

ナノバブルの形成および挙動に関する大規模シミュレーション

プロジェクト責任者

平松 雅夫

大同メタル工業株式会社 技術ユニット 研究開発センター

著者

荒木 拓海^{*1}、近藤 亘^{*1}、中村 賢^{*1}、手島 正吾^{*1}、小野 裕己^{*1}

*1 一般財団法人 高度情報科学技術研究機構

利用施設：国立研究開発法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間：平成 27 年 11 月 1 日～平成 28 年 3 月 31 日

アブストラクト

「ナノバブル」と呼ばれるナノサイズの微細な気泡には、従来知られている気泡やマイクロバブルにはない奇妙な特性があることが分かってきた。気泡やマイクロバブルは水面や水中で消滅するのに対し、ナノバブルは長期間において水中で存在し、その間、ナノバブルは水に様々な機能を与えることが実験では分かってきた。ナノバブルには様々な分野で応用できる可能性があり、現在、その取り組みが始まっている。機能の例としては、ナノバブルを使うことによる水質浄化作用、植物の成長促進、魚類の活性化など、環境、農水産業で着目されている。しかし、ナノバブルの有効な製造方法、安定に存在する理由、機能を持つに至る理由など、未だ説明がされていない。そこで本研究では、気体と液体との界面を原子レベルで扱う大規模シミュレーションを古典分子動力学で実施し、そのデータと分極の効果を検討した Young-Laplace 方程式を使いバブルの平衡条件に照らし合わせることで、原子論の側面からバブル形成の基本的な条件を明らかにした。

キーワード：ナノバブル、構造安定性、古典分子動力学、界面

1 背景および目的

本研究課題では、「ナノバブル」と呼ばれるナノサイズの微細な気泡の形成過程、安定化、そして挙動について、計算科学的アプローチによりそれらのメカニズムを明らかにすることが目的である。

ナノバブルより大きなマイクロバブルはゆっくりと水中を上昇しながら縮小し最後に水の中で消滅する。このようなマイクロバブルには表面張力が作用して、表面を小さくしようとするために体積を減少させ内部気圧の上昇を起し、圧力は直径に反比例し直径 100nm では約 30 気圧となっている。そのため、最終的には高圧によりマイクロバブルは収縮、消滅し、効率的に酸素等を水に溶解させる手段として化学工学の用途で有効である。また、消滅時に周囲の物質と激しく反応するため、この作用を利用して有害な化学物質を分解したり、新しい物質を合成したりすることができる。

一方、ナノバブルは長期間において水中で存在することができる点が大きく異なる。その原因は、

ナノバブル内部に働く高圧の為とか、気相と液相の界面に電荷が凝集して極性クラスターが形成されるなどの仮説が提案されているが、そのメカニズムは未だ明らかにされていない。よってナノバブルの形成方法、水中での安定性を明らかにする必要がある。

また、水中で長期間存在するナノバブルを含んだ水を用いることにより、水質、水循環による動植物の生態に明らかに変化が見られるがその理由も未だ明らかにされていない。よって、ナノバブルがどのような物理、化学反応に影響を及ぼし、水に機能を与えるか明らかにする必要がある。

そこで本研究では、気体と液体との界面を原子レベルで扱う大規模シミュレーションを実施し、ナノバブルの形成メカニズム、構造安定性、さらには動的挙動などを解析して、原子論の側面からナノバブルの基本特性を明らかにする。これらの結果は並行して実施する実験へフィードバックし、実験とシミュレーションの連携によりナノバブルに関する基礎科学固めをする。

2 計算手法および手順

実験から推定されている典型的なナノバブルの大きさは半径 100nm 程度のバブルであり、これをバブル周りの水まで含めて計算しようとするとな数億原子数のオーダーの非常に多くの原子数が必要となり、現実的ではない。そこで本研究ではバブルの安定性を議論するためにバブルのガスと水の界面について計算を行い、界面の電荷密度の解析などを行った。図 2.1 は計算のシステムの概略と手順である。

