

近似粒子を用いた微粒化プロセスの動的挙動解析

土屋義明*¹・岡本 毅*²

Dynamic-Behavior Analysis of Breakup Process of Fine Particle Composed of Quasi-Particles

by

Yoshiaki TSUCHIYA*¹ and Tsuyoshi OKAMOTO*²

(Received on March 31, 2007, Accepted on May 24, 2007)

Abstract

Assuming the existence of quasi-particles, which is proposed as an idea of simplification technique, we can reduce the number of particles to be treated in a given system. This simplification can enable us to perform computer simulations more easily when we analyze the behavior of many particles by the molecular dynamics method. After an appropriate potential function to be applied to the quasi-particle was formulated successfully, we were able to develop a computer code QPC (quasi-particle collision simulation) based on the quasi-particles. Dynamic-behavior analysis of the breakup process of a model particle composed of quasi-particles was performed using the QPC code from a microscopic point of view. The findings are summarized in a two-dimensional map of three regions representing an agglomeration process of collided particles, a particle growth process, and also a particle breakup process after a head-on collision took place between the model particles.

Keywords: Breakup Process, Particle Collision, Computer Simulation, Coalescence, Molecular Dynamics Method

はじめに

微粒化成長プロセス、材料表面における原子・分子の反応プロセス、さらに、高エネルギー粒子による結晶構造の損傷プロセス等の解析には分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法が広く用いられている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これは解析対象となる系の各粒子の動的挙動をミクロ的な立場から解き明かす方法であり、コンピュータの性能向上と共にその応用範囲を拡大してきた。通常の実験的手段では観測できない領域の物理・化学現象を調べるのに有効な手段であり、これには原子・分子間に働くポテンシャル関数が重要な役割を果たしている。従って、MD法では適切なポテンシャル関数を見つけることが最も重要な研究課題となる。また、追跡できる系の空間的、時間的スケールにも大きな壁が存在する。例えば、粒子数が 10^5 程度になると計算時間は飛躍的に増大し、計算プログラム上での効率化とCPU並列化計算による高速化がとり入れられている。これらの効率化・高速化が図られてもシミュレーション領域は空間的にナノ・メートル、時間的にナノ秒程度とされている。現在、液体の微粒化シミュレーションでは粒径がサブミクロン・メートル以上のものが研究対象となっており、これにはマクロ的物理モデルが用いられている。

本研究ではサブミクロン・メートル以上の微粒子に対しても

ミクロ的物理モデルが適用できるような簡易モデルを作成し、計算コードの開発を行い、微粒化特性解析への応用を試みる。Fig.1に示すように、多数の分子から構成されるクラスターをひとつの仮想的な粒子に置き換え、これを“近似粒子(Quasi-particle)”と呼ぶ。この近似粒子をさらに多数集めることで目的とする大きさのモデル粒子を作成する。このようなモデル粒子を用いることでコンピュータへの計算負荷を著しく軽減できる。

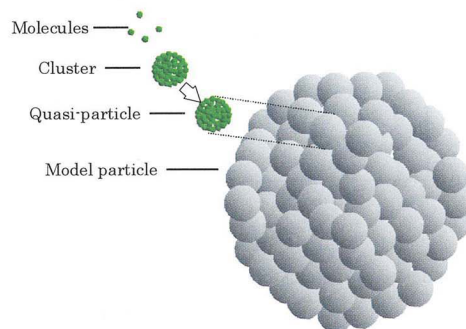


Fig.1 A quasi-particle is equivalent to a cluster in its potential energy depth, and a model particle used in computer simulation is composed of these quasi-particles.

