

Lennard-Jones 粒子系における気液界面構造

小串典子 (Fumiko Ogushi)

湯川諭 (Satoshi Yukawa)

伊藤伸泰 (Nobuyasu Ito)

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 伊藤伸泰研究室

Department of Applied Physics, School of Engineering,

The University of Tokyo

概要

3次元 Lennard-Jones 粒子系における気液界面構造について、非平衡分子動力学法を用いて研究する。系は $L_x \times L_y \times L_z$ の立方体であり、この中に Lennard-Jones ポテンシャルを持つ粒子が詰められている。 x 方向の両端から一定の幅の領域に異なる温度の Nose-Hoover 熱浴をつけ、部分的に温度を制御することで系に温度勾配を与える。境界条件は、 x 方向については弾性壁とし、 y 、 z 方向には周期境界とする。粒子の密度及び熱浴の温度を調整することで、系は単相の状態も混相の状態も実現することが可能である。

気泡の臨界核は数ミクロン以下であり、このような大きさの系における熱伝導は明らかでない。そこでまず、粒子数数百程度の系においてどのような熱伝導が生じているかを調べる。臨界点から 200% 程度高温・高密度の超臨界流状態における熱伝導率の系のサイズ L に対する依存性を調べたところ、剛体粒子系などと同様に $1/\sqrt{L}$ のサイズ依存性を示し、粒子の大きさに対して数百程度の長さでは巨視的な系における熱伝導率から 1 割程度減少することが分かった。

次に、気液共存状態を実現し界面における密度変化の様子を調べた。気相、液相単相における密度に対して $1/3$ 乗で比例する長さを考え、この長さを単位として界面での密度変化の式を考えたところ、これとシミュレーションの結果が良い一致を見せた。

1 はじめに

沸騰現象は身近な現象であり、さらに熱機関などにおいては非常に重要な現象である。沸騰現象を説明する理論に古典核生成論がある [1]。気泡核はその半径が一定の大きさ r_c 以下では成長することが出来ず潰れ、 r_c 以上の半径を持つ場合は成長する。この半径 r_c を臨界核半径という。古典核生成論では臨界核半径を気泡のある場合とない場合の自由エネルギー差から求める。3次元の場合、気泡核が生成された場合の自由エネルギー $f(r)$ は表面とバルクの自由エネルギーから次のように計算される。

$$f(r) = 4\pi r^2 f_s - \frac{4}{3}\pi r^3 f_v \quad (1)$$

ここで、 f_s は単位面積あたりの自由エネルギー、 f_v は単位体積あたりの自由エネルギーである。臨界核では $df/dr = 0$ であるのでこれから臨界核半径は $r_c = 2f_s/f_v$ であることが分かる。古典核生成論は、微視的には界面の構造を考慮しておらず不十分であり、実験値とずれることが知られている。コンピューターシミュレーションや実験、また様々な理論的なアプローチ [2] も行われているが、未だ核生成については十分な理解は得られていない。Oxtoby ら [3] は、自由エネルギーを求める際に界面の構造を考慮し古典核生成論を補正することで、古典核生成論よりも実際の値に近い結果を得ている。ここで、界面における密度変化は密度汎関数法 [4, 5, 6] から求められる。

このように、沸騰現象を理解するためには臨界核近傍での気泡核の振る舞いを理解する必要がある、そのためには気液界面の構造を理解することが重要である。

沸騰現象は、非平衡定常状態の熱伝導が重要な役割を果たしている現象の一つである。巨視的な系における熱伝導現象は Fourier の法則に従っており、熱伝導率は熱流と温度勾

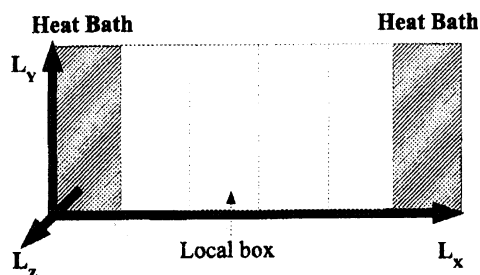


図 1: 系の形状

配の比で表されるが、微視的なダイナミクスに基づく理論的理解は未だ十分得られておらず、臨界核近傍及びこれ以下の大きさの系では、どのような熱伝導が生じているか明らかでないため、まずこれについて調べる必要がある。

