

「拡散項3兄弟」を考える

Thought on Three "Diffusion" Terms

小原 拓 (東北大学)

Taku OHARA (Tohoku University)

1. はじめに

伝熱・物質伝達・流れの相似則にはいつもお世話になっている。物質・運動量・エネルギーが流体中を輸送される現象を記述する連続体方程式では、これらの流体に対する相対的な移動（物質拡散・粘性・熱伝導であるが、統一して使える用語が見当たらないので、ここでは全部まとめてカッコ付きの「拡散」と呼ぶことにする。）が拡散項として相似形で表され、その相似則は熱流体工学で重要なものとなっている。

これらの項は、それぞれの現象自体が拡散だと見做されてそう呼ばれるのか、あるいは数学的表現の相似性のみによるものか、その由来についてはよく知らないのだが、その実体はどのような「拡散」現象なのであろう。いずれの現象も、系全体の大局的な均一化（エントロピーの極大化）に向かう現象であるから、拡散をそこまで広い意味にとればすべての現象は等しく拡散であるが、ここでは、やや細かい分子レベルのメカニズムについて、特に気体と液体との比較や液体中における物質・運動量・エネルギー「拡散」の比較を中心にこれらを整理してみたい。

このような議論は、いろいろなレベルで行われている。分子の速度や位置の確率分布を記述するボルツマン方程式による議論では、支配方程式が統計的平衡状態において連続体方程式に収斂する過程を見ることができる（ただし、液体の場合は衝突項の取扱いが難しい）し、非平衡統計力学の教科書では、物質拡散・粘性・熱伝導がすべて同じ揺動散逸定理で説明されている（ただし、我々としては揺動力の中身が問題である）。これに対して筆者のスタンスは、これらの正統的な議論を踏まえつつも、熱流体現象をできるだけ分子動力学レベルで理解しようというものである。具体的には、①古典分子動力学レベルにおける分子の唯一の基本的特性である分子間ポテンシャルが輸送現

象の特性を支配している機序を理解する、②「バルク流体の平衡状態」から離れても通用する考え方をもつ、ということである。①は希望の輸送特性をもつ流体はどのような分子によるものかを知って流体を「設計」することにつながり、②は微小な時空間スケール（極短時間・界面など）における輸送現象を理解して制御することにつながる。近い将来には、我々熱流体のエンジニアが、分子間ポテンシャルのデータをにらみながら、「ポテンシャルのこの部分をいじってピコ秒オーダーの熱伝導(?) 応答性をチューンしよう」とか、「粘性や発熱が小さく分子膜が切れない潤滑剤にはこの分子構造だ」などと適当な分子を探したり新しい分子を考えたりするようになるだろう。このような明るい未来に向かって、「拡散」3兄弟について基礎的かつ直感的なイメージをもつべく、これらの現象を考えてみたい。

2. 気体中の「拡散」現象

気体中の「拡散」現象は基本的に気体分子運動論で語り尽くされている。まず物質拡散のメカニズムをおおまかにまとめると、

- ① 濃度勾配(平均自由行程だけ離れた位置での濃度差) が場に存在する。
- ② 個々の分子自体はこの濃度差を顧慮することなく、単にランダムに(高濃度側にも低濃度側にも同じ確率で) 動く。
- ③ このため、移動する分子数は濃度に比例する。高濃度側から低濃度側に動く分子の数は高濃度側の濃度に、逆向きの分子数は低濃度側の濃度に、それぞれ比例する。
- ④ マクロな物質移動量は(高濃度側から低濃度側への分子数) と(その逆向きの分子数) との差となり、全体としてこの現象は高濃度側から低濃度側への物質移動としてとらえられる。拡散の質量流束は正負の移動方向について差し

