

分子動力的視点からみた固液界面の濡れ機構

Wetting Behavior of the Solid-Liquid Interface Based on Molecular Dynamics Studies

長山 暁子, 鶴田 隆治 (九州工業大学)

Gyoko NAGAYAMA, Takaharu TSURUTA (Kyushu Institute of Technology)

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

1. はじめに

固液界面における濡れ問題は、固体・液体・気体の三相複合現象であり、固体表面に液体が付着する性質、いわゆる固液界面の濡れ性は、接触角という巨視的なパラメータで表される。その値は、液体と固体の組み合わせによって変化し、また、同じ組み合わせでも表面の状態に大きく依存する。これは液体が固体に接触すると、界面条件に応じてエネルギー的に一番安定な状態になるように接触角が変化するからである[1-5]。これをミクロな視点からみれば、液体分子の配置が固体分子と液体分子の相互作用によって変化する空間のエネルギー分布に関連して決まるものと考えられる[6-8]。

界面を化学的または物理的に処理することによって接触角、すなわち、固液界面の濡れ性を制御する手法が多く報告されている。そのうち、藤島らが発見した酸化チタンコーティングによる超親水化現象[9, 10]や、辻井らが開発したフラクタル構造表面の撥水効果がよく知られている[11-13]。また、近年では、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術や微細加工技術の普及によって、固体表面に微細な凹凸構造を形成し、その空間スケールをミクロまたはナノオーダーで制御することにより、表面の濡れ性を変化させる技術が注目されている。たとえば、諸貫らはシリコン基板表面上に種々の規則的なテクスチャ構造を形成し、接触角のヒステリシスに及ぼす影響を示した[14]。高橋はシリコン表面に作成したランダムなポーラス構造による疎水性の強化を確認した[15]。また、細野らはガラス基板上に作製したナノピンを用いた超撥水性面を形成することによって、 178° の接触角を得ている[16]。

固液界面の濡れ性制御技術の新しい進展とともに、応用技術への期待と関心が高まっている。沸騰伝熱においては、高田らは超親水面や超撥水面における液膜や液滴の蒸発・沸騰に関する一連の

実験研究を行い、興味深い知見を得ている[17, 18]。同じく、永井[19]や光武・門出[20]などの研究もある。一方、対流伝熱に関し、ナノ多孔質層による伝熱促進効果が功刀らにより報告されている[21, 22]。筆者らはナノ微細構造によって界面の濡れ性が変化することに注目し、伝熱促進効果とナノスケールの濡れ現象との関連について調べている。

本稿では、固液界面の濡れ機構について、接触角に対する従来の巨視的記述を概説し、近年進めている分子動力学法 (Molecular dynamics: MD) による研究を紹介する。また、固液界面の濡れ性がマイクロ・ナノスケール熱・物質輸送に及ぼす影響についてもいくつかの解析例を紹介したい。

2. 平滑面の接触角に関する記述法

2.1 Young の式

図1に示す平坦な固体面の濡れ性については、液滴の接触角を用いたマクロな評価方法として、1805年に発表された Young の式が知られている[23]。

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

ここで、 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} は、それぞれ固気、固液、気液の間の表面張力あるいは界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。「ぬれと表面張力」については、本誌2004年1月号「伝熱学・熱流体力学における

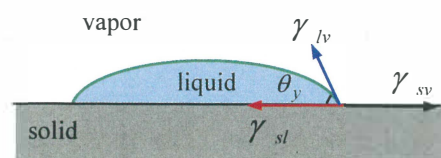


Fig. 1 Young's equation of contact angle.

『のどの小骨』を流し込む」特集に高田が明快に解説している[4].

