

分子動力学法による液滴微粒子衝突シミュレーション

Molecular Dynamics Simulations of Collision between Liquid Droplets

古川 諒一,
(Ryoichi FURUKAWA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

山中 真也,
(Shinya YAMANAKA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

下坂 厚子,
(Atsuko SHIMOSAKA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

白川 善幸,
(Yoshiyuki SHIRAKAWA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

日高 重助
(Jusuke HIDAHA)
同志社大学
(Doshisha Univ.)

Atomization is an important technique for not only spray combustion but also chemical products or drug medicines. Therefore, it is necessary to clarify the mechanism of atomization behavior and phenomena of droplet collisions. In the present paper, molecular dynamics simulation of binary collisions between two argon liquid droplets was conducted to investigate a collisional behavior at the nano level. The collision behaviors are classified into five regimes, (i) coalescence, (ii) stretching separation, (iii) stretching separation with some satellite droplets, (iv) shattering, and (v) grazing. In addition, we drew a schematic of the various boundaries among five regimes and discuss the mechanism of the binary collision between the droplets. In this simulation, “bouncing” and “stretching separation” were not occurred. Additionally, theoretical boundaries between “coalescence” and “stretching separation” proposed by Ashgriz *et al.* and Park *et al.* did not correspond with simulated results. It is resulted from the effects of the nano-sized droplets, for example, intermolecular force or small surface tension.

Keywords: Atomization, Molecular dynamics, Breakup, Collision

1. はじめに

液体の微粒化技術は、内燃機関における噴霧燃焼だけでなく、化学や医薬品などの幅広い工業的分野で利用されている⁽¹⁾。例えば、熱機関において液体燃料の微粒化を向上させることで燃料噴霧の蒸発や混合を促進し、効率の良い燃焼器の開発が行なわれている⁽²⁾。特に液滴数密度の大きい噴霧ノズル近傍で液滴の衝突が起き、噴霧特性に大きな影響を与えていることが確認されており⁽³⁾、液滴の衝突機構の解明が望まれている。また医薬品の分野においても、近年開発された 4 流体ノズルを用いて液滴を微粒化させ、噴霧乾燥によって薬物粉体を作製することで、非晶質化が起こり、溶解性が向上するという成果が得られている⁽⁴⁾。以上のように、液滴を微粒化させることで、液滴の比表面積を増大させることができ、これにより熱移動による蒸発や気液間の化学反応が促進されるため、液体の微粒化技術は工業的に非常に重要なものとなっている。

現在までに、液滴衝突に関する実験^{(5), (6), (7)}およびシミュレーション^{(8), (9), (10)}がなされている。液滴は微粒化するほど気液界面現象が大きく働き、相互作用が複雑になる。しかし、ナノスケールでの液滴衝突挙動は不明な点が残されている。さらに、ナノ液滴の衝突は微小で高速な現象であるため、実験による観察が困難である。そのため、基本的な微粒化限界などのさらなる検討が必要である。また、近年微粒化技術の発

達によってシングルミクロンオーダーの液滴の生成が可能となっているが、微粒化機構の解明のためにはナノオーダーでの解析が必要不可欠と思われる。このような微小な領域の現象は、従来の連続体近似に基づくマクロな取り扱いが困難となるため、分子スケールでのシミュレーションが必要である⁽¹¹⁾。そこで、本研究では分子動力学法(MD法)を用いてアルゴン液滴を生成し、液滴衝突シミュレーションを行なった。

2. シミュレーション方法

アルゴンのポテンシャル関数は式(1)で表される Lennard-Jones 型を用いた。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ である。Newton の運動方程式を velocity Verlet 法で数値積分し、1step あたりの時間間隔は 10fs とした。MD 法に用いた基本セルは図 1 に示すように $12.73 \text{ nm} \times 12.73 \text{ nm} \times 25.46 \text{ nm}$ の直方体であり、三次元周期境界条件を課している。図中の粒子はすべてアルゴンであるが、分かりやすいように 2 つの液滴のアルゴンはそれぞれ色分けをしている。また白抜きで表されているアルゴンは気相の単原子アルゴンである。

まずアルゴン原子を面心立方格子に配置し、100000step かけて平衡化させ、液滴を生成した。この間速度スケーリングを行ない、系の温度は液滴が安定に存在できる 85K に制御した。

