

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19107

研究課題名（和文）分光学的温度測定法による真空中液滴の蒸発冷却・凍結過程の研究

研究課題名（英文）Study of evaporative-cooling and freezing processes of liquid droplets in vacuum by developing spectroscopic approach to temperature measurement

研究代表者

寺崎 亨 (Terasaki, Akira)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：60222147

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：真空中に導入した液体は、一般に急激な蒸発冷却を経て短時間で凍結するため、その理解は進んでいなかった。中でも、水は蒸気圧が高く実験が困難だったが、液滴を扱う技術で実現した。実験では、室温の水液滴が凍結するまでの時間を、液滴の大きさを変えながら系統的に測定した。数値解析の結果、単純な推測よりもはるかに低温の過冷却状態に達することや、過冷却水の均質凍結核生成速度を従来よりも低温で明らかにするなど、真空中の液体化学に先鞭をつける研究成果を上げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体の中でも特に関心が持たれる水を取り上げ、その過冷却状態の熱力学過程の実験研究を従来よりも低温の新たな温度領域にまで推し進めた。その結果、水の凍結核生成速度について大気化学分野の従来からの議論に新たな知見を加えたほか、宇宙空間での水の挙動について惑星科学の視点からも注目が寄せられるなど、本研究成果は広い波及性を持ち、高い学術的意義を示している。また、水は自然界に遍在し、生体内等でも重要な液体であることから、社会的な意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：A liquid in a vacuum has been a challenging object of physical chemistry because it generally freezes rapidly via fast evaporative cooling. We tackled this issue on water by our own experimental technique dealing with micro-droplets. We succeeded in systematic measurement of time for freezing, which takes place in a millisecond time scale, as a function of droplet size. Numerical simulation of these experimental results revealed that water droplets get frozen at a deeply supercooled temperature and that homogeneous nucleation rates of water are evaluated in such a low-temperature regime, which has been under debate. These achievements would initiate novel chemistry of liquids in a vacuum.

研究分野：物理化学

キーワード：液滴 水 蒸発冷却 ラマン散乱 温度評価

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

真空中で液体を扱う実験技術は、液体の光電子分光や生体分子の質量分析など、高精度な気相分析法を液相物質に適用する手段として、近年注目が高まっている。加えて、金属クラスターなど真空中で生成される新規化学種を液相へ展開する手段ともなることから、気相化学と液相化学とを融合し、従来の化学に新機軸を打ち出すことが期待されている。しかしながら、真空中の液体が蒸発冷却を経て何秒後に凝固するかを示す凍結時間や凍結時の温度について、基本的な現象であるにもかかわらず、明確な報告がなかった。その上、過冷却状態における凍結核生成速度の温度依存性は、幾つかの報告値が大きくばらつき、精度の良い数値がなかったため、凍結時間を予測することさえも不可能だった。そのため、蒸発冷却過程における時々刻々の温度と、各温度での比熱や凍結核生成速度など、熱力学量の温度依存データの精度向上が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究は、このように立ち遅れた真空中の液体の物理化学について、冷却速度や凍結時間の測定など、熱力学過程を実験・理論の両面から定量的に探究することを目的とした。特に、蒸気圧が比較的高く、真空下で速やかに凍結する水に注目し、液滴のサイズを変えながら、いずれのサイズの実験結果も同時に再現する数値解析を行って、信頼性の高い熱力学データを得ることを目指した。また、ラマン散乱のスペクトル形状の変化を利用した液体の温度計測も取り組むべき課題とした。

### 3. 研究の方法

実験装置を図 1 に示す。ガラス製のキャピラリー（内径 50  $\mu\text{m}$ ）を圧電素子で圧縮する機構のノズルを真空槽に挿入し、液体をパルス状に吐出した。この際、特に、液体の試料容器と真空槽内との圧力差を適切に保つとともに、試料液体を冷却して低圧下での沸騰を抑制するなど、液滴を持続的かつ安定に発生させる独自の工夫を施した。ノズルと同期したストロボ LED と CMOS カメラ（分解能：2  $\mu\text{m}$ ）で液滴を撮影し、その画像から大きさを測定した。液滴のサイズは、圧電素子に加える電圧の大きさや時間幅を調節して、直径 50 ~ 70  $\mu\text{m}$  の範囲で制御した。さらに、ノズルから観測位置までの距離を変えながら、液滴発生後、最長 11 ms までを追跡した。液滴が凍結したか否かの判定は、直線偏光したレーザー光を照射し、散乱光の偏光解消を観察して行った。図 2 のように、凍結前の液滴からは散乱光がほとんどないのに対して、凍結後には液滴表面に凹凸が生じ、散乱光の強度が顕著に増加した。各観測位置で 200 個の液滴を観察して凍結した液滴の割合を算出し、時間を追ってその割合を描いて「凍結曲線」を得た。このようにして、液滴を思い通りのタイミングで真空中に吐出する液滴発生装置を開発し、時々刻々の液滴の変化を画像観察法で追跡する実験手段を確立した。

