

水の凝縮係数の分子動力学的研究*

鶴田隆治*¹, 長山暁子*²

Molecular Dynamics Study on Condensation Coefficients of Water

Takaharu TSURUTA*³ and Gyoko NAGAYAMA*³ Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

Molecular dynamics simulations are carried out for two kinds of water molecule potentials, the C-C and the SPC/E models, in order to consider the effect of different water-surface structure on the condensation coefficient. The molecular exchange behavior caused by incident molecules is examined first and we find it has no marked effect on the condensation coefficient in both models. The condensation coefficient of water depends on the translation energy of molecule and the surface temperature as same as the case of simple gas like argon. The value is summarized by a function of the surface-normal component of translation energy and the surface temperature. Also, relations between the surface structure and the condensation coefficient are discussed based on the transition state theory developed in our former study. The paper shows that the theory can explain the simulation results very well and it is concluded that the translation motion is important compared with the rotational motion even for multi-atomic molecules.

Key Words: Condensation, Mass Transfer, Liquid-Vapor Interface, Condensation Coefficient, Water, Molecular Dynamics, Transition State Theory

1. 緒 言

水の凝縮係数については、その工学的興味から多くの実験的研究や理論的検討が行われている。しかしながら、必ずしも十分な結論を得るまでには至っておらず、果たして1に近い値をとるのか、あるいは1より有意に小さい値になるのかという点についても、明確な答えを出せる状況にはなっていないと考える。

近年、実験的研究において精度良い測定を行っているものに、衝撃波管を用いた藤川のグループによる研究^{(1),(2)}があり、会合性液体を対象に、低い値の凝縮係数が得られている。また、Mortensen-Eyring⁽³⁾の遷移状態説理論に基づき、凝縮係数が気相と液相との回転運動の分配関数の比になるとした上で、凝縮係数を自由回転角比と蒸発エントロピーによって表現している⁽⁴⁾。これによれば、多原子分子の凝縮係数は、液体状態での回転運動の束縛のために1より小さくなり、水の凝縮係数も温度約300Kにおいて0.3から0.4程度と評価

され、幡宮・田中⁽⁵⁾による滴状凝縮実験からの測定結果にもよく一致している。

一方、松本ら⁽⁶⁻⁸⁾は、凝縮係数を分子動力学法(MD: Molecular Dynamics)によって求める先駆的研究を行い、蒸気相から液面に飛び込む分子の自己凝縮の確率は1に近いものの、この凝縮分子によって液面分子が蒸気相中にはじき出され、結果的に正味の凝縮量が減少するという分子交換現象の概念を導入している。さらに、この結果は藤川らの実験値と比較され、その良い一致が示されたことから⁽⁹⁾、凝縮係数の評価においては分子交換現象が重要であると説明している。実際、Chekmarev⁽¹⁰⁾は、この分子交換現象に着目した“hot spot”モデルを提案し、293Kにおける水の自己凝縮係数を0.81、正味の凝縮係数を0.3と評価している。

以上の経過を整理し、水の凝縮係数の報告値を図1に示す。藤川らの実験と松本らのMDによる結果、そしてChekmarevによるモデル検討の三者は一致しており、分子交換現象によって水の凝縮係数は1より有意に小さいという結論に達したかのようにみえる。なお、幡宮・田中による滴状凝縮実験からの推定範囲は、凝縮面材料の熱物性の影響を考慮して修正されている⁽¹¹⁾。

* 原稿受付 2001年7月18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 正員,九州工業大学大学院[現:香港科学技術大学]。