2.1 同一径の液滴の衝突

液滴 1 つあたりの初期配置アルゴン原子数を 864 個にし、2 つのアルゴン液滴を平衡化した。後述するように、このときの液滴サイズは 4nm である。その後、片方のアルゴン液滴に 100-1000m/s の初速度 V を与え、衝突シミュレーションを行なった。衝突挙動は Weber 数 We によって変化することが知られている⁽⁹⁾。そこで We を以下の式(2)より計算した。

$$We = \frac{\rho_l V^2 d}{\kappa} \tag{2}$$

ここで、 ρ_l は液体の密度、 V は速度、 d は液滴径、 κ は表面張力である。 ρ_l は液滴中心からの密度プロファイルを用い、 κ は文献値より 0.0121N/m を用いた⁽¹²⁾。

衝突は図 2 に示すように、 x 方向の液滴中心間距離 b と液滴の直径 d の比 X をパラメータとして変化させて行なった。

$$X = \frac{b}{d} \tag{3}$$

つまり $0 \leq X < 1$ であり、 $X=0$ のときに正面衝突となる。

2.2 液滴径の異なる場合の衝突

アルゴン原子数 500 個で生成した小液滴 (3.2nm) と 1372 個で生成した大液滴 (5.1nm) を衝突させた。大液滴径を d_l 、小液滴径を d_s とすると、図 3 のように正面衝突の地点から x 方向に $(d_l+d_s)/2$ 離れた地点で小液滴は大液滴に衝突しなくなる。そこで、重心から x 方向にずらす距離を δ とし、衝突パラメータ X を用いて以下の式で定義した⁽⁷⁾。

$$X = \frac{2\delta}{d_l + d_s} \tag{4}$$

つまり、同一径液滴の衝突と同様に、 $X=0$ のときに正面衝突となり、 $X=1$ のときに小液滴は大液滴にかすめながら衝突することになる。また、Weber 数の計算には以下の式を用いた⁽⁷⁾。

$$We = \frac{\rho_l V^2 d_s}{\kappa} \tag{5}$$

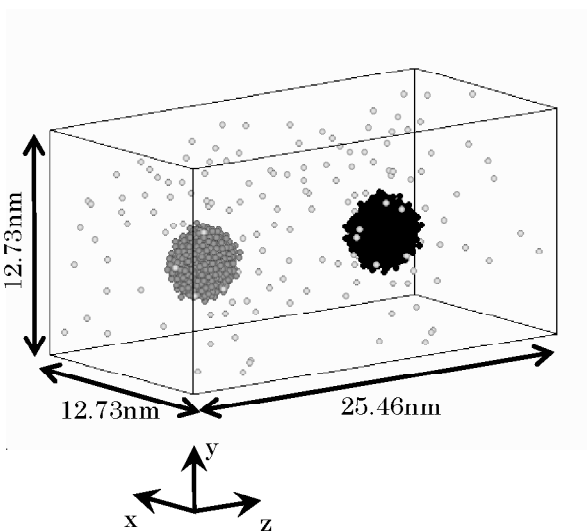


Fig.1 Basic cell used in MD simulation.

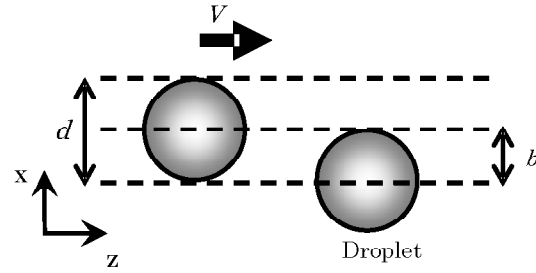


Fig.2 Definitions of various collision parameters.

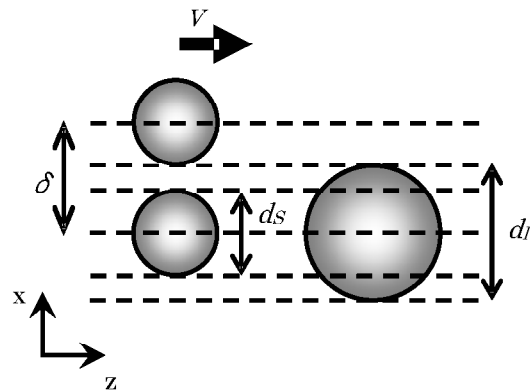


Fig.3 Definition of impact parameter X.