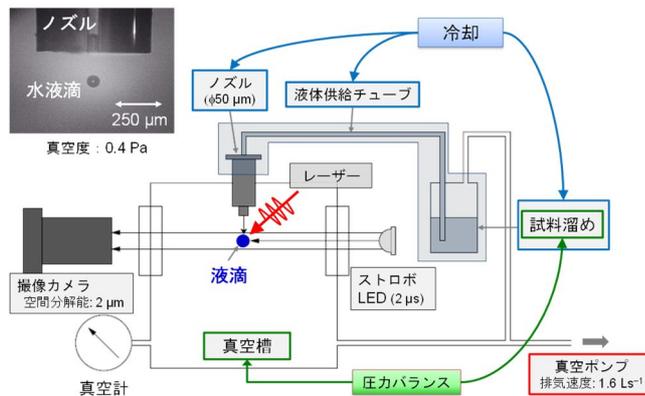


図 1. 実験装置

液滴の大きさと温度の時間変化を解析する蒸発冷却過程のシミュレーションは、次の手順で行った。まず、初期温度での蒸気圧をもとに、蒸発速度式に基づいて単位時間当たりの蒸発量を計算する。次にその蒸発熱と比熱から、温度の低下を計算し、新たな温度と液滴径を算出する。以上の計算を 10 ns 毎に繰り返す差分法で、温度の時間変化「冷却曲線」を得た。さらに、均質凍結核生成速度を仮定して各温度での凍結確率を算出し、凍結曲線の数値シミュレーションを行った。これを実験結果と比較して、均質凍結核生成速度について信頼性の高い温度依存性データを得た。

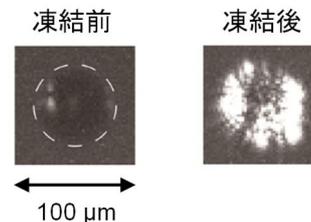


図 2. 凍結前後の液滴の散乱像

### 4. 研究成果

#### (1) 水液滴の凍結曲線の測定

図 3 に、直径 49 から 69  $\mu\text{m}$  まで、5 種類の大きさの水液滴について測定した凍結曲線を示す。発生後およそ 10 ms で凍結しているが、小さな液滴ほど速く凍結することと、凍結が始まってからすべてが凍結するまでの時間が、いずれのサイズでも約 1 ms であることが見て取れる。直径 49  $\mu\text{m}$  の結果を詳しく見ると、発生後 7.0 ms では 5% しか凍結していなかったが、その後に

急速に凍結が進み、7.9 msでは98%が凍結していた。このことは、微少な温度低下で凍結核生成速度が急激に増加するような、非常に低温の過冷却領域で凍結が進行していることを示唆している。

## (2) 蒸発冷却過程の数値シミュレーション

数値シミュレーションには、蒸気圧、比熱、均質凍結核生成速度などの熱力学量の温度依存性が必要であるが、過冷却領域のデータには未知の部分も多い。とりわけ均質凍結核生成速度 ( $J_v$  値) については、図4に示すように、235 Kまでの報告はいくつかあるが、それよりも低温域は報告がない。しかも報告値に大きなばらつきがあり、どれを信頼すべきかが全く不明であった。そこで、図4の4種の報告値とその外挿値を仮定して、凍結曲線の実験結果の再現を試みた。直径49  $\mu\text{m}$ の水液滴を解析した結果、図5に示すように、図4の文献(b)の  $J_v$  値が実験結果を非常によく再現した。その際、液滴の温度変化は図5の破線のように見積もられた。すなわち、234 K付近で凍結が進んでおり、これは  $J_v$  の既報値がない温度領域である。他の報告値と比較すると、文献(a)の  $J_v$  値は(b)よりも大きく、より高い温度で、つまりより早い時間に凍結すると見積もりを与える。文献(c)および(d)の  $J_v$  値は小さいため、凍結までの時間が長いシミュレーション結果となる。特に(c)では、温度依存性の勾配が低温ほど小さいために、凍結開始から完了までの時間が長く、凍結曲線が緩やかな点でも実験結果とは食い違っている。このように、凍結の開始時間とその変化速度が再現されるかどうかを着眼点として、文献(b)の  $J_v$  値とその勾配が最適であるとの結論に至った。

