

マクロスケールの流体力学と ミクロスケールの分子運動の接続

機械工学専攻 機能構造学講座
教授 山口 康隆

1. はじめに

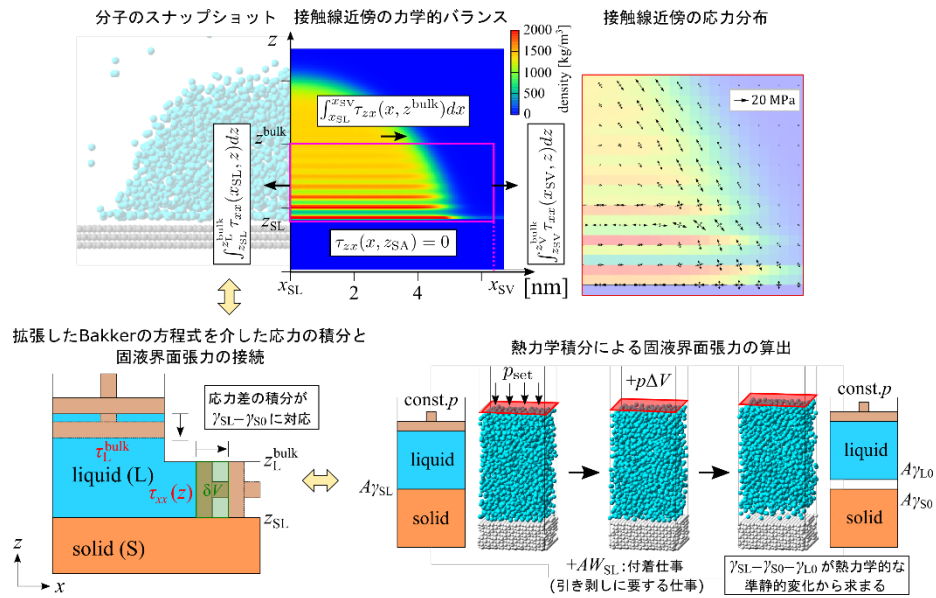
私は、この度、2025年4月1日付で工学研究科機械工学専攻機能構造学講座の教授を拝命し、マルチスケール輸送現象領域を担当することになりました。それ以前は、1999年3月に東京大学で学位を取得した後、ドイツでの滞を含めた日本学術振興会特別研究員（PD）を経て、2002年に当時の機械物理工学専攻に助手として着任し、2006年に助教授（その後、准教授）に昇任しました。学位論文には「フラーレン生成機構に関する分子動力学シミュレーション」という題目で取り組み、機械の分野に属しながらも、そこで主に扱うものとは大きく異なる研究内容で学位をいただきました。その後、大阪大学で教育・研究に携わる中で、改めて機械工学が柱とする連続体をベースとした学問体系の中核をなす流体力学と、ミクロスケールで流体をみたときに現れる構成分子の運動および分子間力の関係について興味をもちました。その中でもとくに、液体の界面に関する内容を中心的な課題に据え、主に分子動力学法（MD）による数値解析を用いて研究に取り組んでいます。以下では、その内容の一部について簡単にご紹介します。

2. ミクロの濡れ

壁面上に置いた液滴が、気液界面が壁と一定の角度をなす半球状の形状で静止する様子は毎日のように目にすると思います。このような現象を「濡れ」と呼びますが、その研究の歴史は古く、Thomas Youngが $\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0$ という関係を1805年に提案しています。ここで、 γ_{SL} 、 γ_{SV} 、 γ_{LV} 、および θ は各々、固液、固気、気液の界面張力と接触角であり、平衡状態において固気液界面の接触線での界面張力の釣り合いを表すモデルとして現在でも用いられています。しかし、 γ_{LV} と θ については様々な方法で実験的に計測できるものの、他のふたつの値を直接計測することは困難であり、実際にはこの式により、その差 $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ が見積もられます。歴史を紐解いてみると、Youngの時代には、流体が分子の集団で構成されているという考えは確立されておらず、この式自体、マクロ的なモデルといえます。現代では、表面張力 γ_{LV} については、マクロの流体力学・熱力学では、エネルギー的に不利な気液界面を小さくするべく作用する力として定義され、それが作用する界面も、多くの場合、密度の異なる相が接する厚みをもたない不連続な面として扱われますが、分子スケールでみたときには、表面張力は分子間力に由来し、界面での密度は連続的に変化するはずで、この気液界面に関しては、とくに1950年頃に統計力学的な観点から議論が進められていますが、濡れ現象は、気液界面と固液界面という二つの不連続面が交わる接触線を有するため未解明な点が多い一方、工学的には様々な場面で現れるため重要性が高いものです。

