

ナノ微細構造面の濡れ挙動に関する分子動力学的研究*

長山 暁子^{*1}, 椎木 誠一^{*2}, 鶴田 隆治^{*1}Effects of Nanostructures on Surface Wettability :
A Molecular Dynamics StudyGyoko NAGAYAMA^{*3}, Sei-ichi SHI-IKI and Takaharu TSURUTA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

The nanostructured surfaces have attracted much attention owing to its possibility of changing surface wettability as well as the enhancement of interface heat transfer ; however, the mechanism has not been clarified yet. In this study, molecular dynamics simulations have been carried out to study the effect of the nanostructures on the wetting characteristics at the solid-liquid interface. The simple Lennard-Jones (L-J) liquid droplet is placed on a solid surface in a shape of molecular-scale unevenness with different height and spacing. The wettability of the solid-liquid interface is examined with evaluating the contact angles at the three-phase interface. The results of the measured contact angles demonstrate that the nanostructures could strengthen the hydrophobic properties for a partial wetting condition, while it is insignificant in a completely wetting case. Furthermore, we compare the results of molecular dynamics (MD) simulations with the classical descriptions and discrepancy among the results is found. A modified description of contact angle in consideration of molecules filling ratio among nanostructures was proposed.

Key Words : Nanostructure, Surface Wettability, Contact Angle, Molecular Dynamics Simulation

1. 緒 言

固体表面における濡れ問題は、固体・液体・気体の三相現象であり、表面科学の分野を始めとして、産業分野でも大いに注目を集めている。濡れ性を制御するには、表面を化学的に処理する方法と、表面の凹凸の度合いを物理的な処理で調整する方法がある。後者については、近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術や微細加工技術の普及によって、固体表面を凹凸構造に微細化し、その空間スケールをマイクロまたはナノオーダーで制御することで表面の親水性または疎水性を変化させる方法が検討されてきた⁽¹⁾⁽⁴⁾。例えば、シリコン基板表面上に形成した規則的なテクスチャ構造やポーラス構造、ガラス基板上に作製したナノピンを用いた超撥水性面の研究開発などが行われ

た。また、ナノ微細構造によって界面の伝熱特性を制御しようとする動きがあり、伝熱分野においてもナノスケールの濡れ現象と対流伝熱⁽⁵⁾⁽⁶⁾や沸騰伝熱⁽⁷⁾⁽⁸⁾との関連について関心が高まっている。

固体表面の濡れ性については、従来、表面上の液滴の接触角度を用いたマクロ的な評価方法として、1805年に発表された Young の式が知られている⁽⁹⁾。

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta_y = 0 \quad (1)$$

ここで、 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} は、それぞれ固気、固液、気液の間の界面張力あるいは表面エネルギーを表し、接触角は固・気・液の界面エネルギーのつりあいで表現される。表面構造が濡れ性に与える影響については、1936年に Wenzel が図 1 に示すモデルを提案した⁽¹⁰⁾。接触角の変化は、表面構造のパラメーター r' によって修正される。

$$\cos \theta_w = r' \cos \theta_y \quad (2)$$

* 原稿受付 2006 年 11 月 22 日。

^{*1} 正員, 九州工業大学工学部 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)。^{*2} 准員, 九州工業大学大学院機械知能工学専攻[現: アイシン精機(株)]。

E-mail: nagayama@mech.kyutech.ac.jp

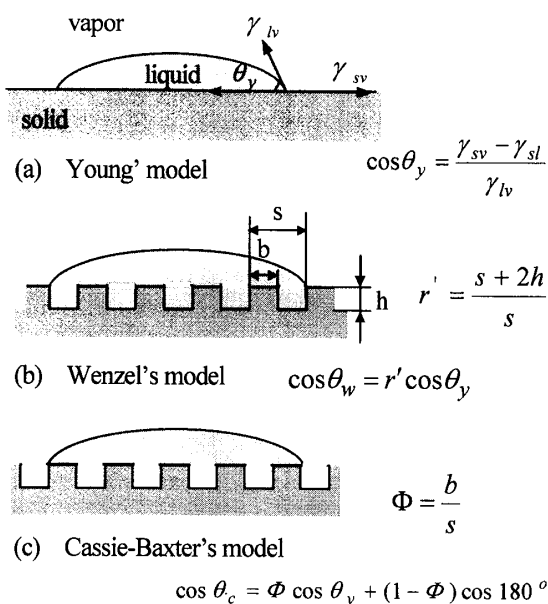


Fig. 1 Classical descriptions of contact angle.