2.2 分子動力学による接触角の表現法

分子動力学視点からの濡れ性についての検討は、濡れ現象のメカニズムに対する本質的な理解を与えることができると考える。

まず、先駆的な分子動力学解析を行った丸山らの研究を紹介したい[6-8]. 図1に示す固体面に液滴が付着した場合を分子動力学シミュレーションの計算系と考える。最も単純なレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones : LJ) ポテンシャルを用いた場合、固体面における液滴の接触角はポテンシャル関数のパラメータで表現することができる。用いた固液間ポテンシャル関数に依存するが、接触角は1つの液体分子が固体面から受ける積分表面ポテンシャルの深さに比例することを明示した。また、より現実的な場合として、プラチナ固体表面上の水の液滴の分子動力学シミュレーションを行っている。水分子間に SPC/E (Extended Simple Point Charge) ポテンシャル、水分子とプラチナ原子の間には Zhu-Philpott らが作成したポテンシャルを用いた。プラチナ表面に一層の水分子が吸着されて液膜となり、その液膜の上に水の液滴が接触していることを示した。このように吸着層の上に形成された液滴の接触角については、ミクروسケールにおける理論構築が今後必要であろう。

筆者らは、次式に示す擬レナード・ジョーンズポテンシャル関数で固液間の相互作用を表現した[24, 25].

$$\phi_{sl}(r_{ij}) = 4\alpha\epsilon_{sl} \left[\left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

ここで、 ϕ_{sl} は固液分子間ポテンシャル、 r_{ij} は分子 i と j 間の距離、LJ ポテンシャルパラメータの σ_{sl} と ϵ_{sl} は、液体と固体分子のそれぞれの値を 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。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ため[26, 27]、係数 α を用いて調整する。 $\alpha = 0.14$ ($= \sqrt{\epsilon_l / \epsilon_s}$) 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[28-30]。そこで、式(2)に係数 α と β の両方を用いることにした。液体に Ar 分子、固体に Pt 原子を用いた場合、図2に示すように、超親水面から超撥水面まで、異なる固液界面エネルギーを実現できる。 α と β を小さく設定することは、固液間の相互作用が弱まる方向に向かうことになる。液滴が完全に固体面に濡れて液膜となるのは、(a)から(c)の場合であり、中でも、(a)が最も強い固液相互作用を持ち、超親水面とみなすことができる。(d)の場合は、固液界面に液滴が形成され、部分濡れとなったが、接触角が 90° より小さく、従来の定義に従えば親水面となる。なお、(e)は撥水面、(f)は濡れない表面を現している。

3. 表面構造を持つ固液界面の接触角

3.1 Wenzel の式

Young の式は理想的な平滑面における接触角の表現法であり、実際の表面は粗さを持つため、固液界面の接触角を評価・制御するには、表面構造による形状変化の影響を考慮する必要がある。

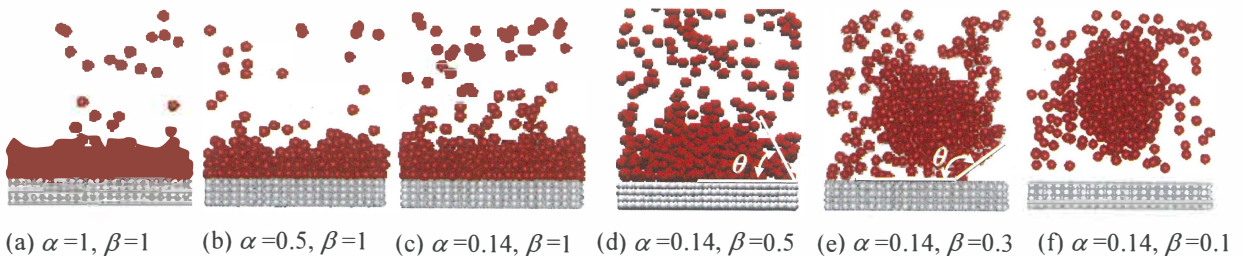


Fig. 2 Solid-liquid interface wettability and potential parameters α and β of Eq. (2).

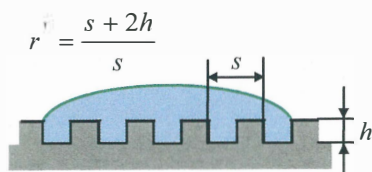


Fig. 3 Wenzel's equation of contact angle.