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

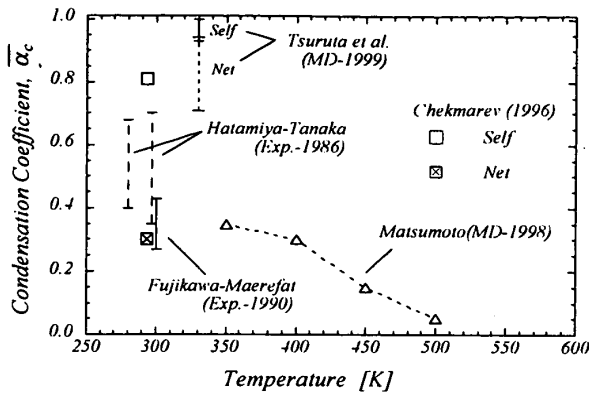


Fig. 1 Present situation of condensation coefficient of water

ところで、アルゴン分子についての分子動力学シミュレーションにより、凝縮・蒸発特性に及ぼす並進運動の重要性が指摘されており⁽¹²⁾、凝縮確率としての凝縮係数が界面鉛直方向の並進エネルギーと界面温度によって記述されている。蒸発係数もこれに従うことから、気液界面での境界条件として、分子の運動状態を考慮した取扱いが必要であり、特に界面における温度ジャンプ量の評価においては極めて重要であることがわかっている⁽¹³⁾。したがって、会合性液体において、もし分子交換現象が重要であるとするならば、熱・物質伝達の正確な記述のためには分子交換の発生確率と入射分子との関連、そして飛び出す分子の運動状態など、分子交換の機構を詳細に調べる必要がある。そこで、水分子についての分子動力学計算を開始し⁽¹⁴⁾、分子交換現象の発生確率を調べることを行った。その結果も図1に示しているが、分子交換現象は確かに存在するものの、発生確率はかなり小さく、正味の凝縮係数はさほど低下しないという結果を得ている。もし、分子交換現象の寄与がさほど大きくないのであれば、“hot spot”モデルの意味も薄れてしまうため、その真偽を是非とも明らかにしなければならない。

なお、著者ら⁽¹⁵⁾は、並進運動の重要性に立脚し、従来の遷移状態説理論が気液界面を固体表面と同様に2次元的に取り扱っていた点を改め、界面の3次元構造を考慮した理論を新たに構築している。この観点から考えれば、水の場合においても並進運動がまず第一義的に重要であり、回転運動等の多原子分子に特有の影響は二次的なものであると思われる。

以上のことより、本報告では、水分子に対する二つのポテンシャルモデルを用い、分子交換現象を検証する。次いで、凝縮確率としての凝縮係数に及ぼす分子の並進運動の影響を、界面温度をパラメータとして評価する。最後に、界面の3次元構造との関連から、著者らの遷移状態説理論を含めた総合的な検討を行う。

主な記号

- E_0 : 凝縮活性化エネルギー [J]
 - $E_{i,z}$: 並進エネルギーの界面鉛直成分 [J]
 - k_b : ボルツマン定数 [$J \cdot K^{-1}$]
 - m : 分子の質量 [kg]
 - N_c : 凝縮する分子の数 [-]
 - N_{exch} : 分子交換による蒸発分子の数 [-]
 - N_{in} : 界面に入射する気体分子の数 [-]
 - q : 電荷 [C]
 - r : 粒子間距離 [Å]
 - T : 温度 [K]
 - T_c : 臨界温度 [K]
 - V : 分子1個あたりの自由体積 [m^3]
 - α, β : 凝縮係数に関するパラメータ [-]
 - α_c : 凝縮係数 (凝縮確率) [-]
 - $\bar{\alpha}_c$: 凝縮係数 (平衡状態での平均値) [-]
 - α_{c-net} : 正味の凝縮係数 [-]
 - α_{c-self} : 自己凝縮係数 (入射分子の凝縮確率) [-]
 - α_{exch} : 分子交換の割合 [-]
 - δ : 界面層の厚み [Å]
 - ϵ_0 : ポテンシャルパラメータ [J]
 - ρ : 密度 [kg/m^3]
 - Φ : 分子間ポテンシャル [J]
 - Ψ : 原子・サイト間ポテンシャル (C-C) [J]
- 添字
- g : 気体
 - l : 液体
 - z : 界面鉛直方向
 - $*$: 遷移状態にある活性錯合体

2. 計算方法

水分子の分子間ポテンシャルとしては、多くのモデルが提案されている⁽¹⁶⁾。本研究では、一部には C-C (Carravetta-Clementi) ポテンシャル⁽¹⁷⁾を用いたが、液相の密度が実際の水に比べてかなり低い値となったことから、より実際に近い状態を再現できる SPC/E (Extended Simple Point Charge interaction potential) モデル⁽¹⁸⁾を中心に解析を行った。両モデルのポテンシャル関数形を以下に示し、その主なパラメータを表1に示す。

$$\Phi_{H_2O, H_2O}^{C-C} = \Psi_{OO}(r_{OO}) + \sum_i \sum_j \Psi_{OH}(r_{ij}) + \sum_i \sum_j \Psi_{HH}(r_{ij}) + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\Phi_{H_2O, H_2O}^{SPC/E} = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \dots \dots \dots (2)$$