ある種のカオスモデルでは Fourier 則が実現することが知られており [7, 8, 9], 剛体粒子系 [10, 11] や Fermi-Pasta-Ulam β 格子模型 [8, 12] を用いた研究から、熱伝導率が系のサイズ及び次元に依存することも知られている。島田ら [8] は、Fermi-Pasta-Ulam β 格子模型及び剛体球系を用いて、熱伝導率が系のサイズ L 及び次元 d に依存しており、3次元系では $1/\sqrt{L}$ の依存性を持つことを示した。この依存性は久保公式 [13, 14] から求められる熱伝導率の依存性と一致している。久保公式から、自己相関関数 $\langle j(0)j(t) \rangle$ は $t^{-\frac{d}{2}}$ に従って減少する。従って、熱伝導率は $L^{-\frac{d}{2}+1}$ の依存性を持ち 3次元では $\sqrt{L}$ の依存性を持つ。ここで次元 d は 2 以上である。

村上らは [11], 非平衡分子動力学法を用いて剛体粒子系における熱伝導現象を調べ、3次元では $1/\sqrt{L}$ のサイズ依存性を持ち、固相・流体相の共存する系では、各相の温度勾配は異なる傾きを示した。

同様に気相・液相の共存する系について調べるためには、剛体粒子系では気相と液相の区別をつけることは出来ないので、引力相互作用を持つ粒子モデルを用いる。一般に、気相や液相を扱う場合 Lennard-Jones ポテンシャルが用いられる。Lennard-Jones 粒子を用いた気泡核に関する研究も多くなされており [15, 16]。2次元系において臨界点近くでの熱伝導率の挙動について調べたものもある [17]。

臨界核半径の大きさは数ミクロン以下であり、このような大きさの系では上で述べたように熱伝導そのものも未だ明らかでない。さらに、Lennard-Jones 相互作用は剛体粒子や非線形格子に比べ相互作用範囲が長く、局所的な構造はさらに複雑である。従って、Lennard-Jones 粒子系特有の依存性を持ち、単純な $1/\sqrt{L}$ とは異なる依存性を持つ可能性もある。そこで、まず粒子数数百粒子程度の系での熱伝導率について剛体粒子系などと同様の依存性を持つかについて調べ、次に気液共存系を実現し、その界面における密度変化について調べる。

2 model

系は立方体 $L_X \times L_Y \times L_Z$ であり, その中に Lennard-Jones ポテンシャルを持つ粒子を配置する。 x 方向に一定の幅で系を分割し, それぞれのセルの中で局所的な温度・密度を計算する。系の形状を Fig. 1 に示す。

粒子 i と j の間における Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルは次のように定義される。

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

r_{ij} は粒子 i と粒子 j 間の距離である。 σ は粒子の直径, ϵ はポテンシャルの強さを決める。 σ, ϵ 及び各粒子の質量はそれぞれ 1 とし, 計算時間の短縮のため, cut-off を 3 とした。境界条件は, x 方向は, 系の両端に Lennard-Jones ポテンシャルの斥力部分を持つ弾性壁をつけ, y 及び z 方向には周期境界を課した。系に温度勾配を与えるため, x 方向の両端から一定幅の領域に異なる温度の Nosé-Hoover 熱浴 [18] をつけた。熱浴の温度は, 一方を高温 T_H , もう一方を低温 T_L とする。熱浴における運動方程式を以下に示す。

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i + \xi m \frac{dr_i}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2(K_i - K_{HB})}{\tau^2} \quad (4)$$

i は熱浴内にいる粒子の番号である。 ξ, τ, K_i そして K_{HB} はそれぞれ熱浴変数, 時定数, 粒子 i の運動エネルギーそして熱浴 (T_H of T_L) 内にいる粒子のもつ運動エネルギーである。 τ は以下全てのシミュレーションにおいて 1 とした。系の更新には Verlet 法を用い, 熱浴変数 ξ の計算には Euler 差分を用いた。これら二つの差分法は一定の時間刻み 10^{-4} を用いて計算した。温度及び密度はそれぞれ ϵ/k_B 及び σ^{-2} を用いて無次元化した値を用いる。系は Verlet 法を用いて更新し, 熱浴変数の計算には Euler 差分を用いる。どちらの差分法にも一定の時間刻み 10^{-4} を用いる。