図3に示すのは、1936年にWenzelが提案したモデルである。表面に物理的な凹凸が存在している場合を対象とする。ここでは、液体が表面凹凸の隙間を完全に濡らすと考え、接触角は表面構造のパラメータ r' を用いて Young の接触角を修正する形となる。

$$\cos \theta_w = r' \cos \theta_y \quad (3)$$

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、固液界面の増大割合を示す。 s は表面構造のピッチで、 h はその高さである。 r' が最小値1になる場合は、Youngの式に帰着する。 r' が1より大きい場合は、接触角が 90° 以下である親水面では、親水性がもとより増す傾向になり、 90° 以上の疎水面では疎水性をさらに強化することになる。すなわち、Wenzelモデルによれば、表面構造による表面積の増加率を増やせば、もともとの親水性あるいは疎水性を強化することになる。

3.2 Cassie-Baxter の式

Wenzelの式に対して、化学的に不均一な表面構造を対象としたモデルに、1944年に発表されたCassie-Baxterモデルがある。Cassie-Baxterモデルは、もともと異なる材質が混在する凹凸のない平坦な複合表面を対象とするが、撥水性を高める条件の一つとして、表面構造の空隙に空気をトラップし、空気と固体の複合表面を対象とする場合を想定して、次式がしばしば用いられる。

$$\cos \theta_c = \Phi \cos \theta_y + (1 - \Phi) \cos 180^\circ \quad (4)$$

図4に示すように、Cassie-Baxterの式は表面構造の隙間の割合を $\Phi = b/s$ で表し、液体は隙間に濡れない状況にある。式(4)に基づいて、微細構造の先端をできるだけ小さくして (Φ を減少させることによって右辺第一項の影響を小さくする) 作成

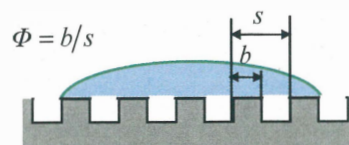


Fig. 4 Cassie-Baxter's equation of contact angle.

したポーラスシリコン[15]やナノピン[16]のような超撥水面が開発されている。

ここで、Cassie-Baxterの式では構造の高さ h の影響を考慮していないことと、Wenzelの式は表面構造の凸部の幅 b の影響を考慮していないことに注意したい。また、式(3)の r' と式(4)の Φ は表面構造の寸法の比であり、 b 、 s と h はマクロスケールであろうが、ナノスケールであろうが、接触角度が変化しないこととなる。さらには、実際の表面には、液体が表面構造の空隙に完全に濡れる状況(図3)と濡れない状況(図4)との中間にあることも考えられる。

3.3 分子動力学法によるナノ構造面 [33]

ナノ微細構造の寸法と固液界面の濡れ性の関連を明らかにするため、筆者らは、凸幅・ピッチ・高さをパラメータとしたナノ微細構造面における液滴を対象としたMDシミュレーションを行った。計算条件として、凸幅はおおよそ0.6~2.8nm、ピッチは1.1~5.8nm、高さは0.5と0.9nmを設定した。なお、解析方法は2.2節で述べた筆者らの方法とほぼ同様であるため、ここでは省略する。

平面では完全に濡れる条件(図2(c))に対して、界面をナノ構造化した場合のスナップショットを図5に示す。ナノ微細構造を持つ固体壁面のいずれも平滑面の場合とほぼ同じく、液体分子が完全に固体面を濡らす結果となった。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。これらの場合は、接触角がすべて0となり、ナノ微細構造による接触角の変化が顕著に現れないものとする。この特徴はWenzelおよびCassie-Baxterの式では表現できない。

部分濡れ面(図2(d))をナノ構造化した場合のスナップショットを図6に示す。平面の液滴の接触角は 60° 前後であるが、ナノ微細構造面の接触角がいずれも平滑面より大きくなり、固液界面が疎水化される結果となった。特に、凹幅 $s-b$ や凸