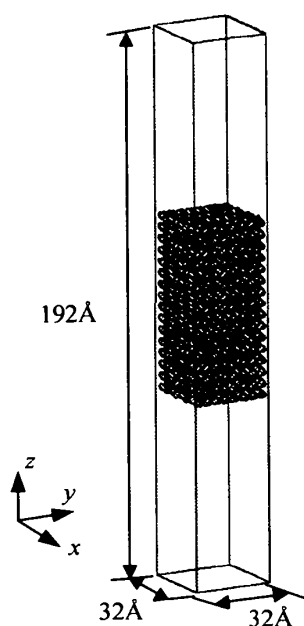


Fig. 2 Simulation system for water molecules

なお、ニュートンの運動方程式の数値積分には蛙飛び法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。SPC/E モデルにおける Lennard-Jones 型ポテンシャルのカットオフ距離は最近接距離 2.7 Å の 2.5 倍の 6.7 Å にし、クーロンポテンシャルの計算にはエワルドの方法を用いた。

計算の基本セルは、図 2 に示す 32 Å × 32 Å × 192 Å の直方体であり、中央部に 1024 個の水分子を配置し、すべての境界面に対して周期境界条件を適用している。平衡液膜の形成では、計算開始から 0.5 ps までは水分子を自由に運動させ、25 ps までにおいて各分子に速度スケージングによる温度制御を行った。目的温度に達した後、速度制御を解除し、さらに 25 ps の緩和計算を実施している。

図 3 は、系の温度が 330 K において、SPC/E と C-C

Table 1 Parameters of C-C potential and SPC/E potential

		C-C	SPC/E
r_{OH}	[Å]	0.9572	1.0
$r_{OO^{2-}}$	[Å]	0.2499	0
$\angle HOH$	[°]	104.52	109.47
q_{H^+}	[C]	0.18559e	0.4238e
$q_{O^{2-}}$	[C]	-0.37118e	-0.8476e

$e = 1.60217733 \times 10^{-19}$ [C]

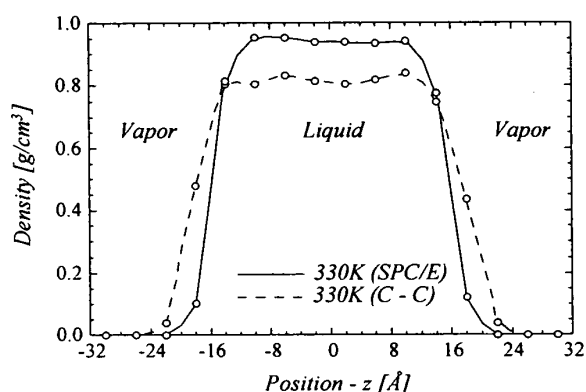


Fig. 3 Comparison of density profiles between the C-C and the SPC/E models

ポテンシャルモデルによる密度分布を比較したものである。液相の平均密度は、C-C モデルでは約 0.8 g/cm³ とかなり低いが、SPC/E モデルでは約 0.96 g/cm³ となり、実際の水の液体飽和密度 0.98 g/cm³ に比べて若干低いものの、比較的近い値の液膜が形成されている。SPC/E モデルについては 330 K から 550 K の温度範囲で計算を行っており、図 4 にいくつかのスナップショットを示す。また、温度と密度の関係を示す気液共存曲線を図 5 に示し、実際の水の飽和状態と比較しておく。これにより、本計算において実現した気液共存系の状況を把握することができる。