近似粒子間ポテンシャル

近似粒子を用いて微粒子の衝突シミュレーションを行う場合、

* 1 工学研究科応用理学専攻修士課程

* 2 工学部エネルギー工学科教授

まず、近似粒子間に働くポテンシャル関数が見出されなければならない。そのためにはふたつのクラスターを準備し、これらを互いに接近させる。すなわち、クラスター1 とクラスター2 に働くクラスター間ポテンシャル・エネルギーの変化を調べることで近似粒子間ポテンシャル関数の形を予測する。ここではクラスターは UF₆ 分子で構成されているものとし、UF₆ 分子間に働くポテンシャル関数には Lennard-Jones (L-J)ポテンシャル関数 ϕ_{L-J} を採用する。このときのポテンシャル・パラメータとして $\varepsilon = 6.15 \cdot 10^{-21}$ J、 $\sigma = 6.11 \cdot 10^{-10}$ m を用いる⁽⁶⁾。さらに、クラスター間ポテンシャル・エネルギーの計算にはこれまで開発してきた PGPS 計算コード⁽⁷⁾ を使用する。クラスター間距離 $r = r_{ij}$ のポテンシャル・エネルギー E_{pc} は次式で与えられる。

$$E_{pc} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \phi_{L-J}(r_{ij}) \quad (1)$$

ただし、クラスター1、クラスター2 はそれぞれ N_1 個、 N_2 個の UF₆ 分子から構成されている。上式中にはクラスター内の UF₆ 分子間ポテンシャル・エネルギーは含まれていない。

50、200、500 及び 1,000 個の UF₆ 分子から構成されているクラスター間ポテンシャル・エネルギーの変化を求めたものが Fig.2 である。各クラスターについて言えることは、クラスターがある距離まで接近すると急速にそのエネルギーを増加させ、接触したところで一定値となる。同図から、クラスターサイズが 50、200 個と大きくなるに従って遠くまでポテンシャル・エネルギーが及んでいるのがわかる。また、クラスターサイズが 500 個と 1,000 個とではポテンシャル・エネルギーの深さに大きな差異は認められない。これはクラスター表面に存在する一部の分子がクラスター間ポテンシャル・エネルギーを支配しているからである。

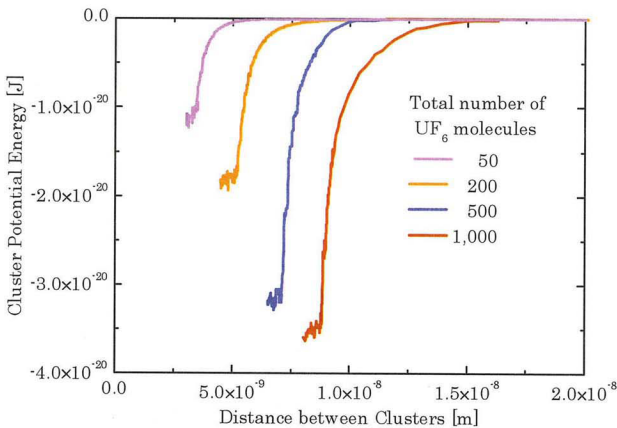


Fig.2 Dependence of the cluster-cluster potential energy on its size.

次に、ひとつの近似粒子が 1,000 個の UF₆ 分子で構成されている場合、そのクラスター間ポテンシャル関数がどのような形になるかを探索する。試行錯誤の結果、次式が適切なポテンシャル関数であることが見出された。

$$\Phi(r) = 4\varepsilon_{ex} \left[\left(\frac{0.9\sigma_{ex}}{r} \right)^{24} - \left(\frac{0.9\sigma_{ex}}{r} \right)^{12} \right] \quad (2)$$

ただし、 σ_{ex} 、 ε_{ex} はそれぞれ近似粒子の大きさ、ポテンシャル・エネルギーの深さである。ここで得られたクラスター間ポテンシャル関数 $\Phi(r)$ を Fig.3 に示す。(2)式は L-J ポテンシャル関数と形がよく似ているが、クラスター間ポテンシャル関数として、次節以降の計算に使用される。式中の右辺第 2 項は斥力項として加えられたものであり、近似粒子同士が衝突したときに散乱するように考慮されている。クラスター間ポテンシャル関数を用いることで数桁のオーダーで取り扱う粒子数を減らすことができる。さらに、計算刻み幅は従来の原子・分子スケールに比べて大きくとることができ、追跡できるミクロ的な現象の時間スケールも拡大される。原子・分子間ポテンシャル関数に変わって、クラスター間ポテンシャル関数を用いた計算コード QPC を開発した。この計算コードを用いて微粒子の微粒化シミュレーションを実施する。