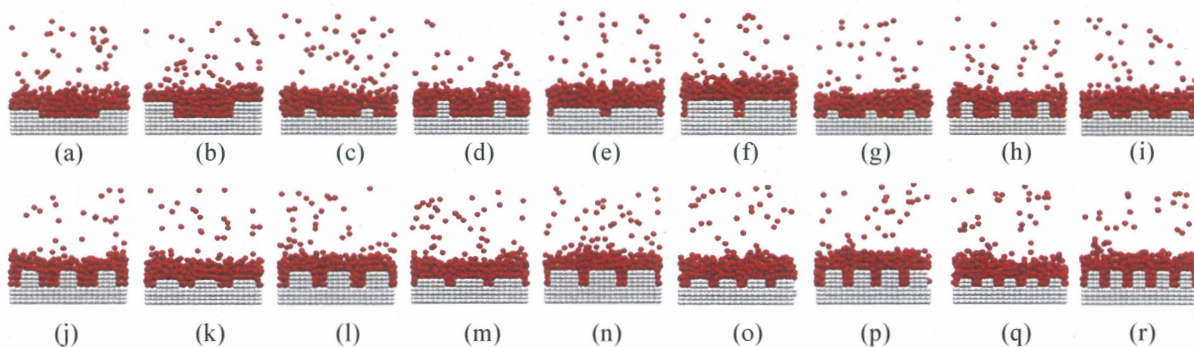


Fig. 5 Snapshots of the structured surface with $\alpha=0.14$, $\beta=1$ (hydrophilicity).

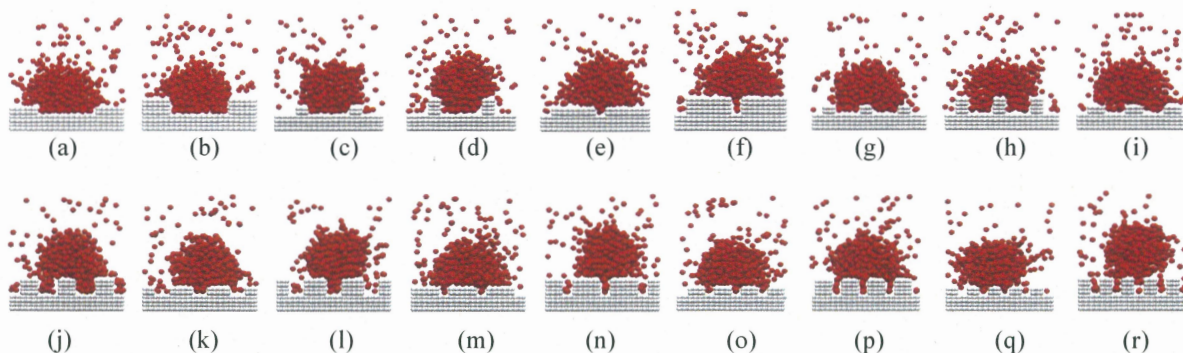


Fig. 6 Snapshots of the structured surface with $\alpha=0.14$, $\beta=0.5$ (hydrophobicity).

幅 b が液体分子直径と同じ程度になると、接触角が最も大きくなりやすい状況になることが分かった。ここで、前述の Wenzel の式によれば、ナノ構造化することによって、接触角がさらに小さくなることから、Wenzel の式との不一致は明白である。また、構造物の隙間にある液体の存在を含め、Cassie-Baxter の式との不一致が図 7 より確認できる。すなわち、構造物の凸部がピッチの半分以下を占める ($\Phi < 0.5$) 場合、Cassie-Baxter モデル

と MD 結果とが一致せず、MD 結果は $\Phi = 0.5$ に対して左右対称になる。なお、 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。

以下に、MD の解析結果を用いて新たな接触角の表現法への試みを紹介する。凹部内の液体分子の充填率 f を用いて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、

$$\Phi_s = \frac{b + (s - b + 2h)f}{s} \quad (5-a)$$

$$\Phi_v = \frac{(s - b + 2h)(1 - f)}{s} \quad (5-b)$$

接触角に関する次の修正式を得る。

$$\cos \theta_r = \Phi_s \cos \theta_y + \Phi_v \cos 180^\circ \quad (6)$$

式(6)は、図 7 のように、MD 結果とよく一致しているが、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、より一般的な表現法の構築が今後の課題である。

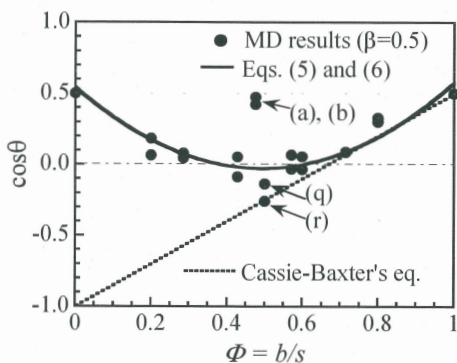


Fig. 7 Comparisons between MD results and the Cassie-Baxter's equation.