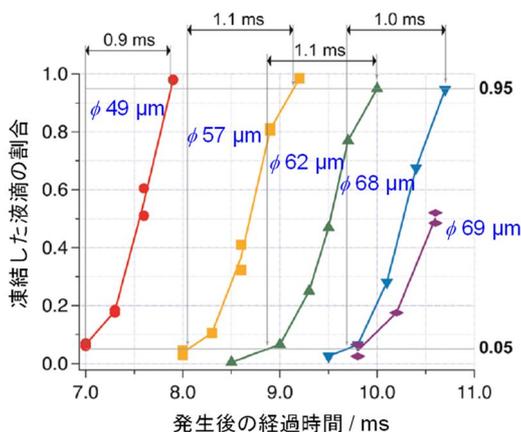


図3. 水液滴の凍結曲線(測定値)。数値は、液滴直径と凍結開始から完了までの経過時間

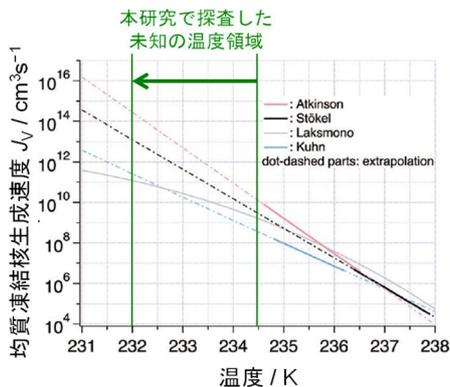


図4. 均質凍結核生成速度の既報値(234.5 K以上)とその外挿データ。

- (a) Atkinson et al., *J. Phys. Chem. A* **120**, 6513 (2016)
- (b) Stöckel et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 2540 (2005)
- (c) Laksmono et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2826 (2015)
- (d) Kuhn et al., *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 2853 (2011)

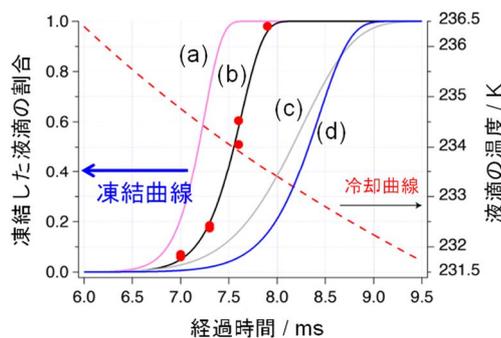


図5. 水液滴(直径49  $\mu\text{m}$ )の凍結曲線の実測値(赤丸)と数値シミュレーション(実線)。数値計算では図4(a)~(d)の均質凍結核生成速度とその外挿値を仮定した。破線はシミュレーションで得た冷却曲線

## (3) 数値シミュレーションによる実験結果の解釈

そこで、文献(b)の  $J_v$  値とその外挿値を仮定して、実験を行ったすべての大きさの水液滴について凍結曲線のシミュレーションを行った。図6に示すように、いずれのサイズについても、凍結の開始時間、凍結曲線の立ち上がりの挙動の両方が忠実に再現された。同時に計算された冷却曲線の結果も合わせて、小さな液滴ほど、冷却が速く進むために早く凍結し、しかもより低温に到達することが明らかになった。また、凍結開始から完了の間の温度(凍結温度)は、49  $\mu\text{m}$ の液滴では235.3~233.4 K、68  $\mu\text{m}$ の液滴では236.0~234.0 Kであった。つまり、過去に報告された均質凍結温度235~238 Kよりもさらに過冷却が進行した低温で凍結したことが明らかになった。このようにして、急速な蒸発冷却を受ける水液滴の凍結時間と凍結温度を決定するとともに、過冷却状態の水の新たな温度領域233~235 Kの均質凍結核生成速度を導出する成果を上げた。