引きしたネットの移動分子数についてのマクロな概念であること、その構成要素である個々の分子自体は単にランダムに動いていること、の2点がポイントである。

気体中の運動量の「拡散」は、分子が移動する際に必然的に自分自身が持っている運動量を持ち運ぶことによる。(まるで連続体方程式における対流項のような話であるが、これは拡散項に含まれている輸送である。) 気体のマクロな速度のある成分(例えば x 成分)がゼロであれば、その方向に垂直に設定した yz 検査面を通過する分子の数は正負それぞれの方向で等しい(もし等しくなければ、それはマクロな流れであるから、その分は NS 方程式では拡散項=粘性項ではなく対流項で評価される)が、このとき y 方向速度に x 方向勾配があれば、検査面を正方向に通過する分子と負方向に通過する分子では、もっている y 方向運動量に平均的な差が生じる。この差が運動量流束になる。すなわち、運動量そのものが拡散するメカニズムを有しているというよりは、分子の(自己)拡散による直接の結果であるために、物質拡散と同じ特性を有していることになる。エネルギーの「拡散」も同様に、分子が移動する際に自分自身の運動エネルギーを運ぶことによる。

以上のことから、気体中の3つの「拡散」現象は基本的に相似であり、物質拡散係数・動粘度・温度伝導率の比であるプラントル数・シュミット数・ルイス数は、それ自体物理的意味をもつ定数となる。これに対して液体中の「拡散」現象はやや事情が異なる。次節以降ではこれについて考える。

3. 液体中の物質拡散

前節に述べた物質拡散のメカニズムは液体中でも同様である。しかし、分子の移動は気体のような自由飛行(この場合は、平均自由行程と平均速度=温度が拡散の速さを決める)ではなく、常に周囲の分子と相互干渉し、その過程ではいったん液体の局所的な構造を歪ませて次の安定構造に移ることになる。このポテンシャル障壁(といっても、液体の場合はさほど高い障壁ではない、このような現象が頻繁に発生するのに十分な運動エネルギー=温度を分子が有している状態が液体である)を決定している局所的構造変化の大きさや液

体の構造強度(構造変化に必要なエネルギー)などが拡散速度を決定する大きな要素となる。また、溶媒分子と溶質分子の特性の違いが現象にどのように反映されるかも重要なポイントである。

拡散係数の値は、一般に気体と比較して非常に小さくなる。これに伴い、気体と同じメカニズム(拡散する分子が持ち運ぶ)による運動量やエネルギーの拡散は、液体では必然的に極めて小さくなる。ところが、液体の粘性や熱伝導率は、密度の違いを考慮しても、気体と比較してさほど小さいわけではない。これは、分子拡散の減少と共に、もう一つのメカニズムが運動量やエネルギーの「拡散」を担うようになるからである。すなわち、密度が大きくなって平均分子間距離が小さくなると、分子間力の作用範囲に常時多数の分子が隣接するようになり、分子間力の作用による分子から分子への運動量・エネルギーの伝搬が卓越する。

本稿で液体中の運動量・エネルギーの「拡散」現象を考える場合の問題は、この分子間相互作用による伝搬が拡散の性格をもっているかという点に絞られる。

4. 液体中の運動量「拡散」

液体中の運動量の「拡散」によるマクロな運動量流束を考える。速度の y 成分が x 方向に勾配をもつバルク液体中に検査面 S_{yz} を想定し、 y 方向運動量の x 方向流束 $J_{M_{y,x}}$ を考えると、

- ① 検査面を分子拡散により正負両方向に通過する分子の積算運動量差(気体と同じメカニズム)
- ② 検査面を挟む分子間で分子間力の相互作用によりやり取りされる運動量

からなる。数式で表すと、

$$J_{M_{y,x}} S_{yz} = \sum_i (M_{i,y} / 1) \frac{v_{i,x}}{|v_{i,x}|} + \sum_i \sum_{j>i} \dot{M}_{ij,y} \frac{x_{ij}}{|x_{ij}|} \quad (1)$$