3. 結果および考察

図 4 に液滴中心からの密度プロファイルを示す。図 4 より液滴の中心密度 ρ_l は 1494.9kg/m^3 となり、この値を Weber 数の計算に用いた。原子集団としての液滴は、気液界面で徐々に密度が減少し、気相になる。この気液界面の部分からシミュレーションで用いた液滴径は 4nm とした。

液滴の衝突シミュレーションを解析するに当たり、液体原子と気体原子の区別をする必要がある。Maruyama らは各原子に対して 1.4 σ 以内に存在する原子数を数え、近接原子数によって「気体」、「気液界面」、「液体」を区別した⁽¹²⁾。アルゴン液滴に対して、近接原子数が 1 以下ならば「気体」、2 以上 7 以下ならば「気液界面」、8 以上ならば「液体」と区別でき

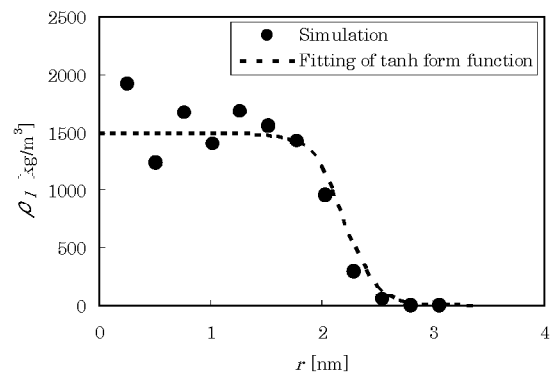


Fig.4 Density profile from center of the droplet.

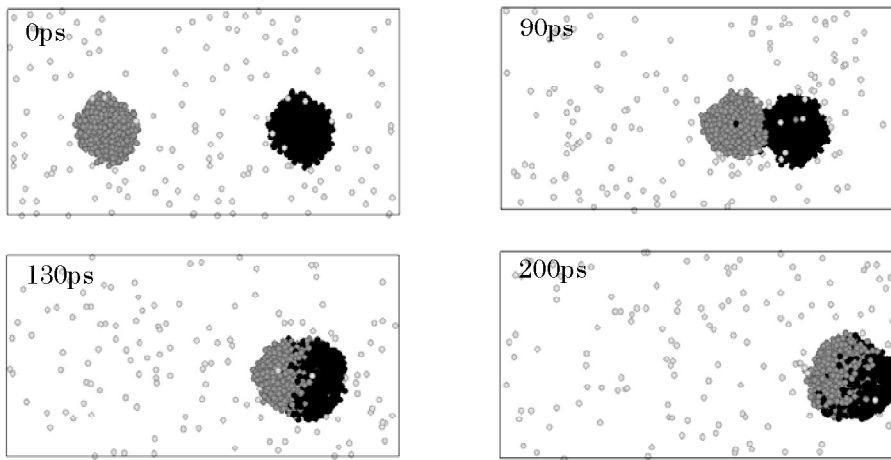
ることから、本研究では界面の原子を含め近接原子数 2 以上のものを液体原子として扱った。

3.1 同一径の液滴の衝突結果

パラメータとして速度 V (Weber 数: We)と衝突パラメータ X を変化させたシミュレーションを行い、その挙動の違いを観察した。その結果、次の 5 つに分類できた^{(8), (9)}。

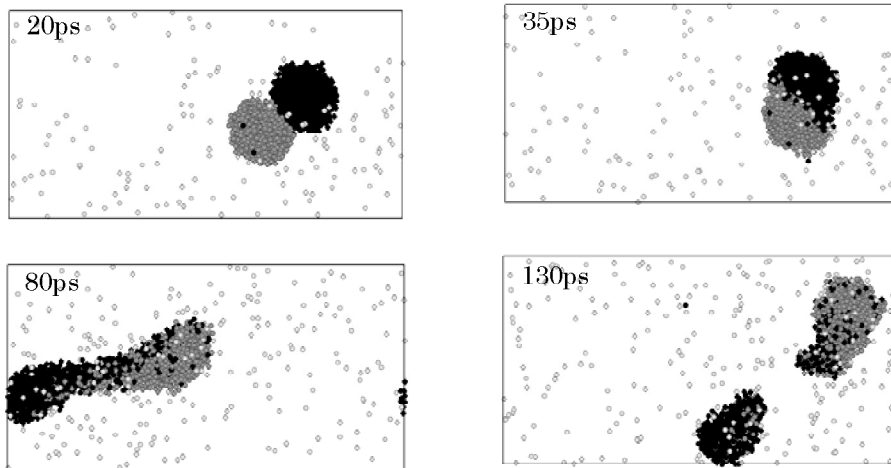
- (i) 単一液滴を形成する永久合体(Coalescence)
- (ii) 伸縮分離(Stretching separation)
- (iii) 微小なサテライト液滴の生成を伴う分裂(Stretching separation with some satellite droplets)
- (iv) 砕け散る衝突(Shattering)
- (v) かすめ衝突(Grazing)