3 熱伝導率

3.1 シミュレーション

熱浴の温度をそれぞれ $T_H = 4.0$, $T_L = 2.8$ とし, 系の平均粒子密度 ρ は 0.446, 0.562, 及び 0.652 とする。3次元 Lennard-Jones 粒子系における臨界点の値 [20] はおよそ温度 1.32, 密度 0.302 と知られている。パラメーターは臨界点よりおよそ 200% 高温・高密度の領域にある。この温度域では, 固相には 1.3 以上の密度が必要であるので, このとき系は超臨界流状態にある。熱伝導率を求めるシミュレーションでは, L_Y 及び L_Z は 4 に固定し, 平均密度一定のまま, L_X を変化させる。初期条件では, 粒子は立方格子に配置する。また, 物理量は 5 本の独立したサンプルから求め, 誤差は標準偏差を用いている。

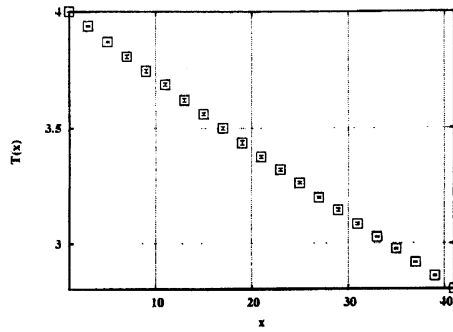


図 2: x 方向における温度変化：温度分布は温度勾配の方向に線形になっている

3.2 局所温度

局所平衡は各粒子の熱化のスケールと巨視的な質量流れのスケールが異なっていることに基づいている。しかし、このことは微視的な系においては明らかではない。村上ら [11] は非平衡定常状態での剛体球系において局所平衡が成立するかどうかについて調べ、局所的な速度分布が近似的に Maxwell 分布になっていることを確認した。このことから、局所平衡は成立していると考えられ、局所的な温度を平衡状態における温度同様に定義することが出来る。Lennard-Jones 粒子系においても同様に定義することが出来ると考え、各セルにおける局所温度を次のように定義する。各セルにおける局所温度を次のように定義する。

$$T(x) = m \frac{\langle \vec{v}_i^2 \rangle_{\text{cell}}}{3k_B} \quad (5)$$

ここで k_B , $\vec{v}_i$ はそれぞれ Boltzmann 定数及び粒子 i の速度である。 $\langle \dots \rangle_{\text{cell}}$ は局所セルにおける長時間平均である。Fig. 2 に局所温度を示す。温度分布は線形になっており、温度勾配は一定になっていることが分かる。

3.3 有限サイズにおける熱伝導率 $\kappa(L_X)$

次に熱浴変数が系にした全仕事から熱伝導率を求める。時刻 $t=0$ から t までの間に、熱浴変数が系に働いた全仕事 $E_H(t)$ 及び $E_L(t)$ を次のように定義する。

$$E_H(t) = \int_0^t dW_H \quad (6)$$

$$E_L(t) = \int_0^t dW_L \quad (7)$$

$E_H(t)$, $E_L(t)$ はそれぞれ高温側、低温側の仕事である。 dW_H および dW_L は単位時間当たりに熱浴変数が系にした仕事である。 dW_H 及び dW_L はそれぞれ高温側、低温側の熱浴変数による仕事であり以下のように定義する。

