

Evaporation and Freezing Processes of Liquid Droplets in a Vacuum

安東, 航太

<https://doi.org/10.15017/1931709>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 安東 航太

論文名 : Evaporation and Freezing Processes of Liquid Droplets in a Vacuum
(真空中の液滴の蒸発および凍結過程)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

真空中への液体導入は、液体の光電子分光や生体分子の質量分析など、高精度な気相分析手段を液相物質にも適用可能とし、近年注目が高まっている。また、金属クラスターなどの真空中で生成される化学種を真空中に保持した不揮発性溶媒で捕捉する例も報告されており、真空中での液体利用はさらに普及すると期待される。一方で、真空中での液体の振る舞いを観察した事例は少なく、最も研究事例の多い水ですら不明瞭な部分が残されている。直径 10 から 40 μm 水液滴の温度は、蒸発冷却により 1 ms も経たず凝固点を下回るが、その後の凍結温度は 9 から 12 μm の狭い範囲で 1 例しか報告がない。また、真空中で蒸発はするが水ほど蒸気圧の高くない液体の場合、熱輻射や熱伝導などの僅かな加熱効果が蒸発冷却過程にどの程度影響を及ぼすかは研究例がない。本研究では真空中でのエチレングリコール液滴と水液滴の蒸発および凍結過程を観察し、それらを再現する蒸発および凍結モデルを構築した。

真空中での液滴発生にはガラス製のキャピラリーをピエゾ（圧電）素子で圧縮し、液体をパルス状に吐出するノズルを用いた。発生した液滴はノズルの動作と同期したストロボ LED と CMOS カメラ（分解能：2 μm ）で撮影し、大きさを測定した。また、直線偏光したレーザー光をカメラと垂直方向から照射し、散乱光の偏光解消を観察して液滴の凍結を判断した。自由落下する液滴の観察時間は 11 ms と短かったが、発生時に帯電させイオントラップで捕捉することで最大 50 s まで観察可能とした。測定中の真空槽内の圧力はおよそ 1 Pa であった。

蒸気圧が水の 1/200 程度であるエチレングリコール（以下 EG）の場合、0.6 Pa の真空中で 50 s 間トラップしても液滴は凍結しておらず、また半径の時間変化は図 1 に示すように一定となった。この直線的な時間変化は液滴温度が一定であったと仮定すると、単位面積あたりの蒸発速度が一定となり説明可能である。そこで、蒸発冷却モデルに室温からの熱輻射と熱伝導による加熱効果を加え、半径の時間変化を計算したところ図 1 中の実線のように測定結果を上手く再現した。また、計算過程では熱輻射は熱伝導の 6 倍効果が大きくなった。以上の結果から主に室温からの熱輻射が蒸発冷却を打ち消し、液滴温度を EG の融点 (260 K) 以上に保っていると結論した。（主論文 3 章）

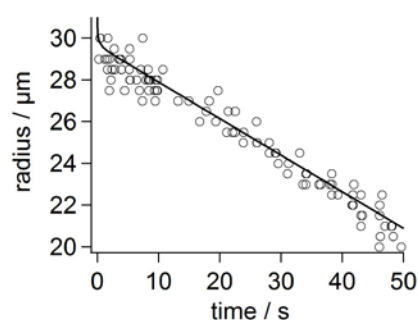


図 1. 0.6 Pa の真空中でトラップした EG 液滴の半径の時間変化 (○)。実線は蒸発冷却効果に熱輻射と熱伝導に由来する加熱効果を加えて計算した液滴半径の時間変化。

一方で水液滴はイオントラップで捕捉するよりも速く凍結した。直径 49、58、60、66、71 μm の

水液滴について、各時間で 200 個の液滴を観察して得た、凍結割合の時間変化（凍結曲線）を図 2 に示す。赤丸で示す直径 49 μm の液滴は、発生後 7.0 ms で 5%しか凍結していなかったが、その後急激に凍結割合が増加し、7.9 ms では全体の 98%が凍結していた。蒸発冷却を考慮して液滴の温度変化（冷却曲線）を計算すると、49 μm の液滴の温度は 7.0 ms で 234.8 K、7.9 ms で 233.5 K と推定され、過去に報告された純水の液滴の均質凍結温度 235–238 K と非常に近い温度となった。また、均質凍結核生成速度は 1 K の温度低下で 10 倍以上増加することが知られており、これは 233.5–234.8 K での急激な凍結割合の変化とも一致した。そこで既報の均質凍結核生成速度を外挿して 233 K までの核生成速度を推定し、計算で得た冷却曲線と合わせて、凍結曲線の再現を試みたところ、図 2 の実線で示すように実験で得られた凍結曲線をよく再現した。直径が 49 から 71 μm まで増加しても凍結温度範囲は 1 K 以上変化せず、凍結時間は 233–236 K の温度領域に到達するまでの冷却時間で決まると結論した。一方で、多数の液滴が凍結後分裂する現象も観察された。液滴内部では中心から表面に向かって 2 K 温度が低下するため、凍結核生成速度の強い温度依存性により、温度の低い表面近傍で凍結核が生じる。従って、表面が優先して凍結し、閉じこめられた液滴内部で凍結に伴う体積膨張が圧力を増加させ、液滴の分裂を引き起こしたと結論した。（主論文 4 章）

以上のように、真空中の液体の蒸発冷却過程について、実験での観察と室温からの熱輻射や凍結核生成速度までを取り込んだ理論解析を行って、真空中での液体の振る舞いを正確に予測する手法を構築した。今後、多くの研究者にとって、真空中での液体利用はより身近なものになると期待される。

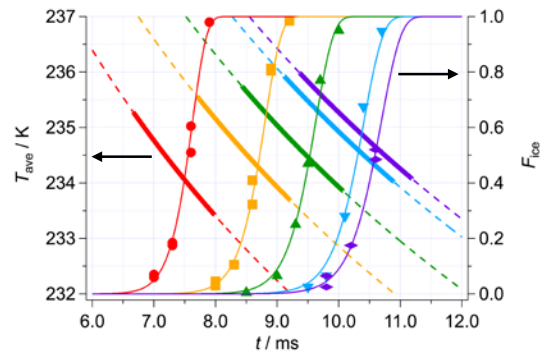


図 2. 塗り潰しマーカー：実験で得られた凍結曲線。実線：Stöckel らの報告した均質凍結核生成速度と冷却曲線を用いて再現した凍結曲線。測定した凍結曲線を最も良く再現するように、液滴発生時の直径をサイズ測定の誤差（2 μm ）の範囲内で修正した。修正後の直径は 49.2、57.0、62.2、67.6、69.4 μm である。破線：冷却曲線。液滴内部にはおよそ 2 K の温度差が存在するため、質量平均温度を示している。実線部分は凍結割合が 1 から 99%まで増加した温度範囲を示す。