となり[1]、右辺第1項、第2項が上記の①、②にそれぞれ対応する。ここで、 $M_{i,y}$ は分子 i がもつ運動量の y 成分(= $mv_{i,y}$)、 $v_{i,x}$ は分子 i の速度の x 成分、 $\dot{M}_{ij,y}$ は単位時間あたりに分子 i, j 間で分子間力の作用により伝搬される運動量の y 成分、 x_{ij} は分子 i, j を結ぶベクトルの x 成分である。右辺第1項の Σ は単位時間に検査面を通過する分子について(1 は時間の次元を表わす)、第2項の

$\Sigma \Sigma$ は検査面を挟む全ての分子対についての総和である。

先に述べたように、液体の場合は分子の移動自体が小さいので、第2項の寄与が支配的である。

(例えば三重点近傍の単純液体(単原子分子などの液体)では約93%[1])

ある2分子間に作用する分子間力により当該2分子の運動量に変化する(一方で増加し他方で減少する)現象を、2分子間で運動量の伝搬が行われたと解釈すると、古典力学により、単位時間あたり伝搬された運動量は分子間力に等しい。式(1)の右辺第2項における運動量伝搬率 $\dot{M}_{ij,y}$ は、分子*i, j*間に作用する分子間力の*y*方向成分 $F_{ij,y}$ となる。

単純液体を例として考えると、分子間力が分子間距離のみの関数であるという(ほぼ妥当な)仮定のもとでは、分子間の運動量伝搬率は当該2分子の位置関係のみで決定される。マクロな運動量流束は、検査面を挟む様々な分子間における運動量伝搬の合算(の時間平均)となるが、これは分子の時間平均的分布状態のみで決定されることになる。これまで述べてきた拡散の一つの要素であるランダム性には乏しく、以下に述べる静的な描像が成立する。

図1に示すように、*x*軸方向に*y*方向速度の勾配がある系における2分子間の運動量伝搬を考えると、*y*方向距離がゼロではない分子間では*y*方向運動量の伝搬があり、その伝搬率 $\dot{M}_{ij,y}$ は単に分子間力 $F_{ij,y}$ であるから、マクロな速度勾配の大きさには依存しない。原点の分子に対してある分子がなす運動量伝搬は、その分子と*x*軸に関して対称な分子がなす運動量伝搬と大きさが等しく逆向きであり、これらは相殺されてしまう。すなわち、分子の周囲に一樣(ランダム)な周方向分布で分子が存在している場合は、マクロな運動量の伝搬はゼロになってしまう。せん断を受ける液体中で運動量が伝搬されるためには、分子の分布(液体の構造)に歪みが必須である。

せん断速度を与えた液体中にこの歪みが生じていることは、いくつかの分子シミュレーションにより報告されている[1-5]。図2に単純液体(アルゴン)の例[1]を示すが、ある分子から周囲の分子の時間平均的分布状態を観察した場合、せん断速度がない液体の場合は、一般に分子間力ゼロの位置(分子間力が反発力から引力に転じる位置)に