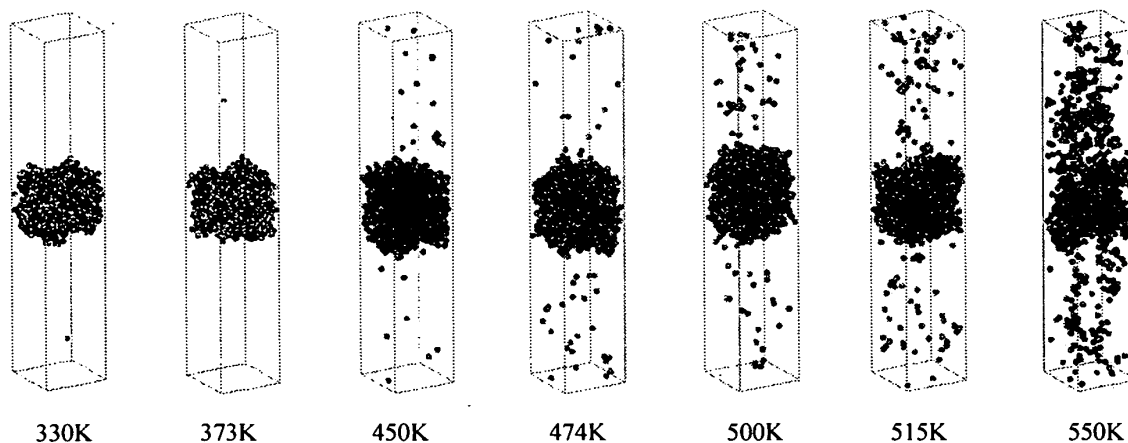


Fig. 4 Snapshots of equilibrium liquid-vapor systems

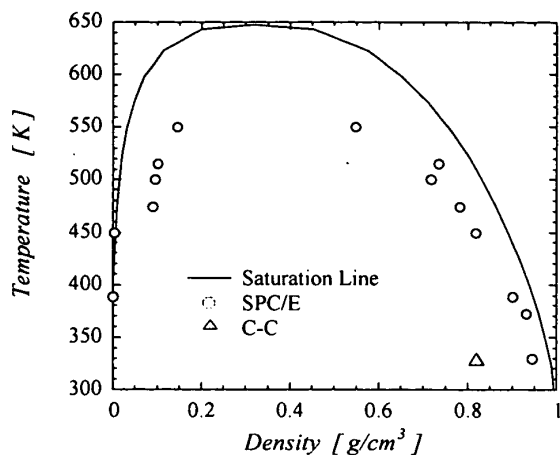


Fig. 5 Liquid-vapor coexistence curve in present simulation

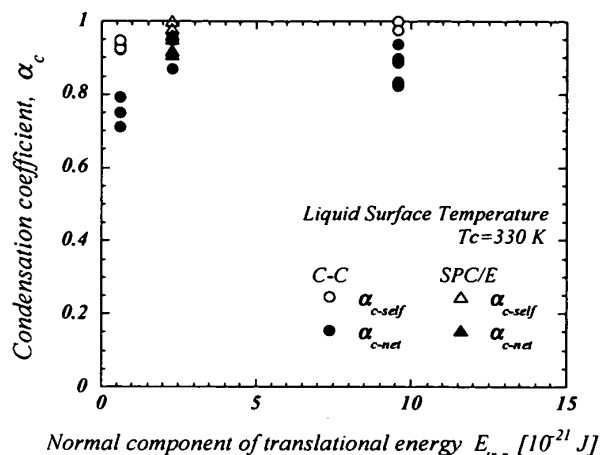


Fig. 6 Effects of molecular exchange on condensation coefficient

Table 2 Incident conditions and condensation coefficients of test molecules

Model	C-C										SPC/E				
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O*
Translation energy: E_{tr} [10^{21} J]	0.60	2.28	9.57	0.60	9.57	12.8	1.20	19.2	2.39	38.3	2.28	2.28	2.28	2.28	2.58
Translation energy: E_{tr} [10^{21} J] (normal component)	0.60	2.28	9.57	0.60	9.57	9.57	0.60	9.57	0.60	9.57	2.28	2.28	2.28	2.28	2.58
Rotational energy: E_{rot} [10^{21} J]	0	0	0	0.60	9.57	0	0	0	0	0	0	2.28	6.84	11.4	0
Incident angle: θ [deg.]	0	0	0	0	0	30	45	45	60	60	0	0	0	0	0
Number of incident molecules: N_{in}	92	92	96	92	98	96	80	90	76	80	100	100	100	100	100
Number of condensation: N_{con}	86	88	96	85	98	96	74	88	72	78	98	100	98	100	100
Number of reflection: N_{ref}	6	4	0	7	0	0	6	2	4	2	2	0	2	0	0
Number of evaporation due to exchange: N_{exch}	13	8	6	12	10	16	17	8	15	12	2	5	6	9	10
Condensation coefficient (self): α_{c-self}	0.935	0.957	1.000	0.924	1.000	1.000	0.925	0.977	0.947	0.975	0.980	1.000	0.980	1.000	1.000
Condensation coefficient (net): α_{c-net}	0.793	0.870	0.938	0.793	0.898	0.833	0.712	0.889	0.750	0.825	0.960	0.950	0.920	0.910	0.900