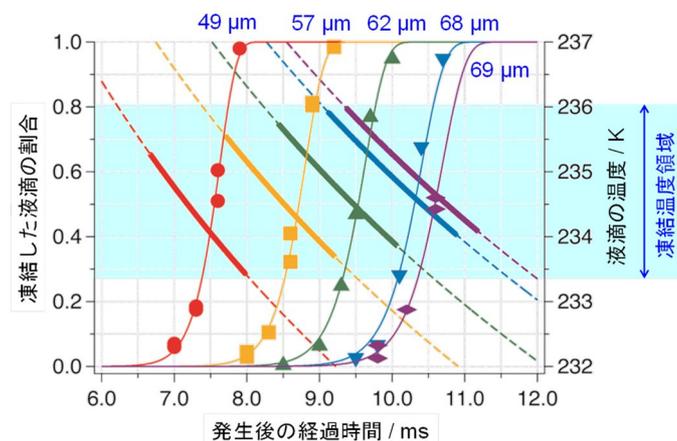


図 6. 種々の大きさの水液滴の凍結曲線（シンボル：実験値；実線：数値シミュレーション）と冷却曲線（破線：数値シミュレーション）。冷却曲線の太実線部分は、液滴が凍結した温度領域

#### (4) 温度計測への挑戦

これまで温度の評価は専ら数値シミュレーションで行うより術がなかったが、常温域の水において、ラマン散乱スペクトルが温度に依存して形状を変えることが知られており、類似の計測が過冷却状態にも適用できれば、研究が大きく進むと考えた。水の実験に先立って、まず実験が比較的容易なエチレングリコールに注目し、セル中の液体のラマン散乱スペクトルを、温度を変えながら測定した。その結果、図 7 のように、温度の低下とともに低波数側へ移動するスペクトルのシフトが、凝固点（260 K）以下の過冷却領域でも継続することを見出した。一方、液滴に対する測定は、微弱な信号ながら大気中では実現し、Whispering Gallery Mode による共振増強効果も確認した。しかしながら、真空中の測定では、光学素子の配置上の問題等から十分な信号を得られていない。測定技術のさらなる向上が、今後の課題となっている。

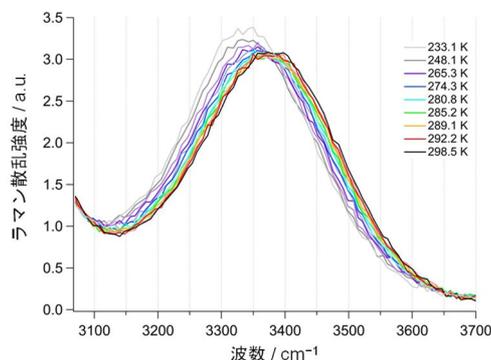


図 7. エチレングリコールのラマン散乱スペクトルの温度依存性

以上のように、独自の実験装置を開発して、従来困難と考えられてきた真空中の液体研究を推進し、特に水液滴の蒸発および冷却過程に着目して熱力学過程を議論した。とりわけ、蒸気圧が低く真空への導入が容易な液体に限られていた従来の研究を、蒸気圧が高く真空への導入が困難だった水へと研究を展開し、室温から蒸発冷却が進み凍結するまでの時間を液滴の直径を変えながら初めて系統的に測定した。さらに、これらの実験結果を再現する数値シミュレーションを行い、過冷却状態の水の均質凍結核生成速度の導出を新たな低温領域にまで進めた。英国王立化学会の国際学術誌 *Phys. Chem. Chem. Phys.* に掲載された原著論文が「PCCP Hot Article 2018」に選出されたことは、この成果が世界的に極めて高く評価されたことを示しており、特筆に値する。その一方で他分野への波及性も広く、水の凍結核生成速度について大気化学分野の従来からの議論に新たな知見を加えたほか、宇宙空間での水の挙動について惑星科学の視点からも注目が寄せられている。以上により、真空中という新たな環境下の液体の化学の開拓に向けて、その先駆けとなる研究成果を上げた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kota Ando, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki	4. 巻 20
2. 論文標題 Freezing of micrometer-sized liquid droplets of pure water evaporatively cooled in a vacuum	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 28435-28444
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CP05955A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 安東航太、荒川 雅、寺崎 亨
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Terasaki
2. 発表標題 Evaporative cooling of liquid droplets in a vacuum
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Terasaki, K. Ando, and M. Arakawa
2. 発表標題 Evaporative cooling processes of liquid droplet in vacuum
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Beams XXVIII (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Terasaki, K. Ando, and M. Arakawa
2. 発表標題 Supercooling and freezing of water droplets evaporating in a vacuum
3. 学会等名 Workshop on 'One hundred years of hydrogen bonding' (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

量子化学研究室ホームページ <a href="http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/quantum/index_j.php">http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/quantum/index_j.php</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	荒川 雅  (Arakawa Masashi)  (10610264)	九州大学・理学研究院・助教    (17102)	
研究協力者	安東 航太  (Ando Kota)	九州大学・大学院理学府・大学院生    (17102)	