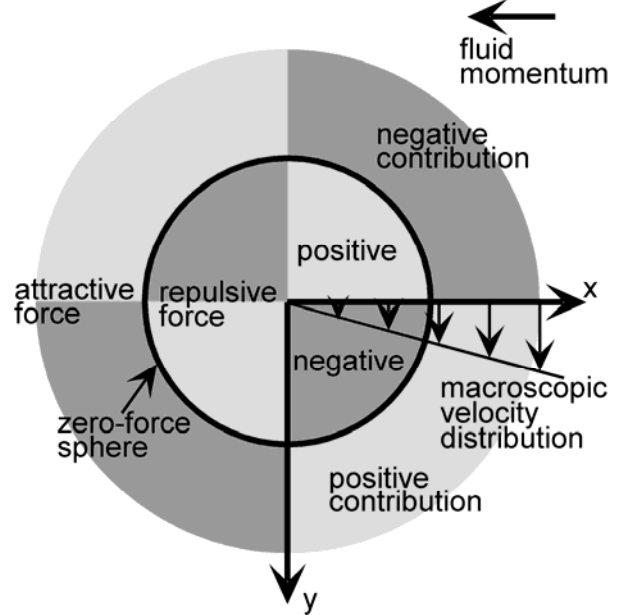


図1. 速度勾配下での二分子間の運動量伝搬率. 原点にある分子との間で、どの領域にある分子が正負どちらの運動量伝搬を行うかを表している。(ここでは、マクロな運動量流束の方向を正とする。) マクロな運動量流束への二分子間の運動量伝搬の寄与は二分子間の位置関係のみで決まる。寄与の正負は象限ごとに逆転し、また、分子間力がゼロとなる距離の内外でも逆転する。

隣接分子が集中(第一近接核)して周方向分布は一樣であるのに対して、せん断速度が与えられた場合は、そのピークが上流側ではやや内側(反発力の領域)に、下流側ではやや外側(引力の領域)にシフトし、その結果、*x*軸対称に相殺されなかった分子間の運動量伝搬率がマクロな運動量流束として*x*方向に伝搬される。

こうしてみると、液体の粘性は固体の歪み-応力の発生と類似のメカニズムであると言える。ただし、液体の場合は一定の変形をいったん与えても、時間の経過と共に分子の移動により歪みが解消されてしまうため、一定の歪みを維持するためにはせん断速度を必要とする。すなわち、分子の移動とバランスしているせん断速度-歪みの関係と、分子間力と分子の位置関係により決定される歪み-応力特性(固体と同じ)が液体の粘性を決定する。分子の移動が速くなれば、歪みの解消が早くなり、一定のせん断速度の下では応力が小さ

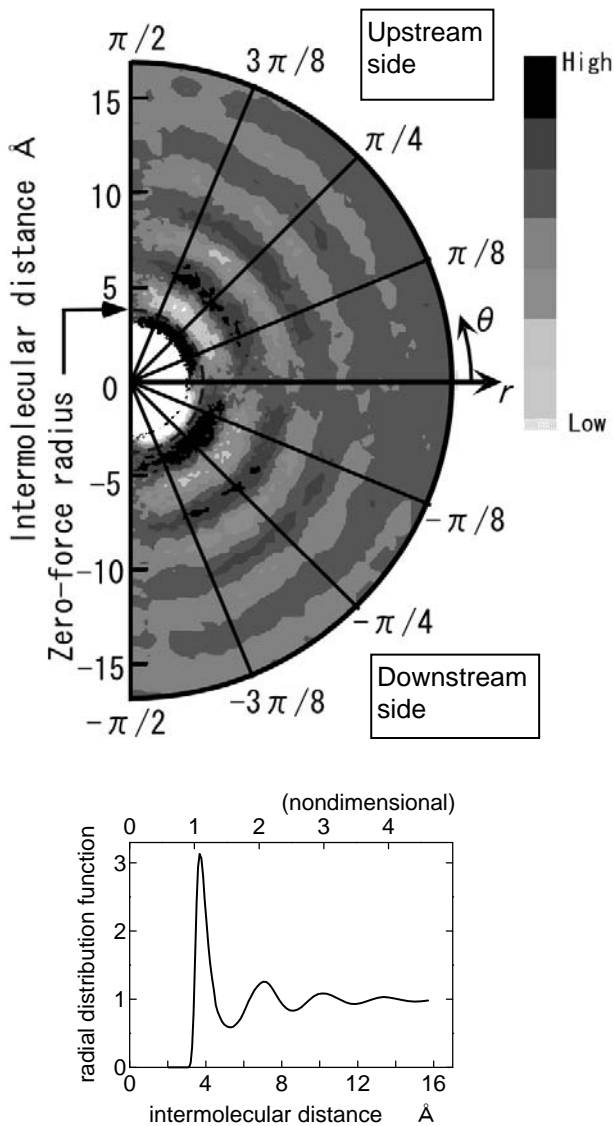


図 2. せん断速度を与えた液体アルゴン中における分子の相対位置関係。原点の分子から見た他の分子の分布を表す[1]。下は周方向平均の確率分布（動径分布関数）で、上はそれに対する増減で周方向分布を表す。中心の分子から見て、右側の分子は上から下へのマクロな相対速度をもっている。