* system temperature : 373K (A-N : 330K)

3. 結果及び考察

3.1 分子交換現象の検証

最初に、温度 330K の液膜を用いて分子交換現象を検証する。ここで、先に使用した C-C ポテンシャルでは、低い液体密度のために分子交換現象があまり発生せず、密度の高い SPC/E ポテンシャルを用いれば、入射分子と界面分子との相互作用が促進され、分子交換が発生しやすくなるのではないかと考えた。なお、330K の系では蒸発分子が少ないため、あらかじめ運動状態を設定したテスト分子を界面に入射させることが容易であり、界面分子との相互作用を実現するのに好都合である。

1 回の計算では、液膜の上下からそれぞれ 2 個、計 4 個のテスト分子を、設定した速度と入射角度で投入する。各分子の x-y 平面内での投入開始位置は乱数により定め、投入分子の空間座標に対する配向についても乱数で決めている。投入分子の入射角度は、液面法

線方向からの角度にして 0° 、 30° 、 45° および 60° に設定し、並進エネルギーと回転エネルギーは、液膜温度における Maxwell 分布の最確速度を基準にした。これらの一投入条件に対し、原則として 100 個の投入を試行し、分子の軌跡とエネルギーの時間推移の解析、及び凝縮する分子の数から凝縮確率としての凝縮係数を求めた。すなわち、「投入分子が液面に捕らえられて凝縮する割合」を自己凝縮係数と定義し、

$$\alpha_{c-self} = \frac{N_c}{N_{in}} \dots \dots \dots (3)$$

分子交換現象を考慮した正味の凝縮係数を

$$\alpha_{c-net} = \alpha_{c-self} - \alpha_{exch} = \frac{N_c - N_{exch}}{N_{in}} \dots \dots \dots (4)$$

とした。投入条件と凝縮係数の結果を表 2 に示す。A から J までは C-C ポテンシャルの結果であり、他は

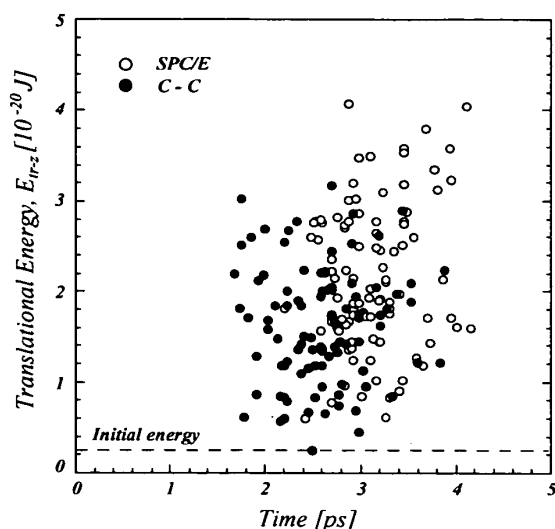


Fig. 7 Translation energy just before collision with surface molecules (Case B and K)

SPC/E の結果である。また、凝縮係数を界面鉛直方向の並進エネルギーについて整理し、図 6 に示す。

これらの結果から、投入分子はそのほとんどが凝縮し、分子交換の比率も小さいことがわかる。また、ポテンシャルモデルの違いを同じ投入条件 (B と K) で比較すると、SPC/E モデルの方が自己凝縮係数、正味の凝縮係数とも高い値を示している。つまり、液膜密度の高い SPC/E モデルほど分子交換が促進されるだろうという当初の予測とはまったく逆の結果となった。この理由は、SPC/E モデルの方が、投入分子が液膜からのより強い引力を受けるためと考える。図 7 に、投入分子が界面分子と衝突する直前の並進運動エネルギーを、投入開始から衝突までの時間を横軸にして示しているが、SPC/E モデルの方が衝突時の並進エネルギーが大きく、かなり加速されていることがわかる。したがって、入射分子が蒸発を誘発する形態の分子交換現象は、液体からの強い引力を振り切って飛び出すことができず、SPC/E モデルの分子交換が減り、正味の凝縮係数も大きくなったものと思われる。