この 5 つの液滴衝突挙動を典型的な例を図 5 に示す。(i)では衝突速度が遅く、2つの液滴が合体して1つの大きな液滴となっていることが分かる。(ii)では衝突後に液滴が伸縮し、互いの液体原子を交換し、ほぼ同じ大きさの2つの液滴に分離した。(iii)においては(ii)と同じような衝突の後、分離の際に微小なサテライト液滴を伴っている。(iv)は衝突の衝撃により砕け散り、その後いくつかの微小な液滴が生成した。最後に(v)の衝突はわずかに互いの原子をやり取りするものの、ほとんど衝突後の液滴には影響しない程度の衝突であった。



(i) Coalescence

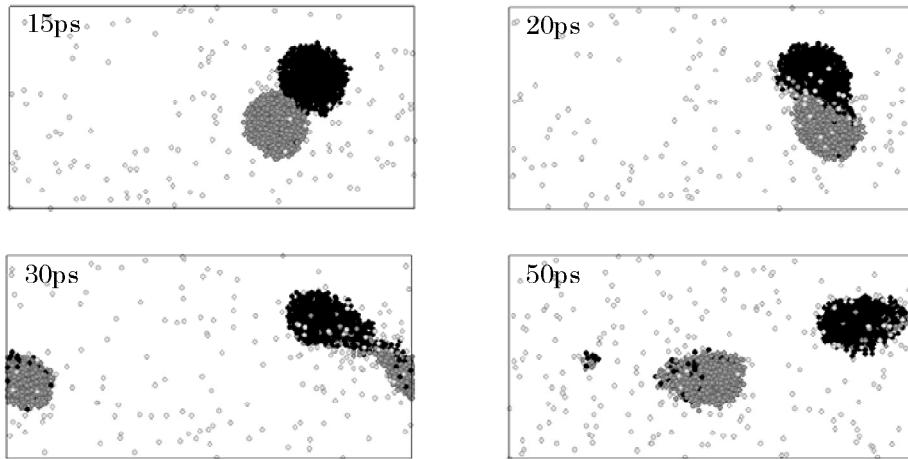
$V=100\text{m/s}$, $We=2.865$, $X=0$



(ii) Stretching separation

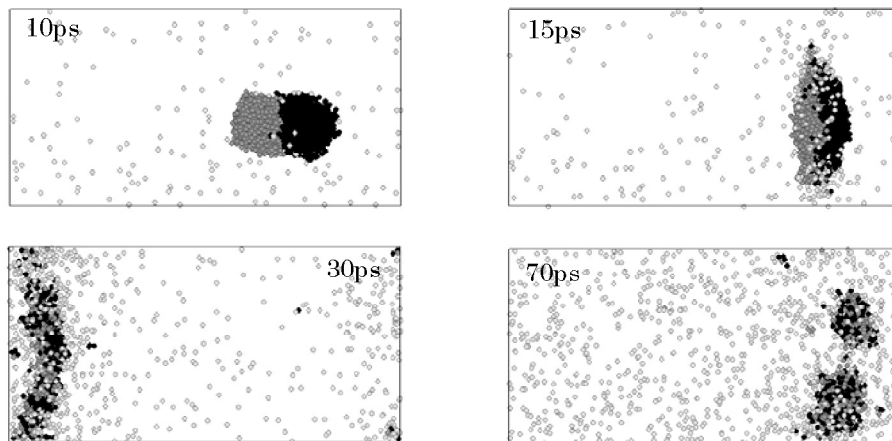
$V=500\text{m/s}$, $We=71.63$, $X=0.5$

Fig. 5 Snapshots of collision process at various velocities, Weber numbers and dimensionless impact parameters.