ここで、 $r' = \frac{s + 2h}{s}$ は構造表面と平滑面の表面積の

比率を表し、 s は表面構造のピッチで、 h はその高さである。Wenzel モデルによれば、表面構造による表面積の増加率が常にもととの親水性あるいは疎水性を強化する効果となる。これに対し、1944 年に発表された Cassie-Baxter モデルでは、固相と気相を複合させた表現を用いた⁽¹¹⁾。

$$\cos \theta_c = \Phi \cos \theta_y + (1 - \Phi) \cos 180^\circ \quad (3)$$

ここで、 $\Phi = b/s$ 、 b は表面構造の幅である。さらに、

複雑なマイクロオーダーの構造を持つ表面に対して、1996 年に Shibuichi らがフラクタルの概念を用いて、接触角の定式化を行った⁽¹²⁻¹³⁾。

一方、固体面における液滴の濡れ挙動は、固体分子と液体分子の相互作用の結果であり、ミクロな視点からの検討も行われた⁽¹⁴⁻²²⁾。Neumann らは三相接触界線の線張力 line tension と接触線の曲率を考慮した修正モデルを提案し⁽¹⁴⁾、Kwok らは van der Waals の引力項を用いて、半経験的な理論モデルを考案した⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。さらに、分子動力学シミュレーションによる検討が非常に有効なアプローチであることも示されている。平坦な固体表面を対象として、丸山らは接触角を固液・液液分子間ポテンシャルパラメータで表現するモデルを提案し⁽¹⁸⁻¹⁹⁾、Sinha は接触角と Hamaker 定数の関連を示した⁽²⁰⁾。これらの成果は、濡れ現象のメカニズムに対する本質的な理解を与えるものと考えられる。

しかし、これまでにナノ構造表面に対する分子レベルでの検討は十分に行われておらず、実用面からもナノ微細構造が液滴の濡れ性または接触角に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで本研究では、ナノ微細構造の寸法と固体表面の濡れ性の関連を明らかにするため、高さ・凹幅・ピッチをパラメータとしたナノ微細構造面での液滴挙動の分子動力学シミュレーション (Molecular Dynamics Simulation: MD) を行った。ナノ微細構造面における液滴の接触角について、従来の理論式を検証するとともに、新たな接触角の表現法を検討した。

記号

- a : 表面構造の凹幅
- b : 表面構造の凸幅
- E_p : ポテンシャルエネルギー
- f : 表面構造凹部における液体分子の充填率
- h : 表面構造の高さ
- L_x : 計算系の x 方向の長さ
- L_y : 計算系の y 方向の長さ
- L_z : 計算系の z 方向の長さ
- N_r : 表面構造凹部にある液体分子の個数
- N_s : 表面構造凹部にある液体分子の飽和密度に応じた飽和個数
- r_{ij} : 分子 i と j の間の距離
- r' : 構造表面と平滑面の表面積の比率
- s : 表面構造のピッチ (= $a+b$)

ギリシャ記号

- α : ポテンシャル調整係数
- β : ポテンシャル調整係数
- ε : ポテンシャル関数のエネルギーパラメーター
- ϕ : 分子間ポテンシャル
- γ : 界面張力
- σ : ポテンシャル関数の長さパラメーター
- θ : 接触角
- Φ : 表面構造の凸幅とピッチの比
- Φ_s : ナノ構造面における液体分子が固体に接触した面の割合
- Φ_v : ナノ構造面における液体分子が固体に接触しない面の割合