$$dW_H = - \sum_i \xi_H P_i dr_i \quad (8)$$

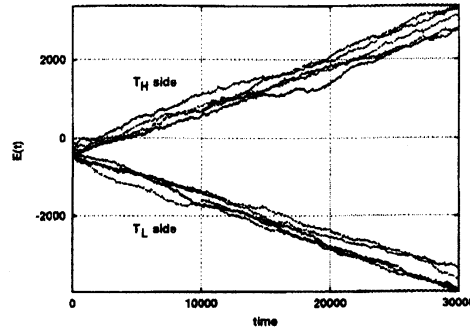


図 3: 熱浴変数の系にする全仕事: 熱浴側の仕事はそれぞれ正・負の一定の傾きを持ち, 系には定常な熱が流れている

$$dW_L = - \sum_i \xi_L P_i dr_i \quad (9)$$

i は熱浴内にある粒子の番号である。 P_i は粒子 i の運動量, dr_i は単位時間に粒子 i が動いた距離である。

系に定常な熱が流れている場合, 高温側の熱浴変数のした仕事 dW_H は系に一定の熱エネルギーを与え, dW_H は正の値を持つ。低温側の熱浴変数のした仕事 dW_L は系から一定の熱エネルギーを吸い取り, dW_L は負の値を持つ。このとき, $E_H(t)$ 及び $E_L(t)$ を時間に対する変化率は dW_H, dW_L にあたり, それぞれ正の値, 負の値を持つことが分かる。定常状態では熱の収支は釣り合っており, $E(t)$ の傾きの絶対値は高温側・低温側で同じ値をとる。

$E_H(t)$ 及び $E_L(t)$ の振る舞いを Fig. 3 に示す。時刻 $t = 0$ の時, 系は初期条件により与えられた粒子配置と温度を持っている。この初期状態は, 定常状態における粒子配置, 温度分布とは異なっており, 定常状態において系の持つエネルギーと比べ余分なエネルギーを持っている。従ってシミュレーションが始まると, 系は先ず余分なエネルギーを捨て (あるいは吸収し) 初期状態から定常状態に近づいていく。Fig. 3 を見ると, $E(t)$ は $E(0) = 0$ から高温側・低温側ともに急激に減少し, 負になっている。これは, 初期状態において系が定常状態と比べ余分なエネルギーを持っており, シミュレーションが始まると, 急激な吸熱を生じながら余分なエネルギーを捨て, 定常状態に近づいていると考えられる。この初期状態からの緩和の後, $E_H(t)$ は正の傾きを持ち, $E_L(t)$ は負の傾きを持つようになっている。この時の傾きの値は, その絶対値がほぼ同じ値となっており, これは, 系には定常な熱が流れていることを示している。

次に $E_H(t), E_L(t)$ から熱伝導率を求める。熱伝導率 $\kappa(L_X)$ は熱流 J と温度勾配 dT/dx の比で表される。

$$\kappa(L_X) = J / \frac{dT}{dx} \quad (10)$$

定常状態での値から, 熱伝導率を求めるため異なるスタート時刻 t_0 を用いて $\kappa(L_X, t, t_0)$ を定義する。

$$\kappa(L_X, t, t_0) = \left(\frac{dT}{dx} \right)^{-1} \cdot \frac{E(t) - E(t_0)}{t - t_0} \quad (11)$$

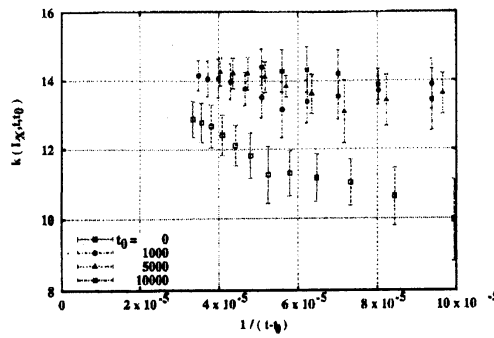


図 4: 異なる t_0 から求められた熱伝導率 $\kappa(L_X, t, t_0)$: 系が定常状態に達した後のデータから求められた熱伝導率は似たような振る舞いを示し、いずれも一定値に近づく

