

真空中で蒸発冷却された水液滴の凍結時間のサイズ依存性

九大院理

○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Size Dependence of Freezing Time of a Water Droplet
Evaporatively Cooled in a Vacuum

○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 We measured freezing time of a droplet of pure water in a vacuum by laser depolarization measurement. The freezing was found to proceed rather rapidly within 1 ms, as measured by the frozen fraction as a function of time (a freezing curve). The freezing time was delayed by 3 ms, as the droplet size became larger from 49 to 71 μm . The cooling curve, calculated by the Knudsen theory taking into account evaporative cooling (the thermal energy lost during evaporation) revealed that the droplets were frozen at 233–235 K regardless of the droplet size. The freezing curve for each droplet size was well reproduced by the numerical simulation, which employed the temperature dependence of the volume-based homogeneous ice nucleation rate reported previously. We concluded that the freezing time of the droplets is dominated by the cooling time to reach the temperature range (233–235 K) for freezing.

【序】真空中への水液滴の導入は、水溶性物質を孤立して気相中に取り出すことを可能にし、タンパク質複合体の質量分析や水和電子の光電子分光など高度な気相分析手段に役立てられている。真空中の直径 10–40 μm の純水の液滴の蒸発冷却速度は 10^3 – 10^4 K/s と報告されており[1, 2]、温度は 1 ms も経たずに水の凝固点 273 K を下回る。温度が凝固点を下回ると液体は凍結すると考えられるが、実際の凍結は凍結核が生じた後に起きる。この際、純水の液滴では、偶発的に液滴内部に凍結核が生じる「均質凍結核生成」が律速段階となる。均質凍結核生成速度は液体の体積に比例するため、液滴が小さいほど核生成確率が低く、凍結までに長時間を要して、より低温まで過冷却されると予想される。実際、大気雰囲気中で徐々に液滴の温度を下げていくと、直径 70–100 μm では 236–238 K[3]、直径 4–24 μm では 235–237 K[4] で凍結が観察される。また、これらの実験では各温度での均質凍結核生成速度が測定されており、235–238 K の範囲では体積で規格化した均質凍結核生成速度は 1 K の温度低下で 10 から 30 倍増加する[3, 4]。その一方で、蒸発冷却により急速に温度の低下する真空中では、直径 9–12 μm の液滴が 227–232 K で凍結し[2]、大気雰囲気中での同程度の大きさの液滴より低温で凍結する。つまり、急速に液滴の温度が低下する場合は、その凍結過程を大気雰囲気中での実験結果から単純に予想できない。最近、我々は真空中に発生させた直径 68 μm の純水の液滴を観測し、発生後 10 ms から凍結が見られたことを報告した[5]。蒸発冷却を考慮した蒸発速度式 (Knudsen の式) より液滴温度の時間変化を計算すると、発生後 10 ms では 236 K と推定された。液滴の直径が大きいほど蒸発冷却速度が減少し、大気雰囲気中の液滴と比較的近い温度で凍結する。従って、直径 68 μm 付近まで大きくなれば、既報の均質凍結核生成速度を外挿して凍結時間を予測できると考えた。本研究では、直径 49–71 μm の範囲で直径の揃った水液滴を真空中に多数発生させ、統計的な観察で凍結時間のサイズ依存性を測定し、既報の均質凍結核生成速度を外挿して凍結時間を予測できるか検討した。

【方法 (実験・理論)】液滴生成にはピエゾ (圧電) 素子で駆動するノズルを使用した。これを真空槽に差し込み、発生周波数 5 Hz で真空中に一滴ずつ水液滴を生成した。生成した液滴はノズルと同期したストロボ LED と CMOS カメラ (分解能: 2 μm) で撮影し、その静止画

像から直径を計測した。10回の測定で得られた直径の標準偏差は2 μm 程度であった。液滴の凍結は図1に示すレーザー偏光解消法で測定した。測定にはパルスレーザー（パルス幅：10 ns）を使用し、液滴発生からレーザー照射までの遅延時間を0.1 ms 間隔で調整した。各時間で200個の液滴を計測して、凍結した液滴の割合を算出し、その時間変化（凍結曲線）を得た。