今回計算を行ったシステムは気液界面であるが、これをナノバブルと次の図 2.2 のような球形の Young-Laplace 方程式とを対応させて、バ

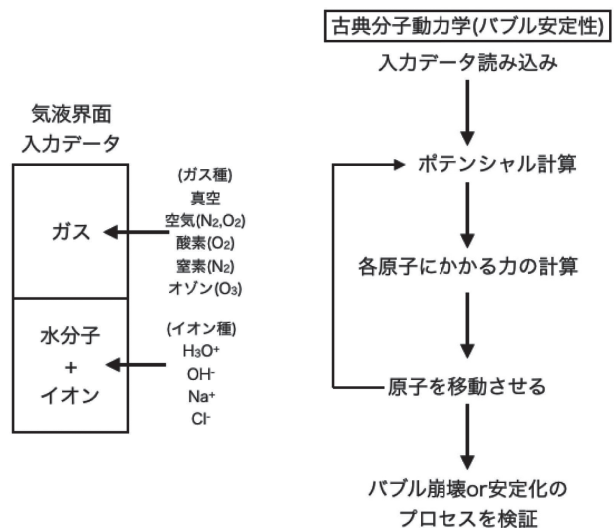
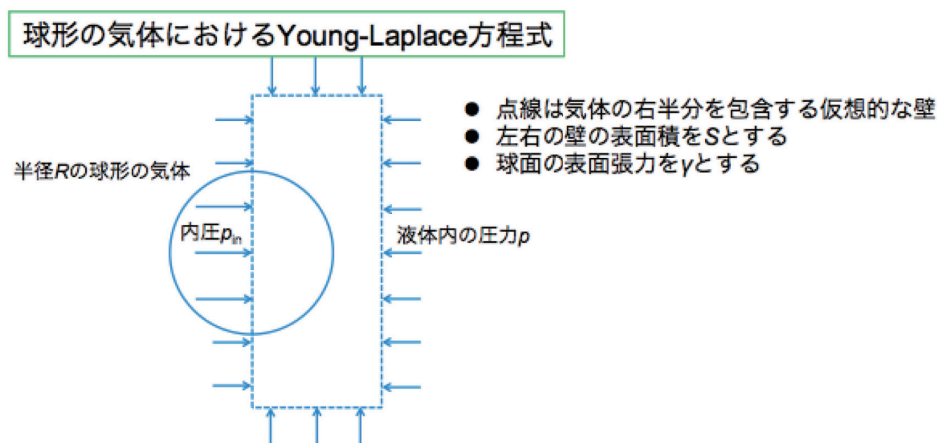


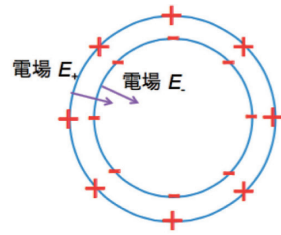
図 2.1: 計算対象となる気液界面の概略図と計算手順



- 点線は気体の右半分を包含する仮想的な壁
- 左右の壁の表面積を S とする
- 球面の表面張力を γ とする

平衡条件：仮想的な壁で囲まれた物体（気体と液体）が動かない
 \Rightarrow 左右の壁に働く力は逆向きで大きさが同じ $\Rightarrow p_{in} = p + 2\gamma/R$

図 2.2: 球形の気体における Young-Laplace 方程式の概略図



- ・内側にある球殻の電荷の面密度 σ
- ・外側にある球殻の電荷の面密度 σ_+
- ・内側にある球殻の半径 R
- ・外側にある球殻の半径 R_+
- ・電気的中性： $4\pi R^2\sigma = 4\pi R_+^2\sigma_+$

● $E_+ = \sigma_+ / (2\epsilon_0)$, $E_- = \sigma / (2\epsilon_0)$

- 分極による見かけ上の内圧： $p_{vir} = \sigma_{vir}^2 / (2\epsilon_0)$, $\sigma_{vir} = \{1 - (R/R_+)^2\}^{1/2} \sigma$