以上より、330K 程度の温度領域における水の凝縮係数は 1 に近く、分子交換を考慮しても半減するまでには至らず、分子交換の影響は小さいものと考えられる。

3・2 高温領域における凝縮係数

温度が 390K から 550K の高温領域においては、液膜からの蒸発が活発となるため、分子交換を含めて、正味の凝縮 (蒸発) 係数を平衡計算から求めることができる。この報告では、平衡液膜が形成されてからさらに 110ps から 250ps の計算を実施してデータ収集を行った。その方法はアルゴン分子の場合と同様である⁽¹²⁾。

Table 3 Parameters and mean value of condensation coefficient

T [K]	α	β	$\bar{\alpha}_c$
330	0.990	0.058	0.961
450	0.967	0.280	0.832
474	0.961	0.337	0.799
500	0.808	0.640	0.549
515	0.750	0.650	0.487
550	0.536	0.932	0.286

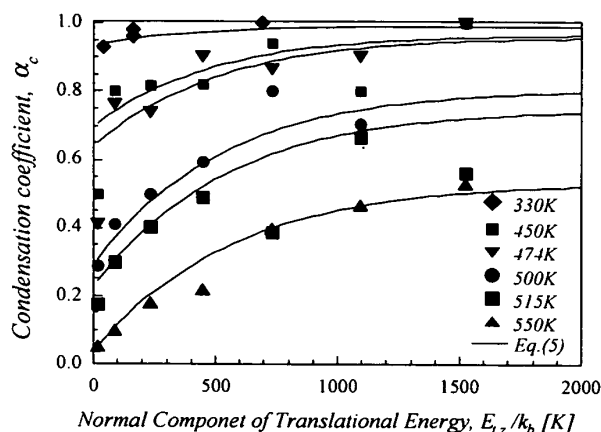


Fig. 8 Condensation coefficient and translation energy

SPC/E による凝縮係数の値を、界面鉛直方向の並進エネルギーについて整理し、図 8 に示す。アルゴンと同様、界面鉛直方向の並進運動エネルギーの増加とともに凝縮係数は大きくなり、界面温度の上昇とともに低下している。そこで、水の凝縮係数もアルゴンの MD で提案した式と同じ式で表現できると考え、次式を適用した。

$$\alpha_c = \alpha \left[1 - \beta \exp\left(-\frac{E_{t,z}}{k_b T}\right) \right] \dots \dots \dots (5)$$

水に対する二つのパラメーター α と β の値を表 3 に示し、式(5)の値を図 8 に実線で示している。これより、並進エネルギーと表面温度の影響をよく表現しているのがわかる。また、平衡状態を想定し、Maxwell 分布を適用して求まる凝縮係数の平均値を表 3 と図 9 に示している。

この研究では、水は並進以外に回転運動の自由度を持ち、極性の影響も関連すると思われたため、回転エネルギーが凝縮係数に及ぼす影響も調べた。しかし、並進運動のような顕著な影響は見られず、凝縮係数との直接的な関わりは小さいものであった。つまり、主に凝縮係数を支配するのは並進運動であると言える。

4. 気液界面構造と凝縮係数

並進運動の重要性を考慮して再構築した遷移状態説理論⁽¹⁵⁾によれば、凝縮係数は主として活性錯合体の自由体積と活性化エネルギーによって以下のように記述され、凝縮過程における分子の並進運動の束縛が強い場合に、小さい値になると説明される。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{V^*}{V^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (6)$$

V^g と V^* がそれぞれ気体と活性錯合体の自由体積であり、 E_0 が凝縮の活性化エネルギーである。ここでは、遷移状態説理論と MD による結果とを、その界面構造を通して相互に比較検証することにする。

まず活性化エネルギーは、実際に蒸発（あるいは凝縮）する分子の持つ平均運動エネルギーと平衡系の Maxwell 分布から定まる平均運動エネルギーとの差で近似され、式(5)のパラメーター β を用いて次式で与えられる。

$$E_0 = \left[\frac{4-\beta}{2(2-\beta)} - 1 \right] k_b T \dots\dots\dots (7)$$

この値は、潜熱の数百分の一から数十分の一の程度であり、温度とともに単調に増加する。この温度依存性は、一般の活性化エネルギーとは異なったものであるが、その意味は、温度上昇とともに界面層の分子運動が活発になり、入射分子が衝突時に受ける抵抗が増大するためと解釈される。