くなる。この分子の移動は自己拡散と密接に関係しているが、液体中の運動量「拡散」を阻害する方向に作用し、液体の粘性係数に拡散係数とは逆の温度依存性をもたらしている。

以上述べたように、液体の粘性は単純な運動量の拡散過程ではない。このことに関連して、いくつかの興味深い特性が報告されている。まず、非

定常なせん断に対する粘性の時間応答特性であるが、一定のせん断速度が与えられても、それに対応した定常状態に歪み構造が達するためには一定の時間（おそらく 1~10ps のオーダー）を必要とするため、その間の過渡過程では小さな粘性しか観測されない。実際に、せん断速度に周期的変動を与えた単純液体中で周波数（THz オーダー）の増加と共に粘性が減少することが報告されている[5]。より「軟らかい」（ポテンシャルが遠距離から作用する）分子の場合は、これが GHz オーダーまで下がる可能性が高い。次に非ニュートン性であるが、単純液体でも高せん断速度（例えば 10^{11} s^{-1} 以上）下で構造の歪みが大きくなると、剪断応力が剪断速度に比例しない（この場合は粘性係数が低下する擬塑性）ことが報告されている[6-10]。このような高せん断速度下では、すべての液体は Non-Newtonian である。

5. 液体中の熱「拡散」

前節の運動量と同様に、液体中のエネルギーの「拡散」によるマクロな熱流束を考える。x 方向に温度勾配をもつバルク液体中の検査面 S_{yz} における熱流束 $J_{Q,x}$ は、一般に次式で与えられている。

$$J_{Q,x} S_{yz} = \sum_i (E_i / l) \frac{v_{i,x}}{|v_{i,x}|} + \sum_i \sum_{j>i} \dot{q}_{ij} \frac{x_{ij}}{|x_{ij}|} \quad (2)$$

前述の運動量の場合と同様に、右辺第 1 項は拡散する分子が持ち運ぶエネルギー、第 2 項は検査面を挟んだ 2 分子間で分子間力の作用により伝搬するエネルギーを表し、それぞれの Σ も運動量の場合と同様の総和である。 E_i は分子 i の運動エネルギー ($=1/2 \cdot m v_i^2$)、 \dot{q}_{ij} は分子 i, j 間で分子間力ベクトル $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ による相互作用により単位時間あたり伝搬されるエネルギーを表し、

$$\dot{q}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} - \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}) \quad (3)$$

である。 \mathbf{v} は分子 i, j の速度ベクトルである。右辺先頭の 1/2 の物理的意味（なぜ分子間力による仕事率が半分にならなければならないのか？）については議論があるが、筆者は分子間力の作用に伴うポテンシャルエネルギーの変化の再配分によるものだと解釈している[11, 12]。

低温の液体の場合は第2項が支配的（三重点近傍の単純流体の場合で約90%[11]、水の場合で約96%[12]）であることも運動量の場合と同様である。

多原子分子の場合には、分子の回転運動にもエネルギーが与えられることから、式(3)の右辺には分子に作用するトルクと分子の回転角速度との内積からなる項が現われる。（式(1)の運動量伝搬には、多原子分子の場合にもこのような項はない）トルク的作用（回転運動の加速）が熱伝導に寄与する度合いは分子の構造によって異なり、CO₂では熱流束に全く寄与しない[13]（分子の運動エネルギー自体は併進と回転の各自由度に等分配されているにもかかわらず！）のに対して、三重点近傍の水では全熱流束の65%に及ぶ[12]ことが報告されている。