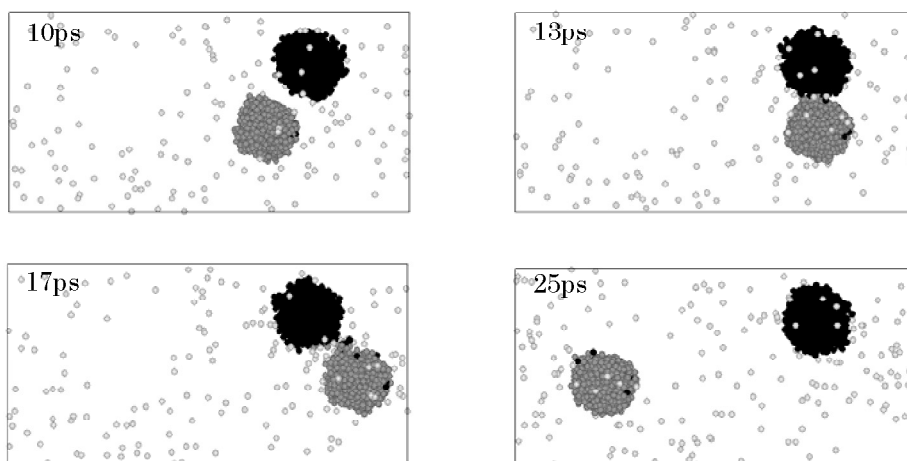
(iii) Stretching separation with some satellite droplets

$V=700\text{m/s}$, $We=140.4$, $X=0.7$



(iv) Shattering

$V=1000\text{m/s}$, $We=286.5$, $X=0$



(v) Grazing

$V=1000\text{m/s}$, $We=286.5$, $X=1$

Fig. 5 Continued.

Weber 数と衝突パラメータ X を変化させて液滴を衝突した際の挙動を図 6 に示す。図 6(a) にはシミュレーション結果から得られた衝突挙動をプロットし、図 6(b) にはプロットを基に概略線を引き、領域を図示した。低 We の領域では液滴の永久合体(i)が起こり、 We が高くなるにつれてサテライト液滴を伴う分裂(iii)や砕け散る衝突(iv)へと変化した。領域(i)と(iii)の間にサテライト液滴を伴わずに伸縮分離する領域(ii)が存在した。さらに、高 We 、高 X となるとかすめ衝突が起こった。

Ashgriz ら⁽⁶⁾は μm オーダーの液滴衝突の解析において、永久合体(i)と伸縮分離(ii)の境界線を全有効伸縮運動エネルギーが表面エネルギーより大きくなったときとして求めた。

$$We = \frac{4(1+\Lambda^3)^2 [3(1+\Lambda)(1-X)(\Lambda^3\phi_s + \phi_t)]^{\frac{1}{2}}}{\Delta^2 [(1+\Delta^3) - (1-X^2)(\phi_s + \Delta^3\phi_t)]} \quad (6)$$

ただし、

$$\phi_s = \begin{cases} 1 - \frac{1}{4\Delta^3}(2\Delta - \tau)^2(\Delta + \tau), & h > \frac{d_s}{2} \\ \frac{\tau^2}{4\Delta^3}(3\Delta - \tau), & h < \frac{d_s}{2} \end{cases} \quad (7)$$

$$\phi_t = \begin{cases} 1 - \frac{1}{4}(2 - \tau)^2(1 + \tau), & h > \frac{d_t}{2} \\ \frac{\tau^2}{4}(3 - \tau), & h < \frac{d_t}{2} \end{cases} \quad (8)$$

ここで、 h 、 τ 、 Δ は次の式でそれぞれ表される。

$$h = \frac{1}{2}(d_i + d_s)(1 - X) \quad (9)$$

$$\tau = (1 - X)(1 + \Delta) \quad (10)$$

$$\Delta = \frac{d_s}{d_i} \quad (11)$$

また、Park ら⁽⁶⁾は接触部分の表面張力と角運動量のバランスから求めた。

$$X = \left(\frac{12}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\Delta^2 - \Delta + 1)^{\frac{1}{2}}}{\Delta We^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{(1 + \Delta^5)(\Delta^2 - \Delta + 1)}{5\Delta^3} + \frac{(1 + \Delta)}{2} \right] \left[4 - \left[X(1 + \Delta) - \frac{(1 - \Delta)^2}{X} \right]^2 \right]^{\frac{1}{4}} \quad (12)$$