分極した液体分子を考慮したYoung-Laplace方程式

$$p_{in} = p + 2\gamma/R - p_{vir}$$

$$= p + 2\gamma/R - \sigma_{vir}^2 / (2\epsilon_0)$$

図 2.3： 分極を考慮した液体分子の Young-Laplace 方程式

ブルの安定性を議論した。

この条件から、バブル内の圧力は液体内の圧力と液体の表面張力とバブルの半径の比から求まることとなる。しかしナノバブルの場合、気泡の周りの液体分子が、電気的中性を保っているが、分極している可能性があり得る。実際、空気と水の分子動力学シミュレーションでは、界面に近い位置が負に帯電しているという結果が得られており、そのような状態を表現する簡単なモデルとして、分極した液体分子を考慮した Young-Laplace 方程式に拡張した (図 2.3)。

今回はこの方程式を使い、バブルの安定性を議論した。

3 計算結果と解析

3.1 イオンポテンシャルの設定

気液界面の計算を行う際、ナノバブルの安定性が水中に存在するイオンによるものであるかを検証するためにイオンの水分子に対するポテンシャルをまず初めに設定する。まず初めに水中で OH イオンと H イオンが水中でどのような水和構造をとっているか第一原理計算コード QUANTUM ESPRESSO で分子動力学を実行した (図 3.1-1)。結果として OH イオンは O と水分子間の水素結合がメインに働き H の部分は揺れるような挙動をしていた。H イオンに関しては水中では安定ではな

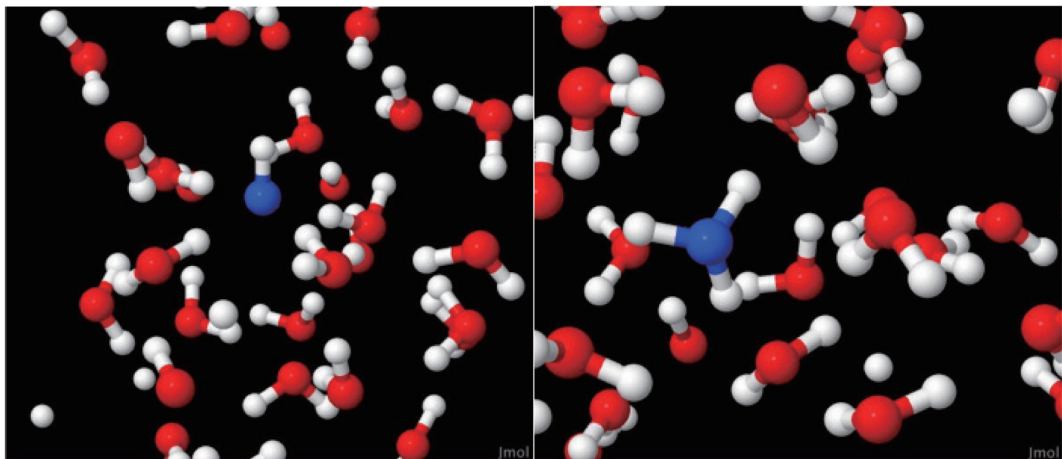


図 3.1-1: 第一原理計算による OH イオンと H3O イオンの水和構造スナップショット

く、水分子と結合して H₃O⁺ イオンとなった。これらの結果から水中では OH⁻ イオンと H₃O⁺ イオンを
 考えることとし、古典分子動力学のイオン - 水間のポテンシャルの形は Lenard-Jones 型のポテンシャル
 を使用し、値は参考文献 [1、2] の値を参考にした。また、イオンの電荷の値は第一原理計算コー
 ドの NWCHEM を使って計算した。

1[ns] 後の古典分子動力学の計算後の水和構造として、実験でのイオン - 水動径分布構造をよく再現
 する構造、特に第一水圏のピーク位置を再現する結果が得られた。

3.2 気液界面でのイオン分布

次に上述したポテンシャルと電荷のセットを用いて、気液界面の計算を行った。計算のシステムとし
 てはシミュレーションセルを (x,y,z)=(35[Å], 35[Å], 198[Å]) に設定し、z 方向の半分 (99 Å) の部
 分までを水分子で満たした。この時の水分子数は 4000 分子 (密度 ~ 0.998g/cm³) で、水のモデルと
 して SPC/E モデルを使用した。また初期構造として OH⁻ イオンと H₃O⁺ イオンの 8 個ずつのイオンを
 この水分子の中にランダムに分布させた。ガス種として、今回は窒素分子 (N₂) を選択し、真空の場合
 とともに古典分子動力学シミュレーションを実施した。シミュレーションの時間としては 1 ステップ
 0.8[fs] の 100 万ステップの計算を計 6 回を行い、4.8[ns] までシミュレーションした。そのときの水分子
 密度およびイオン密度を z 方向に関してプロットしたものが図 3.2-1 である。