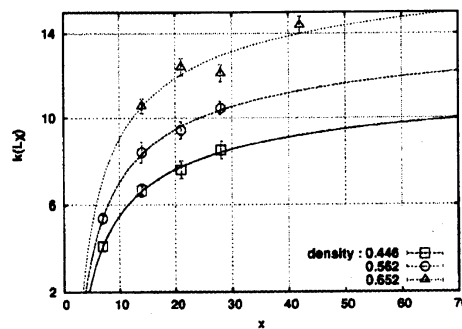


図 5: 熱伝導率のサイズ依存性: 熱伝導率は $1/\sqrt{L}$ の依存性を示し、サイズが数百程度では巨視的な系における熱伝導率から 1 割程度減少する

$E(t) - E(t_0)/(t - t_0)$ は時刻 t_0 から t まで間に系に流れる熱流に当たる。 $E(t)$ 及び $E(t_0)$ の値には $E_H(t)$ と $E_L(t)$ の絶対値の平均を用いる。Fig. 4 に $\kappa(L_X, t, t_0)$ を示す。定常状態に達した後では熱流は一定であり、定常状態のデータから求めた $\kappa(L_X, t, t_0)$ は t_0 によらずほぼ同様の振る舞いを示しながら、一定値に近づいていく。従って $E(t)$ から求めた $\kappa(L_X, t, t_0)$ が t_0 に依存した振る舞いを示さなくなった時点で、系は定常状態に達していると考えられ、定常状態における $\kappa(L_X, t, t_0)$ から、有限系における熱伝導率 $\kappa(L_X)$ は $\kappa(L_X, t, t_0)$ の $t \rightarrow \infty$ での値として求められる。

3.4 結果

以上の解析から求められた熱伝導率 $\kappa(L_X)$ について $\kappa(L_X)$ の振る舞いを $\kappa + a/L_X^\beta$ と仮定しこの 3 パラメータを求める。その結果、 β の値は 0.5 と考えられ、この結果は剛体粒子系における熱伝導率のサイズ依存性 $\kappa + a/\sqrt{L_X}$ [8, 11] と一致している。 $\beta = 0.5$ とし、 $\kappa(L_X)$ を 2 パラメータ κ 及び a を用いて fit した結果を Fig. 5 に示す。パラメータ κ は巨視的な系における熱伝導率 κ に相当し、 a は一定値である。パラメータ κ と a は同じオーダーである。従って、 L_X が数百程度の系では熱伝導率 $\kappa(L_X)$ は κ から 10% 程度減少する。

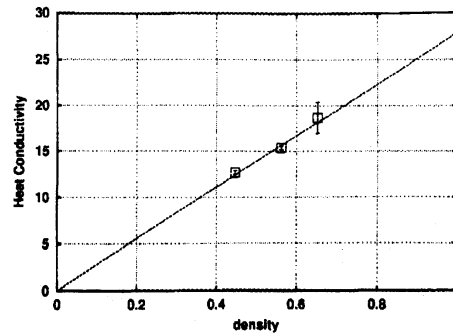


図 6: 巨視的な系における熱伝導率 κ : κ は密度に比例する

Fig. 6 に κ を示す。熱伝導率 κ は密度に比例している。

4 気液界面

4.1 シミュレーション

次に、熱浴の温度・平均密度をかえ、気液共存系を実現する。系の形状及び境界条件、差分法については、全て熱伝導率を求めた場合と同様である。平均密度 0.446, 熱浴の温度 $T_H = 1.32$, $T_L = 0.8$ として、シミュレーションを行った。Fig. 7 に局所温度を示す。温度勾配は $x = 20$ 付近を境に大きく異なっており、この境の両側では温度勾配は一定になっていることが分かる。高温側が気相、低温側が液相であり、気液共存系を実現している。

4.2 界面における密度変化

次に、密度変化について調べる。均質核生成を考え、密度 D_l の液相に密度 D_g の気泡が生じたとする。この時、密度汎関数法から密度を $\tanh$ の形を持つ位置の関数として求めることが出来る。これは diffuse-interface または Chan-Hilliard モデル [4] として知られている。この界面を用いて核が生成された後の成長の様子を調べる方法を phase-field 法という。この手法では、厚みを持った界面を記述でき、さらに成長過程の複雑な形状についても良く再現することが出来る。しかし、密度を求めるためにはパラメータとして界面の厚みが残っている。

今、各相における密度の $1/3$ 乗に比例する特徴的な長さ X_g 及び X_l を考える。 X_g は気相側の、 X_l は液相側の界面の長さである。

$$D_g = a_g X_g^{-3} \quad (12)$$

$$D_l = a_l X_l^{-3} \quad (13)$$

ここで a_g 及び a_l は比例係数である。この長さを用いて、気相側と液相側の密度の関数をそれぞれ次のように書く。 x_0 は気相側と液相側の界面の密度がつながる位置である。