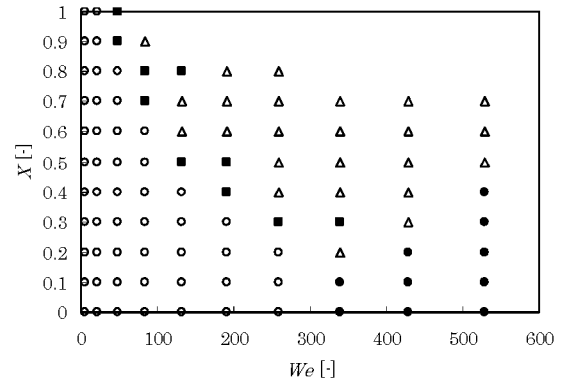
図 6(b) に Ashgriz らと Park らによる理論式(式(6)および式(12))による永久合体(i)と伸縮分離(ii)の境界線を示した。点線および破線はそれぞれ Ashgriz らと Park らの理論式による境界線を示している。Park らの理論式の方が Ashgriz らの理論式よりも本シミュレーション結果に近い。しかし、マイクロスケールの実験結果とそれぞれの式を比較すると Ashgriz らの理論式の方が一致している^{(6), (7)}。このことからマイクロ領域とマクロな領域では何らかの微粒化機構の違いがあるのではないかと考えられる。

また、本シミュレーション条件においては、比較的小さな We 領域において観察されている液滴衝突後の跳ね返り(Bouncing)や、高 We 、低 X の領域で観察される合体後に 2 液滴に分離(Reflexive separation)するといった挙動は起こらなかった。Qian ら⁽⁶⁾によると、合体後の 2 液滴への分離は 3 つの過程を経る。まず、液滴が衝突し、ディスク状の 1 つの液滴を生成する。その後、表面張力を受けてディスクが収縮し、最終的に伸びたシリンダー状の液滴を生成し、2 つの液滴へと分離する。その際、延伸した液滴の円柱状の部分に対して Rayleigh の理論⁽¹³⁾を適用することでシリンダーから 2 液滴

へと分離するかを判断することができるという報告がある⁽⁶⁾。本シミュレーションでは衝突後にディスク状の液滴となるが、その後シリンダー状の液滴を形成しなかった。分子動力学法を用いたナノスケールでのシミュレーションにおいても Rayleigh の理論が適用できるという⁽¹⁴⁾ことを考慮すると、これは液滴周辺の気相密度や液滴の表面張力が大きく関与していると考えられる。

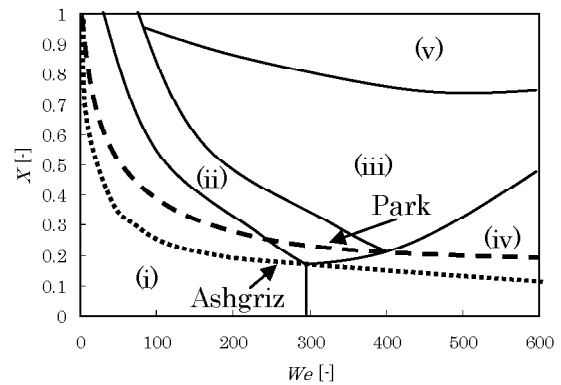
跳ね返りには液滴間のガス圧が大きく関係していることが知られている。2 液滴が接近したときに、液滴間のガスが外に放出されない場合、圧力が大きくなり、液滴を止めて跳ね返す。これは、Qian ら⁽⁶⁾による実験や Pan ら⁽⁹⁾および Nobari ら⁽¹⁰⁾によるシミュレーション結果からも確認されている。よって、本シミュレーションにおいて跳ね返り現象が見られなかったのは、液滴間のガスが希薄でガス圧が小さく、液滴の運動を止めることができなかったためだと考えられる。さらに、マイクロ領域であるため液滴間のガス圧よりも分子間力が大きく働いたことも原因であると思われる。

しかし、以上のシリンダー状液滴の形成が起こらなかったことならびに液滴の跳ね返りが起こらなかったことについて最終的な結論を出すには、さらなる気相原子の導入による圧力依存や液滴のサイズ変化などを行いながら、さまざまな条件でシミュレーションする必要がある。



(a) Plots of the different collisional behavior.