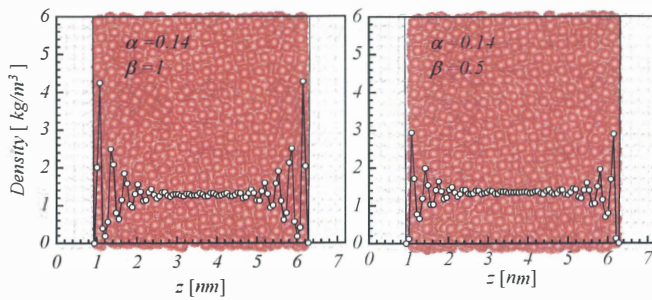


Fig. 8 Snapshots and density distribution of nanochannel flow in equilibrium states.

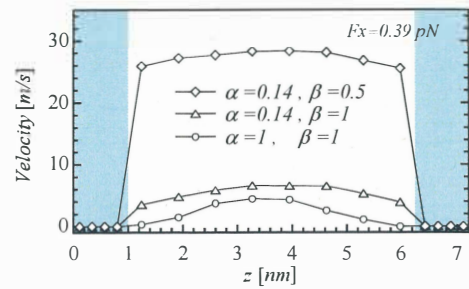


Fig. 9 Effect of surface wettability on velocity profiles of pressure driven flow.

4. 固液界面の濡れ性と界面抵抗

4.1 固液界面の濡れ性と界面構造

近年の半導体製造技術をベースにした微細加工技術の進歩は、 μm または nm オーダの流体機械や流体センサの製作を可能にし、それらの代表寸法は、固液界面の分子間相互作用の影響が現れる極めて小さいスケールに近づいている。このような小さな系では、固液界面の濡れ性が重要な役割を果たす。これまでに、ナノ空間における流動現象の分子動力学シミュレーション研究は数多く行われた[34-44]が、固液界面濡れ性との関連に注目した研究は少なく、ここでは、筆者らの研究例[24, 25]を中心に紹介する。

2.2 節と同様の分子間ポテンシャルモデルを用いて、間隔約 5.5nm のナノチャンネルに飽和状態に近い L-J 流体を満たした。図 8 には、完全濡れ面 (図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$) と部分濡れ面 (図 2(d): $\alpha=0.14, \beta=0.5$) の例ではあるが、解析系のスナップショットとともに密度分布を示す。完全濡れ面の壁面近傍では、流体分子が規則的に並んだ solid-like な性質[34, 35]を示し、バルク域より数倍も大きい密度のピークを繰り返すような特徴が見られる。部分濡れ面の場合は、同じ界面構造が見られるが、密度のピークが比較的低くなっている。この Solid-like 液体構造は、界面親水性が強ければ強いほど顕著に現れ、固液界面層の厚みを増す効果となる。

4.2 固液界面における流動抵抗

図 8 の解析系のナノチャンネルの一端から駆動力を加えて流れを生じる解析を行った。なお、駆動力を加えて流れが生じて、4.1 節で述べた界面構造が維持されることを確認している。

同じ駆動条件において、異なる界面濡れ性を持つ

ナノチャンネル内流動の速度分布を図 9 に示す。最も流速が低いのは、超親水面 (図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$) であり、速度分布の形状は従来の放物線状となっている。流路中心部に比較的低い流速となるが、固液界面においては速度が 0 となり、すべりなし (no-slip) 境界条件が成り立っている。中間にあるのは、親水性が比較的弱い完全濡れ面 (図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$) である。流路中心部の流速は超親水面より大きくなっており、固液界面にすべり速度が生じていることが確認できる。また、すべり速度および中心部流速が最も大きいのは、部分濡れ面 (図 2(d): $\alpha=0.14, \beta=0.5$) であり、その形状は平坦な速度分布となっている。図 9 より、固液界面を疎水化することによって、流動抵抗を低減できることが分かった。これは、実験結果とも定性的に一致している[45-48]。