添え字

- c : Cassie-Baxter モデル
- l : 液体
- s : 固体
- v : 気体

w : Wenzel モデル
y : Young モデル

2. 分子動力学シミュレーション

2・1 計算系 図2に分子動力学シミュレーションの計算対象を示す。計算系は三次元空間であり、そのサイズは $L_x=5.83\text{nm}$, $L_y=3.85\text{nm}$, $L_z=6.31\text{nm}$ である。計算はNVT一定の条件下で行い、 x と y 方向に周期境界条件を適用した。 z 方向においては、上部の気相空間の境界に鏡面反射条件を用いた。計算系の下部には1344~2688個(4~8層)のプラチナ原子により構成した固体壁を配置し、そのFCC<111>面を固液界面にした。固体壁の下部の計算領域外側には、同じ原子構成で計1344個のファントム原子層を4層配置し、半無限的な固体壁を模擬した⁽¹⁸⁾。計算の便宜上、アルゴン分子で液滴を形成し、図2に示しているのはその初期配置である。図2に示す計算空間に対して、アルゴン液滴が安定的に存在できる個数は約400~600であり、ここでは、500個のアルゴン分子を用いた。図3に解析した固体壁面のナノ微細構造の一例を示す。パラメータの a , b , h , s は、それぞれ構造物の凹幅、凸幅、高さ、ピッチを表し、これらの詳細な寸法は表1に整理している。

2・2 計算方法 計算に用いた時間ステップは5fsである。計算系の初期温度は100Kと設定し、計算開始から2万ステップまで、系全体に対する速度スケールリングによる温度制御を行った。その後、計算領域内の固体壁の最外層のみ温度制御を行い、固体壁の温度を一定に維持した。運動方程式の数値積分にはVelocity Verlet algorithmを適用した⁽²¹⁾。力の計算については、カットオフ距離を $3.5\sigma_l$ に設定した。

分子間相互作用には、同種分子に対してLennard-Jonesポテンシャルを用いた。

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

液・液分子(Ar-Ar)については、 $\sigma_l=3.405\text{\AA}$, $\epsilon_l=1.67\times 10^{-21}\text{J}$ であり、固・固分子(Pt-Pt)については、 $\sigma_s=2.475\text{\AA}$, $\epsilon_s=8.35\times 10^{-20}\text{J}$ を用いた。異種分子(Pt-Ar)間の相互作用については次式に示すようなLennard-Jonesに近似した関数を用いた。

$$\phi_{sl}(r_{ij}) = 4\alpha\epsilon_{sl} \left[\left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

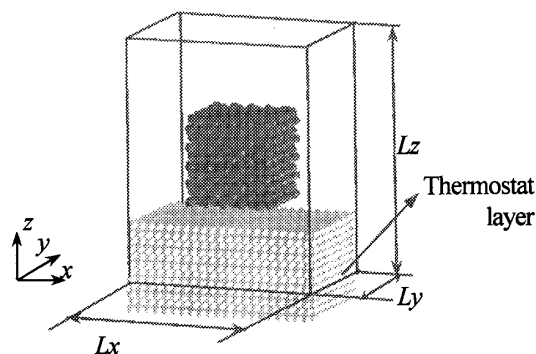


Fig. 2 Initial configuration of molecular dynamics simulation system.

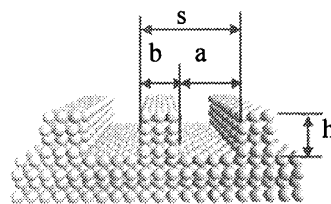


Fig. 3 Size parameters of nanostructures at the solid surface.

ここで、ポテンシャルパラメータ σ_{sl} と ϵ_{sl} は、Lorentz-Berthelot 則に基づき、 $\sigma_{sl}=(\sigma_l+\sigma_s)/2$ (the Lorentz rule), $\epsilon_{sl}=\sqrt{\epsilon_l\epsilon_s}$ (the Berthelot rule) で与えた^(22,23)。なお、ポテンシャル井戸の深さを Berthelot 則で表す際、過大に評価されることが知られている^(23,24)。そのため、式(5)に係数 α を用いてポテンシャル井戸の深さを調整する。 $\alpha=0.14$ ($=\sqrt{\epsilon_l/\epsilon_s}$)にする

と、固液分子間ポテンシャル井戸の深さは液・液分子と同様になる。また、係数 β を用いて固液分子間ポテンシャルの斥力項を調整するのも非常に有効な方法である⁽²⁵⁻²⁷⁾。式(5)では係数 α と β の両方を用いて、異なる固液界面エネルギーを実現できる⁽²⁸⁾。なお、平坦な固体面上の液滴については、係数 α と β を調整した際の濡れ挙動をすでに文献(29)で報告している。液滴が完全に固体面に濡れて液膜となるのは、 $\alpha=1$ と $\beta=1$, $\alpha=0.5$ と $\beta=1$, $\alpha=0.14$ と $\beta=1$ を組み合わせた場合であった。このなかで、 $\alpha=0.14$ と $\beta=1$ は固液相互作用が最も弱い親水性界面となっており、これに対するナノ微細構造の影響を調べる。 $\alpha=0.14$ と $\beta=0.5$ の場合は、部分濡れとなり、固液界面に液滴が形成された。平滑面との比較のために、本報のナノ構造面では $\alpha=0.14$, $\beta=1$ および $\alpha=0.14$, $\beta=0.5$ を用いた。次章に示すように、 $\alpha=0.14$, $\beta=1$ を用い

Table 1 Simulation cases and measured contact angles.