ここでの興味は、第2項による液体中の熱伝導がどんな特性をもっているかである。第2項で記述されるエネルギー伝搬には、運動量の伝搬を支配している分子間だけでなく、物質拡散を決定している分子の速度も関与しており、このことがエネルギー伝搬にランダムな要素を与えている。分子間のエネルギーのやり取りの速さを表すエネルギー交換率 \dot{q}_{ij} は、ゼロに近い僅かなオフセットを中心に正負に激しく振動しており、これを時間平均して得られる小さな値（これをここではエネルギー伝搬率と呼ぶ）が実質的にマクロな熱伝導に寄与している。三重点近傍の液体アルゴンについて分子動力学シミュレーションで観測したエネルギー交換率と伝搬率を図3に示すが、液体中で隣接した分子間では常に $10^{-6} - 10^{-10}$ J/s オーダの絶対値をもつエネルギーの交換を行いながら、そのうちで相殺されずに実質的にマクロな熱伝導流束に寄与しているのは、 10^6 K/m の大温度勾配下ですら、 $10^{-12} - 10^{-16}$ J/s の程度でしかない。

さて、液体中の熱伝導現象は、このランダム性ゆえに拡散現象とみなせそうである。「2. 気体中の「拡散」現象」に述べた拡散メカニズムに準じると、

- ① 温度勾配が場に存在する。
- ② エネルギーは温度勾配に関係なく分子間をランダムに伝搬する。
- ③ 高温側から低温側に移動するエネルギーの総量と、低温側から高温側に移動するエネルギーの総量には温度勾配に応じた差が生じる。

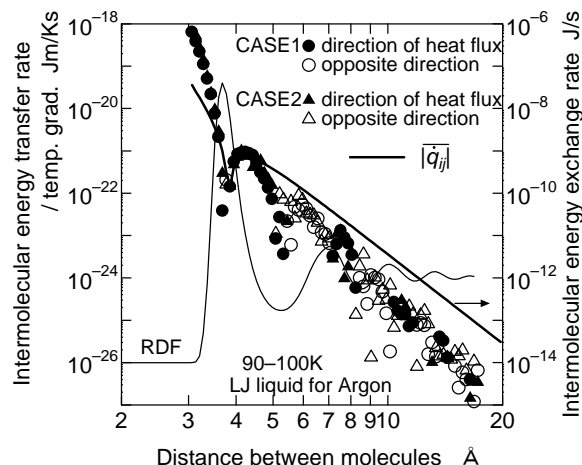


図3. 温度勾配下の液体アルゴン中における分子間のエネルギー交換率（瞬間値，実線）とエネルギー伝搬率（＝エネルギー交換率の時間平均値，マクロな熱伝導流束への寄与。●○▲△）[11]。エネルギー伝搬率は温度勾配との比として表されている。エネルギー伝搬率はエネルギー交換率と強い相関を示すが、液体構造の影響を受けて逆流域（○△，温度勾配に逆らってエネルギーが低温側から高温側に移動する）が周期的に現れる。

- ④ 上記が差し引きされた残りのエネルギーの流れがマクロな熱流束となる。

となる。ただし、上記の②を分子動学的に説明するのは容易ではない。エネルギー伝搬を行う2分子の運動にある程度相関があり伝搬が完全にランダムとは言い切れないこと、エネルギー交換率と温度が分子の速度を通じて関連していることなどがその原因である。また、マクロな熱伝導についての分子動学的議論としては、分子間のエネルギー交換率ではなくエネルギー伝搬率が重要であるが、この特性がどのように決定されているのかはあまり明らかになっておらず、現時点では、伝搬率は交換率の大きさを反映しつつ、液体の構造に影響を受けていることが分かっている程度である。（図3とそのキャプションを参照）

志を分子動力学からやや曲げて既成の概念を借りると、ここで問題にしている分子間のエネルギー伝搬は、固体ではフォノン伝導[14]として取り扱われている性質のものである。フォノンは分子間相互作用で伝播する量子化されたエネルギーの