結果としては、ガス種の違いによる変化は全分子の密度には特になく、イオン分布は + - イオン同
 士が共に束縛しながら界面付近にとどまり、N₂ ガスの方が真空よりも分散的になる結果となった。

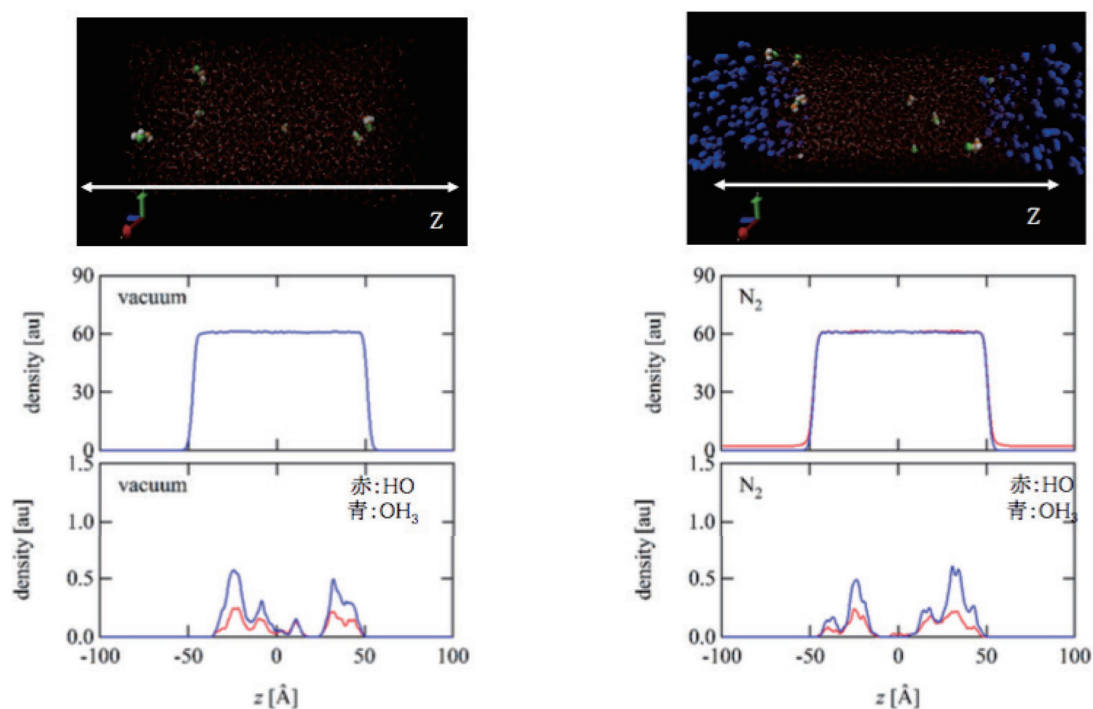


図 3.2-1: (左) 真空の場合と (右) N₂ ガスの場合の分子密度。上段は気液界面のスナップショット、中段は全
 分子の z 方向の密度、下段はイオンの z 方向の密度。

次に、このデータを用いて気液界面での分極の度合いを解析した。

図 3.2-2 は z 方向の分極の度合いを表したものであり、結果として界面付近で大きく分極していることが分かった。最

表面が負に帯電しており、その内側で正に帯電している。この分極は水分子によって起きており、最表面側に水分子の酸素が向き、水素は内側の方を向いていることになる。このときの界面の電荷面密度と負電荷と正電荷が存在する位置差は表 3.2-1 のようになる。

今回の結果では真空の方がごくわずかに電荷面密度が大きく、これは界面で N_2 ガスが水の酸素と衝突することでわずかに電荷配置が乱れているためと思われる。ただし長時間平均でみるとガスによる大きな差はないものと考えられる。