Cases	Nanostructure Parameters [nm]						θ [± 5 deg.] ($\alpha=0.14$)	
	a	b	h	s=a+b	$\Phi = b/s$	$r' = \frac{s+2h}{s}$	$\beta=1.0$	$\beta=0.5$
flat	-	-	-	-	0 or 1	1.000	0	60
(a)	3.054	2.776	0.453	5.830	0.476	1.156	0	65
(b)	3.054	2.776	0.907	5.830	0.476	1.311	0	62
(c)	2.221	0.555	0.453	2.776	0.200	1.327	0	79
(d)	2.221	0.555	0.907	2.776	0.200	1.653	0	86
(e)	0.555	2.221	0.453	2.776	0.800	1.327	0	73
(f)	0.555	2.221	0.907	2.776	0.800	1.653	0	71
(g)	1.388	0.555	0.453	1.943	0.286	1.467	0	87
(h)	1.388	0.555	0.907	1.943	0.286	1.933	0	86
(i)	1.110	0.833	0.453	1.943	0.429	1.467	0	87
(j)	1.110	0.833	0.907	1.943	0.429	1.933	0	95
(k)	0.833	1.110	0.453	1.943	0.571	1.467	0	86
(l)	0.833	1.110	0.907	1.943	0.571	1.933	0	92
(m)	0.555	1.388	0.453	1.943	0.714	1.467	0	82
(n)	0.555	1.388	0.907	1.943	0.714	1.933	0	85
(o)	0.555	0.833	0.453	1.388	0.600	1.653	0	95
(p)	0.555	0.833	0.907	1.388	0.600	2.306	0	93
(q)	0.555	0.555	0.453	1.110	0.500	1.817	0	98
(r)	0.555	0.555	0.907	1.110	0.500	2.633	0	105

た場合は、液体が平滑面と同様にナノ構造面に完全に濡れることになり、ここでは親水性界面と定義する。 $\alpha = 0.14$, $\beta = 0.5$ を用いた場合、液滴の平滑面における接触角度が 60° であるが、ナノ構造面における接触角は大きくなり、疎水性が増したことから疎水性界面と定義する。

3. 計算結果及び考察

表 1 に示す各計算ケースにおいては、計算開始後 2.5ns を経過した時点ですべての計算系が定常状態になった。その後、定常状態を維持し、3.5~4.0ns の間の座標データに基づいて液滴のスナップショットを多数抽出した。それぞれに対し、三相界面付近の液滴形状とナノ構造の凸部の上面との接線を描いて、その角度を接触角と定義した。その平均値を接触角の結果として表 1 に示す。なお、平均値からの接触角のばらつきは約 $\pm 5^\circ$ の程度であった。

3・1 親水性界面 $\alpha = 0.14, \beta = 1$ の条件において、液体分子の平坦界面とナノ微細構造界面における濡れ挙動は、図 4 より比較できる。ナノ微細構造を持つ固体壁面のいずれも平坦面とほぼ同じく、液体分子が完全に界面に吸着される。ナノ構造物間の凹幅は異

なっているにもかかわらず、液体分子が隙間なく浸透していることが分かる。これらの場合は、接触角がすべて 0 となり、いずれの界面も親水性を持つ。 $\alpha = 0.14$, $\beta = 1$ の条件は親水性界面の中でも比較的に弱い親水性を有しているが⁽²⁹⁾、ナノ微細構造による接触角の変化は顕著に現れない。

