

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)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 寺 寄 亨
	副 査	九州大学	教授 中 野 晴之
	副 査	九州大学	准教授 吉 田 紀生

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

真空中への液体導入は、液体の光電子分光や生理環境中の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適用するための手段として、近年注目が高まっている。さらに、金属クラスターなど、真空中で生成される化学種を液相の化学へと展開する手段としても有用であり、真空中での液体利用は従来の化学を大きく発展させると期待されている。しかしながら、真空中での液体の振る舞いを詳細に研究した事例は少なく、液相分子の蒸発に伴って液滴が冷却される蒸発冷却過程、また冷却の末に何秒後に凝固するかを示す凍結時間について、これらの明確な報告はない。安東航太氏は、これらの点に着目し、真空中に発生した液滴の時々刻々の変化を画像観察する実験手段を開発し、実験結果の解析から、蒸発冷却を経て凍結に至る熱力学過程を説明するモデルを構築する研究を行った。研究対象には、これらの熱力学過程を特徴づける物理量として液体の蒸気圧が重要であることに注目し、比較的蒸気圧の低い液体としてエチレングリコール、蒸気圧の高い液体として水を、それぞれ取り上げた。

安東氏は、第2章に詳述されているように、実験装置の開発をまず行った。液滴発生にはガラス製のキャピラリー（内径 50 μm ）をピエゾ素子（圧電素子）で圧縮する機構のノズルを使用し、このノズルを真空槽中に挿入して液体をパルス状に吐出した。この際、液滴を持続的かつ安定に発生させるために独自の工夫を凝らし、とりわけ、液体の試料容器と真空槽内との間の圧力差を適切に保ち、また試料液体を冷却して低圧下での沸騰を抑制するなどを行って、実験を成功に導いた。発生した液滴を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、得られた画像から大きさを測定した。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定した。自由落下する液滴の観察時間は 11 ms と短かったが、発生時に帯電させた液滴をイオントラップに捕捉する装置を組み込み、最長 50 s までの観察を行った。液体の導入量を最小限にできたため、比較的小さな排気速度の真空ポンプで、実験中の真空槽内の圧力をおよそ 1 Pa に保つことができた。

この実験装置を用いて、第3章のエチレングリコール液滴の研究を行った。エチレングリコールは室温での蒸気圧が比較的低い液体だが、蒸発冷却速度だけを考えた単純なシミュレーションでは、直径 62 μm の液滴は数秒程度の時間で凍結すると予想された。ところが、実際に実験を行ってみると、0.6 Pa の真空中で 50 秒間トラップしても液滴は凍結しなかった。この間、液滴は徐々に蒸発して小さくなるのが観察され、その半径の時間変化をプロットしたところ、直線的に減少することが分かった。この直線的な時間変化を理論解析すると、液滴が一定の温度を保ちながら蒸発を続けたことを示しており、蒸発冷却を打ち消す加熱の効果が働いたことが示唆された。加熱機構には

室温からの熱輻射と熱伝導が考えられ、蒸発冷却モデルにこれら2つの効果を加えると実験結果を再現できることを見出した。この解析で、さらに、熱輻射は熱伝導の約6倍の加熱効果があることが分かった。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、エチレングリコール液滴が液相に保たれたと結論した。

一方、第4章では水液滴の研究に取り組んだ。水は、室温でエチレングリコールの200倍程度の大きさの蒸気圧を持つため、イオントラップで捕捉するよりも速く凍結した。そこで、イオントラップは用いずに、発生後に約1 m/sの速度で飛行中の液滴をそのままカメラで観察した。カメラの視野の大きさと液滴の速度との関係で、観察の時間は発生後7~11 msだった。凍結の様子は、各時間で200個の液滴を観察して凍結した液滴の割合を算出し、時間を追ってこの割合を描いて評価した(凍結曲線)。液滴は、サイズを制御して、直径49、58、60、66、71 μm を実験対象とした。その結果、直径49 μm の水液滴は、発生後7.0 msでは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。この冷却過程での液滴の温度変化(冷却曲線)を蒸発冷却モデルで計算した結果、7.0 msで234.8 K、7.9 msで233.5 Kと推定され、過去に報告された水液滴の均質凍結温度235~238 Kと近い温度領域で凍結が進んだことが分かった。また、この温度領域において、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、7.0~7.9 ms(234.8~233.5 K)での急激な凍結割合の増加を説明する結果ともなった。この凍結曲線の理論解析には233~235 K領域の均質凍結核生成速度のデータが必要だが、既報値は235~238 Kだったため、これを外挿して233 Kまでの核生成速度を推定し、凍結曲線のシミュレーションを試みた結果、実験で得られた凍結曲線をよく再現した。このようにして、新たに233~235 K領域の過冷却状態の水の均質凍結核生成速度を評価した。同様の解析を他の大きさの液滴にも適用した結果、いずれも凍結曲線がよく再現され、凍結温度はほとんど変化せず233~236 Kの範囲であることを見出した。これらのことから、凍結に至るまでの時間は液滴が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、凍結時に液滴が分裂する現象が多数の水液滴で観察された。この分裂現象は、蒸発冷却された液滴の表面温度が中心よりも約2 K低いため、表面が優先的に凍結し、閉じこめられた内部の水が凍結した際の体積膨張で引き起こされたと結論した。

以上のように、安東航太氏は、独自の発想に基づく実験装置を開発して真空中の液滴の熱力学挙動を明らかにする研究を推進し、顕著な成果を上げた。とりわけ、エチレングリコール液滴が、単純な予想に反して、すぐには凍結せずに数十秒にわたって液相を保つことを見出し、その機構を理論的に説明した。さらに、水液滴について、室温から蒸発冷却が進み凍結するまでの時間を初めて系統的に測定し、その理論解析から、過冷却状態の水の均質凍結核生成速度の導出を新たな温度領域にまで進め、学界の従来からの議論に新たな知見を加えた。これらの成果は、真空中という新たな環境下の液体の化学を開拓した学術的意義の高い研究成果である。

よって、本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。