一方で、液滴温度の時間変化（冷却曲線）は蒸発冷却を考慮した蒸発速度式（Knudsen の式）を差分で解いて求めた。まず一定時間、液滴の直径、温度を固定し蒸発量を計算した。次に蒸発量と蒸発エンタルピーから蒸発で失われた熱量を算出し、これを液滴の体積、密度、比熱容量で除して温度低下量を得た。最後に蒸発量と温度低下量から新たな液滴直径と温度を計算した。上記の計算を10 ns 毎に繰り返し、液滴発生後12 ms までの冷却曲線を得た。また、液滴内部での熱伝導だけでなく、密度や比熱容量など各物理量の温度依存性も考慮した。

【結果・考察】 図2に直径49、58、60、66、71 μm の水液滴の凍結曲線を示す。直径49 μm では、発生後7.0 ms まで凍結した液滴は観察されなかったが、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。計算で得た冷却曲線からこの時の液滴温度を推定すると、7.0 ms で234.6 K、7.9 ms で233.4 K となった。より直径の大きな58–71 μm の液滴では、凍結した液滴が観察されるまでの時間は1–3 ms ほど増加した。その一方で、温度が235 から233 K に低下する間に凍結割合が0 から100%まで急激に増加する特徴は、49 μm の液滴とよく一致した。2 K の温度低下で100倍以上凍結割合が増加した測定結果は、1 K の温度低下で10倍以上凍結速度が増加する235–238 K での既報の均質凍結核生成速度の温度依存性とよく一致していた[3, 4]。そこで235–238 K での温度依存性を外挿して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。図2に実線で示すように直径49–71 μm の液滴に対しては、既報の均質凍結核生成速度の温度依存性[3]で凍結割合の時間変化をよく再現できた。以上から、直径49–71 μm の液滴は233–235 K で凍結し、この温度領域に到達するまでの冷却時間で凍結時間を予測できると結論した。

【参考文献】

- [1] J. D. Smith *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12892 (2006).
- [2] J. A. Sellberg *et al.*, *Nature* **510**, 381 (2014).
- [3] P. Stöckel *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2540 (2005).
- [4] J. D. Atkinson *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 6513 (2016).
- [5] 安東, 荒川, 寺崎, 第9回分子科学討論会, 1P011(2015).

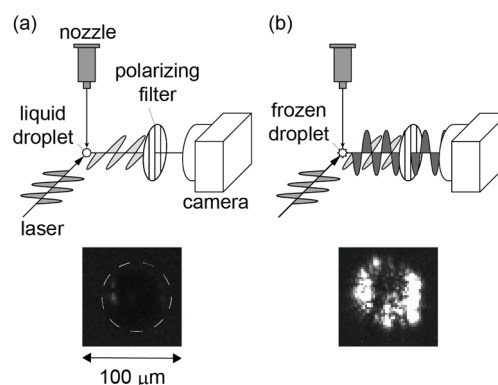


Figure 1. Laser depolarization measurement. The polarization plane of the linearly polarized laser is parallel to the incidence plane. The light scattered at the surface of a “liquid” droplet is not depolarized, and is attenuated by a polarizing filter (a). However, the light scattered at the surface of a “frozen” droplet is depolarized, which is transmitted through the filter (b).

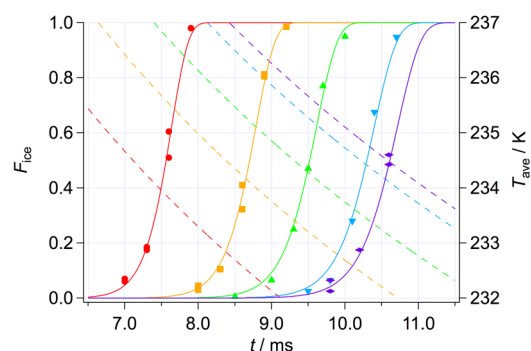


Figure 2. The freezing curves (closed markers) and the cooling curves (broken lines) of the droplets in a vacuum. The color corresponds to the diameter of the droplet; red is 49 μm , yellow 58 μm , green 60 μm , blue 66 μm , and purple 71 μm . The freezing curves were well reproduced by the numerical simulation (solid lines), which employed the temperature dependence of the volume-based homogeneous ice nucleation rate reported previously [3].