3・2 疎水性界面 $\alpha = 0.14, \beta = 0.5$ の条件については、図 5 に示すスナップショットより各計算ケースの結果を比較できる。平坦面においては、液滴の接触角が 60° 前後であり、 $\beta = 1$ の時に見られた界面吸着現象が顕著に現れていない。図 5 および表 1 より、ナノ微細構造面の接触角がいずれも平面のそれより大きくなったことが確認できる。これは、平面の界面構造が均一であるのに対して、構造面のパラメーターの変化によって不均一な界面構造が形成され、その結果、異なる界面濡れ現象が生じたと考えられる。そこで、接触角と凹幅 a, 凸幅 b, ピッチ s, 高さ h とのそれぞれの関係を図 6 にまとめて示す。図 6 より凹幅 a, 凸幅 b とピッチ s が小さくなればなるほど疎水性を強化できる傾向がみられる。凹幅 a や凸幅 b が液体分子直径 (0.34nm) と同じ程度になると単純には整理できず、他のパラメーターの影響によって接触角に差の出るこ

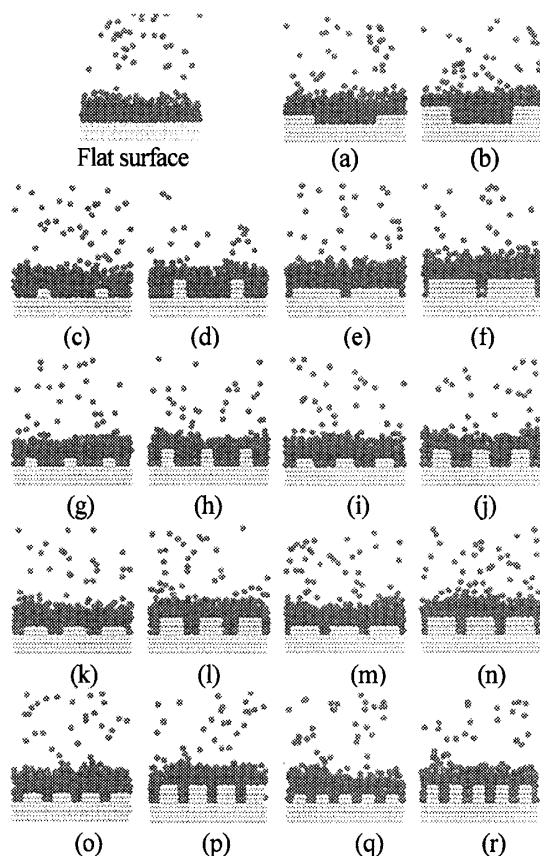


Fig. 4 Snapshots of the structured surface for $\alpha=0.14$, $\beta=1$ (hydrophilicity)

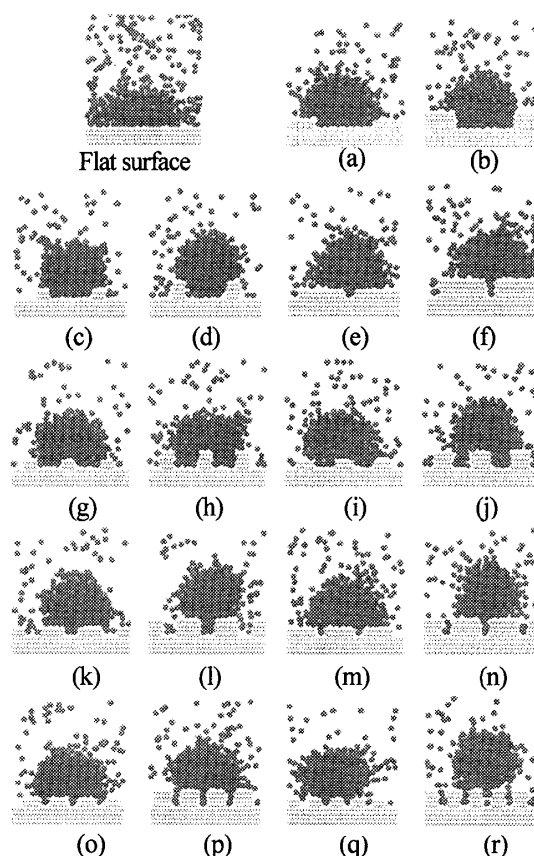


Fig. 5 Snapshots of the structured surface for $\alpha=0.14$, $\beta=0.5$ (hydrophobicity).