4.3 固液界面における熱抵抗

図 8 の解析系の固体壁を異なる温度に制御し、高温面と低温面を設けることによって、ナノチャンネルに熱流 (Heat flow) が生じる解析を行った。同じ温度差に対して、異なる界面濡れ性を持つナ

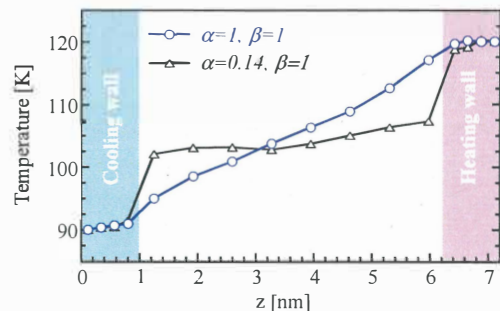


Fig. 10 Comparisons of surface wettability on temperature profiles of heat flow for hydrophilic surfaces (surface with $T_H=120\text{K}$ and $T_C=90\text{K}$).

ノチャンネル内の温度分布を図 10 に示す。超親水性面 (図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$) と親水性が比較的弱い完全濡れ面 (図 2(c): $\alpha=0.14, \beta=1$) との比較より、固液界面における熱抵抗が親水性を強化すればするほど低減できることが分かる。特に、固液界面の境界条件について、超親水面では速度・温度ともに連続することとなるが、親水性が弱まる方向になると、速度・温度ともに不連続的に変化することとなる。

4.4 固体面上における気液界面の界面抵抗

沸騰を含め、蒸発や凝縮現象においては、気液界面での輸送機構が主たる因子となることは少なく、液体側の熱伝導抵抗や、気体側の拡散抵抗が中心であることが多い。核沸騰の限界熱流束や遷移沸騰現象においても、界面輸送機構が影響を及ぼすことは少ないと考えられる[49]。しかし、対象がナノ・マイクロスケールへとシフトしていくと、例えば、図 11 に示す極薄液膜が対象になると、その輸送機構については気液界面の重要性は高くなると考えられる。非常に薄い液膜が固体面から受ける影響を記述するために、Hamaker 定数を導入して表される *disjoining pressure* が良く用いられているが、なかなか理解しにくい面がある。

図 12 に示す解析系に、4.3 節と同様な手法で壁面に温度差を与え、下部の加熱面上の液膜の蒸発挙動に注目した。固体壁を超親水性面 (図 2(a): $\alpha=1, \beta=1$) とした場合、流体分子 (Ar) 直径で無次元化した液膜厚みに対する蒸発の質量流束を図 12 の右側に示す。3~4 分子層よりも厚い液膜であれば固体壁の影響がなく、これまでのマクロ域に対応した界面輸送量から推定できるが、これより薄い液膜になると固体壁からの影響を強く受け、

蒸発量も減少することになる。固体壁と吸着状態にある液膜については、蒸発に必要な活性化エネルギーと液体の蒸発潜熱に加えて[50]、脱着するためのエネルギーがエネルギー障壁に加わり、気液界面の蒸発輸送量を減少させることと考えられる。その機構を明らかにして、新たな気液界面輸送に関する理論に構築できればと考えている。

5. おわりに

固液界面の濡れ機構について、接触角の古典的理論モデル、および分子動力学シミュレーションの最近の研究を紹介した。また、固液界面の濡れ特性が界面近傍のマイクロスケール輸送機構に及ぼす影響について、筆者らの初歩的な分子動力学的研究例を挙げた。今後は、濡れ制御の視点のみならず、その幅広い応用分野からも、固液界面の濡れ現象のマイクロレベルの機構解明が期待され、ミクロからマクロへの橋渡しとなる理論構築が必要であると考えているところである。