表 3.2-1 電荷面密度と正負の電荷の位置差

	電荷面密度 [e^-/nm^2]	位置差 $=R^+-R^-$ [nm]
真空	0.3146	0.3465
N_2 ガス	0.3103	0.3762

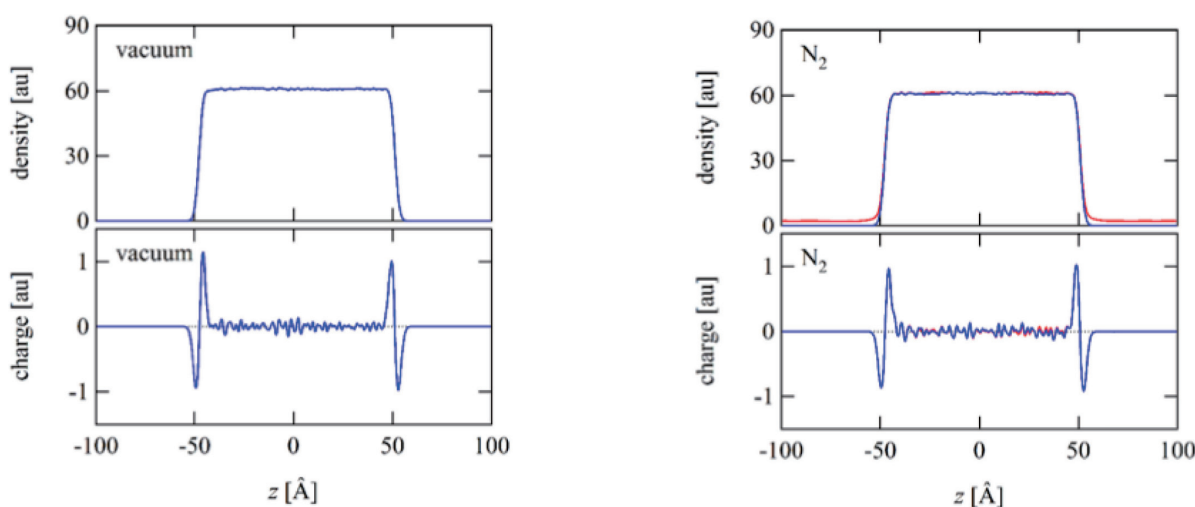


図 3.2-2: 真空 (左) と N_2 ガス (右) の場合の気液界面での分極の様子。上段は分子の z 方向の密度、下段が z 方向の分極の分布。

3.3 ナノバブル安定化の検討

水とガスもしくは真空の界面で分極が起きているので、このデータからナノバブルの安定性を解析する場合には分極を考慮した Young-Laplace 方程式を用いる (図 2.3)。 R^- をバブルの半径、 $d=R^+-R^-$ を負電荷と正電荷の位置の差、 $p_{in}-p$ を水中の圧力と気体の内圧の差とする。これらの値に古典分子動力学で得られた値を用いて場合のバブルの安定性の条件を考察した。

それぞれ、図 3.3-1(a) は正負電荷の位置差と気液の圧力差を固定したときのバブル表面の電荷とバブル径の関係、図 3.3-1(b) はバブルの表面電荷と気液の圧力差を固定した場合の正負電荷の位置差とバブル径の関係、図 3.3-1(c) はバブルの表面電荷と正負電荷の位置差を固定した場合の気液の圧力差とバブル径の関係をプロットした図である。(a) と (b) に関しては水中の圧力と気体の内圧の差が 0 である場合で、実験で観測されるような半径 100[nm] 程度のバブルに必要な分極はシミュレーションで得られた結果 (電荷面密度と正負電荷の位置差) よりも非常に大きな値が必要になる。一方 (c) の結果は電荷面密度と正負電荷の値をシミュレーションで得られた値を用いたもので、半径 100[nm] 程度のバブルを考えた場合には水部分の圧力と気体の内圧の差が 0.06 気圧程度で安定化するという結果となる。