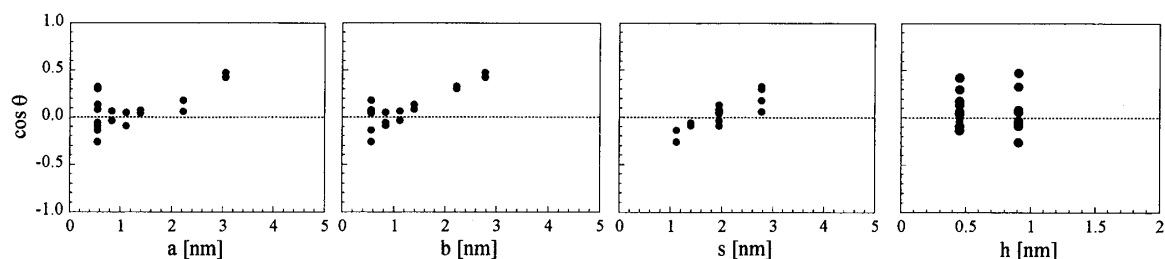


Fig. 6 Effects of the nanostructures on the contact angles at the surface of $\alpha=0.14$, $\beta=0.5$.

とが分かる。高さ h については明確な差が見られなかった。

4. 理論との比較および修正式の提案

4・1 従来理論式との比較 Wenzel モデルでは、界面構造による固液接触面の面積が増加すると考えるため、 r' を用いて Young モデルを修正している。本研究で用いたナノ微細構造の r' は、1 から 2.63 まで変化する。図 4 に示した親水性面 ($\beta=1$) においては、接触角の r' に対応した変化が現れず、Wenzel モデルが対応しないことになる。また、図 5 に示す疎水性面 ($\beta=0.5$) については、図 7 に示すように、 r' の増加とともに接触角が増大することになり、Wenzel モデル

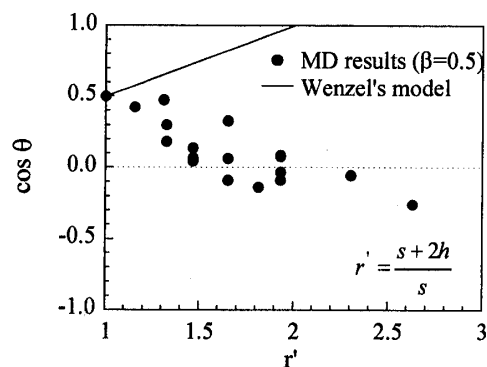


Fig. 7 Comparisons between the MD results and the Wenzel's model.

と MD 計算結果とが一致しないことが分かる. Wenzel モデルの修正した接触角は h/s のみの関数であり, 凹幅 a , 凸幅 b とピッチ s 間の関連を表現しておらず, MD の計算結果を説明できないことが明白である.

Cassie-Baxter モデルでは, 凹凸を固気複合面と考え, $\Phi = b/s$ を用いて Young モデルを修正している. 図 8 に MD の計算結果を $\Phi (=b/s)$ で整理し, Cassie-Baxter モデルの修正値と比較する. 図 8 より, Φ が 0.5 より大きく, すなわち, 構造物の凸部がピッチの半分以上を占めた場合, Cassie-Baxter の予測値と MD 結果がよく一致する. しかし, Φ が 0.5 より小さく, 構造物の凹部がピッチの半分以上を占めた場合, Cassie-Baxter モデルと MD 結果が一致せず, MD 結果は $\Phi = 0.5$ に対して左右対称になる. ここで, Φ が 0 および 1 の場合は表面構造がなく, MD 結果が平面と同じ接触角になることが確認できる. また, Φ が 0.5 の場合において, 凹幅 (あるいは凸幅) が液体分子直径より十分大きくなれば, 平面と同じ接触角になり (計算ケース(a)と(b)), 凹幅が液体分子と同程度のサイズになると Cassie-Baxter モデルに従い疎水強化になる (計算ケース(q)と(r)) ことが興味深い.

以上のことより, 従来の理論式ではナノ微細構造による接触角の変化を評価できないと考える.

4・2 修正式の提案 ナノ微細構造がもたらす接触角の変化の本質は, 固液界面のエネルギー分布に関連する. 図 9 に固液界面におけるポテンシャルエネルギー分布を例示し, 固体面の形状に応じた不均一なポテンシャル場が形成されていることを示す. このポテンシャルエネルギーの不均一が面上の液膜構造を変え, 場合によっては液膜を分断し, その結果, 疎水性を増すことにつながるものと推測する.