$$D_g(x) = D_g + \beta_g \tanh\left(\frac{x - x_0}{X_g}\right) \quad (14)$$

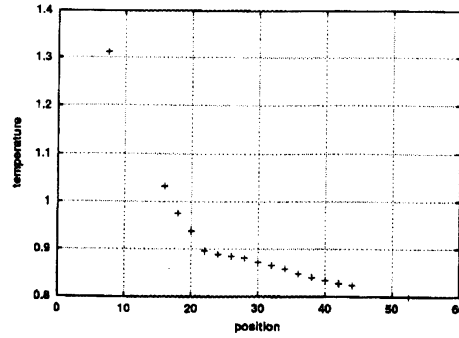


図 7: 粒子数 448, $L_X = 60$, $T_H = 1.32$, $T_L = 0.8$

$$D_l(x) = D_l + \beta_l \tanh\left(\frac{x - x_0}{X_l}\right) \quad (15)$$

ここで β_g 及び β_l は係数である。仮に $a_g = a_l$ とすると X_g と X_l の和は界面の厚み L であるので X_g 及び X_l は各相での密度と L を用いて表される。

次に、密度は界面中の位置 x_0 において $D_g(x) = D_l(x)$ かつ $\frac{dD_g(x)}{dx} = \frac{dD_l(x)}{dx}$ とすると、密度はそれぞれ次のように書かれる。

$$D_g(x) = D_g + \frac{D_l - D_g}{X_g + X_l} X_g \left(1 + \tanh\left(\frac{x - x_0}{X_g}\right)\right) \quad (16)$$

$$D_l(x) = D_l - \frac{D_l - D_g}{X_g + X_l} X_l \left(1 - \tanh\left(\frac{x - x_0}{X_l}\right)\right) \quad (17)$$

ここで X_g , X_l は各相における密度と界面の厚み L で表されるので、この関数の形は L のみで決まる。

4.3 結果

式 (16), (17) は界面における密度変化を、密度の $1/3$ 乗に比例するとして求めた気相側と液相側の界面の厚み X_g , X_l を用いて表すものである。 $D_g(x)$, $D_l(x)$ はパラメータとして界面の厚み L と位置 x_0 を含んでいるが、 x_0 は関数を水平方向に移動させるだけであるので、この関数の表す曲線は界面の厚みのみをパラメータとして決まる。Fig. 8 に $D_g(x)$ 及び $D_l(x)$ をシミュレーションから得られたデータに重ねて表示した。

シミュレーションから得られたデータと、 $D_g(x)$, $D_l(x)$ は非常に良く一致していることが分かる。平均密度、両端の温度、系の長さ、太さを変え同様のシミュレーションを行ったが、いずれの場合においても $D_g(x)$, $D_l(x)$ はシミュレーション結果ととても良い一致を示した。

5 まとめ

臨界点から 200% 程度高温・高密度の超臨界流状態において熱伝導率の系のサイズに対する依存性を調べた。定常状態からはなれた初期状態からシミュレーションを開始する

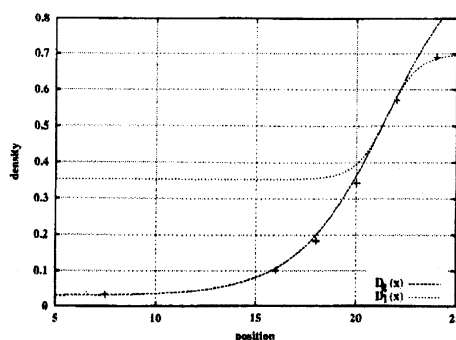


図 8: 粒子数 446, $L_X \times L_Y \times L_Z = 60 \times 4$, $T_H = 1.32$, $T_L = 0.8$

と、系ははじめに持っていた余分なエネルギーを捨てながら緩和し、定常状態に至る。定常状態では、系には定常な熱流が流れており局所温度は温度勾配の方向に対し線形になっていた。熱伝導率は系のサイズに依存し、系が短くなるに従い小さくなる。この振る舞いは $\kappa + a/\sqrt{L_X}$ の形に書け、これは以前の研究 [8, 11] 及び long-time tail と一致していた。パラメータ κ と a が同じオーダーであることから、 $\kappa(L_X)$ は L_X がおよそ数百で巨視的な熱伝導率 κ の値から 10% 程度減少する。また、今回のシミュレーション領域において、巨視的な系における熱伝導率 κ は系の平均密度に比例していた。