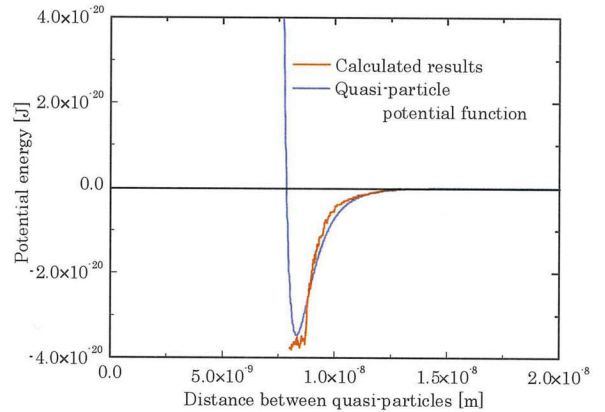


Fig.3 A cluster-cluster potential function obtained by fitting the sum total of potential energies between two clusters.

衝突シミュレーション実験

まず、近似粒子でモデル粒子を作成し、これを衝突させる^{(8),(9)}。衝突・合一後のモデル粒子の様子を凝集プロセス、微粒子成長プロセス及び微粒化プロセスの 3 つに区分する。モデル粒子は、Table I に示すように、総数 5,000 個の近似粒子から構成されており、計算刻み幅 $\Delta t = 100$ fs、1 回の衝突シミュレーション実験は 600,000 回の繰り返し計算とする。

Table I Calculation conditions in computer simulation of model particle composed of imaginary quasi-particles

Total number of quasi-particles in a model particle		5,000	-
Potential parameters of cluster-cluster potential function	ε_{ex}	$3.50 \cdot 10^{-20}$	J
	σ_{ex}	$8.50 \cdot 10^{-9}$	m
Time step	Δt	100	fs
Number of iterations		600,000	-
Diameter of a model particle	L_p	$1.94 \cdot 10^{-7}$	m
Radius of a model particle	r_{p1}, r_{p2}	$9.72 \cdot 10^{-8}$	m
Relative velocity	V	9.30 - 37.20	m/s

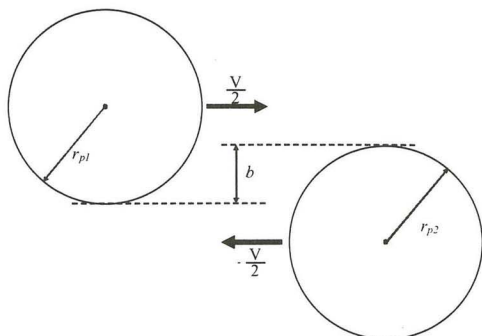


Fig.4 Schematic illustration of the length of impact “b” in a particle collision process.

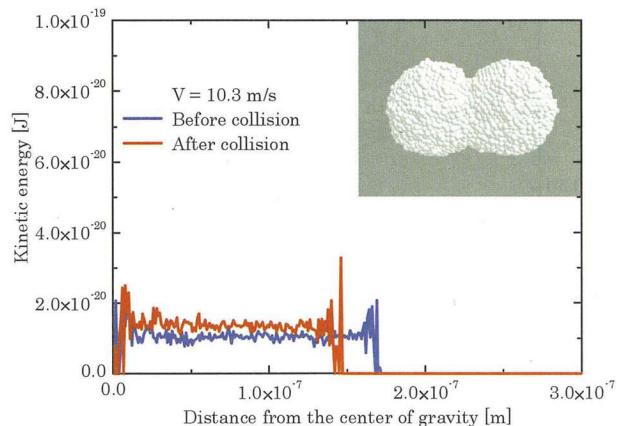
モデル粒子の衝突条件は、Fig.4 に示されるように、衝突の相対速度 V と衝突時の接触の長さ b を用いる。ここで、 r_{p1} 、 r_{p2} はそれぞれのモデル粒子の半径である。衝突時の衝突パラメータ B とモデル粒子の接触の長さ b との関係は

