

真空中で発生・捕捉した液滴の蒸発速度・凍結時間の測定

(九大院理) ○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Measurement of evaporation and freezing rates of a liquid droplet trapped in a vacuum

(Kyushu University) ○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】

液体の真空中への導入は、常識的には困難だが、可溶性の不揮発性分子を気相に取り出して質量分析法を適用するなど、高精度の分析手段としての展開が期待されている。また、真空中でのみ生成が確認されている物質を液相に導入して新たな合成手段を提供するなど、物質科学における可能性も注目される。真空中の液体は速やかに蒸発すると想像されるが、蒸発過程では単純に質量を失うだけではなく冷却が伴うため、冷却効果を踏まえた蒸発のダイナミクスに興味を持たれる。本研究ではイオントラップを用いて真空中に液滴を捕捉し、液滴の蒸発速度・凍結時間の測定を行った。

【実験】

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、液滴をパルス状に吐出するノズルを用いた。図 1 (a) に示すようにこれを真空槽に差し込み、直径 50–100 μm の液滴を一滴ずつ任意に発生させた。発生した液滴はノズルの動作に同期したストロボ LED と CMOS カメラ(分解能 2 μm) で撮影した。液体試料には純水(293 K での蒸気圧 2.3 kPa) とエチレングリコール(同 10 Pa) を用いた。ただし、純水を用いた場合、蒸気圧以下では、沸騰により液滴の発生が阻害された。そこで、ノズル、供給チューブ、試料容器を氷水で冷やし、沸騰を抑えるよう工夫した。

真空中での液滴の蒸発過程の観察には図 1 (b) に示すような Paul 型のイオントラップを用いた。まず、ノズル近傍に配置された誘導電極に 750 V を印加し、発生する液滴に -250 ± 80 fC の負電荷を付与した。次に、最上部と最下部のトラップ電極で一時的に電場を形成し、トラップの中心ではほぼ静止するように減速させた。この減速電場の停止と同時に、中心の 2 枚のトラップ電極に 4 kV_{pp}、250 Hz の交流を印加し、四重極電場により液滴を捕捉した。捕捉した液滴は 30 Hz で発光するストロボ LED で照らし、液滴の画像から大きさを見積もった。また、蒸発冷却に伴う液相から固相への相転移を検出するため連続レーザー光(波長 635 nm、4.5 mW)を照射し、液滴表面での反射を観察した。

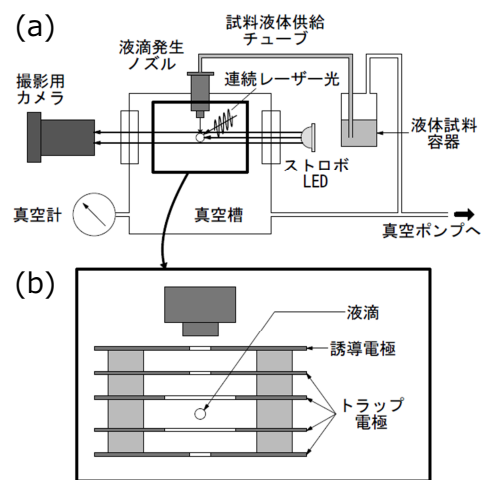


図 1. 液滴発生・捕捉装置の概略図

【結果と考察】

水液滴は、トラップしたときには既に凍結していたため、トラップに至るまでの飛行中の水液滴を発生から 11 ms まで観察し、凍結までの時間を測定した。図 2 に凍結前後の水液滴を示す。これは、カメラを 200 ms 間露光して上から下へ約 1 m/s の速度で飛行する液滴を撮影した画像である。黒い点は発生から 10 ms 後に発光させたストロボ LED による液滴の影であり、発光時間が 2 μs と短いため静止しているように見える。