○: Coalescence, ■: Stretching separation, △: Stretching separation with some satellite droplets, ●: Shattering



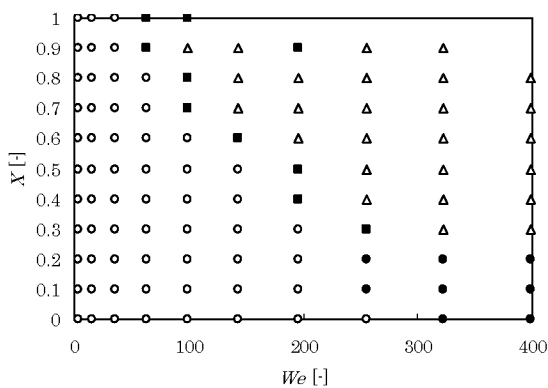
(b) Schematic of the various boundaries.

(i) Coalescence, (ii) Stretching separation, (iii) Stretching separation with some satellite droplets, (iv) Shattering, (v) Grazing, dashed line and dotted line show theoretical curve proposed by Park *et al.* and Ashgriz *et al.*, respectively.

Fig. 6 Effects of Weber number and dimensionless impact parameter X on collisional behavior.

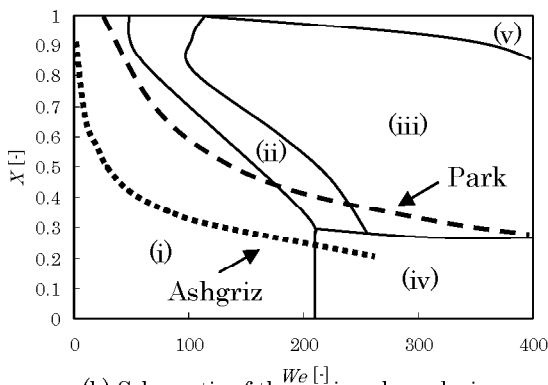
3.2 液滴径の異なる場合の衝突結果

同一径の液滴の衝突と同様に、衝突挙動により 5 つに分類した。その結果を図 7 に示す。図 7 より、領域(i)から(v)は同一径の液滴の衝突と同じ傾向を示していることが分かる。また、図 7 に示した Ashgriz らと Park らの理論式による境界線からは、Ashgriz らの境界線(点線)は全くシミュレーション結果と一致していないが、Park らの境界線(破線)は良く一致していることが分かった。この系での Δ は 0.63 であり、小液滴は大液滴の半分ほどの大きさしかないにもかかわらず、Park らの理論式とシミュレーション結果が良く一致した。以上より、ナノスケールの液滴衝突においても理論式より永久合体(i)と伸縮分離(ii)の境界線を推算することが可能であることが分かった。



(a) Plots of the different collisional behavior.

○: Coalescence, ■: Stretching separation, △: Stretching separation with some satellite droplets, ●: Shattering



(b) Schematic of the various boundaries.

(i) Coalescence, (ii) Stretching separation, (iii) Stretching separation with some satellite droplets, (iv) Shattering, (v) Grazing. Dashed line and dotted line show theoretical curve proposed by Park *et al.* and Ashgriz *et al.*, respectively.

Fig. 7 Effects of Weber number and dimensionless impact parameter X on collisional behavior in case that small droplet collides large droplet.

4. おわりに

本研究では、分子動力学法によるアルゴン液滴の衝突シミュレーションを行なった。その結果、以下のことが分かった。

1. 低 We , 低 X では永久合体(i)が起こり、 We と X が大きくなるにつれて伸縮分離(ii), サテライト液滴(iii)を伴う分裂へと変化した。また、 We が大きな領域では液滴が砕け散り、崩壊した(iv)。
2. 衝突後の液滴の跳ね返りや合体後に 2 液滴に分離する分裂機構は観察されなかった。
3. ナノスケールにおける液滴衝突においても、Park らの理論式によって永久合体(i)と伸縮分離(ii)の境界線を推算することが可能であることが分かった。