活性錯合体の自由体積は、気液の界面層にその遷移状態が存在することから、界面層にある分子の自由体積と考えられる。しかし、界面層の密度は気体側から液体へと連続的に変わるため、界面層内のどの位置でこれを評価すべきかが問題である。低温の場合には、界面層が薄く、固体表面での吸着の状況に近いと思わ

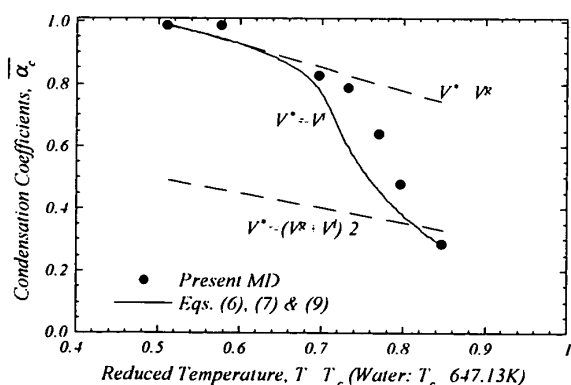


Fig. 9 Condensation coefficient of water and comparison with transition state theory

れ、遷移状態が界面層の気体側で生じると考えても良い。つまり、活性錯合体の自由体積を気相の自由体積で近似することができ ($V^* = V^g$)、この場合に、図 9 の破線で示すように低温領域の MD の結果と良く一致している。しかし、高温領域までは説明できず、界面層における液体密度の影響を考慮する必要がある。界面層の密度分布については、一般に双曲線正接関数によって記述することが多く行われており、Alejandre-Tildesley⁽¹⁹⁾ や Taylor ら⁽²⁰⁾を参考にするると次のように表現できる。

$$\rho(z) = \frac{\rho_l + \rho_g}{2} - \frac{\rho_l - \rho_g}{2} \tanh\left[\frac{z - z_0}{\delta/4}\right] \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $z = z_0$ の位置が Gibbs の分割面であり、界面の厚み δ の中間位置にあつて $\rho(z_0) = (\rho_l + \rho_g)/2$ を与える。

この点を考慮して、気体と液体の自由体積の平均値を用いた結果も図 9 に示しているが、全領域を表現できるものではないことが確認できる。これは、Gibbs の分割面が常に気液の中間値を与えるためであり、結果的には界面構造の影響を表現していないためである。

本報告では、界面層内に凝縮の運命を決める位置を直接的に定めることは難しいため、界面構造の影響を表現する最も簡単な方法として、気液界面層の厚み δ に対応して自由体積を与えることにする。つまり、低温では気体側にあり、温度が高くなるにつれて液体側に漸近することを考慮し、

$$V^* (= V^l) = V^g + \frac{\delta - \delta_0}{\delta} (V^l - V^g) \dots\dots\dots (9)$$

によって活性錯合体の自由体積を決める。なお、 δ_0 は三重点における界面層の厚みという意味合いを持つが、ここでは界面層の最小厚みとみなし、計算の最低温度である 330K における値を使用する。

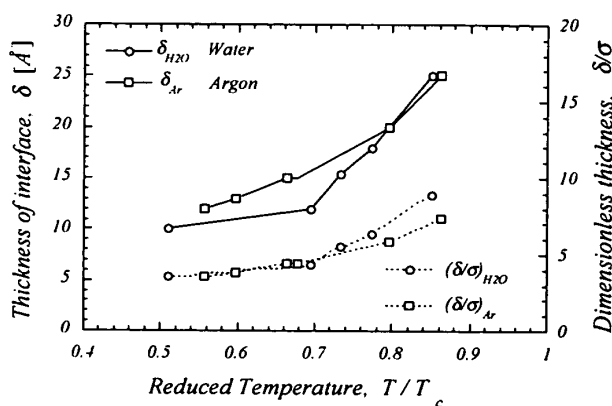


Fig. 10 Thickness of liquid-vapor interface layer

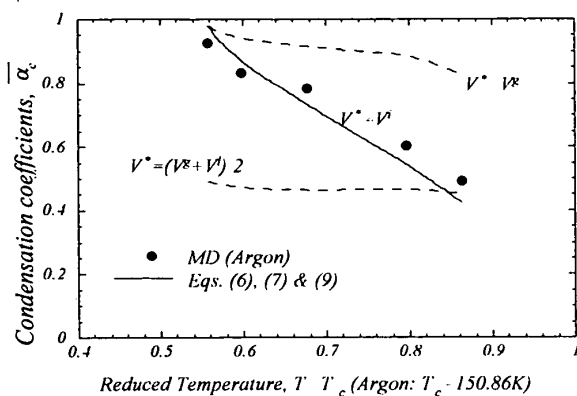


Fig. 11 Condensation coefficient of argon and comparison with transition state theory