$$B = \frac{b}{(r_{p1} + r_{p2})} \quad (3)$$

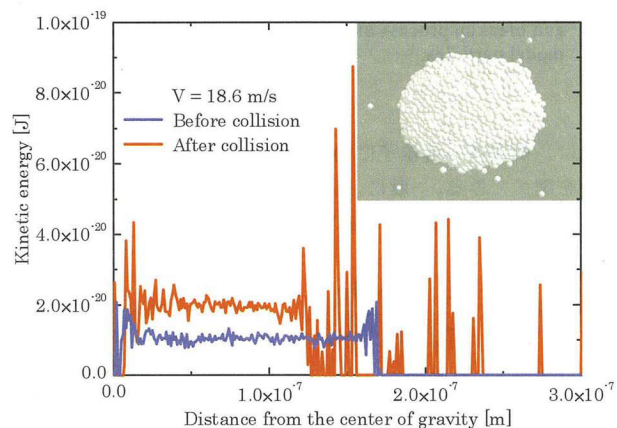
である。簡単のために、モデル粒子は正面衝突 $B = 1.0$ とし、衝突時の相対速度が $V = 10.3$ 、 18.6 、 27.9 m/s であるとき、衝突後のモデル粒子の様子を Fig.5 に示す。同図には、合一後のモデル粒子の形状とモデル粒子内に含まれる近似粒子の運動エネルギー分布が示されている。ただし、横軸の目盛りは両モデル粒子の接触面からの距離である。

Fig.5(a)で示す衝突条件においては、ふたつのモデル粒子は凝集状態となる。衝突時の相対速度 V を大きくすると、Fig.5(b)に示すように、モデル粒子は散乱することなく、合一し、より大きな微粒子へと成長する。微粒子成長プロセスでは微粒子表面からいくつかの近似粒子が脱離することがある。これはホット・クラスターのクーリング過程として知られている。さらに、相対速度を上げていくと、多数の近似粒子が表面から脱離し、微粒化現象が見られる(Fig.5(c))。これは微粒化プロセスとして、前述の凝集、粒子成長プロセスと区別される。

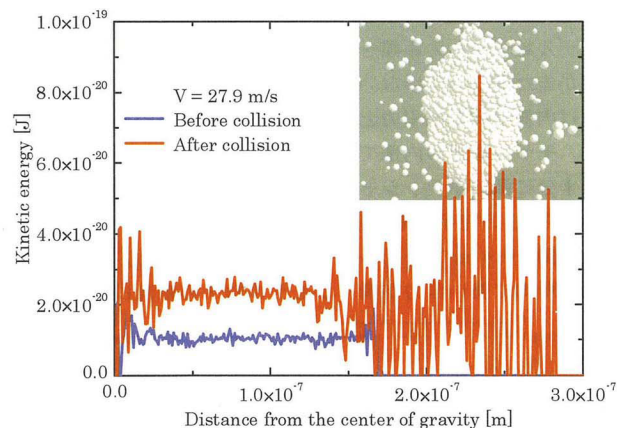
これまで述べてきた衝突後のモデル粒子の様子を2次元図に整理したものが Fig.6 である。衝突パラメータについて、 $B = 0.0 \sim 1.0$ までの広い範囲にわたってシミュレーション実験を行っている。同図中の3つの点(a)、(b)、(c)はそれぞれ Fig.5(a)、(b)、(c)に対応している。これより微粒化については衝突パラメータよりも衝突時の相対速度が主要因となっている。一方、微粒子の成長については衝突パラメータと衝突時の相対速度の両方が要因となる。衝突パラメータが小さいとき、衝突後の合一微粒子は回転しながら凝集状態を維持する場合もある。ここに示された微粒化シミュレーション実験は従来のマクロ的物理モデルからの結果を予測するものである⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。



(a) $B = 1.0$, $V = 10.3$ m/s, Agglomeration Process



(b) $B = 1.0$, $V = 18.6$ m/s, Particle Growth Process



(c) $B = 1.0$, $V = 27.9$ m/s, Breakup Process

Fig.5 Typical collision patterns calculated as a parameter of relative velocity, V , by using QPC code. Each model particle is composed of five thousand quasi-particles.