ここで, ナノ微細構造による界面エネルギーの変化を考慮し, MD の解析結果を用いて新たな接触角の表

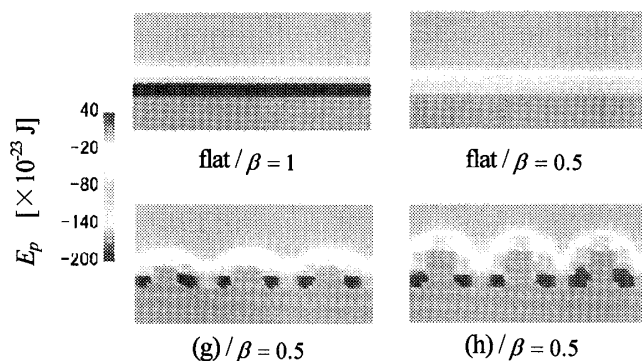


Fig. 9 Potential energy distributions at the solid-liquid interface.

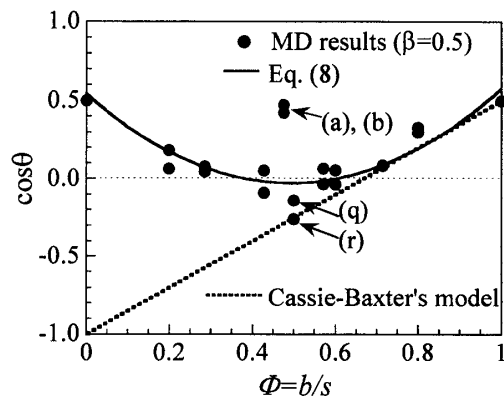


Fig. 8 Comparisons between MD results and the Cassie-Baxter's model.

現方法を試みた. 凹部内の液体分子の充填率 f を次式に定義する.

$$f = \frac{N_r}{N_s} \quad (6)$$

N_r は凹部にある液体分子の個数, N_s は飽和密度に応じた飽和個数を表す. この充填率 f により凹部における液体分子の濡れ度合いを表す. 凸部と凹部を合わせた液体分子が固体に接触した面の割合が Φ_s で, 液体が固体に接触しない面の割合が Φ_v とすると,

$$\Phi_s = \frac{b + (a + 2h)f}{s} \quad (7-a)$$

$$\Phi_v = \frac{(a + 2h)(1 - f)}{s} \quad (7-b)$$

すなわち, 接触角に関する次の修正式を得る.

$$\cos \theta_r = \Phi_s \cos \theta_y + \Phi_v \cos 180^\circ \quad (8)$$

式(8)と MD で得た接触角の結果との比較を図 8 および

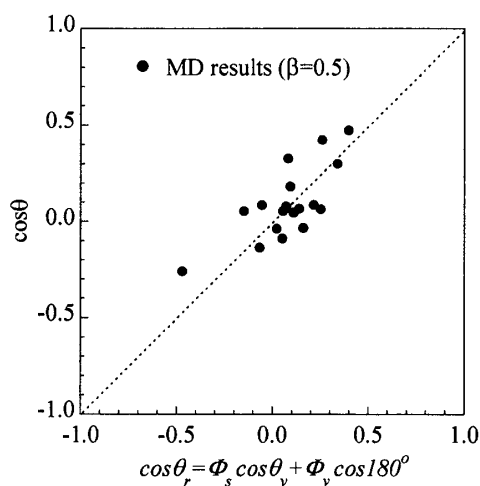


Fig. 10 Comparisons of contact angles between MD and Eq. (8).

図 10 に示し、両者がよく一致することが分かる。式(8)は凹部内の分子充填率 f に基づいた半経験的な表現であり、より一般的な表現の構築が今後の課題である。

5 結 言

分子動力学シミュレーションを用いて、ナノ微細構造を持つ固体壁面でのナノ液滴の濡れ挙動の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) ナノ微細構造による接触角の変化は、親水性界面ではみられないものの、疎水性界面では顕著に表れる。
- (2) ナノ微細構造による接触角の変化は Wenzel モデル、Cassie-Baxter モデルでは表現できない。
- (3) ナノ微細構造を考慮した液滴の接触角の新たな表現法を提案した。