次に、同様の系において気液共存系を実現し、界面での密度変化を調べた。気液界面における密度変化を記述する長さとして、密度の 1/3 に比例する長さ X_g , X_l を考え、これを用いて密度汎関数法を基に界面での密度 $D_g(x)$ 及び $D_l(x)$ を求めた。これとシミュレーションによる結果を比較したところ、系の温度・密度また系の太さによらず非常に良く一致した。共存域における温度に対して界面の厚さを調べると、温度が臨界点に近づくにつれて、界面の厚みは大きくなっている。Chain-Hillar モデルなどから求められる界面と異なり、気相側と液相側においてそれぞれの関数をつくることで、 $D_g(x)$, $D_l(x)$ は非対称界面を表すことが出来る。

しかし、この関数もパラメータに界面の厚みが残っており、密度を界面の厚みをパラメータとして含まない形で表すことは今後の課題である。共存域の温度が臨界点に近づいていく場合の界面の厚みの変化の様子を調べることも今後の課題である。さらに、界面における温度変化も非常に興味深く重要な課題である。

参考文献

- [1] M. Volmer and H. Z. Flood: Z. Phys. Chem. A **190** 273 (1934).
R. Becker and W. Döring: Ann. Phys. **24** 719 (1935).
J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids* (Theodore Steinkopff Dresden, 1939)
- [2] F. F. Abraham: *Homogeneous Nucleation Theory* (Academic, New York, 1979)
A. Laaksonen, V. Talanquer and D. W. Oxtoby: Annu. Rev. Phys. Chem. **46** 489 (1995).

- J.M.Howe: *Philos. Mag. A* **74** 761(1996)
- [3] D. W. Oxtoby: *J. Phys. Condensed Matter* **4** 7627 (1992).
- [4] J. W. Chan and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.* **28** 258 (1958). *J. Chem. Phys.* **31** 688 (1959).
- [5] D. W. Oxtoby and R. Evans, *J. Chem. Phys.* **89** 7521 (1988).
X. C. Zeng and D. W. Oxtoby: *J. Chem. Phys.* **94** 4472 (1991).
F. F. Abraham: *J. Chem. Phys.* **60** 246 (1974). *Phys. Rep.* **53** 93 (1979)
- [6] K. Laasonen, S. Wonczak, R. Strey and A. Laaksonen: *J. Chem. Phys.* **113** 9741 (2000).
L. Gránásy, T. Pusztai and P. F. James: *J. Chem. Phys.* **117** 6157 (2002).
- [7] J. L. Lebowitz and H. Spohn: *J. Stat. Phys.* **19** 633(1978).
G. Casati, J. Ford, F. Vivaldi and W. M. Visscher: *Phys. Rev. Lett.* **52** 1861(1984).
B. Hu, B. Li and H. Zhao: *Phys. Rev. E* **57** 2992(1998).
D. Alonso, R. Artuso, G. Casati and I. Guarneri: *Phys. Rev. Lett.* **82** 1859(1999).
- [8] T. Shimada, T. Murakami, S. Yukawa, K. Saito and N. Ito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3150 (2000).
- [9] B. Li, G. Casati and J. Wang: *Phys. Rev. E* **67** 021204 (2003).
- [10] B. J. Alder and T. E. Wainwright: *Phys. Rev. A* **1** 18 (1970).
- [11] T. Murakami, T. Shimada, S. Yukawa and N. Ito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 1049(2003).
- [12] J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen: *Phys. Rev. A* **6** 776(1972). *Phys. Rev. A* **12** 292(1975).
- [13] R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570(1957).
- [14] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 1203(1957).
- [15] T. Kinjo and M. Matsumoto: *Fluid Phase Equil.* **144** (1998) 343.
- [16] T. Kinjo and M. Matsumoto: *Fluid Phase Equil.* **14** (1999) 138
- [17] H. Okumura and N. Ito: *Phys. Rev. E* **67** 045301(2003).
- [18] T. Hamanaka, R. Yamamoto and A. Onuki: in printing in *Phys. Rev. E* (2004).
- [19] W. G. Hoover: *Phys. Rev. A* **31** 1695(1985).
S. Nosé: *J. Chem. Phys.* **81** 511(1984).
- [20] A. Lotfi, J. Vravec and J. Fischer: *Mol. Phys.* **76** 1319(1992). R. Agrawal and D. A. Kofke: *Mol. Phys.* **85** 43(1995).