参考文献

- [1] 小野周, 表面張力, 共立出版 (1976).
- [2] 丸井智敬, 村田逞詮, 井上雅雄, 桜田司, 表面と界面の不思議, 工業調査会 (1995).
- [3] 吉田英生, 表面張力, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集, (2001) 657.
- [4] 高田保之, ぬれと表面張力, 伝熱, 43-178 (2004) 43.
- [5] Blossey, R., Self-cleaning surfaces - virtual realities, *Nature Mater.*, 2 (2003) 301.
- [6] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/papersj.html>

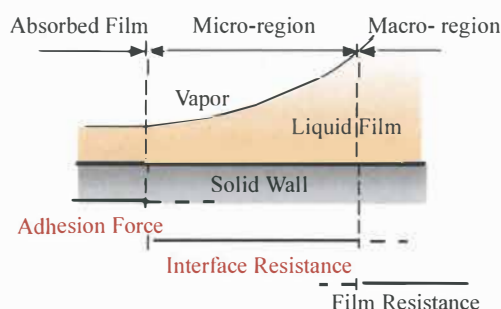


Fig.11 Macroscopic sketch of liquid film on solid surface.

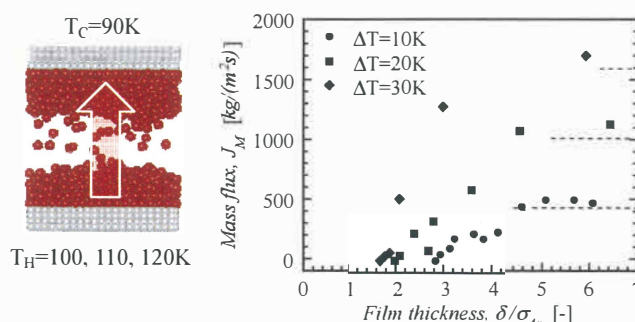


Fig.12 Effects of solid surface on interface mass transfer of ultra thin liquid film.

- [7] 丸山茂夫, 木村達人, 泡のマイクロシミュレーション (分子動力学法による気泡核発生および成長), 泡のエンジニアリング, (2005) 349.
- [8] 木村達人, 丸山茂夫, 固体面上の凝縮核生成の分子動力学シミュレーション, *Therm. Sci. Eng.*, **9-3** (2000) 7.
- [9] Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis*, BKC, Inc. (1999).
- [10] 橋本和仁, 藤島昭, 酸化チタン光触媒のすべて, *CMC* (1998).
- [11] 辻井薫, 固体表面の濡れとフラクタル構造, *トライボロジスト*, **44-12** (1999) 941.
- [12] Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. and Tsujii, K., Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19512.
- [13] Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. and Tsujii, K., Super-water-repellent fractal surfaces, *Langmuir*, **12-9** (1996) 2125.
- [14] 諸貫信行, 高山明典, 金子新, 濡れ性制御のためのテクスチャ設計, *日本機械学会論文集 B 編*, **70 - 693** (2004) 1244.
- [15] Takahashi, K., Porous silicon as a superhydrophobic microchannel surface, *Proc. 1st Int. Symp. Micro Nano Tech.*, (2004) No. XXX I -2-03.
- [16] Hosono, E. et al., Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *J. Am. Chem. Soc.*, **127-39** (2005) 13458.
- [17] 日高澄具, 山下秋満, 高田保之, 濡れ限界温度に及ぼす接触角の影響, *日本機械学会論文集 B 編*, **71 - 709** (2005) 2309.
- [18] 高田保之, 日高澄具, 山本弘志, 中村匡亨, 増田正孝, 伊藤猛宏, 液滴の蒸発に関する接触角の効果, *日本機械学会論文集 B 編*, **68 - 671** (2002) 1911.
- [19] 永井二郎, 濡れ性と沸騰現象の関連性について, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2006) 759.
- [20] 光武雄一, 門出政則, スプレーによる高温面の濡れ開始温度特性, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2006) 767.
- [21] Kunugi, T., Heat transfer enhancement by nano-scale structure formed on surface: experimental and molecular dynamics study, *Proc. 1st Int. Symp. Micro Nano Tech.*, (2004) No. XXV II -3-01.
- [22] Kunugi, T. and Muko, K., New heat-exchange and heat-transfer methods between solids and fluids, Patent# 2002-297088 (2002), JP.
- [23] Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Trans. Royal Soc. London*, **95** (1805) 65.
- [24] Nagayama, G. and Cheng, P., Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **47** (2004) 501.
- [25] Nagayama, G., Tsuruta, T. and Cheng, P., Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49** (2006) 4437.
- [26] 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, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 841.
- [27] Delhommelle, J. and Millie, P., Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation, *Mol. Phys.*, **99-8** (2001) 619.
- [28] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B. and Wakeham, W. A., *Intermolecular forces*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- [29] Barrat, J. and Bocquet, L., Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface, *Phys. Rev. Lett.*, **82-23** (1999) 4671.
- [30] Cieplak, M., Koplik, J. and Banavar, J. R., Boundary conditions at a fluid-solid interface, *Phys. Rev. Lett.*, **86-5** (2001) 803.
- [31] R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28-8** (1936) 988.
- [32] Cassie, A. B. D. and Baxter, S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.