謝 辞

本研究の遂行にあたって、本学学生の川越政子さんの協力を得た。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金若手研究 (B) 1670167 および基盤研究 (B) 17360099 の援助を受けた。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- (1) Blossey, R., Self-cleaning surfaces - virtual realities, *Nature Materials*, 2 (2003), pp. 301-306.
- (2) Moronuki, N. et al., Design of Surface Texture of the Control of Wettability, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 70, No.693 (2004), pp. 1244-1249.
- (3) Takahashi, K., Porous silicon as a superhydrophobic microchannel surface, *Proceedings of the 1st International Symposium of Micro and Nano Technology*, No. XXX I -2-03 (2004-3).
- (4) Hosono, E. et al., Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 39 (2005), pp.13458-13459.
- (5) Kunugi, T., Heat transfer enhancement by nano-scale structure formed on surface: experimental and molecular dynamics study, *Proceedings of the 1st International Symposium of Micro and Nano Technology*, No. XXV II -3-01 (2004-3).
- (6) Kunugi, T. and Muko, K., New heat-exchange and heat-transfer methods between solids and fluids, Patent# 2002-297088 (2002), JP.
- (7) Hidaka, S. et al., Effect of Contact Angle on Wetting Limit Temperature, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No.709 (2005), pp. 2309-2315.
- (8) Takata, Y. et al., Effect of Contact Angle on Droplet Evaporation, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 68, No.671 (2002), pp. 1911-1918.
- (9) Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 95 (1805), pp. 65-87.
- (10) R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.28, No.8 (1936), pp. 988-994.
- (11) Cassie, A. B. D. and Baxter, S., Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, Vol.40 (1944), pp. 546-551.
- (12) Onda T et al., Super-water-repellent fractal surfaces, *Langmuir*, Vol. 12, No. 9 (1996), pp.2125-2127.
- (13) Shibuichi, S et al., Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure, *Journal of Physical Chemistry*, Vol.100, No.50 (1996), pp.19512-19517.
- (14) Neumann, A. W. and Spelt, J. K., Dekker, M. (Eds.), *Applied Surface Thermodynamics*, (1996), Marcel Dekker, New York.
- (15) Kwok, D. Y., Ng, H. and Neumann, A. W., Experimental study on contact angle patterns: liquid surface tensions less than solid surface tensions, *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 225 (2000), pp. 323-328.
- (16) Kwok, D. Y. and Neumann, A. W., Contact Angle Interpretation: Combining Rule for Solid-Liquid Intermolecular Potential, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 4 (2000), pp. 741-746.
- (17) Kwok, D. Y. and Neumann, A. W., 2000, Contact Angle Interpretation in Terms of Solid Surface Tension, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 161, No. 1 (2000), pp. 31-48.
- (18) Maruyama, S. et al., Liquid Droplet in Contact with a Solid Surface, *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 2, No. 1 (1998), pp.49-62.
- (19) Kimura, T. and Maruyama, S., A Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on Solid Surface, *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 6, No.1 (2002), pp. 3-13.
- (20) Sinha, S., Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Tension and Contact Angle of Lennard-Jones Fluid, *Doctoral Thesis*, University of California, Los Angeles (2004).
- (21) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, (1987), Clarendon Press, Oxford.
- (22) Yezdimer, E.M., Chialvo, A.A. and Cummings, P.T., Examination of chain length effects on the solubility of alkanes in near-critical and supercritical aqueous solutions, *Journal of physical chemistry B*, Vol.105, (2001), pp.841-847.
- (23) Delhommelle, J. and Millie, P., Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular

- simulation, *Molecular Physics*, Vol.99, No.8, (2001), pp.619-625.
- (24) Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B. and Wakeham, W. A., *Intermolecular forces*, (1981), Clarendon Press, Oxford.
- (25) Barrat, J. and Bocquet, L., Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface, *Physical Review Letters*, Vol.82, No.23, (1999), pp.4671-4674.
- (26) Cieplak, M., Koplik, J. and Banavar, J. R., Boundary conditions at a fluid-solid interface, *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 5, (2001), pp.803-806.
- (27) Sokhan, V. P., Nicholson, D. and Quirke, N., Fluid flow in nanopores: An examination of hydrodynamic boundary conditions, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 8, (2001), pp. 3878-3887.
- (28) Nagayama, G. and Cheng, P., Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation, *International Journal Heat and Mass Transfer*, 47 (2004), pp. 501-513.
- (29) Nagayama, G. et al., Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel, *International Journal Heat and Mass Transfer*, Vol. 49 (2006), pp.4437-4443.
-