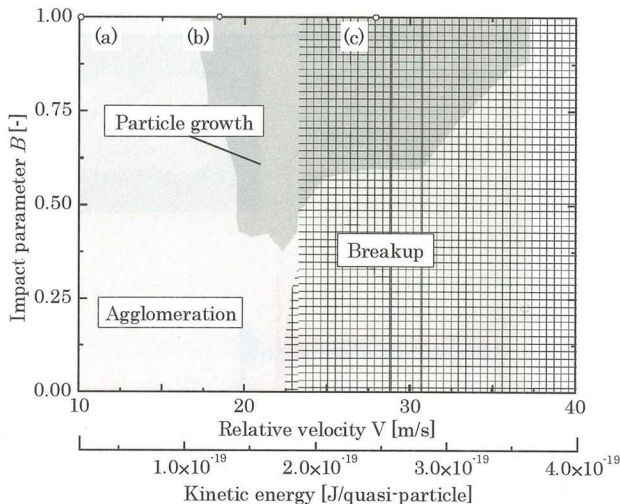


Fig.6 Characteristic regions of an agglomeration, particle growth and breakup process after a collision took place between model particles.

次に、衝突時の各粒子に働く斥力と引力がどのように変化するかを調べてみる。一般に、系内に N 個の粒子が存在するとき、特定の粒子 i に働く力は次式で表される。

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4)$$

例として、Fig.5(b)の衝突条件の場合、座標原点を含む2次元平面内の力の分布を示したものが Fig.7 である。同図中では、斥力と引力の大きさについて絶対値をとり、その最大値でもって規格化されている。従って、絶対値の大きい場所では強い斥力または引力が働いていると解釈される。また、縦軸と横軸は両モデル粒子からの距離を表している。

衝突がまだ起こっていない経過時間 ($t = 0$ ns) では粒子表面での力は内側に向かう引力となり、これは表面張力を意味する。また、モデル粒子の内部では相互に作用する力の絶対値は小さく、十分に深いポテンシャル・エネルギーの束縛状態にある。すなわち、この粒子は液体または固体状態であることがわかる。経過時間 $t = 4$ ns でモデル粒子は衝突・接触する。その接触面では局所的に強い斥力が働くがモデル粒子の散乱は起こらない。

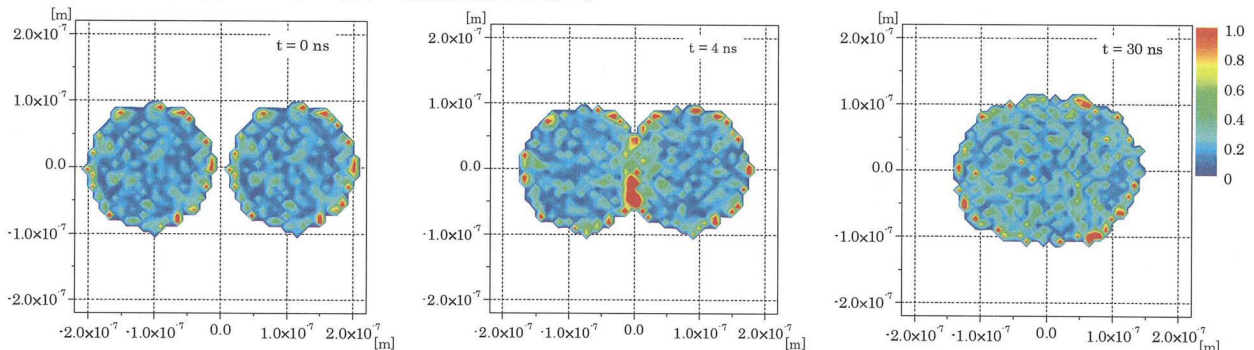


Fig.7 Time evolution of a repulsive or an attractive force distribution observed in the particle growth process.