私たちはこれまで、MD法を中心としてミクロスケールから濡れ現象の解析を行い、固液界面張力、固気界面張力の力学的・分子的描像の解明と、それらを計算科学的に正確に抽出する方法論の開発に向けた理論的研究を行ってきました。図は単純流体を用いた平衡状態の濡れの解析の概要ですが、図左上に示す平滑な固体結晶面上における液滴について、統計力学の知識を借りて、時間平均により局所的な応力分布を求める方法を適用すると、図右上のように接触線の近傍で現れるミクロに特異な非等方的な応力場の存在

が明らかになります。ここで、中央上に示すように固液界面と固気界面に垂直なふたつの面と、気液界面を斜めに横切る上の水平面、および固体と流体の境界にあたる下の水平面により接触線を囲む検査体積を考えると、最初のふたつの面に作用する水平方向の力は固液・固気界面に垂直な面に対する法線応力の積分となります。そこで、今度は熱力学



分子動力学法による濡れの解釈と界面張力の抽出の概要

知識を借りて、気液界面近傍における応力の非等方性と表面張力の関係を示す Bakker の方程式を、図左下に示すような思考実験を介して固液界面に拡張すると、上記の法線応力の積分と γ_{SL} が結びつけられます。同様な考えを右側の面にも適用して γ_{SV} と結び付けることで、検査体積に作用する応力の釣り合いと Young の式が矛盾なく接続できます。このほかにも、図右下に示すように、固液、固気の界面張力を何らかの形で準静的に剥がす仕事（付着仕事）として求める熱力学積分法を適用して、これらの界面張力を別途算出したところ、この結果が上記の力学的に求めた γ_{SL} や γ_{SV} の値と一致することが分かりました。つまり界面張力を力学的・熱力学的に求め、それが、実際に液滴がつくる接触角と一致することが確かめられました。これにより、局所的応力分布の算出という厄介な計算を経ずとも界面張力を求める道筋が開けたこととなります。

3. おわりに

流体力学は、強力な保存則のもとに組み立てられており、基礎方程式である Navier-Stokes 方程式には、流速と応力の関係を表す構成方程式と状態方程式が含まれますが、そこには、粘性係数などの数少ない物性値しか含まれません。それでいてなお、広い空間・時間スケールで基礎方程式が成り立つことが知られており、多種多様なかたちをもつ分子で構成される液体が同じ方程式で書けるという普遍性をもつことは、熱力学とも共通する驚異的な部分ですが、逆にこのように書くと、分子スケールの知識が介在する余地はなく、また、基礎方程式が既知であり、学問としては完成したものとみなされることもあります。しかし、「水は方円の器に随う」という孔子の言葉にもあるように（もちろんこの教え自体の意味するところは違うところがありますが）、水などの流体の動きを解くためには器となる境界条件、すなわち界面での液体の振る舞いを記述する必要があり、それが無ければ基礎方程式を解くことができません。図からも分かるように、その厚さは数ナノメートル程度のごく薄いものですが、そこでの個性として現れる分子のふるまいが、巨視的なスケールの流体全体の運動に影響を与えるという点が大変面白いところです。歴史上の偉大な科学者が切り開いた力学や熱力学、統計力学などの知恵を借り、現代の計算機の力を使いながら、学問の発展に貢献できればと思っています。

(東京大学 機械工学科 1994 年卒

機械工学専攻 1996 年修士 1999 年博士後期)