概念であるが、まるで気体分子のように固体中を拡散する。(ただし、通常は統計力学的非平衡状態を考慮するため、拡散方程式ではなくボルツマン輸送方程式が適用される。) 拡散する分子に運ばれることで拡散の性質を示す気体のエネルギーとは異なり、液体中ではエネルギー自体に拡散するメカニズムが存在すると言える。

固体の熱伝導に限ってのことではあるが、フォノンの特性や挙動は詳しく明らかにされており、計算法や界面における取り扱いなど、その適用範囲を拡大する努力が広範に進められ、極めて有力な解析法となっている。さらにマイクロを目指す分子伝熱の立場からは、これに匹敵する体系的な解析法を確立し解析結果を積み上げることにより、分子動力学レベルの確かな描像を形成してゆくことが、現在の課題である。

6. おわりに

連続体方程式の拡散項が記述する物質・運動量・エネルギーの「拡散」を考察した。より厳密な議論(例えば、なぜこれらの流束が濃度・速度・温度の一次勾配で表されるのか、その近似はどの程度のものか、など)には、ボルツマン方程式レベルでの数学的展開が必要となる。(ただし、液体についてはこれも万能ではない。) 一方で、エンジニアが現象を思いのままに操る手法についてインスピレーションを得るためには、現象の直感的な理解が欠かせないと筆者は考えている。どのような切り口で現象を解析し、描像を確立するのが熱流体のエンジニアリングとして有効なのかを模索することが重要である。この点で読者の方々の様々なご教示を期待する次第である。

謝辞 本稿の執筆をお奨め下さいました水上絢一先生(編集出版部会委員・愛媛大学)に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T. Ohara and D. Suzuki, Intermolecular Momentum Transfer in a Simple Liquid and Its Contribution to Shear Viscosity, *Microscale Thermophys. Eng.*, **5** (2001), in print.
- [2] W. T. Ashurst and W. G. Hoover, Dense-Fluid Shear Viscosity via Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. A*, **11** (1975), 658-678.
- [3] S. Hess and H. J. M. Hanley, Distortion of the Structure of a Simple Fluid, *Phys. Rev. A*, **25** (1982), 1801-1804.
- [4] H. J. M. Hanley et al., Liquid Structure under Shear: Comparison between Computer Simulations and Colloidal Suspensions, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), 4448-4458.
- [5] H. Farhat and B. C. Eu, Monte Carlo Method and the Nonequilibrium Structure and Non-Newtonian Viscosity of a Sheared Liquid, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 97-108.
- [6] W. G. Hoover et al., Lennard-Jones Triple-Point bulk and Shear Viscosities. Green-Kubo Theory, Hamiltonian Mechanics, and Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. A*, **22** (1988), 1690-1697.
- [7] J.-P. Ryckaert et al., Shear-Rate Dependence of the Viscosity of Simple Fluids by Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 128-131.
- [8] M. Ferrario et al., Shear-rate Dependence of the Viscosity of the Lennard-Jones Liquid at the Triple Point, *Phys. Rev. A*, **44** (1991), 6936-6939.
- [9] R. Bhupathiraju et al., An Efficient Parallel Algorithm for Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulations of Very Large Systems in Planar Couette Flow, *Mol. Phys.*, **88** (1996), 1665-1670.
- [10] K. P. Travis et al., Strain Rate Dependent Properties of a Simple Fluid, *Mol. Phys.*, **95** (1998), 195-202.
- [11] T. Ohara, Contribution of Intermolecular Energy Transfer to Heat Conduction in a Simple Liquid, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 9667-9672.
- [12] T. Ohara, Intermolecular Energy Transfer in Liquid Water and Its Contribution to Heat Conduction: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 6492-6500.
- [13] B. Y. Wang et al., Nonequilibrium Molecular Dynamics Study of Molecular Contributions to the Thermal Conductivity of Carbon Dioxide Mol. Phys. **75** (1992), 1345-1356.
- [14] 例えば C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons (1986)