最後に、衝突シミュレーションを開始して経過時間 $t = 30$ ns での粒子内部の力の分布が示されている。この場合、モデル粒子内部に近似粒子間のような斥力分布が見られる。これは両モデル粒子の衝突による系全体の活発な熱運動と衝突による全ポテンシャル・エネルギーの増大とが関係している。

まとめ

従来の原子・分子レベルに基づく MD 法では解析対象となる系の時間的、空間的スケールは極めて限られたものであった。そこでサブミクロン・メートル以上の微粒子に対しても MD 法が適用できるように近似粒子の概念を導入した。この近似粒子を用いたシミュレーション実験の結果を以下にまとめる。

まず、多数の分子が集まってできるクラスターをひとつの近似粒子に置き換え、この近似粒子間に働くポテンシャル関数を探索した。探索されたポテンシャル関数を用いて計算コード QPC が開発され、これによって計算時間の飛躍的な短縮が図られた。QPC コードを用いた応用計算例として、微粒化プロセスの動的挙動解析を実施した。モデル粒子を作成し、衝突の相対速度、衝突時の接触の長さをパラメータにして衝突シミュレーション実験を行った。その結果、衝突時の相対速度が大きくなるにつれて、凝集プロセスから微粒成長プロセスそして微粒化プロセスへと次第に移行していくことが明らかになった。さらに、衝突時にはモデル粒子の接触面において瞬間的に強く斥力の働くこと、衝突後の微粒内部の活発な熱運動の様子が力の分布を調べることで明らかになった。

ここでの近似粒子を用いた MD 計算は微粒化プロセスのシミュレーション解析に極めて有効な手法であることが分かった。今後の課題として、近似粒子の集団としての振る舞いがすでに実測されている巨視的な物理量、例えば、熱伝導率等を正確に反映するように調整されなければならない。これは近似粒子を用いた熱伝導率の測定実験となり、従来の MD 計算法をそのまま踏襲すれば容易に実施できる。

参考文献

- (1) C.L.Briant and J.J.Burton, "Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters", *J. Chem. Phys.*, Vol.63, No.5 (1975), pp.2045-2058.
- (2) H.Haberland, Z.Insepov and M.Moseler, "Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact", *Phys. Rev. B*, Vol.51, No.16 (1995), pp.11061-11067.
- (3) L.Perera and M.L.Berkowitz, "Many-body effects in molecular dynamics simulations of $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters", *J. Chem. Phys.*, Vol.95 (1991), pp.1954-1963.
- (4) T.Hawa, and M. R. Zachariah, "Molecular dynamics study of particle-particle collisions between hydrogen-passivated silicon nanoparticles", *Phys. Rev. B*, Vol.69, No.035417 (2004).
- (5) T.Hawa, M. R. Zachariah, "Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles", *J. Aerosol Sci.*, (2006), pp.1-15.
- (6) B.Schneider, A.M.Boring and J.S.Cohen, "Interaction potentials for UF_6 with itself and with rare-gas atoms", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.27, No.4 (1974), pp.577-579.
- (7) T.Okamoto, H.Yoshida, Y.Tsuchiya, "Characteristics Analysis of multi-Component Particle Growth Process by Molecular Dynamics Simulation", *18th ILASS Americas Conf.*,(2005).
- (8) F.Mashayek, N.Ashgriz, W.J.Minkowycz and B.Shotorban, "Coalescence collision of liquid drops", *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol.46 (2003), pp.77-89.
- (9) K.N.Premnath, J.Abraham, "Simulation of drop-drop collision with a Lattice-Boltzmann method", *18th ILASS Americas Conf.*,(2005).
- (10) J.Qian and C.K.LAW, "Regimes of coalescence and separation in droplet collision", *J. Fluid Mech.*, Vol.331 (1997), pp.59-80.
- (11) M.Orme, "Experiments on droplet collisions, bounce, coalescence and disruption", *Prog. Energy. Combust. Sci.*, Vol.23 (1997), pp.65-79.
- (12) S.L.Post and J.Abraham, "Modeling the outcome of drop-drop collisions in Diesel sprays", *Int. J. Multiphase Flow.*, Vol.28, No.6 (2002), pp.997-1019.