997), 293-301.