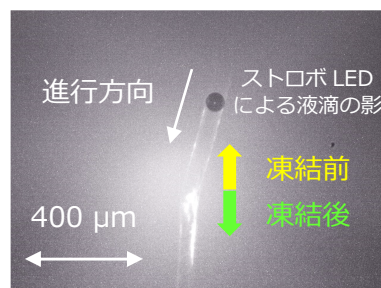


図 2. 凍結前後の水液滴

一方、白い筋は液滴の表面で反射された連続レーザー光である。液滴の影の付近では液滴の左右の両端で光が反射され 2 本の線となっており、液滴が液相を保っていることを示している。ところが、その後 400 μm ほど飛行したところで液滴の中央付近からの反射も検出されるようになり、これは凍結に伴う表面の不均一化に起因している。つまり、およそ 10.4 ms で水液滴が凍結した瞬間を捉えることができた。1455 個の液滴に対し同様の測定を繰り返した結果、10 ms 以前に凍結した液滴は 1% 未満であったが、10–11 ms の間では 2.4% の液滴が凍結していた。発生時の液滴の直径 68 μm と温度 280 K を初期値とし蒸発冷却に伴う水液滴の温度変化を計算[1]したところ、10 ms 後の温度は 236 K と推定された。過去に報告された純水の均質凍結核成長速度[2, 3]から 236 K に達した水液滴が 1 ms 以内に凍結する確率は 0.1–4% と計算され、測定結果はこの範囲内に収まっていた。また、発生 9 ms 後では 237 K と推定され核成長速度が 1/25 程度に減少するため、10 ms 以前で凍結する液滴が少なかったと考えられる。

一方、蒸気圧が水の 1/200 程度であるエチレングリコールの場合、0.3 Pa の真空中で 50 s 間トラップしても液滴は凍結していなかった。この時、液滴半径は図 3 のように 1 秒ほどで約 6% 減少した後、時間とともに直線的に減少した。当初、蒸発とともに冷却が進み、液体の蒸発速度が次第に低下して、液滴の半径は一定値に収束するはずと考えたが、図 3 の挙動は 1 s 以降では温度が一定に保たれたことを示唆している。そこで、蒸発冷却を考慮した蒸発速度式に室温からの熱輻射と気体の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 3 中の実線のように測定結果を再現した。熱伝導は 0.3 Pa の真空中では熱輻射に比べて約 1/10 程度と小さく、加熱は主に熱輻射によるものと考えられる。また、半径の時間変化が直線的な部分は温度が一定に保たれていることを示しており、熱輻射による加熱と蒸発冷却がちょうど拮抗したと推測される。

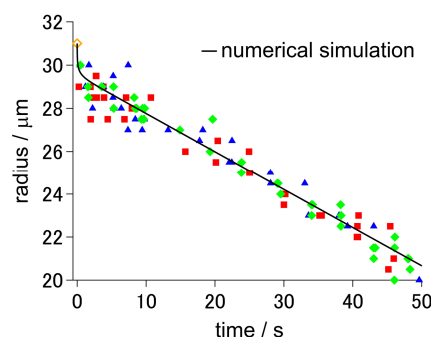


図 3. 0.3 Pa の真空中でトラップしたエチレングリコール液滴の半径の時間変化

以上の結果から、真空中で発生した水液滴は発生後すぐに過冷却状態となるが、凍結核成長速度が律速となりしばらく凍結しないことが明らかになった。また、エチレングリコールのように蒸気圧の低い液体では、熱輻射程度の僅かな加熱で蒸発冷却効果が打ち消され真空中でも液相状態が保たれることが明らかとなった。

以上の結果から、真空中で発生した水液滴は発生後すぐに過冷却状態となるが、凍結核成長速度が律速となりしばらく凍結しないことが明らかになった。また、エチレングリコールのように蒸気圧の低い液体では、熱輻射程度の僅かな加熱で蒸発冷却効果が打ち消され真空中でも液相状態が保たれることが明らかとなった。

[1] J. D. Smith, C. D. Cappa, W. S. Drisdell, R. C. Cohen, and R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12892

[2] H. R. Pruppacher, *J. Atmos. Sci.* **1995**, *52* (11), 1924

[3] P. Stöckel, I. M. Weidinger, H. Baumgärtel, and T. Leisner, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2540