図 10 に、MD における界面層の厚みを示す。温度の上昇とともに界面層が厚くなり、約 10Å から 25Å 程度までに変化している。また、アルゴンに対する結果も図 10 に示しているが、ほぼ同様の傾向にあることがわかる。なお、厚み δ を無次元化している σ は、水分子あるいはアルゴン原子の直径である。この界面層の厚みを用いれば、式(9)に基づいて、凝縮係数を定める界面位置における自由体積が評価される。この評価方法によって求めた水の凝縮係数は、図 9 に実線で示されている。水の凝縮係数は温度の上昇とともに低下しており、MD による結果をよく説明していることが確認できる。さらに、並進運動のみを持つアルゴンについても同様の処理を行った。その結果を図 11 に示すが、水の場合とほとんど同じ様相を呈していることがわかる。以上のことから、水の場合においても、気液界面の三次元的構造のために、並進運動が凝縮機構において支配的な役割を演じていると判断される。

6. 結 論

分子動力学法によるシミュレーションを行い、水の凝縮係数を検討して以下の結論を得た。

- (1) 水分子の凝縮過程においても並進運動が支配的であり、凝縮係数はアルゴンと同様、界面鉛直方向の並進運動エネルギーと界面温度に依存して決まり、式(5)によって表現できる。
- (2) 分子交換現象は存在するが、その頻度は少なく、水の凝縮係数に及ぼす影響は小さい。
- (3) 水の凝縮係数は、低温では 1 に近い値をとり、界面分子の運動が激しくなる高温では反射割合が高くなり、その値は低下する。

(4) 並進運動を考慮した新しい遷移状態説理論は、分子動力学法による凝縮係数をよく表現し、遷移状態の存在する界面層の構造と分子の並進運動の束縛の度合いとの関連を説明できるものである。

最後に、本研究は文部省科学研究費補助金 [基盤研究(C)(2)11650228] によって行った。また、水の分子動力学シミュレーションに協力された元本学大学院学生の福元弘紀君 [現 (株) 松下電器産業] と間手野久君 [現三井化学 (株)] に謝意を表す。

文 献

- (1) Maerefat, M., ほか 4 名, *Exp. Fluids*, 7, (1989), 513.
- (2) Maerefat, M., ほか 2 名, *Exp. Fluids*, 9, (1990), 345.
- (3) Mortensen, E. M. and Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, 64, (1960), 846.
- (4) Fujikawa, S. and Maerefat, M., *JSME Int. J.*, Ser. II, 33-4, (1990), 634.
- (5) 幡宮重雄・田中宏明, 機論, 52-477, B(1979), 603.
- (6) Matsumoto, M., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, 2-1, (1994), 64.
- (7) Yasuoka, K., ほか 2 名, *J. Molecular Liquids*, 65/66, (1995), 329.
- (8) Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, 144, (1998), 307.
- (9) 藤川重雄・ほか 3 名, 機論, 61-581, B(1995), 215.
- (10) Chekmarev, S. F., *AIChE J.*, 42-9, (1996), 2467.
- (11) Tsuruta, T., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, 2-1, (1994), 98.
- (12) Tsuruta, T., ほか 2 名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 42, (1999), 4107.
- (13) 鶴田隆治・ほか 2 名, 機論, 64-618, B(1998), 456.
- (14) Tsuruta, T., ほか 4 名, *Proc. 5th ASME/JSME Thermal Eng. Conf.*, (1999), AJTE99-6509.
- (15) 長山暁子・鶴田隆治, 機論, 67-656, B(2001), 183.
- (16) Maruyama, S., *Advances in Numerical Heat Transfer*, (2000), 2, Chap.6, 189-226, Taylor & Francis, New York.
- (17) Carravetta, V. and Clementi, E., *J. Chem. Phys.*, 81-6, (1984), 2646.
- (18) Berendsen, H. J. C., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 6269.
- (19) Alejandre, J. and Tildesley, D. J., *J. Chem. Phys.*, 102-11, (1995), 4574.
- (20) Taylor, R. S., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, 100-28, (1996), 11720.