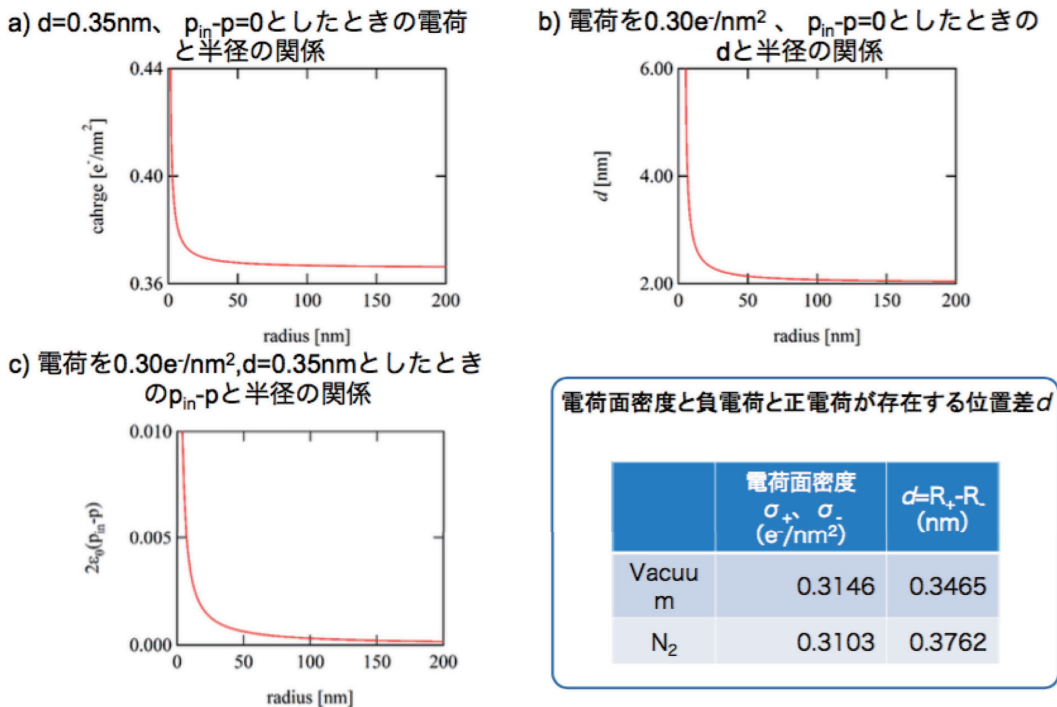


図 3.3-1： 4つのパラメータに対して、シミュレーションから得られた値を使用した際のバブルの安定性の関係

4 まとめ

「ナノバブル」と呼ばれるナノサイズの微細な気泡には、従来知られている気泡やマイクロバブルにはない奇妙な特性があることが分かってきた。気泡やマイクロバブルは水面や水中で消滅するのに対し、ナノバブルは長期間において水中で存在し、その間、ナノバブルは水に目的に合わせた機能を与えることが実験では分かってきた。しかし、ナノバブルの有効な製造方法、安定に存在する理由、機能を持つに至る理由など、未だ説明がされていない。そこで本研究では、極小気体と液体との界面を原子レベルで扱う大規模シミュレーションを古典分子動力学で実施し、それを分極まで考慮した Young-Laplace 方程式を使いバブルの平衡条件に照らし合わせることで、バブルの基本的な条件を明らかにした。結果としては、OH イオンや H₃O イオンのような + \cdot イオン同士は束縛し合いながら界面付近でとどまる。また界面表面は分極しているが、この分極は水分子による影響が大きく、この水分子による分極から考えた場合、実験で観測される 100[nm] 程度の半径のバブルでは水中の圧力と気体の圧力差が 1 気圧弱で安定化している結果となった。

地球シミュレータを用いたこれらのシミュレーション結果により、バブル安定化の基本的な条件に対して多くの知見を得ることができ、ナノバブルの安定的に必要な因子の特定に一步近づく成果を出すことができた。今後、この方向での研究を進めることで、様々な分野での応用製品の開発に繋げたい。

参考文献

- [1] Ivan S. Ufimtsev, Andrey G. Kalinichev, Todd J. Martinez, R. James Kirkpatrick, Chem. Phys. Lett, 2007. 442, 128-133
- [2] I. Kusaka, Z.-G. Wang, and J. H. Seinfeld, J. Chem. Phys, 1998. 108, 6829-6848