【謝辞】

本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業「次世代ゼロエミッション・エネルギー変換システム」と JST 京都府地域結集型共同研究事業の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) 日本液体微粒化学会 編: アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版株式会社(2001)
- (2) 大久保陽一郎, 井戸口芳典, 野村佳洋: ガスタービン用低エミッション燃焼技術, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **32**, 3 (1997), 3-52
- (3) 両角仁夫, 石塚博孝, 深井潤: 正面衝突した 2 液滴の永久合体と分離の臨界条件, 化学工学シンポジウムシリーズ, **78** (2003), 84-92
- (4) Chen R., Tagawa M, Hoshi N., Ogura T., Okamoto H., Danjo K.: Improved Dissolution of an Insoluble Drug Using a 4-Fluid Nozzle Spray-Drying Technique, *Chem Pharm Bull*, **52**, 9 (2004), 1066-1070
- (5) Qian J., Law, C. K.: Regimes of coalescence and separation in droplet collision, *J Fluid Mech*, **331**(1997), 59-80
- (6) Ashriz, N., Poo, J. Y.: Coalescence and separation in binary collisions of liquid drops, *J Fluid Mech*, **221** (1990), 183-204
- (7) Estrade, J. P., Hervé Garentz, Lavergne, G., Biscos, Y.: Experimental investigation of dynamic binary collision of ethanol droplets - a model for droplet coalescence and bouncing, *Int J Heat Fluid Flow*, **20**, 5 (1999), 486-491
- (8) Ming, L., Markovic, N., Svanberg, M., Pettersson, J. B. C.: Collision Dynamics of Large Argon Clusters, *J Phys Chem A*, **101** (1997), 4011-4018
- (9) Pan, Y., Suga, K.: Numerical simulation of binary liquid droplet collision, *Phys Fluids*, **17**, 8 (2005), 082105.1-082105.14
- (10) Nobari, M. R., Jan, Y.-J., Tryggvason, G.: Head-on collision of drops - A numerical investigation, *Phys Fluids*, **8**, 1 (1996), 29-42
- (11) 矢川元基, 宮崎則幸 編: 計算力学ハンドブック, 朝倉書店(2007)
- (12) Maruyama, S., Matsumoto, S., Ogita, A.: Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method, *Therm Sci Eng*, **2**, 1 (1994), 77-84
- (13) Rayleigh, L.: On the Instability of Jets, *Proc London Math Soc*, **10** (1878), 4
- (14) Min, D., Wong, H.: Rayleigh's instability of Lennard-Jones liquid nanofibers simulated by molecular dynamics, *Phys Fluids*, **18**, 2 (2006), 024103



古川 諒一
同志社大学大学院 工学研究科
工業化学専攻 粉体工学研究室
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6648
Fax. 0774-65-6648

略歴：2006年同志社大学工学部物質化学工学科卒業，2008年同志社大学大学院工学研究科博士前期過程修了，同年田辺三菱製薬株式会社入社。



山中 真也
同志社大学大学院 工学研究科
工業化学専攻 粉体工学研究室
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6648
Fax. 0774-65-6648

略歴：2005年同志社大学工学部物質化学工学科卒業，2007年同志社大学大学院工学研究科修士過程修了，現在，同志社大学大学院工学研究科博士後期過程在学中，主として結晶微粒子の析出機構に関する研究に従事。



下坂 厚子
同志社大学 理工学部
化学システム創成工学科
実験講師
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6648
Fax. 0774-65-6648

略歴：1976年3月同志社大学工学部工業化学科卒業，同年より同志社大学工学部実習助手，1993年同大学実験講師，2000年粉体工学会「上滝論文賞」，2003年化学工学会「化学工学論文集優秀論文賞」受賞，博士（工学）。



白川 善幸
同志社大学 理工学部
化学システム創成工学科
教授
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6596
Fax. 0774-65-6842

略歴：1993年新潟大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了，博士（理学），2008年より現職，主として微粒子材料の作製，分子シミュレーションを用いた液相中核生成，結晶成長の研究に従事。



日高 重助
同志社大学 理工学部
化学システム創成工学科
教授
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅
都谷 1-3
Tel. 0774-65-6608
Fax. 0774-65-6843

略歴：1972年同志社大学工学研究科工業化学専攻終了，昭和電工株式会社，同志社大学工学部助手，講師，助教授を経て1990年同志社大学工学部教授，1991年工学研究科教授，同志社大学理工学研究所長，大学評議員，粉体工学会会長，科学技術振興機構京都地域 COE 研究統括。