- [33] 椎木誠一, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ微細構造面の濡れ挙動と接触角, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **III** (2005) 763.
- [34] Bitsanis, I., Magda, J. J., Tirrell, M. and Davis, H. T., Molecular dynamics of flow in microscopes, *J. Chem. Phys.*, **87-3** (1987) 1733.
- [35] Ruckenstein, E. and Rajora, P., On the no-slip boundary condition of hydrodynamics, *J. Colloid Interface Sci.*, **96** (1983) 488.
- [36] Sokhan, V. P., Nicholson, D. and Quirke, N., Fluid flow in nanopores: An examination of hydrodynamic boundary conditions, *J. Chem. Phys.*, **115-8** (2001) 3878.
- [37] Somers, S. and Davis, H. T., Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surface, *J. Chem. Phys.*, **96-7** (1992) 5389.
- [38] Travis, K.P. and Gubbins, K.E., Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores, *J. Chem. Phys.*, **112-4** (2000) 1984.
- [39] Ding, X.D. and Michaelides, E.E., Kinetic theory and molecular dynamics simulations of micro- scopic flows, *Phys. Fluids*, **9-12** (1997) 3915.
- [40] Khare, R., Keblinski, P. and Yethiraj, A., Molecular dynamics simulations of heat and momentum transfer at a solid-fluid interface: Relationship between thermal and velocity slip, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49** (2006) 3401.
- [41] Voronov, R., Papavassiliou, D. V. and Lee, LL., Boundary slip and wetting properties of interfaces: Correlation of the contact angle with the slip length, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 204701.
- [42] Galea, T. M. and Attard, P., Molecular dynamics study of the effect of atomic roughness on the slip length at the fluid-solid boundary during shear flow, *Langmuir*, **20** (2004) 3477.
- [43] Ohara, T. and Torii, D., Molecular thermal phenomena in an ultrathin lubrication liquid film of linear molecules between solid surfaces, *Microscale Thermophysical Eng.*, **9** (2005) 265.
- [44] Ohara, T. and Torii, D., Molecular dynamics study of thermal phenomena in an ultrathin liquid film sheared between solid surfaces: The influence of the crystal plane on energy and momentum transfer at solid-liquid interfaces, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 214717.
- [45] Tretheway, D. C. and Menhart, C. D., Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls, *Phys. Fluids*, **14-3** (2001) L9.
- [46] Zhu Y. and Granick S., Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 096105.
- [47] Watanabe, K., Yanuar and Udagawa, H., Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellant wall, *J. Fluid Mech.*, **381** (1999) 225-238.
- [48] Hasegawa, M., Yabe, A., Matsumoto, S. and Nariai, H., Drag reduction and thermal behavior of nanoscale concave-convex surfaces, *Therm. Sci. Eng.*, **7-6** (1999) 133.
- [49] Zhao, Y. H., Masuoka, T. and Tsuruta, T., Unified theoretical prediction of fully developed nucleate boiling and critical heat flux based on a dynamic micro layer model, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **45** (2002) 3189.
- [50] Nagayama, G. and Tsuruta, T., A general expression for the condensation coefficient based on transition state theory and molecular dynamics simulation, *J. Chem. Phys.*, **118-3** (2003) 1392.